

**Spezifische Wärme  
von Holmium und  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ :  
Kritisches Verhalten und  
supraleitende Eigenschaften**

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Abdelhakim Bekkali

geboren in Fes, Marokko

Forschungszentrum Dresden-Rossendorf e.V.

Institut Hochfeld-Magnetlabor Dresden



Dresden 2010



Gutachter der Dissertation:

1. Prof. Dr. Joachim Wosnitza
2. Prof. Dr. Hans-Hennig Klauß

Prüfer im Rigorosum:

1. Prof. Dr. Joachim Wosnitza (Festkörperphysik)
2. Prof. Dr. Kai Zuber (Kernphysik)

Mitglieder der Promotionskommission:

1. Prof. Dr. Jens-Uwe Sommer (Vorsitz)
2. Prof. Dr. Joachim Wosnitza
3. Prof. Dr. Hans-Hennig Klauß
4. Prof. Dr. Kai Zuber
5. Priv.-Doz. Dr. Mathias Dörr

Eingereicht am: 01. September 2009  
Tag der Verteidigung: 04. Januar 2010



„فَوْقَ كُلِّ ذِي عِلْمٍ عَلِيمٌ“ قرآن

„Und über jedem, der Wissen hat, ist der Eine, Der noch mehr weiß“ Qur'an



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Theorie .....	5
	2.1 Definition von Phasenübergängen .....	6
	2.2 Statisches kritisches Verhalten .....	8
	2.3 Magnetische Modellsysteme.....	12
	2.4 Thermodynamische Grundlagen.....	15
3	Experimentelles.....	20
	3.1 Messmethoden der spezifischen Wärme .....	20
	3.2 Experimenteller Aufbau .....	28
	3.3 Kalibrierung des Probenthermometers.....	33
	3.4 Bestimmung der Addenda.....	35
	3.5 Auswertung der Messergebnisse.....	36
	3.6 Messprozedur und Testmessungen.....	37
4	Holmium.....	40
	4.1 Kristallstruktur .....	41
	4.2 Magnetische Ordnung.....	41
	4.3 Spezifische Wärme von Holmium.....	46
	4.4 Messergebnisse .....	48
	4.5 Kritisches Verhalten von Holmium.....	50
	4.6 Vergleich mit Literaturdaten .....	54
5	$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ .....	58
	5.1 Kristallstruktur .....	59
	5.2 Supraleitende Eigenschaften .....	60
	5.3 Proben .....	68
	5.4 Elektrischer Widerstand.....	68
	5.5 Spezifische Wärme von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ .....	71
	5.6 Das kritische Magnetfeld.....	85
	5.7 Kritisches Verhalten von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ .....	90
6	Zusammenfassung .....	94
7	Anhang.....	96
	Literaturverzeichnis.....	102
	<i>Danksagung</i> .....	109



# 1 Einleitung

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

Einer der wichtigsten Gründe, die spezifische Wärme von Festkörpern zu messen, ist die Untersuchung von Phasenübergängen. Viele praktische Anwendungen nutzen die besonderen Eigenschaften von Festkörpern an Phasenübergängen, z. B. in der Sensorik. Eine phänomenologische Beschreibung der Phasenübergänge, basierend auf den Begriff des Ordnungsparameters wurde bereits 1937 von Landau angegeben [Lan37]. Der Ordnungsparameter ist eine physikalische Größe, deren Betrag in der ungeordneten Phase Null und in der geordneteren Phase von Null verschieden ist. Spätestens seitdem Wilson Anfang der 1970er Jahre [Wil74] die Renormierungsgruppentheorie zur Beschreibung von Phasenübergängen entwickelte, wofür ihm 1982 der Nobelpreis verliehen wurde, hat das Verständnis der Phasenübergänge große Fortschritte gemacht.

Die fundamentale Wichtigkeit der Erforschung von Phasenübergängen zeigt sich im Auftreten von sogenanntem universellem Verhalten. Die Temperaturabhängigkeit der physikalischen Messgrößen in den einzelnen physikalischen Systemen kann durch die sogenannten kritischen Exponenten beschrieben werden. Entscheidend für das Verhalten in der Nähe des Phasenübergangs sind nur wenige allgemeine Größen, nämlich die Dimension des Systems und die Anzahl der Freiheitsgrade des Ordnungsparameters, sowie die Symmetrieeigenschaften und die Reichweite der Wechselwirkungen. Die Beschreibung ist somit losgelöst von den speziellen Eigenschaften des jeweiligen Systems, z. B. von der Stärke der Wechselwirkungen im System. So können magnetische Phasenübergänge gegebenenfalls durch dieselben kritischen Exponenten beschrieben werden.

Die fundamentale Bedeutung der Phasenübergänge verlangt entsprechende Sorgfalt bei der Durchführung der Experimente. Ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit lag deshalb im Aufbau einer präzise arbeitenden Messapparatur.

Es wurde in dieser Arbeit Holmium untersucht, welches zur Gruppe der Lanthanidmetalle gehört. Lanthanidmetalle sind gegenwärtig in zweifacher Hinsicht interessant. Zum einen spielen sie eine wichtige Rolle in einer Reihe unterschiedlichster technischer Anwendungen. Als Beispiele sei hier die Verwendung in starken Permanentmagneten, in magnetischen Speichermedien, in optischen Materialien sowie zur Farberzeugung in Bildschirmen erwähnt. Zum anderen macht sie die Vielzahl der magnetischen Eigenschaften dieser Metalle und ihrer Verbindungen bedeutend für die physikalische Grundlagenforschung. Ursache der magnetischen Eigenschaften ist die nicht vollständig besetzte  $4f$ -Schale, die im Verlauf der Lanthaniden-Reihe sukzessive aufgefüllt wird und auch in Festkörpern ihren

atomaren Charakter beibehält. Die Lanthanide besitzen daher große magnetische Momente, die infolge ihrer starken Lokalisierung nur indirekt über die Leitungselektronen mittels der sogenannten RKKY-Wechselwirkung (nach den Autoren Ruderman, Kittel, Kasuya und Yosida [Rud54, Kas57, Yos57]) miteinander koppeln können. Der oszillatorische Charakter dieser indirekten Austauschwechselwirkung führt zusammen mit starken Anisotropien zu den verschiedensten magnetisch geordneten Phasen, vom Ferromagnetismus (z. B. bei Gadolinium) über komplizierte antiferromagnetische Phasen (z. B. im Holmium) bis hin zum Ferrimagnetismus, welche auch in helikoidalen oder konischen Anordnungen auftreten können.

Eine große Bedeutung bei der theoretischen Beschreibung des Magnetismus der Seltenerd-Elemente und ihrer Verbindungen wird hier der Untersuchung der Phasenübergänge im Rahmen der Renormierungsgruppentheorie zugeschrieben. Im Rahmen dieser Theorie wurden bei Holmium (wie auch bei Tb und Dy) für das Ausbilden einer helikoidal antiferromagnetischen Phase unterhalb der jeweiligen Néeltemperatur  $T_N$  unterschiedliche Aussagen gemacht [Kee68, Eve68, Jac69].

Ein Phänomen, welches im Zusammenhang mit der magnetischen Ordnung der Lanthanidmetalle auftritt, ist eine Anomalie des Gitterparameters, die vor allem bei den antiferromagnetischen Systemen wie im Fall von Holmium stark ausgeprägt ist [Dar63]. An der Ordnungstemperatur ändert sich der Gitterparameter sprunghaft. In der magnetisch geordneten Phase nimmt der Gitterparameter bei Abkühlung zu. Holmium besitzt ein deutlich ausgeprägtes anomales Verhalten des Gitterparameters in der antiferromagnetischen Phase. Diese Phase erstreckt sich im Holmium über das große und experimentell gut zugängliche Temperaturintervall zwischen  $T \approx 133$  K und 19 K. In diesem Temperaturbereich zeigt Holmium helikoidal antiferromagnetische Ordnung, bei tieferen Temperaturen ist es ferrimagnetisch geordnet und bildet eine konische Spinhelix. Untersuchungen des kritischen Verhaltens von Holmium anhand der spezifischen Wärme waren für lange Zeit nur eingeschränkt möglich. Eine Einordnung des Phasenübergangs um  $T_N$  in die neuen chiralen Universalitätsklassen erschien bislang als schwierig und führte in früheren Arbeiten zu irreführenden Resultaten [Jay85, Wan91]. Deshalb ist es sehr wichtig, die Messungen der spezifischen Wärme an diesem Material zu wiederholen, um das kritische Verhalten nahe der Néeltemperatur von  $T_N \approx 133$  K genauer interpretieren zu können.

Die zweite wichtige Substanz, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, ist  $YNi_2B_2C$ . Sie gehört zur Klasse der Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbide ( $RT_2B_2C$ ) ( $R$  = Seltenerd-Elemente oder Elemente der siebten Nebengruppe;  $T$  = Übergangsmetall).  $RT_2B_2C$ -Verbindungen sind bestens zur Untersuchung eines der interessantesten Probleme der modernen Festkörperphysik geeignet, der Koexistenz von Supraleitung und magnetischer Ordnung. Waren die Borkarbide aufgrund ihrer Härte vorherrschend im Blickfeld der Ingenieurwissenschaften und die Untersuchungen ihrer Materialeigenschaften auf ihre technischen Parameter beschränkt, so löste die Entdeckung supraleitender Y-Ni-B-C-Verbindungen im Jahr 1993 durch Nagarajan et al. [Nag93, 94] in den folgenden Jahren eine bis heute andauernde intensive Forschungsarbeit auf diesem Gebiet aus.

Es stellte sich bald heraus, dass die Borkarbide bei tiefen Temperaturen eine Vielzahl interessanter Eigenschaften aufweisen. Die Borkarbide bieten sich damit als Modellsysteme zum Studium höchst unterschiedlicher Effekte an. Hierzu gehört beispielsweise der ungewöhnliche supraleitende Zustand von  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . Die Sprungtemperatur in den Y-Ni-Borkarbid-Verbindungen liegt im Vergleich mit anderen Verbindungen eher hoch. Es wurde  $T_c = 16,6$  K für  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  berichtet [Cav94a]. Die Grundlagen der Supraleitung dieser Verbindungen werden nach wie vor kontrovers diskutiert.

Die weite Gruppe der Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbide  $\text{RT}_2\text{B}_2\text{C}$  beinhaltet eine Reihe von Eigenschaften unter Beibehaltung derselben Gitterstruktur, wobei jede für sich seit längerem das Interesse der aktuellen Forschung geweckt hat. Dabei handelt es sich um magnetisch ordnende Supraleiter [Cav94b], vierzählige Symmetrie des Flussschlauchgitters und Übergänge in der Symmetrie des Flussschlauchgitters [Yar96], Schwer-Fermion-Verhalten [Yat96], Re-entrant-Supraleitung [Lin95] und schließlich Metamagnetismus [Can97]. Ein besonderes System mit interessanten Tieftemperatureigenschaften stellt der Borkarbid-Supraleiter  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  dar. Die Supraleitung in  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  setzt bei der Übergangstemperatur  $T_c \approx 15$  K ein [Nag94].

Es steht jedoch fest, dass das Verhalten von  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  komplizierter ist [Can98, Hil99, Dre99] als zum Beispiel das der klassischen elementaren Supraleiter gemäß der BCS-Theorie (Bardeen-Cooper-Schrieffer-Theorie) und ihren Verfeinerungen [Bar57]. Von diesen Besonderheiten von  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  sollen in dieser Arbeit die wichtigsten neuen Erkenntnisse anhand der spezifischen Wärme beschrieben werden. Trotz intensiver Forschung an diesem Material sind fundamentale Eigenschaften des supraleitenden Zustandes unverstanden. Ergebnisse der spezifischen Wärme können nur näherungsweise in einem BCS-Einbandmodell verstanden werden [Mic95, Hag00]. Das obere kritische Magnetfeld von  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  und  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  kann wegen der hier wichtigen unterschiedlichen Fermi-Geschwindigkeiten nur mit Hilfe des Mehrbandcharakters sinnvoll beschrieben werden [Shu98].

Trotz ausgiebiger Untersuchungen in den letzten Jahren gibt es noch zahlreiche offene Fragen sowohl zur Supraleitung als auch zu den magnetischen Phasen [Mül01, 02]. Die Symmetrie des Ordnungsparameters wird nach wie vor kontrovers diskutiert [Man01b, Mak04]. Erst kürzlich wurde durch die Analyse der Temperaturabhängigkeit der Energielücke in  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  und  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  mittels Punktkontaktspektroskopie und de Haas-van Alphen (dHvA)-Experimenten sowie Neutronenstreuung der Multibandcharakter bestätigt und eine ausgeprägte Anisotropie des Ordnungsparameters gefunden [Bas07, Ray07, Ber08, Web08].

In dieser Arbeit nun wurden Untersuchungen der spezifischen Wärme an einem qualitativ hochwertigen  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristall (vorliegend in zwei unterschiedlichen Proben) durchgeführt. Dabei wurden zwei Ziele verfolgt: Zum einen sollten sie einer Vervollständigung des Wissens über die Art der Supraleitung in  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  sowie dessen Kopplungsstärke dienen. Zum anderen sollten sie es ermöglichen, weiteren Eigenschaften von  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  nachzugehen wie dem thermischen Fluktuationsverhalten um  $T_c$ . (Hieraus sollten sich Aussagen ableiten lassen über die Dimension und Größe des Ordnungsparameters).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein hochempfindliches Tieftemperaturkalorimeter für den Einsatz in einem kommerziellen  $^4\text{He}$ -Verdampferkryostaten aufgebaut. Diese Apparatur ermöglicht die Messung der spezifischen Wärme in einem Temperaturbereich zwischen 1,5 und 50 K und in Magnetfeldern bis 9 T. Das Kalorimeter arbeitet nach der quasiadiabatischen Heizpulsmethode, die sich durch eine hohe absolute Genauigkeit auszeichnet. Dies ermöglicht Untersuchungen vieler faszinierender Phänomene bei tiefen Temperaturen.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: Zunächst erfolgt im Kapitel 2 eine theoretische Einführung zum kritischen Verhalten bei Phasenübergängen zweiter Ordnung. Die zentralen Größen dabei sind die kritischen Exponenten, deren Definition, Bedeutung und theoretische Herleitung ausführlich erklärt werden. Es wird auch ein kurzer Überblick zur Beschreibung des kritischen Verhaltens in verschiedenen theoretischen magnetischen Modellen gegeben sowie der thermodynamischen Beschreibung. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Einführung der Gesetzmäßigkeiten, die bei der Auswertung der experimentellen Ergebnisse zum Einsatz kommen.

Das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Kalorimeter wird in Kapitel 3 vorgestellt. Die quasiadiabatische Heizpulsmethode sowie apparative Details werden ausführlich erläutert und ein Vergleich mit anderen Methoden zur Untersuchung der spezifischen Wärme durchgeführt. Um die Messgenauigkeit der Apparatur zu demonstrieren, wird in diesem Kapitel das Ergebnis einer Testmessung der spezifischen Wärme einer Bleiprobe mit Literaturdaten verglichen.

In Kapitel 4 werden die Messungen an Holmium vorgestellt. Nach einer Einführung in die Kristallstruktur und die magnetische Ordnung von Holmium werden die Ergebnisse der in der Literatur [Jay84, Wan91] beschriebenen theoretischen Modelle und die Folgerungen für die ausgewählte Modellsubstanz mit eigenen experimentellen Ergebnissen verglichen. Ein wesentliches Ziel des Kapitels ist, durch eine vollständige Analyse des kritischen Verhaltens zu untersuchen, inwieweit Holmium in die neuen chiralen Universalitätsklassen [Kaw85, 86] eingeordnet werden kann.

Es folgt eine Beschreibung der Eigenschaften des Systems  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  in Kapitel 5 und die Diskussion der Messergebnisse. Ein Teil dieses Kapitels befasst sich mit der Frage, inwiefern strukturelle Unordnung die Sprungtemperatur  $T_c$  beeinflusst. Dies wurde gezielt an zwei  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben untersucht. Darüber hinaus beschäftigt sich dieses Kapitel mit der Frage, ob mehrere supraleitende Phasen existieren. Zum einen sollte die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung untersucht werden. Zum anderen wurde geprüft, wie gut das obere kritische Feld  $B_{c2}(T)$  und die Temperaturabhängigkeiten der spezifischen Wärme im Rahmen eines Multibandmodells für das  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -System beschrieben werden können. Weiterhin wurde untersucht, wie das Fluktuationsverhalten um  $T_c$  geartet ist. Die wesentlichen Erkenntnisse über Ho und  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  beschliessen die Arbeit in einer Zusammenfassung (Kapitel 6).

## 2 Theorie

Phasenübergänge sind eine weit verbreitete Erscheinung in der Natur. So stellen z. B. verschiedene Aggregatzustände einer Substanz unterschiedliche Phasen dar, die durch Phasenübergänge ineinander überführt werden können. Außer den Übergängen fest-flüssig-gasförmig gibt es noch eine Vielzahl von Phasenübergängen. Beispiele sind die Entmischung von Flüssigkeiten und magnetische, elektrische oder strukturelle Umwandlungen in Festkörpern. Einen Phasenübergang erreicht man durch Veränderung einer thermodynamischen Zustandsgröße wie der Temperatur oder dem Druck oder durch Anlegen äußerer Felder, z. B. eines magnetischen oder elektrischen Feldes.

Allen Phasenübergängen ist gemeinsam, dass sich der Ordnungsgrad der betreffenden Substanz ändert. Entscheidend ist das Wechselspiel entropischer ( $S$ ) und energetischer ( $U$ ) Beiträge zu der Freien Energie  $F = U - TS$ . Bei hohen Temperaturen dominiert der Entropie-Term, also bevorzugt das System die Ausbildung von Unordnung, dagegen ist bei tiefen Temperaturen die innere Energie ausschlaggebend, und das System strebt einem geordneten Zustand zu. Dazwischen findet ein Phasenübergang statt. Zur Beschreibung von Phänomenen in der Nähe des Überganges ist es sinnvoll, einen Ordnungsparameter  $\Phi$  einzuführen, der den Unterschied des Ordnungsgrades der beiden Phasen angibt. Man spricht in der weniger geordneten Phase vom „ungeordneten“ Zustand, dort ist der Ordnungsparameter per Definition Null. In der höher geordneten oder einfach nur „geordneten“ Phase nimmt der Ordnungsparameter einen endlichen Wert an. In einem Festkörper, in dem sich mit Erniedrigung der Temperatur die magnetischen Momente parallel ausrichten (Ferromagnet) ist die spontane Magnetisierung ein geeigneter Ordnungsparameter. Ist der Verlauf des Ordnungsparameters beim Wechsel zwischen den beiden Phasen sprunghaft, so spricht man von einem diskontinuierlichen Phasenübergang oder einem Phasenübergang 1. Ordnung; ein stetiger Verlauf entspricht einem Übergang höherer Ordnung, bzw. einem kontinuierlichen Phasenübergang.

Mit Annäherung an einen Phasenübergang zweiter Ordnung existieren sogenannte kritische Größen, die am Übergang divergieren, man spricht deshalb am Phasenübergang auch vom kritischen Punkt. Einige physikalische Eigenschaften des Systems werden mit Hilfe einer Korrelationsfunktion beschrieben, die die Wahrscheinlichkeit angibt, dass zwei Teilchen in einem bestimmten Abstand miteinander korreliert sind. Ein Maß für die Distanz, in der eine Korrelation zu beobachten ist, ist die Korrelationslänge  $\zeta$ . Die Korrelationslänge divergiert am Phasenübergang, das heißt, dass sehr große Bereiche im System miteinander korreliert sind. Dieses thermodynamische Phänomen wird im folgenden Abschnitt diskutiert, wobei verschiedene Ansätze zur Erklärung von kritischen Phänomenen beschrieben werden. Die theoretische Beschreibung von Phasenübergängen ist in vielen Lehrbüchern zu finden, hervorzuheben sind daraus die Bücher von Stanley, Bruce und Cowley [Sta71, Bru80, Cow80]. Einen guten Überblick verschafft das Lehrbuch von Gebhardt & Krey [Geb80], außerdem wurden die sehr ausführlichen Werke von Domb, Uzunov und Binney et al. [Dom96, Uzu93, Bin92] verwendet.

Im Folgenden soll nun erläutert werden, inwiefern sich Phasenübergänge unabhängig vom jeweiligen System, also allgemeingültig beschreiben lassen. L.D. Landau hat diese Theorie aufgestellt [Lan37], um die suprafluiden Eigenschaften von  $^4\text{He}$  beschreiben zu können. Erst später wurde sie von ihm zusammen mit V. Ginzburg für allgemeine Fälle erweitert.

### Landau-Näherung

Landau beschrieb ein thermodynamisches Potenzial, die Freie Enthalpie  $G$ , als Reihenentwicklung nach dem Ordnungsparameter des Phasenüberganges am kritischen Punkt. Im Prinzip reichen die Kenntnis dieses Potentials und dessen Symmetrieeigenschaften zusammen mit den Gesetzen der Thermodynamik aus, um das kritische Verhalten des Systems vollständig zu beschreiben.

Diese klassische oder Molekularfeldtheorie der Phasenübergänge geht von der Näherung aus, dass am Ort eines einzelnen Atoms ein gleiches „mittleres Feld“ herrscht, das von allen anderen Atomen des Systems verursacht wird. Dabei werden Fluktuationen des Ordnungsparameters vernachlässigt (Abschnitt 2.2).

Per Definition ist der Ordnungsparameter  $\Phi$  eine thermodynamische Variable, die in der Tieftemperaturphase von Null verschieden ist, oberhalb von  $T_c$  jedoch verschwindet. Die Freie Enthalpie ist für ein solches System definiert als [Geb80]:

$$G = \int dV [K(\nabla\Phi)^2 + r\Phi^2 + u\Phi^4 - h\Phi], \text{ mit } r(T) = a(T-T_c), \quad (2.1)$$

$a$ ,  $K$ , und  $u$  sind positive Konstanten.  $V$  ist das Volumen und  $h$  ist das zu  $\Phi$  konjugierte Feld. Die spezifische Wärme  $c$  ist gegeben durch

$$c = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right). \quad (2.2)$$

## 2.1 Definition von Phasenübergängen

Im Allgemeinen werden Phasenübergänge durch ihre Ordnung charakterisiert. Bei einem Phasenübergang  $n$ -ter Ordnung sind zumindest eine  $n$ -te und alle weiteren Ableitungen der Freien Energie unstetig, die  $(n-1)$ -te und alle vorherigen Ableitungen stetig. Generell muss man zwischen zwei Arten von Phasenübergängen unterscheiden:

### Phasenübergänge 1. Ordnung

Bei einem Phasenübergang erster Ordnung ist die erste Ableitung der Freien Enthalpie nach der Temperatur unstetig. Somit verläuft auch die spezifische Wärme an  $T_c$  unstetig. Die damit einhergehende Enthalpiedifferenz zwischen  $T > T_c$  und  $T < T_c$  nennt man latente Wärme, sie wird für die Umordnung der inneren Struktur (z. B. der magnetischen Ordnung) verwendet. Am Phasenübergang werden zum Beispiel die magnetischen Eigenschaften des Festkörpers verändert. Dabei werden die Atomspins neu ausgerichtet, in einen Zustand höherer Ordnung.

Die zugeführte Energiemenge am Phasenübergang wird also hauptsächlich für die Umordnung der inneren Struktur verwendet und steht nicht zur Temperaturerhöhung zur Verfügung.

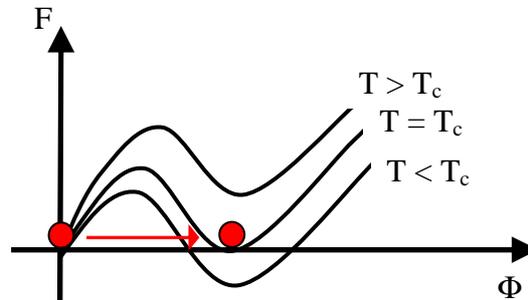


Abbildung 2.1: Freie Energie als Funktion des Ordnungsparameters  $\Phi$  beim Phasenübergang erster Ordnung. Bei Unterschreiten der Übergangstemperatur  $T_c$  springt das System vom globalen Minimum bei  $\Phi = 0$  (ungeordnet) zum neuen globalen Minimum bei  $\Phi \neq 0$  (geordnete Phase).

### Phasenübergänge 2. Ordnung

Bei diesen Phasenübergängen gibt es eine stetige Änderung des Ordnungsparameters an  $T_c$ . Die latente Wärme ist Null, jedoch zeigt eine der Ableitungen der Freien Energie (z. B. die spezifische Wärme oder die Suszeptibilität) bei der kritischen Temperatur  $T_c$  eine Unstetigkeitsstelle. Es gibt keine Koexistenz der Phasen, daher ist es immer möglich genau zu sagen, in welchem Zustand sich das System befindet. Beispiele sind magnetische und supraleitende Phasenübergänge als Funktion der Temperatur ohne äußeres Magnetfeld.

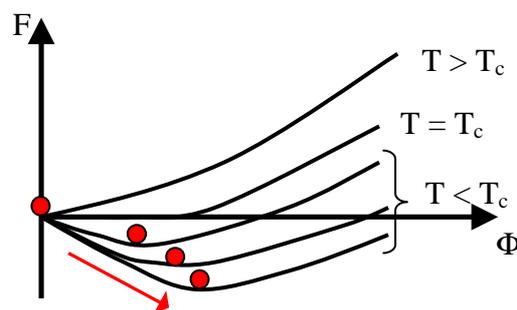


Abbildung 2.2: Freie Energie als Funktion des Ordnungsparameters  $\Phi$  beim Phasenübergang zweiter Ordnung. Bei Unterschreiten der Übergangstemperatur  $T_c$  geht das System kontinuierlich von der ungeordneten Phase (globales Minimum bei  $\Phi = 0$ ) zur geordneten Phase (Minimum bei  $\Phi \neq 0$ ) über. Mit abnehmender Temperatur wächst  $\Phi$  weiter an.

### 2.2 Statisches kritisches Verhalten

Von fundamentaler Bedeutung im Bereich der kritischen Phänomene ist das Konzept der Universalität [Pli94]. Bei der Untersuchung von kontinuierlichen Phasenübergängen in unterschiedlichsten Systemen hat sich herausgestellt, dass deren wesentliche Charakteristika, also beispielsweise die Werte der kritischen Exponenten, nur von wenigen Details des jeweiligen Systems abhängen. Während mikroskopische Details des Systems, wie z. B. die Struktur des zugrunde liegenden Kristallgitters, irrelevant und ohne Einfluss auf die kritischen Eigenschaften sind, werden diese insbesondere durch

- die Dimensionalität  $D$  des Systems,
- die Anzahl  $n$  der Komponenten des Ordnungsparameters sowie durch
- die Reichweite der im System vorhandenen Wechselwirkungen

bestimmt.

Die durch die Landau-Theorie berechneten kritischen Exponenten sind universell, d. h. unabhängig von der Dimension  $D$  des Systems und den Details der Wechselwirkung. Im Widerspruch dazu findet man experimentell in unterschiedlichen Systemen verschiedene kritische Exponenten. Diese Abweichung ist auf die Vernachlässigung des Einflusses von Fluktuationen des Ordnungsparameters zurückzuführen, die jedoch gerade nahe bei  $T_c$  bedeutend werden [Geb80].

Eine verbesserte Methode zur Berechnung der kritischen Exponenten stellt die 1971 von Wilson [Wil74] eingeführte Renormierungsgruppentheorie dar, mittels derer es gelang, die 1970 von Griffiths aufgestellte Universalitätshypothese zu begründen. Diese besagt, dass die statischen kritischen Exponenten und Amplituden-Verhältnisse nur von der Reichweite der Wechselwirkungen, der Dimension  $D$  des Systems und der Anzahl  $n$  der Komponenten des Ordnungsparameters abhängen. Anhand dieser Größen kann man die verschiedenen Systeme in Universalitätsklassen zusammenfassen.

Da die in Abschnitt (Frustration) einzuführende Chiralität eine Änderung der Symmetrie der chiralen Systeme gegenüber den nicht entarteten Systemen darstellt [Tou77], folgerte 1985 Kawamura [Kaw85, 86], dass diese Systeme neuen Universalitätsklassen angehören und Phasenübergänge 2. Ordnung mit neuen kritischen Exponenten zeigen. Diese Annahme wird durch Renormierungsgruppenberechnungen [Kaw88] und Monte-Carlo-Analysen [Kaw92, Kaw89] an entsprechenden Modellen gestützt.

#### **Die kritischen Exponenten**

Die Beschreibung kritischer Phänomene erfolgt im Wesentlichen durch einen Satz von skalaren Werten, den sogenannten kritischen Exponenten. Erstaunlicherweise zeigt sich eine große Universalität der kritischen Exponenten [Sta71, Zin89]. Der einzelne kritische Exponent beschreibt das quantitative Verhalten  $f(t)$  einer bestimmten thermodynamischen Größe in der Nähe der Phasenübergangstemperatur  $T_c$  (wie der spezifischen Wärme, der Magnetisierung, etc.) in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur  $t$ :

$$t = \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|. \quad (2.3)$$

Dort nimmt die reduzierte Temperatur gerade den Wert Null an. Nimmt man an, dass die Funktion  $f(t)$  positiv und stetig ist, so lautet die Definition für den kritischen Exponenten:

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln f(t)}{\ln t}, \quad (2.4)$$

sofern der Grenzwert existiert. Im Allgemeinen kann man dann für die Funktion  $f$  eine Reihenentwicklung angeben:

$$f(t) = At^\lambda (1 + Bt^y + \dots) \text{ mit } (y > 0). \quad (2.5)$$

In den meisten experimentellen Untersuchungen hat man gefunden, dass nahe  $T_c$  der erste Term dieser Reihenentwicklung das physikalische Verhalten dominiert, man erhält also ein einfaches Potenzgesetz mit dem entsprechenden kritischen Exponenten. Dies ermöglicht die einfache experimentelle Bestimmung der kritischen Exponenten. Ein wichtiger Grund für die Bedeutung der kritischen Exponenten ist die Tatsache, dass auf der Basis von fundamentalen thermodynamischen Gesetzen und somit unabhängig von der Wahl des speziellen Systems eine Reihe von sehr einfachen Relationen zwischen den verschiedenen kritischen Exponenten hergeleitet werden können. Letztendlich reduziert sich dadurch die Anzahl der unabhängigen Exponenten auf zwei, d. h. die Kenntnis von nur zwei kritischen Exponenten reicht aus, um das komplette Verhalten am Phasenübergang zu beschreiben. Nicht nur ein spezielles System wird dann durch diese beiden Exponenten beschrieben, sondern eine ganze Klasse von Systemen. Diese Tatsache beruht darauf, dass das Verhalten des Systems am kritischen Punkt fast ausschließlich von den langreichweitigen Fluktuationen bestimmt wird und deshalb unabhängig von den speziellen kurzreichweitigen Wechselwirkungen zwischen einzelnen Atomen ist. So können Phasenübergänge in völlig unterschiedlichen Materialien durch den gleichen Satz von kritischen Exponenten beschrieben werden. Dazu müssen die räumliche Dimension  $D$  des Systems und die Dimension  $n$  des Ordnungsparameters übereinstimmen. Alle Systeme mit gleichem  $D$  und  $n$ , bilden eine sogenannte Universalitätsklasse, der ein Satz von kritischen Exponenten zuzuordnen ist.

Die Definition der kritischen Exponenten bezieht sich auf physikalisch messbare Größen. Aus Gründen der Anschaulichkeit wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels die Nomenklatur für magnetische Phasenübergänge verwendet, z. B. entspricht der Ordnungsparameter dann der Magnetisierung  $M$ , und  $h$  ist das äußere magnetische Feld. Die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters ohne äußeres Feld definiert den kritischen Exponenten  $\beta$ :

$$M(T) \propto |t|^{-\beta}. \quad (2.6)$$

Die isotherme Suszeptibilität  $\chi(T)$  ist die Antwort des Systems auf ein äußeres Feld:

$$\chi(T) = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T. \quad (2.7)$$

Über sie ist der kritische Exponent  $\gamma$  definiert:

$$\chi(T) \propto |t|^{-\gamma}. \quad (2.8)$$

Prinzipiell könnten die Exponenten oberhalb und unterhalb von  $T_c$  verschieden sein, gewöhnlich unterscheidet man  $\gamma(T > T_c)$  und  $\gamma'(T < T_c)$ . Meist findet man jedoch sowohl theoretisch als auch experimentell, dass die Exponenten identisch sind. Das Gleiche gilt auch für alle anderen kritischen Exponenten. Das Vorzeichen in der Definition von  $\gamma$  sorgt dafür, dass der Exponent selbst einen positiven Wert annimmt, für  $T \rightarrow T_c$  divergiert dann die Suszeptibilität. Ebenso divergiert bei  $T_c$  die Korrelationslänge  $\xi$ , über die der kritische Exponent  $\nu$  definiert wird:

$$\xi(T) \propto |t|^{-\nu}. \quad (2.9)$$

Schließlich verbleibt noch die Definition für den kritischen Exponenten  $\alpha$  über die spezifische Wärme:

$$c(T) \propto |t|^{-\alpha}. \quad (2.10)$$

### Skalengesetze

Dass alle kritischen Exponenten nur von der Dimension, der Anzahl der Freiheitsgrade des Ordnungsparameters und von der Wechselwirkungsreichweite abhängen, wurde erstmals von R.B. Griffiths 1970 in seiner Universalitätshypothese formuliert [Gri70]. Die Beziehungen zwischen den Exponenten ließen sich in sogenannte Skalengesetze fassen, die zuerst als Ungleichungen formuliert wurden:

$$\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2 \quad (\text{nach Rushbrooke}), \quad (2.11)$$

$$\alpha + \beta \cdot (1 + \delta) \geq 2 \quad (\text{nach Griffiths}), \quad (2.12)$$

$$(2 - \eta) \cdot \nu \geq \gamma \quad (\text{nach Fischer}) \text{ [Fis64]}, \quad (2.13)$$

$$\gamma \geq \beta \cdot (\delta - 1) \quad (\text{nach Widom}). \quad (2.14)$$

Wobei  $\delta$  der kritische Exponent für kritische Isothermen ist bzw.  $\eta$  für die Korrelationsfunktion. Eine Herleitung der Skalengesetze findet man in den einschlägigen Lehrbüchern, weshalb an dieser Stelle darauf verzichtet werden soll. Die Renormierungsgruppentheorie hat später gezeigt, dass diese Relationen sogar als Gleichungen erfüllt sind.

### Experimentelle Bestimmung des kritischen Exponenten $\alpha$

Betrachtet man die spezifische Wärme nahe der kritischen Temperatur  $T_c$ , so kann ihr Verhalten durch Gl. (2.10) beschrieben werden. Der kritische Exponent  $\alpha$ , der das asymptotische Verhalten der spezifischen Wärme zum Phasenübergang hin beschreibt, wird

nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durch einen Fit mit folgender Funktion bestimmt [Kor73, 75]:

$$c^\pm(t) = \frac{A^\pm}{\alpha} |t|^{-\alpha} + B + Et, \quad \begin{cases} +: t > 0 \\ -: t < 0 \end{cases}. \quad (2.15)$$

Die Funktion besteht aus dem Potenzgesetz, das den führenden Beitrag zur Singularität in der spezifischen Wärme repräsentiert, und einem linearen Term zum Abzug der regulären Beiträge. Die Fitfunktion ist z. B. in [Sch90] sehr ausführlich beschrieben. In der von [Sch90] angegebenen Methode geschieht die Anpassung der Parameter iterativ, und zwar simultan für Werte oberhalb und unterhalb von  $T_c$ . Die kritische Temperatur  $T_c$  selbst ist dabei ein in gewissen Grenzen freier Parameter, der von Hand vorgegeben und variiert werden muss, um eine gute Anpassung zu erhalten. Als freie Fitparameter in Gleichung (2.15) stehen  $\alpha$ ,  $A^+$ ,  $A^-$ ,  $B$  sowie  $E$  zur Verfügung. Das Ergebnis der Anpassung hängt zusätzlich von der Wahl der kritischen Temperatur  $T_c$  und den Grenzen des  $|t|$ -Intervalls ab. Die übliche Vorgehensweise ist folgende: Man schätzt anhand der Messkurve einen vernünftigen Wert für  $T_c$  und führt mehrere Fits mit verschiedenen  $|t|$ -Grenzen durch, bis man die besten Werte für die Parameter gefunden hat. Dann wiederholt man die Prozedur für leicht variierende Werte von  $T_c$  und wählt den besten Fit aus. Um Abweichungen von der angepassten Kurve sehr nahe an  $T_c$  (üblicherweise  $t < 10^{-3}$ ) infolge einer Verrundung des Phasenübergangs zu beschreiben, wird angenommen, dass die Übergangstemperatur  $T_c$  in Subsystemen Gaußverteilt ist. Diese Verrundung resultiert hauptsächlich aus Probeninhomogenitäten, sehr nahe an  $T_c$  kann auch die Messauflösung eine Rolle spielen.

Die Universalität der kritischen Exponenten beschränkt sich nicht nur auf magnetische Systeme. Auch für supraleitende Systeme findet man entsprechende Exponenten. Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über die theoretisch vorhergesagten kritischen Exponenten und das Amplitudenverhältnis der spezifischen Wärme  $A^+/A^-$  gemäß Gleichung (2.15) für verschiedene Modelle.

Modell	$\beta$	$\gamma$	$\nu$	$\alpha$	$A^+/A^-$
Landau	0,5	1	0,5	0	-
$n = 1$ (Ising)	0,3265(3)	1,2372(5)	0,6301(4)	0,110(1)	0,54(1)
$n = 2$ (XY)	0,318(1)	1,318(1)	0,672(1)	-0,015(1)	1,06(3)
$n = 3$ (Heisenberg)	0,369(2)	1,395(3)	0,712(2)	-0,133(5)	1,53(5)
$n = 2$ , Chiralität	0,25(1)	1,13(5)	0,54(2)	0,34(6)	0,36(20)
$n = 3$ , Chiralität	0,30(2)	1,17(7)	0,59(2)	0,24(8)	0,54(20)

Tabelle 2.1: Kritische Exponenten und Amplitudenverhältnisse der spezifischen Wärme für verschiedene dreidimensionale Modelle. Alle Werte der chiralen Modelle sind [Kaw01] entnommen, die Exponenten der konventionellen Universalitätsklassen und die entsprechenden Amplitudenverhältnisse stammen aus [Pel02, Wos07].

## 2.3 Magnetische Modellsysteme

Die theoretische Beschreibung von Phasenübergängen ist eine große Herausforderung. Physikalische Modelle sind meist nur mit einem großen numerischen Aufwand zu bewältigen. Deshalb wurden vereinfachende Modelle entwickelt, die sich auf die wesentlichen physikalischen Eigenschaften der Materialien beschränken. Vereinfachungen sind aber nur dann zulässig, wenn die charakteristischen physikalischen Eigenschaften des Systems nicht verändert werden. Man versucht also Modelle zu entwickeln, die zwar möglichst einfach sind, den physikalischen Inhalt jedoch nicht verlieren. In den nächsten Unterkapiteln werden diese drei Modelle, die den Magnetismus beschreiben, eingeführt und erläutert.

### Ising-Modell

Das wohl am gründlichsten untersuchte Modell in der statistischen Physik ist das Ising-Modell [Isi25]. Das Ising-Modell beschreibt die Situation, dass sich die atomaren magnetischen Momente nur parallel oder antiparallel zu einer bestimmten Richtung einstellen können. Man spricht in diesem Fall auch davon, dass die „Spindimension“ gleich 1 ist. Diese Situation entspricht einer unendlich starken uniaxialen magnetischen Anisotropie, deren Achse eine leichte Achse ist. Die Spin-Spin-WW wird beim Ising-Modell in seiner einfachsten Form als isotrope Nächste-Nachbar-Wechselwirkung angenommen, die beschrieben wird durch  $-J_{ij}S_i^z S_j^z$ . Dabei ist  $-J_{ij}$  die (negative) Kopplungskonstante zwischen zwei Spins. Der energetisch günstigere Fall ist also eine parallele Ausrichtung benachbarter Spins.

Das Ising-Modell wurde für den eindimensionalen Fall mit  $J_{ij} = J$  für nächste Nachbarn ( $J = 0$  sonst) von Ising selbst im Jahre 1925 exakt analytisch gelöst. Onsager konnte 1944 - ohne äußeres Magnetfeld - den zweidimensionalen Fall analytisch behandeln, Yang 1952 mit  $B_0 \neq 0$ . Es gibt jedoch keine analytische Lösung für das dreidimensionale Ising-Modell. Die Kopplungskonstanten  $J_{ij}$  sind im Allgemeinen theoretisch nur sehr schlecht abzuschätzen. Es ist deshalb zweckmäßig, sie als Parameter aufzufassen, die den experimentellen Ergebnissen angepasst werden.

### Heisenbergmodell

Heisenberg entwickelte 1928 auf der von Ising geschaffenen Basis ein dreidimensionales Modell [Hei28]. Das Heisenberg-Modell geht von einer winkelunabhängigen Kopplung der Spins  $\vec{S}_i$  aus. Man erhält eine Gesamt-Hamiltonfunktion  $\mathcal{H}$ , welche sich aus der Austausch-Wechselwirkung und der Wechselwirkung mit dem externen Magnetfeld zusammensetzt. Das Heisenberg-Modell kann unter Näherungsannahmen aus dem allgemeinen Hamilton-Operator für einen Festkörper abgeleitet werden [Mat65]:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i < j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j - g_S \mu_B H_0 \sum_{i=1}^N S_{iz}. \quad (2.16)$$

Hier ist  $\vec{B}_0 = \mu_B \vec{H}_0$  das externe Magnetfeld,  $g_S$  ist der Landé-Faktor (spektroskopischer Aufspaltungsfaktor),  $\mu_B$  ist das Bohrsche Magneton.

Hierbei wird aber bereits die Näherung eingeführt, dass man das Feld  $H_0$  in die  $z$ -Richtung legt und so bereits die Summe reduziert. Diese Betrachtung kann nur fehlerfrei sein, wenn es keine Vorzugsrichtung im Festkörper gibt, d. h. er muss isotrop sein.

Handelt es sich nicht um einen magnetisch isotropen Kristall oder liegt das Magnetfeld nicht in einer Vorzugsrichtung, so würde die entsprechende Wechselwirkung  $\vec{S}_i \vec{S}_j$  die Form  $J_x S_{ix} S_{jx} + J_y S_{iy} S_{jy} + J_z S_{iz} S_{jz}$  annehmen. Die lokalen Spins  $\vec{S}_i$  und  $\vec{S}_j$  können verschieden sein. Das Heisenberg-Modell verkörpert den isotropen Fall, d. h. die freie Orientierbarkeit der magnetischen Momente in allen drei Raumrichtungen (Spindimension = 3).

### XY-Modell

Das XY-Modell repräsentiert magnetische Momente, die sich in einer Ebene frei drehen können (Spindimension = 2).

Der Hamilton-Operator lautet:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i < j} J_{ij} (S_{ix} S_{jx} + S_{iy} S_{jy}) - \mu_0 H_x \sum_{i=1}^N S_{ix}, \quad (2.17)$$

wobei gilt:  $(S_{ix}^2 + S_{iy}^2) = S_{ges}^2$ .

Der Spin kann sich in diesem Modell in der  $xy$ -Ebene drehen und behält dabei seinen konstanten Betrag bei.

### Frustration und Chiralität in Antiferromagneten

Wenn ein physikalisches System aufgrund von konkurrierenden Wechselwirkungen keinen eindeutigen Grundzustand einnehmen kann, spricht man von Frustration. Eines der vielen Systeme, die Frustration zeigen, ist ein Dreiecksgitter von antiferromagnetisch gekoppelten magnetischen Momenten. Auf einer gleichseitigen Dreiecksplakette mit in den Ecken lokalisierten Spins ist es nicht möglich, alle drei Spins antiparallel anzuordnen (siehe Abbildung 2.4).

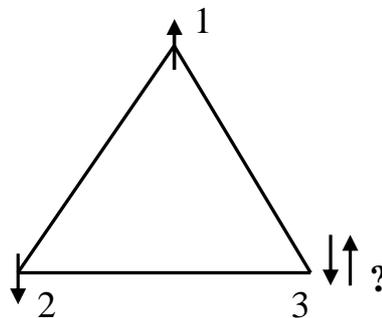


Abbildung 2.4: Antiferromagnetisch gekoppelte Ising-Spins auf einer Dreiecksplakette. Es ist nicht möglich, alle drei Spins gleichzeitig antiparallel auszurichten.

Für die gegebene Orientierung eines Spins  $\vec{S}_1$  findet sich eine antiparallele Stellung für Spin  $\vec{S}_2$ , während für den Spin  $\vec{S}_3$  keine antiparallele Stellung bezüglich der beiden anderen,

weder in zwei noch in drei Dimensionen, möglich ist (Abb. 2.4). In einem derartigen Fall spricht man von einer frustrierten Anordnung der Spins [Col97].

Der Begriff der Frustration im Zusammenhang mit magnetisch geordneten Systemen mit antiferromagnetischer Wechselwirkung wurde 1977 von Toulouse eingeführt [Tou77]. Geht die Frustration des Spinsystems allein auf die Geometrie oder Topologie des zugrundeliegenden Kristallgitters zurück, spricht man von geometrischer Frustration.

Magnetische Systeme sind aufgrund der Vielfalt der geordneten Strukturen ein reichhaltiges Gebiet zur Überprüfung der Voraussagen der Renormierungsgruppentheorie. Dabei hat es sich gezeigt, dass Systeme mit bestimmten nicht-kollinearen Spinstrukturen ein kritisches Verhalten zeigen, das nicht in die konventionellen Universalitätsklassen eingeordnet werden kann.

Eine vieldiskutierte Lösung dieses Problems hat Kawamura [Kaw85, 86, 87, 88, 90a, 90b, 92] vorgeschlagen. Er berücksichtigt, dass bei der Einteilung in Universalitätsklassen nicht nur die Zahl der Komponenten, sondern die gesamte Symmetrie des Ordnungsparameters beachtet werden muss. Für gewisse magnetische Systeme, deren Grundzustand zusätzlich zur Symmetrie des Hamiltonoperators durch Frustrationseffekte eine zweifache Entartung, die Chiralität, aufweist, hat er zwei neue Universalitätsklassen mit  $n = 2$  und  $n = 3$  eingeführt. Das Auftreten von Frustration ist nicht allein auf trianguläre Gitter beschränkt. Andere Beispiele sind das Kagomé-Gitter [Sch07b] oder dreidimensionale, aus Tetraedern aufgebaute Gitterstrukturen. Prinzipiell kann Frustration auch in quadratischen und kubischen Systemen auftreten, wenn man über eine reine Nächste-Nachbar-Wechselwirkung hinausgeht und Wechselwirkung mit übernächsten Nachbarn berücksichtigt [Gre01].

Die Frustration kann durch eine Abweichung der Spinorientierung von der idealen antiparallelen Ausrichtung überwunden werden, die zu einer Kompensation der magnetischen Momente führt. In einigen Systemen ist dies jedoch nicht möglich, was dazu führt, dass ein Phasenübergang zu einer langreichweitigen Ordnung nicht auftritt. Im Falle eines triangulären, zweidimensional geordneten Antiferromagneten kann die Frustration durch eine  $120^\circ$ -Rotation benachbarter Spins überwunden werden. Dies führt auf die beiden in der Abbildung 2.5 dargestellten Spinordnungen. Gibt man Spin 1 vor, gibt es zwei Möglichkeiten, diese Struktur zu verwirklichen, je nachdem ob Spin 2 bezüglich Spin 1 um einen Winkel von  $+120^\circ$  oder  $-120^\circ$  gedreht ist. Diese Anordnungen der Spins stellen den zweifach entarteten Grundzustand eines zweidimensionalen, triangulären Antiferromagneten dar [Kaw98]. Beide Zustände unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Händigkeit bzw. Chiralität. Die Chiralität läßt sich ausdrücken durch einen Pseudoskalar der Form:  $\vec{k} = 2/\sqrt{3} \sum \vec{S}_i \times \vec{S}_j$  [Miy85]. Die Summe läuft über den positiv orientierten Rand des Dreiecks. Damit hat ein Ising-System keine Chiralität, in einem XY-System ist  $\vec{k}$  ein Vektor in z-Richtung mit Betrag  $\pm 1$ .

Die Chiralität stellt einen zusätzlichen Freiheitsgrad neben der dreidimensionalen Ordnung eines magnetisch geordneten Systems dar. Angesichts dessen postulierte Kawamura, dass frustrierte, trianguläre Antiferromagnete eine neue Universalitätsklasse bilden können

(Abbildung 2.5) [Kaw85, 98]. Experimentelle Hinweise auf die Gültigkeit dieses Postulats liefern Experimente an  $\text{CsMnBr}_3$  [Aji88, Kad88, Mas89, Gau89, Wan91, Deu92, Wos07]. In einem Heisenberg-System kann die Ebene, in der sich die  $120^\circ$ -Struktur einstellt, beliebig im Raum orientiert sein. Der Ordnungsparameterraum  $\vec{V}$  eines chiralen Systems ergibt sich zu  $\vec{V} = \vec{Z}_2 \times \vec{S}_1$  im XY-Fall und  $\vec{V} = \vec{Z}_2 \times \vec{S}_2$  für ein Heisenberg-System [Kaw84] gegenüber  $\vec{S}_1$  bzw.  $\vec{S}_2$  für nicht chirale entartete Systeme.

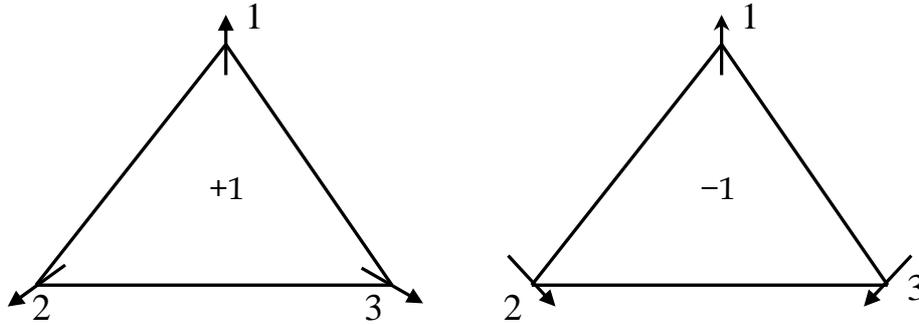


Abbildung 2.5: Einstellmöglichkeiten von antiferromagnetisch gekoppelten XY-Spins auf einer Dreiecksplakette, entsprechend einer Chiralität mit Betrag +1 bzw. -1 [Kaw98].

## 2.4 Thermodynamische Grundlagen

### Theoretische Beschreibung der spezifischen Wärme

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

Die spezifische Wärme eines Festkörpers wird für  $T \geq 20$  K im Allgemeinen durch den Beitrag dieser Gitterschwingungen dominiert:

$$c(T) = R \int_0^\infty \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^2} F(\omega) d\omega. \quad (2.18)$$

$R$  ist die allgemeine Gaskonstante.  $F(\omega)$  ist die zugehörige phononische Zustandsdichte, die auch in die Eliashberg-Theorie [Eli68] der Supraleitung eingeht. Die Bestimmung von  $F(\omega)$  aus dieser Gleichung ist mathematisch nicht trivial. So ist der übliche Inversionsansatz über Fourier-Transformationen nicht möglich. Alternative Ansätze über eine von Dai et al. vorgeschlagene Inversionsformel [Dai90], eine von Chen et al. vorgeschlagene Möbius-

Inversionsformel [Che90, Min00] und Hermitesche Polynome scheinen zum Teil brauchbare Resultate zu liefern, sind bisher aber nur in Einzelfällen zum Einsatz gekommen [Dai90]. Anschaulich besteht das Problem der Inversion darin, dass es sehr viele verschiedene Spektren  $F(\omega)$  gibt, die zu kaum voneinander unterscheidbaren Kurven der spezifischen Wärme  $c(T)$  führen. Bei realen Materialien treten zusätzliche Komplikationen auf. So ist das Phononenspektrum im Allgemeinen nicht temperaturunabhängig. Es kann aber zu einer Verschiebung der Frequenzen zu höheren Werten („phonon hardening“ bzw. „Hartwerden“) oder niedrigeren Werten („phonon softening“ bzw. „Weichwerden“) kommen (Abschnitt 5.5). Die Inversion von (2.18) kann solche Effekte nicht berücksichtigen, sie liefert immer ein temperaturunabhängiges Spektrum.

Der Beitrag zur gesamten spezifischen Wärme eines Materials, der durch Anregung von Phononen verursacht wird, konnte schon relativ früh mit theoretischen Ansätzen näherungsweise beschrieben werden. Die beste Beschreibung liefert das Debye-Modell.

Die spezifische Wärme im Debye-Modell [Deb51] hat folgende Form:

$$c_D(T) = 9R \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} . \quad (2.19)$$

Die Debye-Temperatur  $\theta_D$  legt für die Gitterdynamik des jeweiligen Systems eine charakteristische und temperaturunabhängige Energieskala fest. Das Integral in (2.19) ist nur numerisch lösbar. Für die Grenzfälle tiefer und hoher Temperaturen lassen sich jedoch leicht Näherungen angeben:

$$c_D(T) = \frac{12\pi^4}{5} R \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \approx 1944 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \text{ (J/molK) für } T \ll \theta_D , \quad (2.20)$$

$$c_D(T) = 3R \left[ 1 - \frac{1}{20} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^{-2} + \dots \right] \approx 3R \approx 24,94 \text{ (J/molK) für } T \gg \theta_D . \quad (2.21)$$

Die Tieftemperaturnäherung ist in der Regel für  $T < \theta_D/50$  sehr gut erfüllt. In diesem Temperaturbereich werden im Wesentlichen langwellige, akustische Phononen angeregt, die in Übereinstimmung mit dem Modell eine lineare Dispersion besitzen. Im mittleren Temperaturbereich weicht die mit (2.19) berechnete spezifische Wärme jedoch stark von den experimentellen Ergebnissen ab. Dies liegt vor allem daran, dass die Annahme einer linearen Dispersion weder den optischen noch den kurzwelligen akustischen Phononen gerecht wird, die mit ansteigender Temperatur zunehmend angeregt werden. Für hohe Temperaturen konvergiert  $c$  gegen den klassischen Grenzwert  $3R$  von Dulong-Petit.

### Supraleitung-BCS-Theorie

Sind für Teilchenanregungen unmittelbar oberhalb der Fermi-Energie freie Zustände verfügbar, spricht man von einem normalen metallischen Zustand. 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 [Par69, Buc93].

Das Phänomen der Supraleitung beruht auf der Paarung zweier Leitungselektronen oder „Löcher“, d. h. von nicht besetzten Zuständen im Valenzband, mit antiparallelem Spin und Impuls zu einem sogenannten „Cooper-Paar“.

Die Auswirkungen dieser Elektron-Phonon-Kopplung werden in der BCS-Theorie (Bardeen-Cooper-Schrieffer-Theorie) beschrieben [Bar57]. Dabei spricht man für die Supraleitung von einem bosonischen Grundzustand, da alle Cooper-Paare in einem kohärenten makroskopischen Quantenzustand sind. Dieser Zustand lässt sich durch eine phasenbehafte Funktion  $\Psi = |\Psi|e^{i\phi}$  des Ortes und der Zeit beschreiben. Das Betragsquadrat dieser Funktion gibt die Dichte des supraleitenden Kondensates  $n$  an:  $|\Psi|^2 \sim n$ . Soll ein Cooper-Paar aus diesem kollektiven Grundzustand angeregt werden, muss dazu eine bestimmte Energie aufgebracht werden, welche durch die unterhalb von  $T_c$  in der elektronischen Zustandsdichte auftretende Bandlücke gegeben ist. Solange die Energie noch nicht ausreicht, diesen Paarzustand aufzubrechen, kann ein dissipationsfreier Suprastrom fließen, der durch die Cooper-Paare getragen wird. Oberhalb einer kritischen Stromdichte  $j_c$  bricht dann die Supraleitung zusammen. 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:

$$c(T) = a\gamma T_c e^{-\frac{bT_c}{T}}. \quad (2.22)$$

Die Konstanten  $a$  und  $b$  liegen für einfache elementare Supraleiter im Bereich von  $a \approx 9$  bzw.  $b \approx 1,5$  [Buc93],  $\gamma$  bezeichnet den linearen Koeffizienten der 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) [Gre91]. 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 der Höhe  $\Delta c$  bei  $T_c$  bedingt. Die BCS-Theorie der Supraleitung gibt die Größe dieses Sprungs normiert auf die spezifische Wärme des normalleitenden Zustands bei  $T_c$  an [Mül59, Par69]:

$$\frac{\Delta c}{\gamma T_c} = 1,43. \quad (2.23)$$

Die Supraleitungs-Sprungtemperatur  $T_c$  wird mit Hilfe der berechneten Zustandsdichte an der Fermi-Kante nach (BCS) durch folgende Gleichung bestimmt:

$$T_c \approx \theta_D \exp(-1/VN(E_F)). \quad (2.24)$$

Hierin ist  $\theta_D$  die Debye-Temperatur,  $N(E_F)$  die Zustandsdichte an der Fermi-Kante, und  $V$  ist die über die Fermi-Fläche gemittelte anziehende Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Über die mikroskopische Natur der anziehenden Wechselwirkung wurde bislang noch keine Aussage gemacht. In folgenden sollen nun mikroskopische Parameter in das Modell eingebracht werden. Zur Abschätzung der Übergangstemperatur  $T_c$  im Falle der durch Phononen vermittelten Supraleitung aus der Eliashberg-Theorie [Eli68] existiert eine Reihe von analytischen Näherungen. Die bekannteste, die so genannte McMillan-Formel [Mil68], nähert das Phononenspektrum mittels eines Debye-Spektrums an:

$$T_c = \frac{\langle \omega^2 \rangle^{1/2}}{1,20} \exp\left(-1,04 \frac{1+\lambda}{\lambda - \mu^* (1+0,62\lambda)}\right). \quad (2.25)$$

Hierin sind  $\langle \omega^2 \rangle^{1/2}$  die logarithmisch gemittelte Phononenfrequenz,  $\lambda$  der Kopplungsparameter der Elektron-Phonon-Wechselwirkung und  $\mu^*$  beschreibt die Coulomb-Abstoßung der Elektronen, die im Allgemeinen zwischen 0,10 und 0,15 variiert. Die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante  $\lambda$  ist durch

$$\lambda = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.26)$$

gegeben.

$\alpha^2 F(\omega)$  ist die Elektron-Phonon-Spektralfunktion, die für einige klassische Supraleiter durch Inversion der Eliashberg-Gleichung [Eli68] im Zusammenhang mit Tunnelexperimenten bekannt ist. Die für bisher untersuchte  $RNi_2B_2C$ -Verbindungen vorliegenden experimentellen Daten aus Punktkontaktspektren deuten auf starke Elektron-Phonon-Kopplung hin, lassen aber noch keine Bestimmung von  $\alpha^2 F(\omega)$  zu [Bas07, Ray07].

Die höhere Ordnung im supraleitenden Zustand ist mit einer Entropieerniedrigung verbunden. Da es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung handelt, verschwindet die Differenz der Entropie zwischen dem durch ein angelegtes Magnetfeld  $B_0 > B_{c2}(0)$  (Abschnitt 5.5) eingestellten normal- und dem supraleitenden Zustand für  $T \rightarrow T_c$  und  $T \rightarrow 0$  (Nernstsches Wärmetheorem). Ob dies der Fall ist, kann durch Integration der zwischen normal- und supraleitendem Zustand auftretenden Differenz der auf  $T$  normierten spezifischen Wärme überprüft werden:

$$\Delta S(T) = - \int_{T=0}^{T_c} \frac{\Delta c(T')}{T'} dT'. \quad (2.27)$$

Das thermodynamische kritische Feld  $B_c(T)$  ist über die Freie Energie  $dF = -SdT$  mit der spezifischen Wärme verknüpft:

$$B_c(T) = \sqrt{-2\mu_0 \Delta F(T)} = \sqrt{2\mu_0 \int_T^{T_c} \Delta S(T') dT'} \quad (2.28)$$

### Schottky-Effekt

Magnetische Momente mit der Drehimpulsquantenzahl  $I$  nehmen in einem Magnetfeld  $B$  die Energieniveaus  $E_I = -g\mu_B IB$  ein, die durch die Zeeman-Energie gegeben sind. Ein magnetisches Moment, das durch die Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $I$  beschrieben wird, erfährt in Magnetfeldern eine Zeeman-Aufspaltung des  $I$ -Multipletts mit einem Niveauabstand von  $\Delta E = g\mu_B B$ . Hierbei ist  $g$  der Landé-Faktor, und  $\mu_B$  bezeichnet das Bohrsche Magneton (im Falle von Kernmomenten muss  $\mu_B$  durch das nukleare Magneton  $\mu_N$  ersetzt werden). Der Abstand der Energieniveaus beträgt bei 1 T für Elektronen umgerechnet typischerweise 0,1 bis 1 K und für die wesentlich kleineren Kernmomente ( $\mu_N/\mu_B \sim 5 \cdot 10^{-4}$ ) etwa 1 mK. Die thermische Besetzung der höherliegenden  $I$ -Multipllett-Zustände erzeugt bei tiefen Temperaturen ein ausgeprägtes Maximum in der spezifischen Wärme, die sogenannte Schottky-Anomalie.

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

$$c = \frac{N_A}{k_B T^2} \frac{\sum_n g_n E_n^2 \exp(-\beta E_n) Z - [\sum_n g_n E_n \exp(-\beta E_n)]^2}{Z^2} \quad (2.29)$$

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

$$c = \frac{N_A \Delta}{k_B T^2} \frac{g_1}{g_0} \frac{\exp(-\beta \Delta)}{1 + \frac{g_1}{g_0} \exp(-\beta \Delta)} \quad (2.30)$$

Für hohe Temperaturen ergibt sich die Näherung

$$c = \frac{\lambda_c B^2}{\mu_0 T^2}, \quad (2.31)$$

Wobei  $\lambda_c = N_A \frac{I(I+1)\mu_0 \mu^2 g^2}{3k_B}$  die Curie-Konstante und  $\mu_0$  die Induktionskonstante ist.

Gl. (2.31) ermöglicht es, das Hochtemperaturverhalten eines magnetischen Schottky-Beitrags zu bestimmen. Im Fall von Kernmomenten sind die Werte für  $I$  und das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  tabelliert [Die81, 94], und der Landé-Faktor ergibt sich dann aus der Gleichung:

$$\mu_{\text{eff}} = g I \mu_N \quad (2.32)$$

### 3 Experimentelles

Gebräuchliche Methoden zur Messung der spezifischen Wärme basieren entweder auf einer Temperaturerhöhung, die durch die Zufuhr einer wohldefinierten Wärmemenge erreicht wird, oder auf der Auswertung des thermischen Relaxationsverhaltens gegen ein Wärmereservoir. Für beide Messprinzipien wird ein ähnlicher experimenteller Aufbau verwendet. Die Probe wird hierbei auf eine Probenplattform aufgebracht, die mit einem Thermometer und einem Heizer versehen ist. Man misst also stets die Wärmekapazität der gesamten Plattform inklusive Probe. Um die Wärmekapazität der Probe ermitteln zu können, muss der Beitrag der Probenplattform sowie der Addenda durch eine Leermessung festgestellt werden.

Zu Untersuchungen der spezifischen Wärme wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Verfahren benutzt. Zum einen wurde die dynamische Relaxationsmethode in einem kommerziellen Kryostaten (PPMS „Physical Property Measurement System“, Firma Quantum Design) eingesetzt. Zum anderen kam die Heizpulsmethode zum Einsatz, die im Rahmen dieser Arbeit realisiert wurde.

Im Folgenden werden zunächst kurz einige gebräuchliche Messmethoden diskutiert, nämlich die thermische Relaxationsmethode, die kontinuierliche Methode und die AC-Messmethode. Danach wird die quasiadiabatische Heizpulsmethode detailliert erläutert.

#### 3.1 Messmethoden der spezifischen Wärme

##### **Relaxationsmethode**

Ein Teil der Messungen der spezifischen Wärme wurde mittels eines PPMS durchgeführt. Im Modus zur Bestimmung der spezifischen Wärme ermöglicht das System Messungen in einem Temperaturbereich von 0,35 bis 350 K und in externen magnetischen Feldern bis  $B = 14$  T. Die Messung der spezifischen Wärme erfolgt bei konstantem Druck mit Hilfe einer dynamischen Relaxationsmethode. Dabei wird die Probe mit Apiezon-N-Vakuumfett auf eine Plattform geklebt, auf der sich auch ein Thermometer und ein Heizer befinden, die im Gegensatz zur adiabatischen Methode über einen definierten (geringen) Wärmekontakt (Link) mit einem Temperaturbad verbunden sind. Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 3.1 zu sehen.

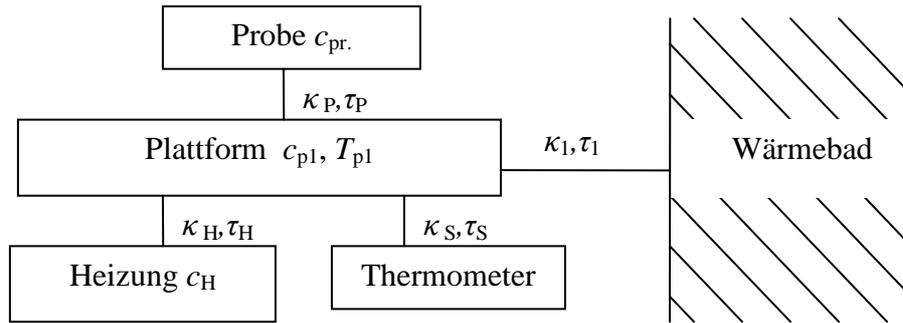


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Relaxationsmethode bei idealer Ankopplung an die Plattform.

Der Wärmekontakt wird experimentell meist mit einem metallischen Leiter, z. B. den Anschlüssen für Thermometer und Heizung oder einem zusätzlich angebrachten Drahtstück realisiert.

Durch die thermische Ankopplung haben Plattform und Probe ohne Heizstrom zuerst die gleiche Temperatur  $T_0$  wie das Wärmebad. Wird der Heizstrom eingeschaltet, steigt die Temperatur der Plattform, bis die Heizleistung genau der über den Wärmekontakt mit der Gesamtwärmeleitfähigkeit  $\kappa$  abfließenden Wärme  $\kappa\Delta T(t)$  entspricht und sich eine konstante Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_{p1} - T_0$  einstellt. Anschließend wird der Strom wieder abgeschaltet, und die Temperatur gleicht sich wieder der Badtemperatur an. Für die zu- und abfließende Wärme gilt die Differentialgleichung

$$\frac{d}{dt}\Delta T(t) + \frac{\kappa}{c}\Delta T(t) = \frac{P_0}{c}. \quad (3.1)$$

Beim Ein- bzw. Ausschalten ergeben sich für die Temperaturdifferenz folgende Lösungen, die in Abbildung 3.2(b) dargestellt werden:

$$\text{Einschalten: } \Delta T(t) = \frac{P_0}{\kappa} \left( 1 - e^{-(t-t_0)/\tau_1} \right). \quad (3.2)$$

$$\text{Ausschalten: } \Delta T(t) = \frac{P_0}{\kappa} e^{-(t-t_0)/\tau_1}. \quad (3.3)$$

Hierbei ist  $\tau_l = c(T_0)/\kappa(T_0)$  die Relaxationszeit zwischen Plattform und Bad. Dies gilt nur, wenn  $\Delta T$  klein gegenüber  $T_{\text{Probe}} (\leq 2\%)$  ist, da dann  $\tau_1$  und  $\kappa$  als konstant angenommen werden können. Durch das Messen von  $\kappa(T_0)$  und  $\tau_1(T_0)$  erhält man dann die Wärmekapazität  $c(T_0)$ . Um die Wärmekapazität der Probe zu berechnen, muss auch hier die Wärmekapazität der Addenda  $c_{\text{Add}}$  (Probenplattform und Apiezon) abgezogen werden.

Ist die Probe schlecht wärmeleitend oder der thermische Kontakt zur Plattform nicht gut, tritt der sogenannte  $\tau_2$ -Effekt auf. Man muss neben der Wärmeleitfähigkeit zwischen

Plattform und Bad auch diejenige zwischen Probe und Plattform bzw. in der Probe beachten. Die Temperatur zeigt dann gegenüber den Exponentialkurven in Abbildung 3.2(b) anfangs einen deutlich steileren Verlauf.

Ist nur die Ankopplung der Probe schlecht, kann man eine zweite Relaxationszeit  $\tau_2$  zwischen Probe und Plattform einführen und erhält Lösungen wie in Gleichungen 3.2 und 3.3, allerdings mit zwei Exponentialfunktionen (Abbildung 3.2(c)) mit unterschiedlichen Zeitkonstanten, mit deren Hilfe eine exakte Berechnung von  $c$  möglich ist. Ist dagegen die Probe selbst schlecht wärmeleitend, müsste man eine Summe vieler Exponentialfunktionen verwenden. Dadurch ist es nicht mehr möglich, die spezifische Wärme  $c$  exakt zu bestimmen. Ist aber die Wärmeleitfähigkeit der Probe sehr viel größer als die zwischen Plattform und Bad, so kann man mit der Lösung für eine zusätzliche Relaxationszeit  $\tau_2$  zu guten Ergebnissen kommen.

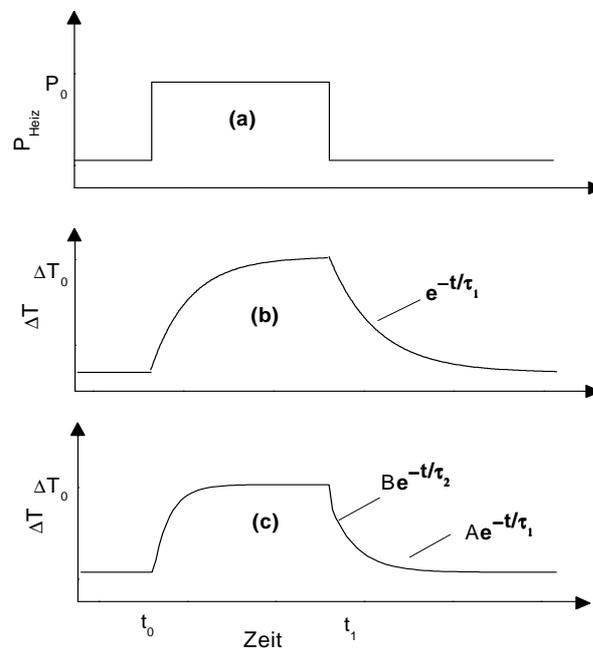


Abbildung 3.2: Relaxationsexperiment: (a) Heizleistung  $P_{\text{Heiz}}(t)$ ; (b) Temperaturdifferenz  $\Delta T(t)$  bei idealem Wärmekontakt zwischen Probe und Plattform; (c)  $\Delta T(t)$  bei Auftreten des  $\tau_2$ -Effekts.

Durch die Ankopplung der Probe an das Wärmebad kann mit dieser Methode eine beliebige Temperatur schnell erreicht und stabilisiert werden, wenn der verwendete Kryostat dies zulässt. Dadurch kann prinzipiell bei steigender, konstanter oder fallender Proben-temperatur gemessen werden. Außerdem können Proben mit kleiner Wärmekapazität gut gemessen werden.

Ist der  $\tau_2$ -Effekt auf eine schlechte Wärmeleitfähigkeit der Probe zurückzuführen, kann er häufig nicht korrigiert werden. Dann ist eher die adiabatische Methode mit entsprechend langer Messzeit geeignet. Außerdem muss vor jedem Messpunkt die Badtemperatur sehr gut

stabilisiert werden. Im Gegensatz zur adiabatischen Methode gleicht sich die Proben-temperatur zwar schnell der Badtemperatur an (Zeiten in der Größenordnung von  $\tau_1$ ), die Badtemperatur muss aber während des Messvorgangs absolut konstant sein.

#### **Kontinuierliche Methode**

Eine kontinuierliche Heizleistung  $P$  führt zu einer kontinuierlichen Temperaturerhöhung der Probe, wenn die Umgebungstemperatur immer der Probentemperatur nachgeführt wird. Über die zeitliche Ableitung von

$$cdT = Pdt - \frac{1}{R_1}(T_1 - T_0) \quad (3.4)$$

kann man die Wärmekapazität  $c = \tau/R_1$ , wobei  $\tau$  die Relaxationszeit und  $R_1$  der Widerstand ist, bestimmen [She85]:

$$c = \frac{P - \frac{1}{R_1}(T_1 - T_0)}{\frac{dT}{dt}}. \quad (3.5)$$

Die Problematik bei dieser Methode liegt in der Regelung der Badtemperatur  $T_0$  bzw. in der genauen Kenntnis des Wärmewiderstands  $R_1$ . Dies geht oft mit einer Ungenauigkeit im Absolutwert einher. Der Vorteil dieser Methode [Wan01] ist die genaue Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität durch die kontinuierliche Messung, die insbesondere zu einer sehr feinen Auflösung von Anomalien an Phasenübergängen führt. Darüber hinaus führt dieses Verfahren zu einer vergleichsweise schnellen Messung der Wärmekapazität.

#### **AC-Methode**

Beim AC-Kalorimeter ist der Aufbau ähnlich dem bei der Relaxationsmethode, allerdings wird kontinuierlich mit Wechselstrom der Winkelfrequenz  $\omega$  geheizt, so dass die Temperatur der Probe oszilliert. Je größer die Wärmekapazität der Probe ist, desto mehr Wärme kann diese „zwischenspeichern“, und desto kleiner wird die Amplitude der Temperaturoszillationen. Auch hier geht man von der gleichen Differentialgleichung wie bei der Relaxationsmethode aus, allerdings mit einer inhomogenen Anregung.

Bei der AC-Methode wird der Heizer mit einer Wechselspannung der Frequenz ( $\omega/2$ ) betrieben, so dass die Heizleistung  $dQ/dt$  mit der Frequenz  $\omega$  oszilliert und die Form

$$\frac{d}{dt}Q = P_0 \left( \cos \frac{\omega t}{2} \right)^2 = \frac{P_0}{2} [1 + \cos(\omega t)] \quad (3.6)$$

annimmt. Dies führt zu einer um den Winkel  $\alpha$  phasenverschobenen Oszillation der Proben-temperatur  $T_1$  [Sul68]:

$$T_1 = T_0 + \frac{1}{2} P_0 \left( R_1 + \frac{1-\delta}{\omega c} \cos(\omega t - \alpha) \right). \quad (3.7)$$

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

$$1 - \delta = \left( 1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_s^2} + \omega^2 (\tau_\theta^2 + \tau_h^2) \right)^{-1/2}. \quad (3.8)$$

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

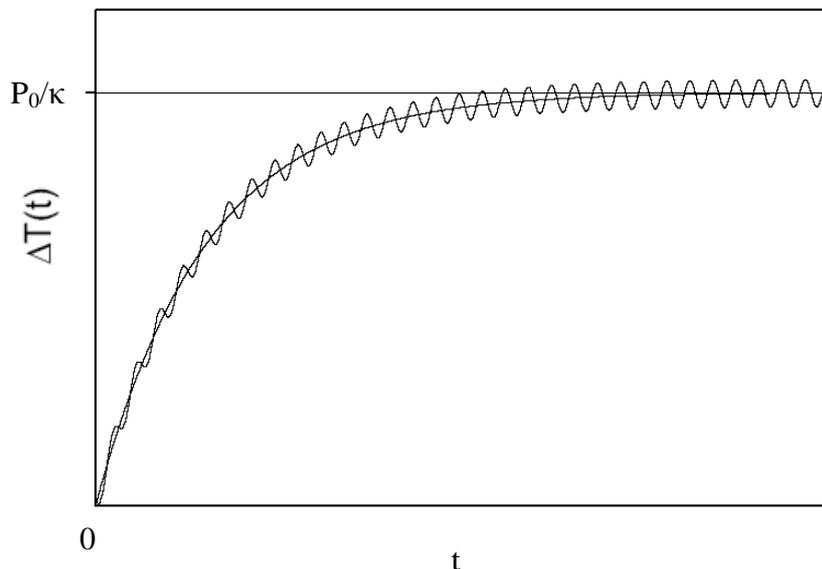


Abbildung 3.3:  $\Delta T(t)$  für die AC-Kalorimetrie nach Einschalten des Heizstroms.

Bei der AC-Methode geht man vereinfachend von einer idealen thermischen Ankopplung zwischen Plattform und Probe, Thermometer und Heizung aus. Die Situation für die AC-Methode deckt sich mit der in Abbildung 3.1 dargestellten.

Abbildung 3.3 zeigt ein Beispiel für  $\Delta T(t)$ , das mit frei gewählten Parametern erzeugt wurde. Für das eingeschwungene System zeigt sich für  $t \rightarrow \infty$  eine sinusförmige Schwingung mit der Amplitude:

$$T_{2\omega}(t) = \frac{P_0}{2\omega\kappa\tau} \cos\varphi. \text{ Daraus ergibt sich } c = \tau\kappa = \frac{P_0}{2\omega T_{2\omega}} \cos\varphi.$$

#### Adiabatische Methode

Bei der adiabatischen Methode wird eine gegenüber der Umgebung thermisch isolierte Probe mit einem Heizwiderstand durch einen kurzen Strompuls aufgeheizt. Da die Leitungen aber immer etwas wärmeleitend sind und auch durch Strahlung Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird, spricht man meist von der quasiadiabatischen Methode. Sie wurde Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts von Nernst [Ner10] für die ersten Tieftemperaturmessungen der spezifischen Wärme entwickelt.

Die quasiadiabatische Heizpulsmethode misst die Temperaturänderung (Abbildung 3.4), die eine Probe durch einen wohldefinierten Heizenergiepuls erfährt, und basiert damit unmittelbar auf der Definition der Wärmekapazität:

$$c_p = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_{p=\text{const}}, \quad (3.9)$$

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

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

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

$$c_p = \left. \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right|_{p=\text{const}} \quad (3.10)$$

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

Der adiabatische Grenzfall lässt sich in der Praxis nicht erfüllen. Um die Probe auf eine bestimmte Temperatur herunterzukühlen, ist ein gewisses Maß thermischer Ankopplung an das Wärmereservoir sogar erwünscht. Das Ensemble aus Probe und Probenplattform sollte

dabei aber so schwach an das äußere Wärmereservoir angekoppelt sein, dass die Relaxationszeit  $\tau_{\text{extern}}$  zwischen Plattform und Wärmereservoir wesentlich länger als die interne Relaxationszeit  $\tau_{\text{intern}}$  zwischen den Komponenten auf der Plattform ist. Merkliche interne Relaxationszeiten ( $\sim 1\text{s}$ ) entstehen hauptsächlich durch schlecht wärmeleitende Proben und die nicht perfekte Ankopplung der Probe an die Plattform. Man muss die während der Relaxation geflossenen Wärmeströme aus dem tatsächlich gemessenen Temperaturverlauf bestimmen. Der Ausgangspunkt hierfür ist das in Abb. 3.4 skizzierte Wärmeflussmodell.

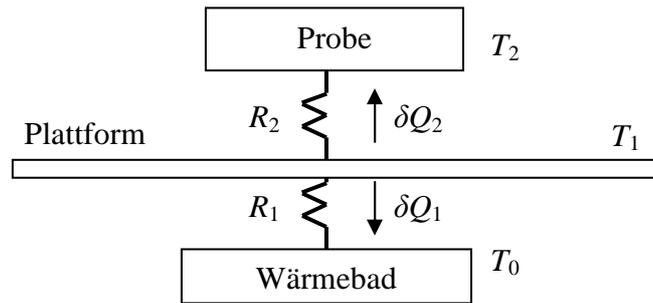


Abbildung 3.4: Skizze zum Wärmeflussmodell für die Probenplattform.  
Die Wärmeströme  $\delta Q_1$  und  $\delta Q_2$  fließen über die Wärmewiderstände  $R_1$  und  $R_2$ .

Die auf die Probenplattform fließende Wärme  $\delta Q_{\text{PF}}$  und die zur Probe strömende Wärme  $\delta Q_{\text{Probe}}$  ergeben sich dann aus den Wärmemengen  $\delta Q_1$  und  $\delta Q_2$ , die über die Wärmewiderstände  $R_1$  und  $R_2$  auf die Plattform fließen, und der Heizleistung  $P$ :

$$\delta Q_{\text{PF}} = P dt + \delta Q_1 + \delta Q_2, \quad (3.11)$$

$$\delta Q_{\text{Probe}} = -\delta Q_2. \quad (3.12)$$

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

$$\delta Q_1 = -\frac{1}{R_1} (T_1 - T_2) dt, \quad (3.13)$$

$$\delta Q_2 = -\frac{1}{R_2} (T_1 - T_2) dt. \quad (3.14)$$

Durch Addition von (3.11) und (3.12) erhält man unter Verwendung von (3.13) und (3.14) mit

$$\delta Q = c dT \quad (3.15)$$

die folgende Differentialgleichung:

$$c_1 dT_1 + c_2 dT_2 = P dt - \frac{1}{R_1} (T_1 - T_0) dt. \quad (3.16)$$

### 3 Experimentelles

---

$c_1$  und  $c_2$  sind dabei die Wärmekapazitäten der Plattform bzw. der Probe. Integration von Gl. (3.16) führt zu der Beziehung

$$\int_{T_1(0)}^{T_1(\infty)} c_1 dT_1 + \int_{T_2(0)}^{T_2(\infty)} c_2 dT_2 = \int_0^{\infty} P(t) dt - \frac{1}{R_1} \int_0^{\infty} (T_1 - T_0) dt. \quad (3.17)$$

Unter der Annahme, dass sich die Wärmekapazitäten  $c_1$  und  $c_2$  im betrachteten Temperaturbereich nur unwesentlich ändern, und mit der vom Heizer abgegebene Wärme  $Q_{\text{Heiz}} = \int_0^{\infty} P(t) dt$ , wobei  $P(t)$  nur für den Zeitraum  $t_0 < t < t_1$  von Null verschieden sein soll, ergibt sich

$$Q_{\text{Heiz}} = c_1(T_1(\infty) - T_1(0)) + c_2(T_2(\infty) - T_2(0)) + \frac{1}{R_1} \int_0^{\infty} (T_1 - T_0) dt. \quad (3.18)$$

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

$$Q_{\text{Heiz}} = \frac{1}{R_1} \int_0^{\infty} (T_1(t) - T_0) dt. \quad (3.19)$$

Das bedeutet, dass die Fläche unter der Relaxationskurve ( $T_1(t) - T_0$ ) unabhängig von internen Relaxationsprozessen immer gleich der vom Heizer abgegebenen Wärme multipliziert mit dem Wärmewiderstand  $R_1$  ist. Insbesondere gilt diese Beziehung für den Fall eines instantanen Heizpulses und bei verschwindender interner Relaxationszeit. Der Temperaturverlauf  $T_{\text{id}}(t)$  dieses Idealfalles ergibt sich aus (3.17) mit  $dT_{\text{id}} = dT_1 = dT_2$  und  $P = 0$ :

$$T_{\text{id}}(t) - T_0 \propto \exp(-t/\tau) \quad \text{mit} \quad \tau = R(c_1 - c_2). \quad (3.20)$$

Für Zeiten  $t \gg \tau_{\text{int}}$ , wenn also die internen Relaxationsprozesse weitgehend abgeschlossen sind, stimmt  $T_{\text{id}}(t)$  praktisch mit dem realen Temperaturverlauf überein und lässt sich so mit einer Exponentialfunktion gemäß (3.20) anpassen. Den entsprechenden Zeitpunkt  $t_{\text{id}}$  für einen instantan erfolgten Heizpuls kann man dann basierend auf (3.19) aus der folgenden Relation berechnen:

$$\int_0^{\infty} (T_1(t) - T_0) dt = \int_{t_{\text{id}}}^{\infty} (T_{\text{id}}(t_{\text{id}}) - T_0) dt. \quad (3.21)$$

Die dem adiabatischen Grenzfall entsprechende Temperaturerhöhung durch den Heizpuls berechnet sich folglich zu

$$\Delta T = T_{\text{id}}(t_{\text{id}}) - T_0. \quad (3.22)$$

Abb. 3.5 zeigt einen typischen Temperaturverlauf für die Heizphase und das Relaxationsverhalten der Probe. Ein Temperatursprung gemäß (3.21) ist hier nicht mehr unmittelbar

abzulesen, da bereits in der Heizphase Wärme von der Probenplattform zum Reservoir abfließt. Allerdings kann man aus dem realen Temperaturverlauf den Relaxationsprozess rekonstruieren, der dem idealisierten Grenzfall mit instantan erfolgtem Heizpuls und verschwindender interner Relaxationszeit entspräche. Daraus lässt sich dann die Temperaturerhöhung  $\Delta T$  wie oben beschrieben sofort ablesen. Die Heizpulsdauer wurde in der vorliegenden Arbeit zwischen fünf und zehn Millisekunden gewählt.

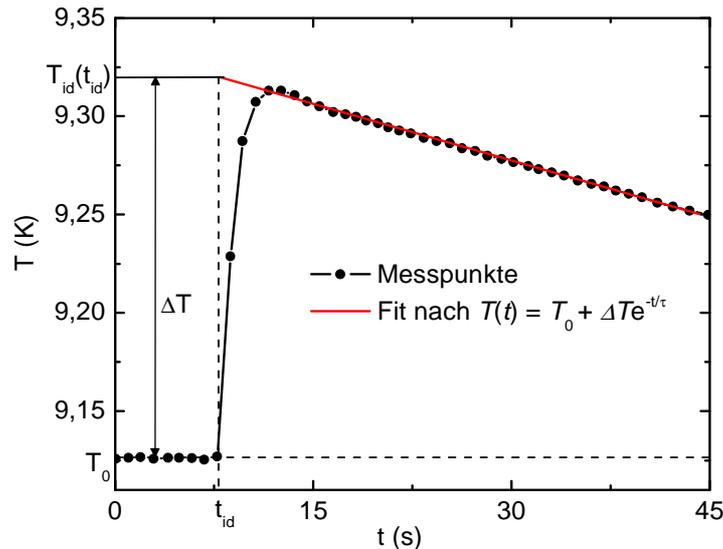


Abbildung 3.5: Typische Relaxationskurve nach einem Heizpuls. Der Puls wurde ausgelöst bei  $t_{id} = 7,6$  s und war  $t_{imp} \approx 5$  ms lang.

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

## 3.2 Experimenteller Aufbau

Zur Messung der spezifischen Wärme nach der quasiadiabatischen Heizpulsmethode wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Messplattform konstruiert und die erforderliche Messelektronik aufgebaut. Der Probenstab konnte in Verbindung mit einem bereits vorhandenen  $^4\text{He}$ -Kryostat verwendet werden. Mit diesem Aufbau wurden Messungen der spezifischen Wärme im Temperaturbereich von  $T = 1,5 \dots 50$  K und in Magnetfeldern von  $B = 0 \dots 9$  T möglich.

Beim Aufbau der Messelektronik wurde besondere Aufmerksamkeit auf eine sorgfältige Abschirmung der Messleitungen gegen hochfrequente elektromagnetische Strahlung aus der Umgebung sowie auf gute mechanische Entkopplung vom Untergrund gelegt (siehe Teilkapitel Messelektronik).

#### Kryostat

Der verwendete  $^4\text{He}$ -Kryostat der Firma Oxford Instruments ist mit einem supraleitenden Magneten ausgerüstet, mit dessen Hilfe man im Normalbetrieb ein Magnetfeld von 15 T erreichen kann. Mit einer Lambda-Stufe kann durch Pumpen des He-Bades die Temperatur der Spule auf 2,2 K gesenkt werden, so dass man ein Feld von bis zu 17 T erreichen kann.

#### Aufbau des Probenhalters

Für den Probenhalter [Alb74] wurde ein Probentopf mit einem langen, schlecht wärmeleitenden Edelstahlrohr vakuumdicht verlötet. Der Probenhalter sorgt für die thermische Ankopplung der Probenplattform an die Kühlstufe. Abb. 3.6 zeigt schematisch den Aufbau des Probenhalters.

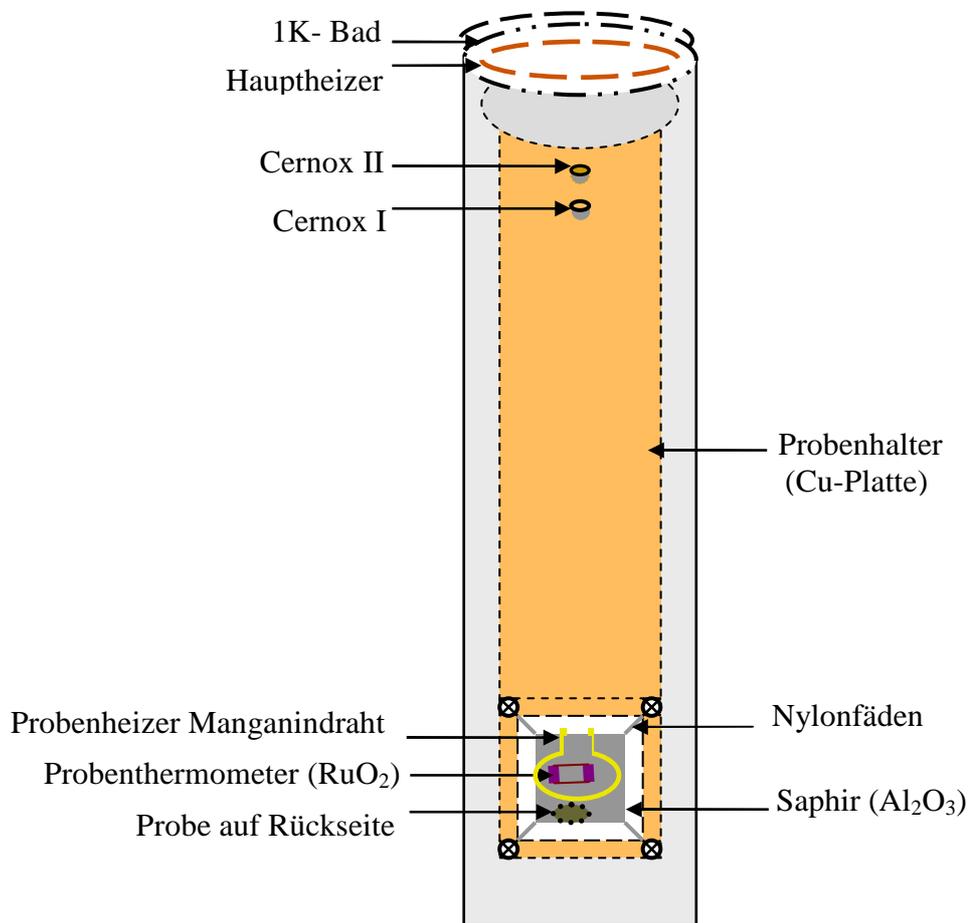


Abbildung 3.6: Probenhalter (Schematischer Aufbau).

Am oberen Ende wurde das Edelstahlrohr mit Pumpleitungen und Drahtdurchführungen versehen. Am Rohr ist außerdem an eine höhenverstellbare Rohrflanschdurchführung angebracht, um den Probenstab in den Kryostaten einbringen zu können. Außerdem sind am Probenstab fünf Kupferschilde verlötet, die den Wärmeeintrag von oben reduzieren.

Die Vakuumkammer besteht aus einem Zylinder aus Stahl. In dieser Vakuumkammer befindet sich ein Kupferrahmen, der als Probenhalter für die zu messende Probe dient. Die Vakuumkammer taucht in das flüssige  $^4\text{He}$  des Kryostaten ein, d. h. die Probe muss gegen das Bad mit einer Temperatur von ca. 4,2 K auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt werden. Der Kupferrahmen (Probenhalter) befindet sich in Kontakt mit dem 1 K-Tank, in den über eine Kapillare Helium aus dem Dewar strömen kann. Durch Druckerniedrigung in diesem Tank sind Temperaturen bis zu 1,3 K erreichbar. Die Temperatur eines inneren (Cu-)Schildes entspricht der Proben temperatur. Im Idealfall, d. h. bei Gleichheit der Temperaturen von Probe und innerem Schild, findet keinerlei Netto-Wärmeaustausch zwischen der Probe und ihrer Umgebung statt und die Bedingungen für die quasiadiabatische Methode sind erfüllt. Eine genauere Darstellung eines ähnlichen Kalorimeters gibt [Alb74].

### Aufbau der Probenplattform

Ein Foto der Probenplattform ist in Abb. 3.7 gezeigt. Als Probenhalter dient eine dünne rechteckiges Saphirplättchen (25 mm x 20 mm x 0,25 mm), das mit vier dünnen Nylonfäden (80  $\mu\text{m}$  Durchmesser) in einen Kupferrahmen parallel zur späteren Magnetfeldrichtung eingespannt ist.

Saphir ist ein sehr guter phononischer Wärmeleiter ( $\kappa(1\text{K}) > 2 \cdot 10^{-2} \text{ W/cmK}$ ) mit einer Wärmekapazität, die zu tiefen Temperaturen schnell abfällt. Damit eignen sich dünne, polierte Plättchen, wie das hier verwendete, ausgezeichnet, um die Relaxationszeiten innerhalb der Probenplattform zu minimieren. Die Nylonfäden versprechen einen sehr hohen Widerstand. Maßgeblich für den thermischen Kontakt zur Umgebung sind dann die Zuleitungen für Thermometer und Heizer. Für dünne Proben mit einer vergleichbar kleinen Wärmekapazität lassen sich die Heizkurven (siehe Abb. 3.5 und Abb. 3.16) mit einer einzigen Relaxationszeit beschreiben, so dass man davon ausgehen kann, dass die internen Relaxationszeiten der Probenplattform sehr kurz ( $\tau \ll 1 \text{ s}$ ) sind.

Als Probenheizer dient ein bifilar verdrehter Manganin-Draht mit etwa 17 cm Länge und 30  $\mu\text{m}$  Durchmesser. Er ist in mehreren Windungen mittels eines Tieftemperatur-Klebstoffs (IMI-Varnish 7031) auf die Saphirscheibe geklebt. Die Klebeschicht wurde sehr dünn ausgeführt, um bei einer geringen Wärmekapazität einen guten Wärmekontakt zwischen dem Heizer und dem Saphir herzustellen. Auf der einen Seite des Plättchens ist ein Proben thermometer ( $\text{RuO}_2$ ) mit einem Raumtemperaturwiderstand von ca. 5,98 k $\Omega$  mit Apiezon-N-Vakuumsfett ebenfalls zentral auf dem Saphir befestigt. Auf die andere Seite der Scheibe werden die jeweiligen Proben zentral mit Apiezon-N-Vakuumsfett befestigt. Die Masse des zur Probenbefestigung verwendeten Fetts wird in Differenzwägungen bestimmt. Es wird möglichst dünn aufgetragen, um einerseits einen guten thermischen Kontakt zur Plattform zu erreichen und andererseits den Beitrag zur gemessenen Wärmekapazität gering zu halten.

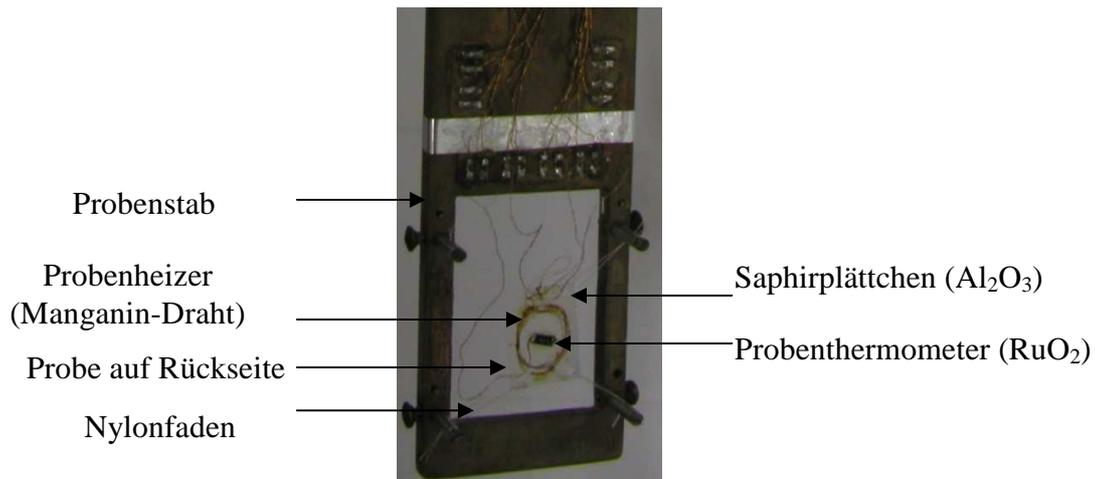


Abbildung 3.7: Probenplattform: Der Probenheizer ist mit IMI-Varnish auf ein Saphirplättchen aufgeklebt. Das Probenthermometer ist mit Apiezon-N-Fett zentral auf dem Saphir befestigt und die Probe wird ebenfalls mit Apiezon-N-Fett auf der Rückseite montiert.

Die Probenplattform ist mit vier Nylonfäden in einem Kupferrahmen eingespannt. Dieser dient als „Wärmebad“. Auf ihm sind zur Regelung der Temperatur ein Hauptthermometer (Cernox I) und der Hauptheizer aus Manganin mit etwa 1,90 m Länge und 50  $\mu\text{m}$  Durchmesser angebracht. Beides wird von einem Temperaturregler angesteuert bzw. ausgelesen. Um die Temperatur des Bades genau zu bestimmen, wurde oberhalb von Cernox I ein weiteres Thermometer Cernox II angebracht. Die Leistung des verwendeten Proportional-Integral-Heizreglers war so bemessen, dass Temperaturen bis ca. 50 K erreicht werden konnten.

#### Messelektronik

Die Messelektronik muss zunächst wohldefinierte Heizstimpulse für eine bestimmte Dauer erzeugen können. Weiter muss der Widerstand von Probenheizer und Thermometer sowie die Leistung des Probenheizers genau bestimmt werden können. Hierzu wurden für das Thermometer und den Heizer jeweils ein separater Schaltkreis mit einer Gleichstromquelle Heat Pulse Source 201A von Vogel-Elektronik; Heizzeit ( $t = 1 \text{ ms bis } 500 \text{ ms}$ ) und die Ströme ( $I = 1 \mu\text{A bis } 10 \text{ mA}$ ) und einer empfindlichen Wechselstromwiderstandsbrücke (LR-700 von Linear Research) aufgebaut. Sowohl Probenthermometer als auch Probenheizer sind mit 30  $\mu\text{m}$  dünnen Manganindrähten kontaktiert.

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

Probenhalter abgegeben wird. Da die jeweiligen Anteile nicht genau ermittelt werden können, wird für die Bestimmung des Heizerwiderstands der Widerstand von einer der beiden stromführenden Zuleitungen mitgemessen. Der Widerstand des Thermometers wird mit einer Vierpunkt-Messung bestimmt.

Das Blockdiagramm zur Messung ist in Abb. 3.8 dargestellt. Beim Aufbau dieser Schaltung ist insbesondere auf die Vermeidung von Masseschleifen geachtet worden, die entstehen, wenn die Masseleitungen, statt sternförmig gelegt zu werden, Schleifen bilden, in denen elektromagnetische Einstrahlungen von außen ungehindert propagieren können. Es hat sich gezeigt, dass die Nichtbeachtung dieser Maßnahme und die Nutzung von Kabelabschirmungen als Zuleitung zu erheblichen Störungen im Spannungssignal des Thermometers führt und Aufheizeffekte verursacht, die die Basistemperatur der Kühlstufe von 1,5 K auf 1,65 K anheben.

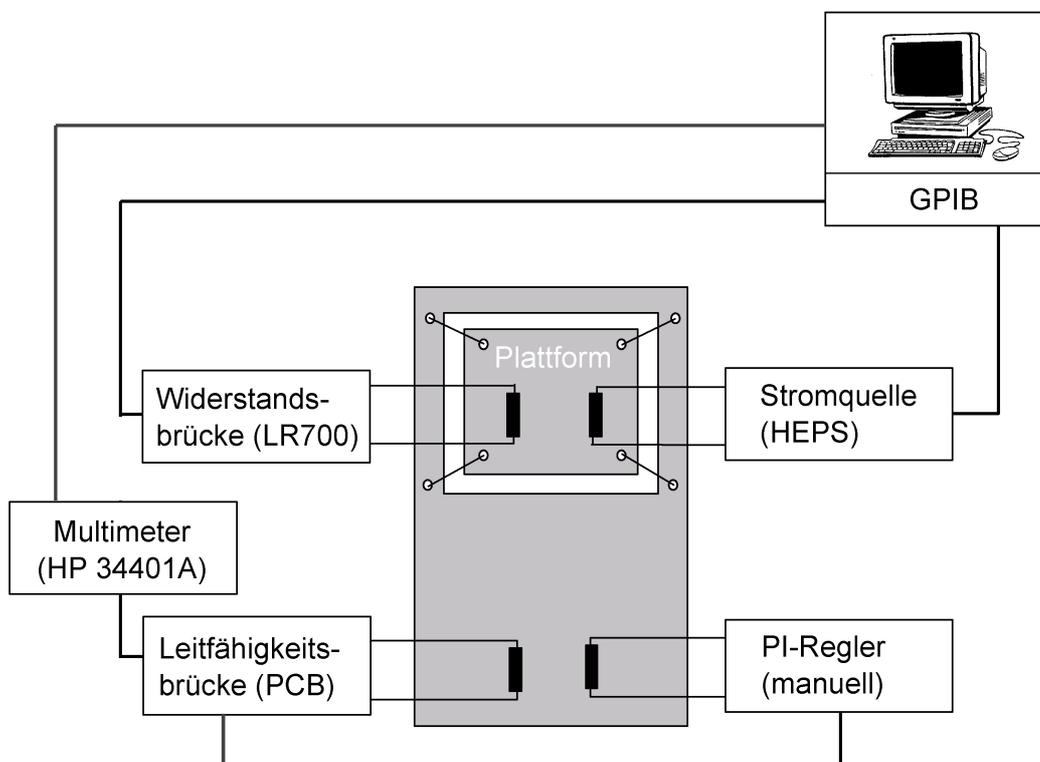


Abbildung 3.8: Blockdiagramm des Versuchsaufbaus. Die Thermometer sind auf der linken Seite, die Heizer auf der rechten Seite dargestellt.

Ein Temperaturregler ermöglicht die manuelle Regelung der Bad-Temperatur. Der Widerstand des Hauptthermometers (Cernox- I CX-1030-CU-0,3L; Ser.-Nr. X20064) wird mit einer Potentiometrischen Leitfähigkeitsmessbrücke (PCB) gemessen und mit einem präzisen Multimeter (HP34401A) digitalisiert. Die Proben temperatur wird mit einer hochauflösenden Wechselstrom-Widerstandsbrücke (LR-700) bestimmt, dies erlaubt eine relative Temperaturauflösung  $\Delta T/T \leq 5 \cdot 10^{-5}$ .

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein C++-Programm zur Steuerung der Messungen geschrieben. Der Ablauf der Messung wurde neu gestaltet, der Aufbau des Menüs angepasst und Gerätetreiber für die verwendeten Messgeräte eingefügt (siehe Anhang).

#### 3.3 Kalibrierung des Probenthermometers

Die Kalibrierung des Probenthermometers muss mit großer Sorgfalt erfolgen. Die Stützpunkte der Thermometerkalibrierung, die vor der Messung gewonnen wurden, werden mit einem Polynom der Form

$$\ln(R) = \sum_{i=0}^n c_i \ln(T)^i \quad \text{mit } n = 4 \dots 7 \quad (3.23)$$

approximiert. Mit einem solchen Polynom können die Kalibrierpunkte mit einer Genauigkeit von  $\Delta T/T \approx 10^{-4}$  beschrieben werden. Der Temperaturfehler ergibt sich aus den Fehlern der Widerstandsmessung der zwei Cernox-Thermometer. Die Auflösung dieser Widerstandsmessung liegt bei etwa  $\Delta R/R \approx 5 \cdot 10^{-5}$  (einem Temperaturfehler von ebenfalls  $\Delta T/T \approx 5 \cdot 10^{-5}$ ).

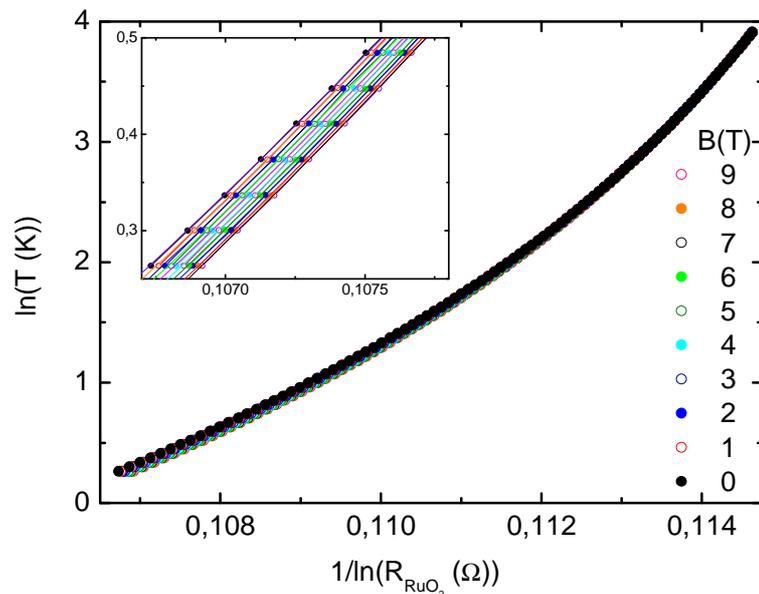


Abbildung 3.9: Darstellung der Kalibrierfunktionen des Probenthermometers für verschiedene Magnetfelder.

Bei 4,2 K ergibt sich so ein Fehler von maximal  $\Delta T/T \approx 2 \cdot 10^{-4}$ . Daraus folgt ein absoluter Temperaturfehler von 0,2 %. Bei der Berechnung der Wärmekapazität muss allerdings berücksichtigt werden, dass nur Temperaturdifferenzen gemessen werden. Als Temperaturstandard steht für den gesamten Temperaturbereich (0,3 K bis 325 K) ein von der Firma Lake Shore kalibrierter Cernox-Widerstand zur Verfügung. Für das RuO<sub>2</sub>-

Proben-thermometer wurde eine Kalibrierung (siehe Anhang) im Temperaturbereich zwischen 1,3 und 50 K durchgeführt. Die Fehler, die sich bei diesem Verfahren für die einzelnen Sensoren ergeben, können durch eine individuelle Messung des Widerstands bei 4,2 K deutlich verringert werden. Dies wurde für den verwendeten  $\text{RuO}_2$ -Widerstand durch direkte Ankopplung desselben an ein  $^4\text{He}$ -Bad durchgeführt.

Die Widerstandskurven des Proben-thermometers für diverse Magnetfelder sind in Abbildung 3.9 gezeigt. Unterhalb von 4,2 K zeigt sich in Magnetfeldern zwischen 0 und 9 T in zunehmendem Feld eine Verminderung des Widerstands, die sich mit steigender Temperatur abschwächt. Oberhalb von 10 K ergibt sich keine nennenswerte Magnetfeld-abhängigkeit. Die gemessenen Widerstandskurven des Proben-thermometers wurden mit Polynomen 7. Grades (Gl. (3.23)) angepasst, wie in Abb. 3.9 dargestellt.

Für Messungen bei einem Feld  $B$ , für das die Widerstandscharakteristik nicht explizit gemessen ist, wird folgendermaßen verfahren. Aus der Liste der Magnetfelder, für die das Thermometer kalibriert wurde, werden die zu  $B$  benachbarten Magnetfelder  $B_1$  und  $B_2$  mit  $B_1 < B < B_2$  herausgesucht. Zwischen den beiden daraus berechneten Temperaturen  $T_1 = T(R, B_1)$  und  $T_2 = T(R, B_2)$  wird bezüglich der Magnetfelder linear interpoliert.

Im Messprogramm werden die angepassten Polynome auf diese Weise zur Berechnung der Proben-temperatur verwendet. Die Abb. 3.10 zeigt die Abweichungen des Fits von der Eichkurve des Proben-thermometers für einige Magnetfelder.

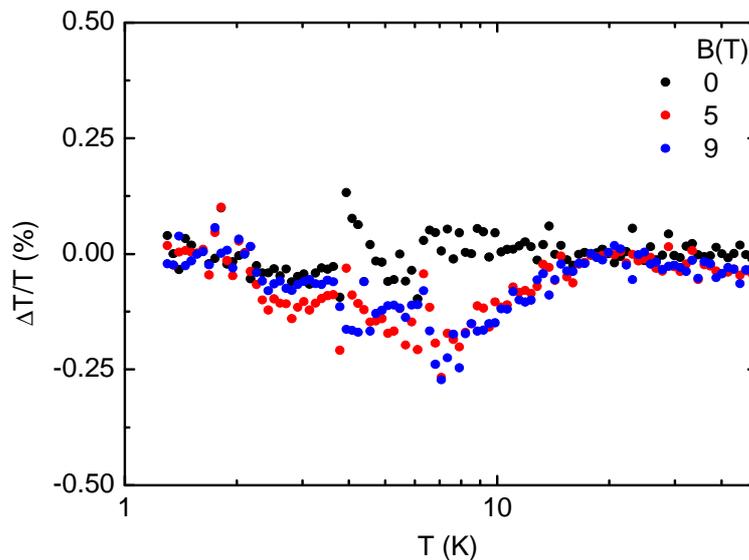


Abbildung 3.10: Abweichungen des Fits von der Eichkurve des Proben-thermometers für einige Magnetfelder.

## 3.4 Bestimmung der Addenda

Da die Wärmekapazität der Probe und die der gesamten Probenplattform zusammen gemessen werden, müssen die Beiträge der Plattform und der variablen Addenda als Funktion von Temperatur und Magnetfeld bekannt sein. Die Wärmekapazität des leeren Probenhalters wurde in verschiedenen Feldern bestimmt, um einen verlässlichen Wert zur Ermittlung des Probenbeitrags zu erhalten. Dieser betrug z. B. bei der Testmessung einer Bleiprobe etwa 60 % der gesamten Wärmekapazität bei  $T_c = 7,01$  K (Abschnitt 3.6) und verringerte sich zu tiefen Temperaturen, so dass er für  $B = 0$  und  $T \approx 1,5$  K nur noch 21 % betrug, was etwa die Grenze der Auflösbarkeit darstellt. Die relative Auflösung der Apparatur bewegt sich zwischen  $0,1 \% \leq dc/c \leq 0,5 \%$ . Damit sind Präzisionsmessungen möglich.

Eine Addendamessung ohne Probe wurde durchgeführt und das Ergebnis wurde für  $1,5 \text{ K} \leq T \leq 50 \text{ K}$  bei  $B = 0$  in doppelt-logarithmischer Darstellung mit einem Polynom siebter Ordnung angepasst. Die Fitkurve und die Addendamessung werden zusammen mit der relativen Abweichung der Anpassung in Abbildung 3.11 dargestellt.

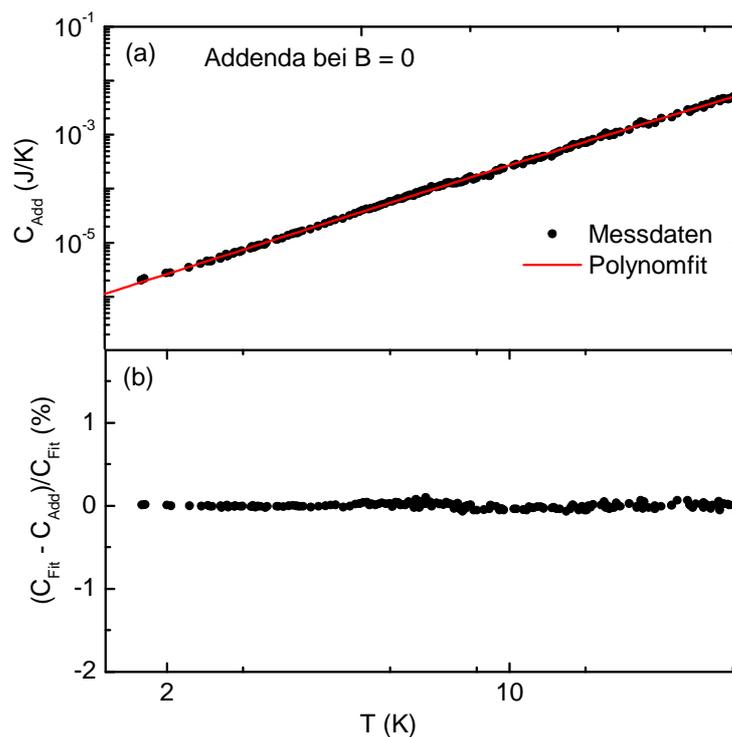


Abbildung 3.11: Messung der Addenda: (a) Messung und Anpassung; (b) relative Abweichungen von Messung und Fit.

Um die Wärmekapazität der Probe zu bestimmen, wird sowohl der Beitrag des Probenhalters  $c_{\text{Add}}$  als auch der Beitrag  $c_{\text{Apiezon}}$  des zum Aufbringen der Probe verwendeten Fetts (Apiezon N) abgezogen. Die Menge des Fetts wird durch Wiegen der Probe mit und ohne Fett auf einer Feinwaage mit einer Genauigkeit von  $10^{-2}$  mg bestimmt. Für die

Wärmekapazität des Fetts werden Literaturdaten [Bev74, Sch81] verwendet. Zum Ankleben der Probe auf die Probenplattform benötigt man in der Regel nur 0,05 bis 0,2 mg Fett. So kann die Wärmekapazität der Probe

$$C_{\text{Probe}} = C_{\text{gesamt}} - C_{\text{Addenda}} - C_{\text{Apiezon}} \quad (3.24)$$

bestimmt werden.

### 3.5 Auswertung der Messergebnisse

Die Messung der spezifischen Wärme nach der quasiadiabatischen Heizpulsmethode basiert auf der Auswertung des thermischen Verhaltens nach einem definierten Heizpuls. Das Ziel dabei ist, den Temperatursprung  $\Delta T$  für den entsprechenden idealen adiabatischen Fall zu extrahieren (Abschnitt 3.1).

In Abb. 3.12 ist ein Beispiel für den vom Probenthermometer gemessenen zeitlichen Temperaturverlauf gezeigt. Der Verlauf gliedert sich in eine Grundlinie, in die Heizphase und in die anschließende Relaxation gegen die Umgebungstemperatur. Das Beispiel zeigt einen starken Überheizungseffekt, der sich als scharfes Maximum im Temperaturverlauf kurz nach dem Heizpuls bemerkbar macht. Ein solches Verhalten resultiert z. B. aus einer schlechten Wärmeleitfähigkeit innerhalb der Probe. Dabei fließt die Wärme vom Heizer zunächst vorwiegend zum Thermometer, dessen Temperatur stark ansteigt, um danach innerhalb der internen Relaxationszeit, in der sich das thermische Gleichgewicht zwischen den Komponenten der Probenplattform bzw. in der Probe weitgehend einstellt, wieder stark abzusinken.

Die Auswertung beruht auf der Konstruktion einer idealisierten Temperaturkurve gemäß  $T_{\text{id}}(t) = T_0 + A \exp(-t/\tau)$ , die man bei instantan erfolgtem Heizpuls und verschwindender interner Relaxationszeit erhalten würde. Der Parameter  $\tau$  entspricht der externen Relaxationszeit und lässt sich aus dem realen Temperaturverlauf in genügendem zeitlichen Abstand vom Heizpuls bestimmen, wenn die internen Relaxationsprozesse auf der Probenplattform abgeklungen sind. Hierfür muss die quasiadiabatische Bedingung  $\tau_{\text{extern}} \gg \tau_{\text{intern}}$  erfüllt sein. Aus dem Temperatursprung  $\Delta T$  berechnet man dann die Wärmekapazität  $c_{\text{ges}}$ . Dabei ergibt sich die Heizenergie  $\Delta Q = RI^2 \Delta t$  aus dem Heizstrom  $I$ , der von der Stromquelle (HEPS) ausgegeben wird, der Heizdauer  $\Delta t$  und dem Heizerwiderstand  $R$ . Durch Extrapolation der Abklingkurve auf den Beginn des Heizpulses bestimmt man die (idealisierte) Temperaturerhöhung  $\Delta T$ , in den vorliegenden Messungen ist  $\Delta t = 200$  ms. Die maximale Temperaturschrittweite  $\Delta T/T$  beträgt ca. 3 % für grobe Messungen, die minimale bis 0,5 % an den Phasenübergängen. Bei noch kleinerer Schrittweite steigt die Streuung der Messwerte unverhältnismäßig stark an. Der Fehler des Absolutwertes der spezifischen Wärme wird zwischen 0,1 % und 0,5 % abgeschätzt.

Für das Beispiel in Abb. 3.12 ( $t = 200$  ms;  $I = 200$   $\mu\text{A}$ ) ist es einfach, den internen und den externen Relaxationsprozess zu unterscheiden, da die entsprechenden Relaxationszeiten sehr verschieden sind. Es gibt jedoch auch Fälle, bei denen sich die internen Prozesse nicht so

klar von den externen trennen lassen. Bei einer schlechten Ankopplung der Probe an die Plattform nimmt z. B. die externe Relaxationszeit zu, und bei einer kleinen Wärmekapazität wird die externe Relaxationszeit kürzer. Beide Effekte führen zu einer Angleichung von  $\tau_{\text{extern}}$  an  $\tau_{\text{intern}}$  und erschweren eine Auswertung. In einem solchen Fall hat man die Möglichkeit, die Temperaturkurve mit zwei Relaxationszeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  zu analysieren.

Der Temperatur-Zeit-Verlauf nach dem Heizpuls wurde je nach Relaxationszeit der Probenbeiträge zwischen etwa 2 und 0,5 Minuten aufgenommen.

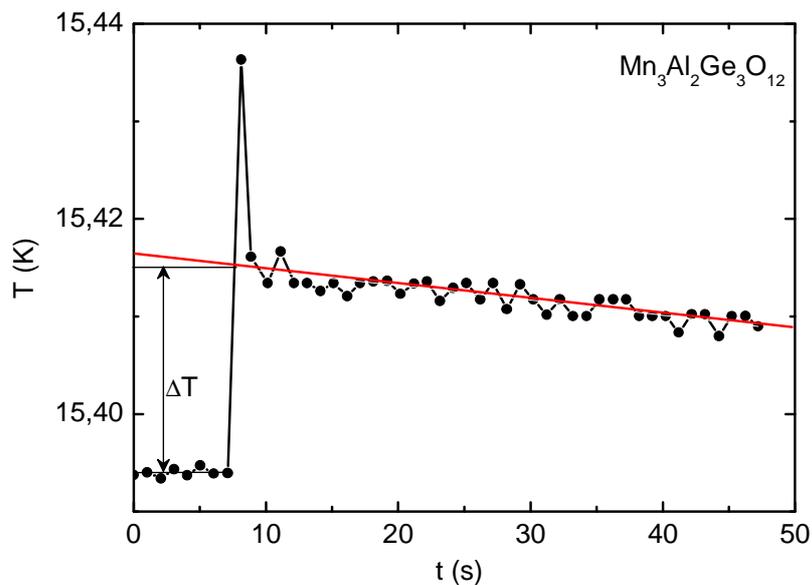


Abbildung 3.12: Temperatur-Zeit-Verlauf bei der quasiadiabatischen Heizpulsmethode. Infolge interner Relaxationsprozesse zeigt sich direkt nach dem Heizpuls ein deutlicher „Überheiz“-Peak mit kurzer Zeitkonstante.

### 3.6 Messprozedur und Testmessungen

Zur Kontrolle der Apparatur wurde eine Testmessung an einer sehr reinen Blei-Probe ( $m = 39,68 \text{ mg}$ ) durchgeführt. Diese Referenzprobe wurde aus einer 1 mm dünnen Folie von hochreinem Blei (99,9985 %) geschnitten [Alfa]. Mit der zuvor gemessenen Addenda kann nun für jeden Messpunkt die spezifische Wärme von Blei ermittelt und mit Literaturdaten [Nei67] verglichen werden.

In Abb. 3.13 ist die Wärmekapazität bei 0 und 9 T dargestellt. Die eingezeichnete Linie in der  $c/T(T^2)$ -Darstellung ist eine Anpassung gemäß  $c(T) = \gamma_N T + \beta T^3$  an die Kurve mit  $B = 9 \text{ T}$ . Der Probenanteil an der gesamten spezifischen Wärme lag bei den Messungen an der Blei-Probe bei Werten größer als 60 %. Aufgrund der kleinen gemessenen spezifischen Wärme kann

der gesamte vorhandene Fehler zwischen 0,1 und 0,5 % der gemessenen spezifischen Wärme abgeschätzt werden. Die typischen Temperaturänderungen  $\Delta T$  beim Heizpuls lagen bei ca. 1 % der absoluten Temperatur vor dem Heizpuls. Für den Koeffizienten des linearen Beitrags wurde  $\gamma_N = 3,05 \text{ J/molK}^2$  bestimmt. Mit dem  $T^3$ -Koeffizienten der Anpassung  $\beta = 1,68 \text{ J/molK}^4$  wurde die Debye-Temperatur  $\theta_D = 104 \text{ K}$  bestimmt. Es gibt mehrere Methoden, um die kritische Temperatur  $T_c$  zu bestimmen, hier wurde eine Entropiebilanz-Methode benutzt. Die Flächen, welche die Messkurve selbst, eine Verlängerung ihres Verlaufs im normal- bzw. supraleitenden Bereich sowie eine Gerade bei konstanter Temperatur einschließen, müssen hierbei in der Darstellung  $c/T$  über  $T$  gleich sein.

Es kann eine gute Übereinstimmung der hier durchgeführten Messungen ( $T_c = 7,01 \text{ K}$  und  $\gamma_N = 3,05 \text{ J/molK}^2$ ) im Vergleich mit den Literaturdaten ( $T_c = 7,19 \text{ K}$  und  $\gamma_N = 3,08 \text{ J/molK}^2$  [Nei67]) festgestellt werden. Ein Vergleich mit Daten von Horowitz [Hor52] zeigt auch recht gute Übereinstimmung in Debye-Temperatur ( $\theta_D = 96,3 \text{ K}$ ) und Sommerfeld-Parameter ( $\gamma_N = 3,12 \text{ J/molK}^2$ ).

Eine zweite Messung der spezifischen Wärme für dieselbe Blei-Probe in einer anderen Apparatur mit Hilfe der kontinuierlichen Methode in Zusammenarbeit mit Herrn R. Beyer (FZD) deckt sich ebenfalls mit der Testmessung.

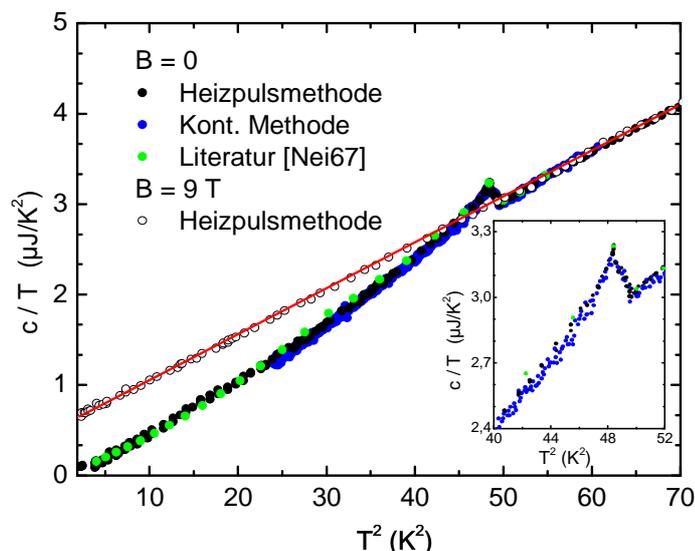


Abbildung 3.13: Spezifische Wärme einer reinen Blei-Probe bei Magnetfeldern von  $B = 0$  und  $9 \text{ T}$  und im Temperaturbereich  $1,3 \text{ K} \leq T \leq 8,6 \text{ K}$  in einer Auftragung  $c/T$  als Funktion von  $T^2$ . Es gibt eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten [Nei67] und mit Messungen mit der kontinuierlichen Methode an derselben Probe. Die rote Gerade entspricht einer Anpassung gemäß  $c(T) = \gamma T + \beta T^3$ .



## 4 Holmium

Holmium ist ein Seltenerdmetall aus der Gruppe der Lanthanoide. Die Gruppe der Lanthanoide umfasst 14 Elemente, welche im Periodensystem auf das Lanthan folgen und mit diesem eine enge chemische Verwandtschaft aufweisen. Die Lanthanoide wurden zuerst in seltenen Mineralien entdeckt. Manche der Elemente kommen aber recht häufig vor. Die chemischen Eigenschaften der Seltenen Erden, welche auf ihren Valenzelektronen beruhen, sind untereinander fast identisch. Gekennzeichnet ist die Serie der Lanthanoide durch ein sukzessives Auffüllen der  $4f$ -Niveaus, die stark in Kernnähe lokalisiert sind und damit nicht an der chemischen Bindung teilnehmen [Jen91, Liu78]. Innerhalb der Gruppe der Lanthanoide wird die Besetzung der  $4f$ -Schale mit wachsender Atomzahl erhöht. Der Atomradius der Lanthanoiden nimmt aufgrund der unvollständigen Abschirmung der Kernladung durch die  $4f$ -Elektronen mit zunehmender Ordnungszahl ab (Lanthanoidenkontraktion). Aus diesem Grund nimmt auch die Gitterkonstante der Metalle in dieser Reihenfolge ab.

Der mittlere Durchmesser der nicht abgeschlossenen  $4f$ -Schale liegt innerhalb der Orbitale der Valenzelektronen. Diese  $4f$ -Schale wird daher von den weiter außen liegenden Schalen der abgeschlossenen  $5s$ - und  $5p$ -Schalen abgeschirmt. Aus diesem Grunde bleibt die Konfiguration der  $4f$ -Schale im Festkörper weitgehend erhalten. Die  $4f$ -Schale besitzt ein lokales magnetisches Moment, welches in guter Näherung durch die Hundschen Regeln beschrieben wird. Der teilweise starke Magnetismus, den Seltene Erden aufweisen, kann aus der Besetzung der  $4f$ -Schale abgeleitet werden mit systematischen Variationen von Spin- und Orbitalmomenten beim Auffüllen der Schale [Bie87]. Aufgrund der nicht vollständig besetzten  $4f$ -Orbitale sind nichtverschwindende magnetische Momente zu erwarten, die aufgrund indirekter magnetischer Kopplung durch Leitungselektronen eine Reihe interessanter Eigenschaften aufzeigen.

In Lanthanoidmetallen findet sich neben ferromagnetischen Phasen eine Vielzahl von antiferro- und ferrimagnetischen Phasen, die durch eine Konkurrenz von indirekter Austauschwechselwirkung und Anisotropieeffekten entstehen und mit magnetoelastischen Gitterverzerrungen verbunden sind. So wird beispielsweise für Holmium (Ho) eine antiferromagnetische Kopplung in Form einer Helix gefunden [Wes00]. Eine Einordnung des Phasenübergangs um  $T_N$  in die neuen chiralen Universalitätsklassen (Abschnitt 2.4) erschien bislang als schwierig und führte in früheren Arbeiten zu widersprüchlichen Resultaten [Jay85, Wan91].

Das Ziel dieses Kapitels ist es nun, neue präzise Messungen der spezifischen Wärme von Ho vorzustellen, die es erlauben, die kritischen Exponenten festzulegen, und damit einen Vergleich mit theoretischen Modellierungen des Phasenübergangs möglich machen.

Das folgende Kapitel gibt eine Einführung in die relevanten Eigenschaften von Holmium. Ein endgültiges Ergebnis der Untersuchung des kritischen Verhaltens der spezifischen Wärme des Holmium-Einkristalls im Vergleich zu früheren Daten dieses Materials soll diskutiert werden.

## 4.1 Kristallstruktur

Holmium kann in verschiedenen Kristallstrukturen auftreten [Vil83]. Unter Umgebungsdruck ist die sogenannte hcp- $\alpha$ -Phase (hexagonal dichteste Kugelpackung in der Mg-Struktur) stabil mit der kristallographischen Bezeichnung  $P6_3/mmc$  (Schönflies-Notation:  $D_{6h}^4$ ) [Koe66]. Bei Raumtemperatur betragen die Gitterparameter  $a = 3,577 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,577 \text{ \AA}$  und  $c = 5,616 \text{ \AA}$ . In der hexagonalen, dichtestgepackten Kristallstruktur besitzt Holmium 2 Atomlagen pro Einheitszelle (Abb. 4.1) [Fel76, Pec84, Cow88, Jen91].

Bei Abkühlung beobachtet man eine Verringerung der Gitterparameter, bis jedoch mit Einsetzen des Antiferromagnetismus eine anormale Expansion der  $c$ -Achse eintritt. Ihre minimale Länge besitzt die  $c$ -Achse bei  $T_N$ . Eine solche anormale Expansion findet man häufig bei antiferromagnetisch ordnenden Lanthanoiden [Dar63].

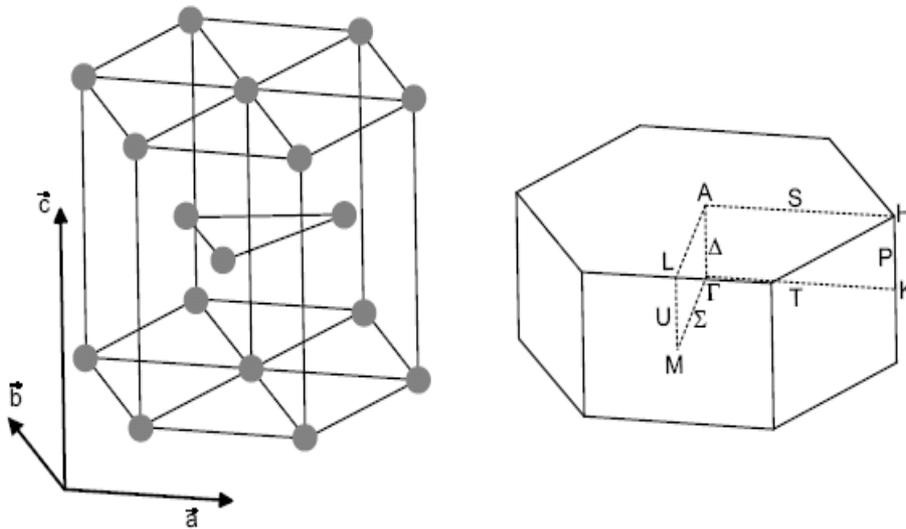


Abbildung 4.1: Hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp-Struktur). Links: Kristallgitter im Ortsraum mit Kristallachsen  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$ . Rechts: erste Brillouinzone mit Symmetriepunkten und Hochsymmetrierichtungen [Web04].

## 4.2 Magnetische Ordnung

Im reinen Seltenerdmetall Holmium bilden die magnetischen Momente in den Basalebene eine gewundene magnetische Struktur unterhalb  $T_N \approx 133 \text{ K}$  mit einer inkommensurablen Periode, die entlang der  $c$ -Achse gerichtet ist. Es liegt nahe, für solche gewundene Strukturen ein Auftreten von Chiralität (Abschnitt 2.3) in den verschiedenen Regionen der Proben zu vermuten. Der Periodizität (Helixlänge) der Struktur hängt stark von der Temperatur ab. Bei Abkühlung verringert sich die Helixlänge, bis sie bei  $T = 19 \text{ K}$  einen minimalen Wert von 6 Gitterkonstanten erreicht [Jen91]. Bei noch tieferen Temperaturen kippen die magnetischen Momente in Richtung zur  $c$ -Achse, und eine konische magnetische Struktur bildet sich. Der magnetische Phasenübergang verläuft nicht abrupt: In einem ca. 1 K breiten

Koexistenzbereich existieren Gebiete, in denen die gewundene und die konische Phase gemeinsam vorkommen können.

Alle Lanthanoidmetalle mit Ausnahme von Yb und Lu besitzen magnetische Phasen [Ewe78]. Helikoidale Ordnung tritt oft in hexagonalen Gittern in  $c$ -Richtung auf, wie z. B. in Ho, Tb und Dy. Die Spinrichtung variiert dann von einer hexagonal dichtest gepackten Lage zur nächsten. Von allen seltenen Erden verfügt Holmium über das größte magnetische Moment pro Atom (Tabelle 4.1). Das lokalisierte magnetische Moment von Ho beträgt  $\mu_{\text{eff}} = 10,4 \mu_{\text{B}}$  (berechnet nach den Hundschen Regeln:  $\mu_{\text{eff}} = 10,6 \mu_{\text{B}}$ ). Der magnetische Beitrag zur Entropie bei Raumtemperatur beträgt  $R \ln(2J+1)$ .

Die Theorie der Kopplung magnetischer Momente ist in der Lage, den Magnetismus der schweren Lanthanoidmetalle weitgehend zu erklären. Insbesondere lässt sich das Auftreten einer helikal geordneten Phase mit der Existenz eines sogenannten *Nestings* der paramagnetischen Fermi-Fläche in Verbindung bringen [Kee68, Eve68].

Die Spins der  $4f$ -Elektronen koppeln gemäß der Hundschen Regeln so, dass der Gesamtspin maximal ist [Liu78, Ewe78]. Dies führt insbesondere in der Mitte der Lanthanoidenreihe zu sehr großen magnetischen Momenten. Gadolinium hat dabei den größten Gesamtspin aller Lanthanoide mit  $S = 7/2$ . Ho hat einen Gesamtspin von  $S = 2$  (Tabelle 4.1).

Metall	Elektronenkonfiguration	Spektroskopische Notation	Ordnungstemperatur (K)		Magnetisches Moment $\mu_{\text{B}}/\text{Atom}$	
			$T_0$	$T_{\text{N}}$	berechnet	beobachtet
Gd <sup>+</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	293	-	7,0	7,63
Tb <sup>+</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	220	230	9,0	9,34
Dy <sup>+</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	89	179	10,0	10,33
Ho <sup>+</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	19	132	10,6	10,40

Tabelle 4.1: Daten zu den magnetischen Eigenschaften von Holmium. Zum Vergleich sind Werte anderer Lanthanoide angegeben [Jen91].  $T_{\text{N}}$  ist die antiferromagnetische Ordnungstemperatur;  $T_0$  ist eine Temperatur, bei welcher eine zusätzliche Diskontinuität in der spezifischen Wärme auftritt.

Aufgrund der bereits erwähnten starken Lokalisierung der  $4f$ -Elektronen in Kernnähe ist die direkte Austauschwechselwirkung zwischen den  $4f$ -Momenten verschiedener Gitterplätze bedingt durch den geringen Überlapp der Wellenfunktionen vernachlässigbar. Es findet aber eine indirekte Wechselwirkung durch Polarisierung von Leitungselektronen statt [Nol86, Ewe78]. Aus dem spezifischen elektrischen Widerstand von ungefähr  $45 \mu\Omega\text{cm}$  bei  $T_{\text{N}}$  kann eine mittlere freie Weglänge von ungefähr  $13 \text{ \AA}$  (ca. 2 Gitterkonstanten in  $c$ -Richtung) als

ungefähres Maß für die Kopplungsreichweite abgeleitet werden. Für metallisches Ho wirkt die Kopplung beträchtlich weiter als der einfache Gitterabstand. Das bedeutet, dass die Wechselwirkung auch zwischen den übernächsten Nachbarn wichtig wird.

Die resultierende indirekte Wechselwirkung ist die sogenannte Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)–Wechselwirkung und wird durch folgenden Hamilton-Operator beschrieben [Kas57, Yos57]:

$$\mathcal{H}^{RKKY} = -\sum_{i,j} J_{i,j}^{RKKY} \vec{S}_i \vec{S}_j. \quad (4.1)$$

Die Spinpolarisierung der Leitungselektronen oszilliert räumlich. Für große Abstände  $r$  verläuft die Kopplungskonstante gemäß der Funktion

$$J(\vec{r}) \propto \frac{(x \cos x - \sin x)}{x^4}, \quad x = 2\vec{k}_F \vec{r}. \quad (4.1a)$$

Der Operator (4.1) ist dem Heisenberg-Operator (Gleichung 2.16) formal sehr ähnlich. Das oszillatorische Verhalten der Kopplungskonstanten zusammen mit starken magnetischen Anisotropien bestimmt den Magnetismus der Lanthanoide und führt zu vielfältigen magnetischen Strukturen.

Seltenerdmetalle sind oftmals in Lagenstrukturen angeordnet, wobei die Lagen in sich ferromagnetisch ordnen. Zwischen den Lagen liegt eine Kopplung mit Kopplungsstärke  $J_1$  für die nächsten und  $J_2$  für die übernächsten Nachbarlagen vor, mit dem Winkel  $\theta$  zwischen den Magnetisierungen von zwei benachbarten Lagen. So gilt für die Gesamtenergie [Dru91]:

$$E = -2NS^2(J_1 \cos \theta + J_2 \cos 2\theta),$$

wobei  $N$  die Anzahl der Momente pro Lage ist.  $\frac{\partial E}{\partial \theta} = 0$  für das stabile Energieminimum liefert

$$(J_1 + 4J_2 \cos \theta) \sin \theta = 0.$$

Diese Gleichung für stabile Winkeleinstellungen  $\theta$  hat nun drei Lösungen:

- I.  $\theta = 0$  : ferromagnetische Ordnung.
- II.  $\theta = \pi$  : antiferromagnetische Ordnung.
- III.  $\theta = \arccos(-J_1/4J_2)$  : helikoidale Ordnung

Lösung (III.) wird energetisch bevorzugt, wenn  $J_2 < 0$  und  $|J_1| < 4|J_2|$ . In diesem Falle rasten die magnetischen Momente in energetisch günstigen Kristallrichtungen ein (wave-vector lock in) [Wil90]. Die resultierende Magnetisierungshelix ist nicht mit dem Gitter kommensurabel, so dass keine zwei benachbarten Lagen die gleiche Magnetisierungsrichtung haben.

### Helikoidale Ordnung

Wie in Abbildung 4.3 zu sehen, zeigt Holmium facettenreiche magnetische Strukturen vom Paramagnetismus über eine helikoidal antiferromagnetische Phase bis zum kegelförmig helikoidalen Ferromagnetismus [Jen91]. Suszeptibilitätsmessungen zeigen unterhalb von  $T_0 = 19$  K ferromagnetisches Verhalten, und für  $19 \text{ K} < T \leq T_N$  antiferromagnetisches Verhalten.

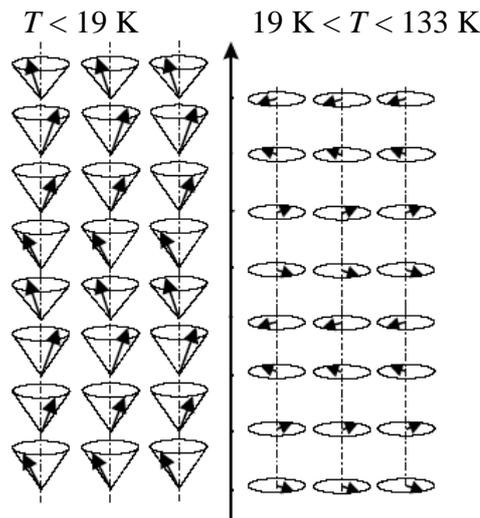


Abbildung 4.2: Die konische Helix-Struktur bildet sich unter  $T = 19$  K (links). Zwischen  $19$  K und  $T_N = 133$  K ordnet Holmium in einer antiferromagnetischen helikoidalen Struktur der Basalebene (rechts) [Web04]. Die Periodenlänge der Helix ist aus Platzgründen verkürzt dargestellt, die  $c$ -Richtungskomponente der Momente wurde vergrößert.

In Holmium bildet sich innerhalb der antiferromagnetischen Phase eine helimagnetische (Abb. 4.2) Struktur aus. Diese Helix wird gebildet aus ferromagnetisch ordnenden Basalebenen des hcp-Kristallgitters, wobei die Orientierung der magnetischen Momente innerhalb einer Basalebene durch kristallographische Richtungen vorgegeben wird. Über die Länge einer Helix hinweg ändert sich die Magnetisierungsrichtung zwischen den Ebenen um einen temperaturabhängigen mittleren Drehwinkel  $\alpha$ . Bei Einsetzen der Ordnung findet man  $\alpha \approx 50^\circ$  [Pon00]. Bei Abkühlung verlängert sich die Helix in diskreten Schritten, bis  $\alpha$  bei  $T \approx 19$  K ca.  $30^\circ$  beträgt. Die Periodenlänge der Helix überspannt somit 7...12 Gitterkonstanten in  $c$ -Richtung [Wil90, Dru91, Wes04, Lei00].

In Abb. 4.3 ist das resultierende magnetische Phasendiagramm dargestellt, aus dem die schrittweise Änderung des magnetischen Zustands bei Abkühlung hervorgeht. Am jeweiligen Phasenübergang kommt es zu einem sogenannten 'Spin-Slip', wobei der Betrag des Wellenvektors zwischen den diskreten Werte  $k = (2\pi / l_{\text{Helix}}) = (11/2)c^*$ ,  $(8/2)c^*$ ,  $(5/2)c^*$  und  $(2/2)c^*$  wechseln kann [Wil90]. Mit diesen nicht-kontinuierlichen Änderungen der Helixlänge sind Phasenübergänge verbunden, die als 'Lock-in transitions' bezeichnet werden.

### Konische Ordnung

Unterhalb 19 K bildet sich eine konische Struktur mit einer konstanten Komponente des magnetischen Moments entlang der  $c$ -Achse aus. Es ist mit  $1,7 \mu_B / \text{Ho-Atom}$  klein, da das magnetische Moment nur um etwa  $10^\circ$  aus der  $ab$ -Ebene gekippt ist [Ewe78]. Die Komponente in Richtung der Basalebene beträgt  $9,5 \mu_B / \text{Ho-Atom}$ . Die konische Struktur wird durch Untersuchung des Mössbauer-Spektrums von Er (in Ho eingebaut) [Ree69] und durch Neutronenbeugung [Woo69, Koe66] bestätigt. Holmium besitzt dann eine ferromagnetische Komponente.

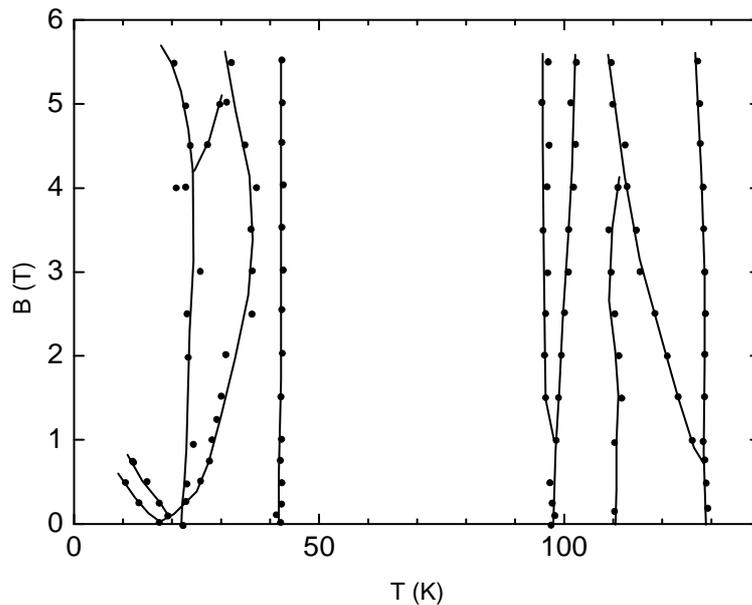


Abbildung 4.3: Phasendiagramm von Holmium bei magnetischem Feld entlang der  $c$ -Achse. Die Abbildung ist [Wil90] entnommen und wurde aus Magnetisierungskurven gewonnen.

Das sehr reich strukturierte Phasendiagramm von Holmium (siehe Abb. 4.3) wurde mit den unterschiedlichsten Messmethoden bestimmt, darunter Magnetisierung in Feldern bis 5,5 T [Wil90] und Neutronenstreuung bis 15 T [Koe66], aber auch durch Messungen der Myonen-Spin-Rotation [Bar86]. Unter den nicht magnetischen Messmethoden sind Messungen der thermischen Leitfähigkeit [Nel69] sowie des elektrischen Widerstands und der Ultraschallabsorption bekannt. Eine etwas ältere, aber dennoch wertvolle Zusammenfassung der genannten Ergebnisse findet man in [Gme74].

### 4.3 Spezifische Wärme von Holmium

Die meisten vorhergehenden Messungen der spezifischen Wärme an Holmium sind bei tiefen Temperaturen durchgeführt worden (siehe Tabelle 4.2).

Die einzige vorherige Messung der spezifischen Wärme von Holmium in der Nähe der Néel-Temperatur  $T_N$  [Ger57] wurde an einer polykristallinen Probe durchgeführt. Die spezifische Wärme von Holmium weist sowohl bei 19,6 K als auch bei  $T_N = 131,6$  K eine Anomalie auf [Ger57]. Obwohl die Art des Übergangs in Holmium bei  $T_N$  als ein kontinuierlicher (wie im Fall des Tb und Dy) betrachtet wird, wurde anhand von Messungen der thermischen Ausdehnung abgeleitet, dass er diskontinuierlich zu sein scheint [Tin77, Bar69].

T (K)	Ref.
0,95...4,2	[Gor61]
0,38...4,2	[Lou62]
0,05...0,9	[Kem64]
3...25	[Lou66]
0,03...0,5	[Kru69]
0,8...4	[Hil76]

Tabelle 4.2: Literaturangaben, in denen über die spezifische Wärme an einkristallinem Holmium bei tiefen Temperaturen berichtet wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die spezifische Wärme eines Holmium-Einkristalls mit der Masse  $m = 47,85$  mg untersucht. Der Einkristall wurde von V.P. Plakhty vom Nuclear Physics Institute in St. Petersburg zur Verfügung gestellt. Im Temperaturbereich  $T = 50...200$  K wurde daran die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur im Nullfeld untersucht.

Drei Aspekte bildeten die Motivation für die am Ho-Einkristall durchgeführten Messungen der spezifischen Wärme:

- 1.) Zunächst sollte der vorliegende Holmium-Einkristall charakterisiert werden (Bestimmung von  $T_N$  sowie der kritischen Exponenten des Phasenübergangs an  $T_N$ , welche wichtige Hinweise auf das Skalenverhalten dieses typischen Systems mit inkommensurabler langwelliger antiferromagnetischer Ordnung liefern).
- 2.) Es sollte geklärt werden, ob die kritischen Exponenten der spezifischen Wärme einen Hinweis auf die chirale Ordnung in Ho geben, wie von [Jay85, Wan91] berichtet.

Die Suche nach chiraler Ordnung in Ho ist aber nur durch neue, präzise Messungen der spezifischen Wärme um  $T_N = 132$  K möglich, um das kritische Verhalten am Phasenübergang genau bestimmen zu können. Die Genauigkeit früherer Messungen und die theoretischen Interpretationen, die aus der Literatur bekannt sind, reichen hierzu nicht aus [Jay85, Wan91].

- 3.) In dieser Arbeit sollte geklärt werden, ob die spezifische Wärme bei  $T_N$  divergiert, wie [Bar69] und [Tin77] berichten.

Jayasuriya und Wang beachteten insbesondere die wichtige Gaußsche Verrundung zur Beschreibung der spezifischen Wärme von Holmium nicht [Jay85, Wan91]. So wurde gemäß (Gl. 2.15) die Strecke (P-Q) (siehe Abb. 4.3(a)) für die Temperaturbereiche  $T < T_N$  und (S-R) für  $T > T_N$  angepasst (siehe Abb. 4.3(a)). Andererseits wurden die Datenpunkte zwischen Punkt Q und Punkt R in der Abb. 4.3(a) nicht in die Analyse einbezogen, da sie als Auswirkungen von Verunreinigungen der Probe interpretiert wurden, die einen typischen Verrundungseffekt erzeugen.

Die spezifische Wärme wurde mit zwei unterschiedlichen Anpassungen für die Temperaturbereiche  $T < T_N$  und  $T > T_N$  angepasst (siehe Abb. 4.3(b)) [Wan91]. Hier wurden die Daten im verrundeten Bereich um  $T_N$  nicht berücksichtigt (siehe Abb. 4.3(b)). Eine ausführliche Diskussion der Abbildungen 4.3(a) und (b) folgt in Abschnitt 4.5.

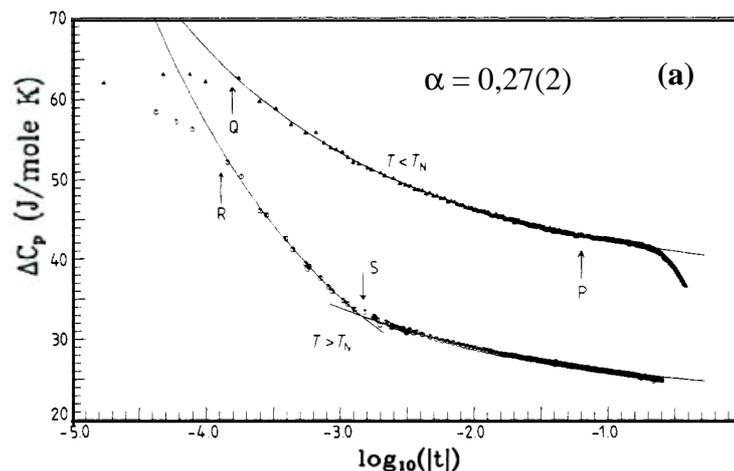


Abbildung 4.3(a): Spezifische Wärme von Holmium in der Darstellung  $c_p$  aufgetragen über der reduzierten Temperatur  $|t| = |T - T_N|/T_N$  ( $T_N = 132,2$  K) im Nullfeld, aus [Jay85].

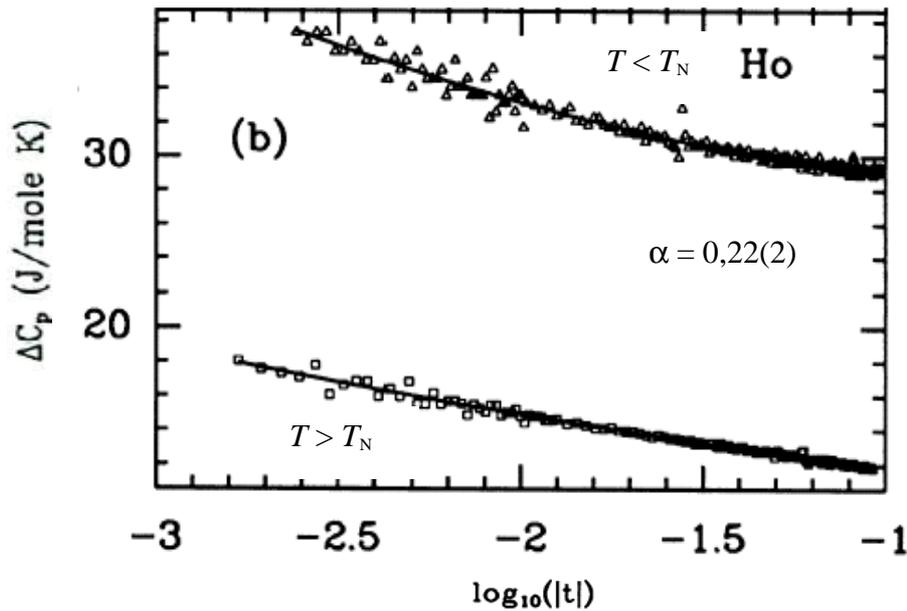


Abbildung 4.3(b): Spezifische Wärme von Holmium in der Darstellung  $c_p$  aufgetragen über der reduzierten Temperatur  $|t| = |T - T_N|/T_N$  ( $T_N = 131,5$  K) im Nullfeld, aus [Wan91].

#### 4.4 Messergebnisse

Da der in Abschnitt 3.2 genauer beschriebene Kryostat für Messungen der spezifischen Wärmekapazität mittels der Heizpulsmethode bei Temperaturen oberhalb 50 K nicht eingesetzt werden kann, wurde für die Messungen am Ho-Einkristall auf ein PPMS (Abschnitt 3.1) zurückgegriffen.

In [Tin77] wurde anhand von Messungen der thermischen Ausdehnung behauptet, dass der Übergang in Holmium bei  $T_N$  diskontinuierlich sei. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass keine Diskontinuität in der thermischen Ausdehnung der  $c$ -Achse beobachtet wurde, sondern nur ein kleiner Knick in den Daten der  $a$ -Achse. Außerdem war die Genauigkeit des von [Tin77] benutzten Thermometers niedriger als 2 K und die Auflösung folglich für diese Messungen viel niedriger als für die hier gezeigten.

In Abb. 4.4 ist der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme  $c(T)$  im Nullfeld dargestellt. Der Kurvenverlauf folgt dem typischen Verlauf für Phasenübergänge 2. Ordnung mit einer charakteristischen Anomalie bei  $T_N$ . Unsere Messungen zeigen keine Hinweise für einen Übergang erster Ordnung, wie zum Beispiel das Auftreten latenter Wärme. Abb. 4.4 zeigt deutlich, dass eine lambda-ähnliche Anomalie mit einem Spitzenwert bei 131,3(1) K beobachtet werden kann. Dies stimmt mit dem Wert  $T_N = 131,6$  K von [Ger57] überein. Das aus Neutronenstreuungsmessungen bestimmte  $T_N$  liegt bei 130,5 K [Pla01]. Berücksichtigt man die Tatsache, dass es sich um drei verschiedene Messaufbauten handelt, stimmen die Werte für  $T_N$  sehr gut überein.

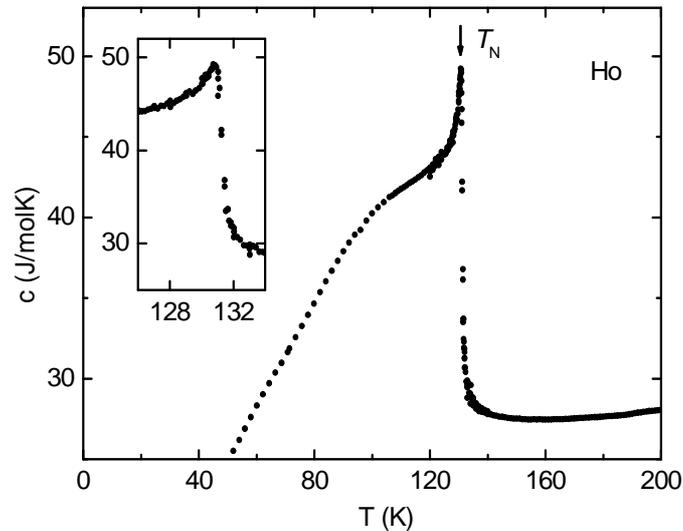


Abbildung 4.4: Spezifische Wärme von Ho bei Temperaturen  $50 \leq T \leq 200$  K. Der Bereich um die Ordnungstemperatur  $T_N = 131,3(1)$  K ist im Inset vergrößert dargestellt.

Der magnetische Übergang bei  $T_N$  ist kontinuierlich (Abb. 4.4). Für ein solches Temperaturverhalten wird ein Potenzgesetz, vergleichbar denen anderer Eigenschaften in der Nähe der Ordnungstemperatur, erwartet (Abschnitt 2.2). Neben dem scharfen Phasenübergang der spezifischen Wärme des Holmium-Einkristalls bei  $T_N$  zeigt sich eine vergleichsweise starke Änderung in der Steigung der spezifischen Wärme bei ungefähr 100 K (Abb. 4.5). Die früheren Resultate von [Ger57] bzw. [Jay85] zeigen ebenfalls diese Änderung in der Steigung der spezifischen Wärme bei ca. 100 K. Auch in der Ultraschall-Absorption wurde eine solche Anomalie bei etwa 95,5 K beobachtet [Lee75]. In [Wan91] wurde dieser Temperaturbereich der spezifischen Wärme von einkristallinem Holmium nicht beschrieben.

Die Natur der Anomalie bei 100 K ist noch ungeklärt. Verschiedene Erklärungen wurden in [Jay85] zusammenfassend aufgelistet: [Lee75] gehen von Auswirkungen einer starken Phonon-Spin-Scherwechselwirkung aus, [She73] nimmt an, dass es sich um einen Übergang zu einer verkippten Helix handelt, [Vig76] postuliert die Stabilisierung eines Gebiets bei der Temperatur, bei der die Periodizität der Spirale ein rationales Vielfaches der Gitterkonstante in  $c$ -Richtung annimmt. Der mittlere Drehwinkel  $\alpha$  (der mittlere Winkel zwischen den Spins aufeinanderfolgender Schichten) beträgt bei  $45^\circ$  ca. 96 K [Coq71].

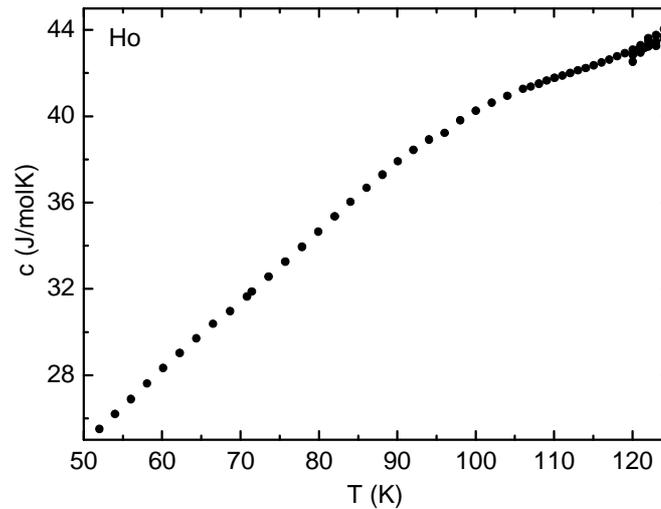


Abbildung 4.5: Spezifische Wärme von einkristallinem Holmium unterhalb der Néel-Temperatur. Die breite Anomalie um 100 K deutet auf einen magnetischen Phasenübergang hin.

In neuerer Zeit wurde der Phasenübergang bei  $T \approx 100$  K in der Neutronenstreuung beobachtet [Wil90]. Trotzdem ist der Ursprung dieser Anomalie noch unklar, und es ist zu hoffen, dass genaue Messungen mittels Neutronenstreuung diese Frage lösen können.

#### 4.5 Kritisches Verhalten von Holmium

Die spezifische Wärme von einkristallinem Holmium wurde bereits in früheren Veröffentlichungen auf das kritische Verhalten hin untersucht. Hierbei wurden jedoch geringe Ungenauigkeiten in Kauf genommen, wie bereits von [Bel88] berichtet. So legten zum Beispiel [Jay85] die Néel-Temperatur  $T_N$  als die Temperatur des Maximums der spezifischen Wärme fest. Desweiteren gelang es ihnen nur, den Temperaturbereich  $T < T_N$  und  $T > T_N$  (Gleichung 2.15) zu beschreiben; der Bereich des Phasenübergangs selbst konnte nicht beschrieben werden (siehe Abb. 4.3(a)), da die Gaußsche Verrundung nicht in Betracht gezogen wurde (s. Kapitel 2.2).

Eine ähnliche Untersuchung an der spezifischen Wärme von einkristallinem Holmium wurde von [Wan91] durchgeführt. Auch hier wurde die wichtige Gaußsche Verrundung nicht beachtet. Die spezifische Wärme wurde mit zwei unterschiedlichen Anpassungen für die Temperaturbereiche  $T < T_N$  und  $T > T_N$  angepasst (siehe Abb. 4.3(b)) [Wan91]. Daten im verrundeten Bereich um  $T_N$  wurden nicht berücksichtigt. Daher muss die Analyse für beide Studien des kritischen Verhaltens der spezifischen Wärme von einkristallinem Holmium

kritisch hinterfragt werden. Dies motivierte uns, das kritische Verhalten von Holmium nochmals zu prüfen.

In dieser Arbeit wurde die spezifische Wärme des Holmium-Einkristalls mit Hilfe der Funktion, die in Gl. (2.15) gegeben ist, genau analysiert. In Abb. 4.6 sind die Anpassungskurven gemäß Gl. (2.15) und die gemessenen Daten in den entsprechenden Regionen dargestellt. Die besten Anpassungen sind in Abbildung 4.6(a) dargestellt. Die Kurven werden durch die Anpassungen sehr gut beschrieben, wie im Folgenden gezeigt wird. Die Parameter sind stark von der Wahl der kritischen Temperatur  $T_c = T_N$  abhängig.

Die Werte der Fitparameter sind in Tabelle 4.2 angegeben. Die besten Anpassungen der Daten der spezifischen Wärme von einkristallinem Holmium für den kritischen Exponenten und Amplitudenverhältnisse sind in Tabelle 4.2 (Fit a) verzeichnet. Zusätzlich sind zwei schlechtere Anpassungen dokumentiert, die sich bei geändertem  $T_N$  durch unterschiedliche Werte von  $\alpha$  und Amplitudenverhältnissen  $A^+/A^-$  von dem besten Fit unterscheiden. Durch diese Gegenüberstellung soll die Abhängigkeit der freien Fitparameter von der Wahl der vorgegebenen Parameter geklärt werden. Die Daten unterhalb  $T_N$  für  $-2,49 \leq \log_{10}|t| \leq -0,72$  (d. h.  $3,24 \cdot 10^{-3} \leq |t| \leq 0,191$ ) und die Daten in der Region oberhalb  $T_N$  für  $-2,25 \leq \log_{10}|t| \leq -0,72$  (d. h.  $5,62 \cdot 10^{-3} \leq |t| \leq 0,191$ ) wurden durch Gl. (2.15) gleichzeitig mit einem Fit beschrieben.

Unter der Annahme der Gültigkeit der Einschränkung  $T_N^+ = T_N^-$  ( $\alpha^+ = \alpha^- = \alpha$ ) wurde eine gleichzeitige Anpassung der Daten ober- und unterhalb von  $T_N$  durchgeführt und nicht abschnittsweise gefittet wie bei [Jay85]. Diese Bedingung erlaubt es uns auch, einen optimalen Wert von  $T_N = 131,3(1)$  K (Tabelle 4.2) festzulegen. Die Gaußsche Verrundung beträgt  $\Delta T_N/T_N = 2,5 \cdot 10^{-3}$ . Aufgrund der erreichten hohen Auflösung kann  $T_N$  mit einer relativen Genauigkeit von  $\delta T/T < 3,5 \cdot 10^{-4}$  angegeben werden. Der absolute Fehler in  $T_N$  liegt jedoch bei einigen  $10^{-3}$ . Die beste Anpassung an die Messdaten der spezifischen Wärme ergibt einen kritischen Exponenten  $\alpha = 0,03(5)$ .

	$T_N$ (K)	$\alpha$	$A^+$	$A^+/A^-$	$B$	$E$
Fit (a)	131,3(1)	0,03(5)	0,04(2)	0,52(2)	29,13(4)	5,51(3)
Fit (b)	131,3(1)	0,0(2)	1,52(3)	0,99(1)	15,01(4)	2,26(2)
Fit (c)	131,3(1)	0,40(8)	0,77(5)	0,51(2)	11,42(3)	2,52(3)
Ising-Modell		0,110(1)		0,54(1)		
XY-Modell		-0,015(1)		1,06(3)		
n = 3 Chiralität		0,24(8)		0,54(20)		

Tabelle 4.2: Néel-Temperatur  $T_N$ , kritische Exponenten  $\alpha$  und Amplitudenverhältnisse  $A^+/A^-$  für den Holmium-Einkristall. Fit (a) ist die beste Anpassung (siehe Abb. 4.6).

In der Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse des kritischen Exponenten der spezifischen Wärme von einkristallinem Holmium mit Werten aus der Literatur vergleichend zusammengestellt.

	$T_N$ (K)	$\alpha$	$A^+$	$A^+/A^-$	$B$	$E$
Diese Arbeit	131,3(1)	0,03(5)	0,04(2)	0,52(2)	29,13(4)	5,51(3)
[Jay85]	132,2	0,27(2)	1,13(2)	1,78(1)	5,66(5)	5,24
[Wan91]	131,5	0,22(2)	-	0,51(6)	-	-
[Wan92]	-	0,10(2)	-	-	-	-

Tabelle 4.3: Fitparameter aus Gl. (2.15), die im Rahmen dieser Arbeit erzielt wurden im Vergleich zu Literaturwerten.

Man findet eine annähernde Übereinstimmung zwischen unseren Resultaten des kritischen Exponenten  $\alpha$  der spezifischen Wärme für Ho mit denen von [Wan92]. Eine bedeutende Rolle für die beobachteten  $\alpha$ -Werte spielt die Tatsache, ob die spezifische Wärme bei  $T_N$  kontinuierlich oder diskontinuierlich verläuft. In der vorliegenden Arbeit erlaubt es uns die hohe Auflösung in der Temperatur festzustellen, dass die Art des Übergangs vom paramagnetischen zum spiralförmigen antiferromagnetischen Zustand bei  $T_N$  kontinuierlich ist, und nicht diskontinuierlich wie von [Bar69, Tin77] und implizit auch von [Jay85] vorgeschlagen wurde. Auch in [Ple95] zeigten die Neutronenstreuungs-Messungen von einkristallinem Holmium keine Diskontinuität des Ordnungsparameters bei  $T_N$ .

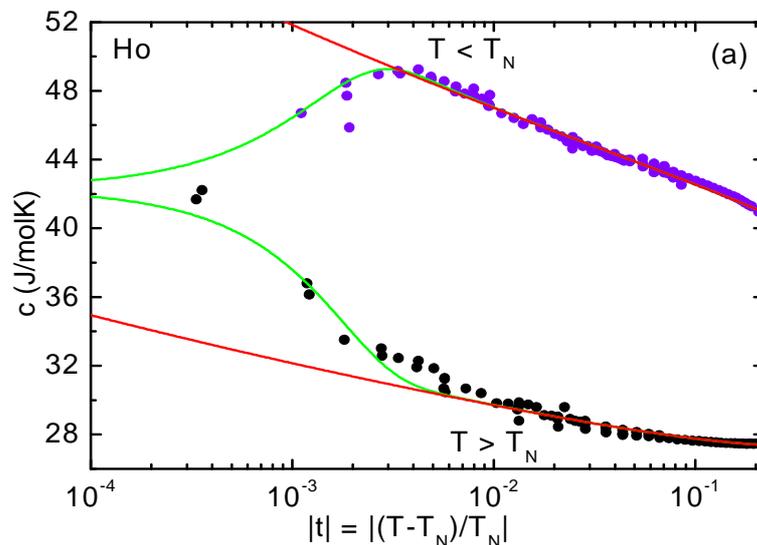


Abbildung 4.6(a): Spezifische Wärme von Holmium als Funktion der reduzierten Temperatur  $|t| = |T - T_N|/T_N$  in halblogarithmischer Darstellung. Es ergibt sich als kritischer Exponent  $\alpha = 0,03(5)$  und als Amplitudenverhältnis  $A^+/A^- = 0,52(2)$  (Fit a in Tabelle 4.2).

Das Ergebnis von [Wan91] für das Amplitudenverhältnis der spezifischen Wärme  $A^+/A^-$  befindet sich in der Nähe des Molekularfeld-Wertes 0,50 und stimmt mit dem Amplitudenverhältnis des besten Fits (Abb. 4.6.a) aus der vorliegenden Arbeit überein.

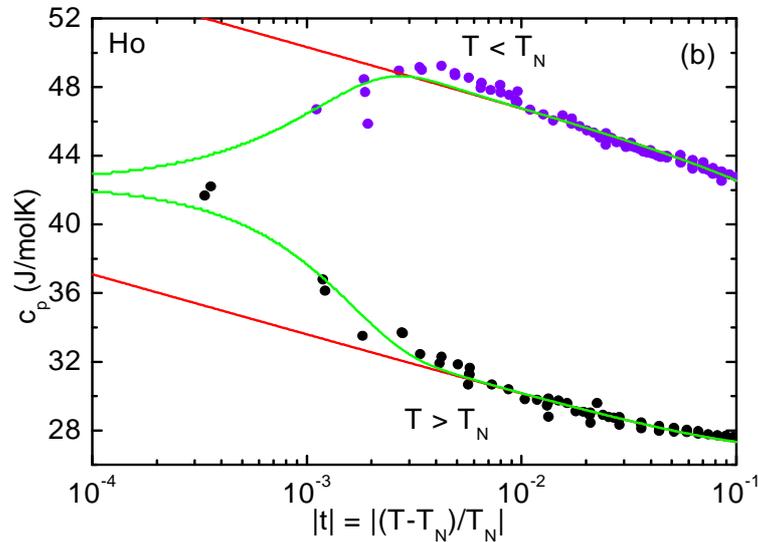


Abbildung 4.6(b): Spezifische Wärme von Holmium als Funktion der reduzierten Temperatur  $|t| = |T - T_N|/T_N$  in halblogarithmischer Darstellung. Es ergibt sich als kritischer Exponent  $\alpha = 0,0(2)$  und als Amplitudenverhältnis  $A^+/A^- = 0,99(1)$  (Fit b in Tabelle 4.2).

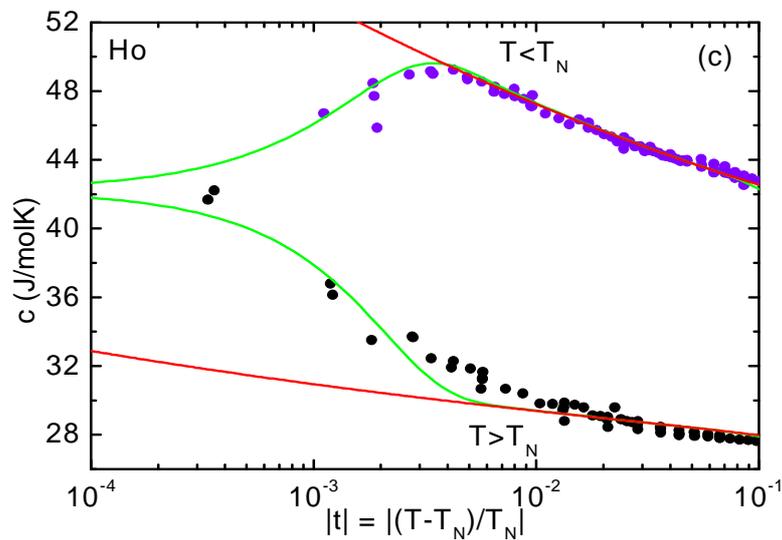


Abbildung 4.6(c): Spezifische Wärme von Holmium als Funktion der reduzierten Temperatur  $|t| = |T - T_N|/T_N$  in halblogarithmischer Darstellung. Es ergibt sich als kritischer Exponent  $\alpha = 0,40(8)$  und als Amplitudenverhältnis  $A^+/A^- = 0,51(2)$  (Fit c in Tabelle 4.2).

Die kritischen Exponenten  $\alpha$  unterscheiden sich jedoch stark voneinander. Die Parameter aus [Wan91] sind nicht ohne weiteres zu übernehmen, da in der Auswertung der Daten der Bereich für  $\log_{10}(|t|) < -2.8$  nicht berücksichtigt wurde (Abb. 4.3(b)).

Der kritische Exponent  $\alpha = 0,03(5)$  zeigt keinen Hinweis auf eine chirale Ordnung, wie es in [Jay85, Kad88, Mas89, Pla01] behauptet wurde. [Wan92] gehen davon aus, dass der kritische Exponent  $\alpha = 0,10(2)$  ein effektiver Exponent darstellen könnte, der sich im Rahmen eines Crossovers vom XY-Modell zum chiralen Magnetismus ergibt.

#### 4.6 Vergleich mit Literaturdaten

Die experimentellen Daten der spezifischen Wärme von einkristallinem Holmium aus dieser Arbeit sind zusammen mit der Anpassungskurven, die mit den Parametern von Fit (a) aus Tabelle 4.2 erreicht wurden, über der Temperatur (auf einer linearen Skala) in Abbildung 4.7 dargestellt.

Der von uns bestimmte kritische Exponent liegt nahe bei den Erwartungen des Ising ( $D = 3$ ) bzw. des XY-Modells ( $D = 3$ ) (Tabelle 2.1). Die helikoidal geordnete Phase in Ho ist der von  $\text{CsMnBr}_3$  sehr ähnlich und daher sei zum Vergleich der kritische Exponent von  $\text{CsMnBr}_3$  ( $\alpha = 0,40(5)$ ) gegeben, der  $\text{CsMnBr}_3$  als einen Vertreter des chiralen Magnetismus ausweist [Deu92, Wos07]. Dennoch ergibt sich ein davon abweichender Wert.

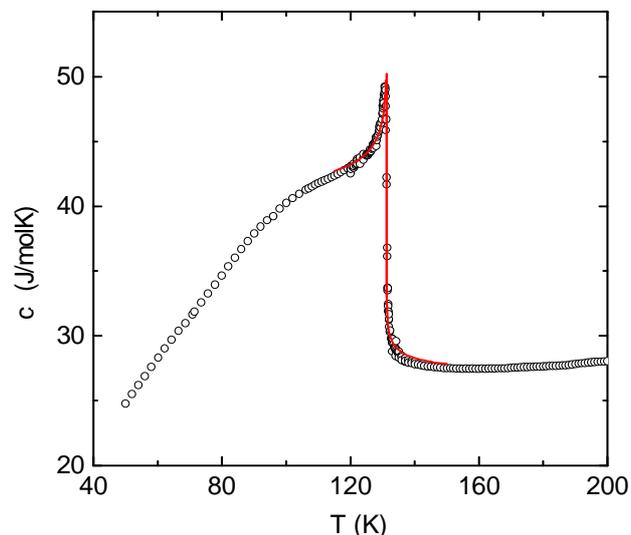


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von Ho in der Nähe des antiferromagnetischen Phasenübergangs ( $T_N = 131,3(1)$  K). Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung (Tabelle 4.3 (Fit a)) des kritischen Verhaltens (2.15) mit einer Gaußschen Verrundung von  $\Delta T_N/T_N = 2,5 \cdot 10^{-3}$ .

Im Folgenden sollen die kritischen Exponenten, die in verschiedenen Untersuchungen ermittelt wurden, miteinander verglichen werden, um einordnen zu können, welches Modell sich mit ihnen deckt. Die Daten sind zur besseren Übersicht in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Literatur	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\nu$	Methode
[Rhy72]		0,38			Magnetisierung
[Bak76]		0,39			Neutronenstreuung
[Jay85]	0,27(2)				Spezifische Wärme
[Bri88]		0,39(3)			Neutronenstreuung
[Gau88]			1,14(10)	0,57(4)	Neutronenstreuung
[Mas89]		0,25(1)	1,10(5)	0,57(3)	Neutronenstreuung
[Wan91]	0,22(2)				Spezifische Wärme
[Wan92]	0,10(2)				Spezifische Wärme
[Tin94]		0,327			Neutronenstreuung
[Thu94]			1,24...4,5	0,54...1,0	Neutronenstreuung
[Ple95]		0,39			Neutronenstreuung
[Pla01]		0,38(1)			Neutronenstreuung
[Pla06]		0,38(4)	1,01(3)		Neutronenstreuung
[Sch07a]		0,325... 0,5			Röntgenbeugung
[Diese Arbeit]	0,03(5)				Spezifische Wärme

Tabelle 4.4: Kritische Exponenten für Holmium.

Kürzlich wurden Untersuchungen an Ho mittels Röntgenbeugung durchgeführt. Dabei wurde ein Wertebereich für den Parameter  $\beta$  zwischen dem dreidimensionalen Ising-Wert von  $\beta = 0,325$  und dem Molekularfeld-Wert  $\beta = 0,50$  festgestellt [Sch07a]. Weiterhin berichtet [Sch07a] über eine sehr gute Übereinstimmung von Daten der spezifischen Wärme mit Molekularfeld-Berechnungen, leider ohne detaillierte Angaben zu machen. [Rhy72] fanden eine Abschätzung von  $\beta = 0,38$  anhand von Magnetisierungsmessungen, was die Nähe zum dreidimensionalen Ising-Modell stützt. Einen ähnlichen Wert,  $\beta = 0,39$ , fanden [Bak76, Bri88, Ple95].

Für die Aufklärung der komplizierten magnetischen Struktur von Ho erwies die Neutronenstreuung stets wertvolle Dienste. Bezüglich der kritischen Exponenten stehen die beobachteten  $\beta$ -,  $\nu$ - und  $\gamma$ -Werte von [Gau88, Mas89, Kad88, Pla01, Pla06] in enger Übereinstimmung mit den Vorhersagen von Kawamura [Kaw88a, b].

Eine neue Entwicklung ist die Beobachtung von zwei unterschiedlichen Längenskalen in den magnetischen kritischen Fluktuationen von Holmium, ermöglicht durch eine hohe räumliche Auflösung von resonanter Röntgenstreuung und Neutronenstreuung [Thu94].

Zur Beschreibung eines Phasenübergangs zweiter Ordnung in einem idealen System ist lediglich eine einzelne Fluktuationslänge notwendig. Ein Auftreten einer zweiten längeskala bei Phasenübergängen 2. Ordnung wurde auch bei den strukturellen Phasenübergängen in Perovskiten gefunden und wurde dort den Auswirkungen willkürlich verteilter Defekte zugeschrieben. In Analogie scheint es denkbar, dass eine leichte Unordnung auch das

---

kritische Verhalten magnetischer Systeme in derselben Weise ändert und eine zweite Fluktuationslänge hervorruft.

Der Unterschied bezüglich der Symmetrie des Grundzustandes in Holmium könnte eine Ursache für die verschiedenen kritischen Exponenten sein. Darüber hinaus könnten dipolare Wechselwirkungen eine wichtige Rolle in Holmium spielen [Wan91].

Es wurde vorgeschlagen, dass die Komponente mit längerer Korrelationslänge ( $\gamma = 1,24$ ;  $\nu = 0,54$ ) hierbei den konventionellen kritischen Fluktuationen entspricht. Ein Unterschied bezüglich der Exponenten wird außerdem für die kürzerskalige und die längerskalige Komponente abgeleitet [Ple95, Loi00]. Die Komponente mit kürzerer Korrelationslänge hat sich im Fall von Tb in einer dünnen oberflächennahen Schicht des Kristalls gezeigt [Hir94]. Dies kann mit zufälligen Belastungsfeldern und der Entstehung von Defekten an der Oberfläche der Probe zusammenhängen [Thu94]. Für den kritischen Exponenten der Korrelationslänge des Defektsystems ergibt sich daraus  $\nu = 1$ , was sehr gut mit den Röntgenbeugungsexperimente für die kürzerskalige Komponente übereinstimmt [Hün00].

Am magnetischen Phasenübergang in Holmium wurde die kürzerskalige Komponente mit einem kritischen Exponenten  $\nu = 1$  [Thu94], (bzw.  $\nu = 1,3$  für Tb [Geh93]), beobachtet. Für den kritischen Exponenten der Suszeptibilität ergibt sich in einem defektdominierten System ein Wert von  $\gamma = 2\nu$ , also bei Ho  $\gamma = 2$ , was jedoch nicht zu den experimentellen Ergebnissen passt ( $\gamma = 4,5$  [Thu94]).

In hexagonalen Systemen wie Holmium kann man davon ausgehen, dass sehr viele Stufenversetzungen in den Basalebene existieren. Die Ortsabhängigkeit der Verzerrungsfelder dieser Linien-defekte ist aus der Theorie der Versetzungen bekannt [Fri64]. Man kann nun entscheiden, ob das Verzerrungsfeld, das von einer bestimmten Art von Defekten erzeugt wird, ein relevantes Feld für die Renormierungsgruppentheorie darstellt und damit die kritischen Exponenten beeinflusst, oder nicht. Dieses Erklärungsmodell geht davon aus, dass die kleine Komponente ihren Ursprung in der Streuung an defektdominierten Bereichen hat, wohingegen die Komponente mit größerer Korrelationslänge in einem anderen Teil des Kristalls entsteht, nämlich dort, wo das kritische Verhalten nicht durch die Existenz von Verzerrungsfeldern beeinflusst wird. Man kann zum Beispiel annehmen, dass im Inneren einer Probe keine relevanten Verzerrungsfelder existieren, obwohl in der Nähe der Oberfläche durch die Existenz von langreichweitigen Defekten das kritische Verhalten geändert wird. Plessis et al. haben anhand Neutronenstreuung an Holmium gezeigt, dass die paramagnetische Intensität oberhalb  $T_N$  eine Temperaturabhängigkeit hat [Ple95], wie sie für das Verhalten eines planaren 2D-Spin-Modells erwartet wird [Kos74].

Zusammenfassend lässt sich folgendes sagen: Es gab in der Vergangenheit bereits eine Vielzahl von Untersuchungen an Holmium, die eine Reihe unterschiedlicher kritischer Exponenten ergaben. Die hohe Qualität des untersuchten Kristalls sowie die Präzision der Messungen erlaubten es, im Rahmen dieser Arbeit eine sorgfältige Auswertung durchzuführen, die als Ergebnis einen Wert von  $\alpha = 0,03(5)$  für den kritischen Exponenten der

spezifischen Wärme ergab. Dieser Wert deckt sich nicht mit der theoretischen Vorhersage für chirale Ordnung ( $\alpha = 0,24(8)$ ), sondern kann eher zwischen den theoretischen Vorhersagen für das XY- und das Ising-Modell eingeordnet werden. Es ist interessant, dass eine neuere Röntgenbeugungsuntersuchung mit  $\gamma = 1,32(8)$  zur selben Einordnung kommt [Sch07a].

Für die Zukunft wären daher weitere Messungen anderer physikalischer Größen als die spezifische Wärme am hier diskutierten Kristall wünschenswert. Ebenso interessant wäre eine Untersuchung der spezifischen Wärme des Kristalls, an welchem Schierle [Sch07a] die Röntgenbeugungsmessungen durchführte.

## 5 YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C

Der Entdeckung der Supraleitung in Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbid-Verbindungen  $RT_2B_2C$  ( $R$  = Seltenerd-Elemente oder Elemente der siebten Nebengruppe;  $T$  = Übergangsmetall) [Nag93, Nag94] vor fünfzehn Jahren folgte eine breite Forschungsaktivität an dieser Materialklasse. Dabei wurden eine Reihe außergewöhnlicher Eigenschaften, wie Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus [Can97, Can98, Hil99, Dre99], vierzählige Symmetrie des Flussschlauchgitters und Übergänge in dessen Symmetrie [Yar96], Schwer-Fermion-Verhalten [Yat96] und weiche Phononen und Nesting an der Fermifläche [Der96] beobachtet.

Die Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbiide erlangten anfangs vor allem aufgrund ihrer für intermetallische Supraleiter hohen supraleitenden Übergangstemperaturen Beachtung. Ein besonders interessanter Aspekt dieser Verbindungen ist die schichtartige Struktur mit gewissen Analogien zu MgB<sub>2</sub>, welches ebenfalls eine sehr hohe Sprungtemperatur ( $T_c \approx 40$  K) aufweist [Bou01a, Shu01, Cho02, Maz02].

Trotz intensiver Forschung an diesen Materialien sind fundamentale Eigenschaften des supraleitenden Zustandes noch unverstanden. Es gibt verschiedene Hinweise aus Bandstrukturrechnungen [Dre99], de Haas-van Alphen (dHvA)-Experimenten [Ign05, Ber08], Neutronenstreuung [Web08] und Punktkontaktspektroskopie [Nai06, Bas07], welche zeigen, dass die Supraleitung in mehreren Bändern auftritt.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Einkristalle mit sehr guter Probenqualität untersucht. Details zur Probenherstellung findet man in [Beh99a, b]. An diesen beiden Proben konnten durch O. Ignatchik und B. Bergk (Institut Hochfeld-Magnetlabor, Forschungszentrum Dresden-Rossendorf) Quantenoszillationen anhand von dHvA-Messungen nachgewiesen werden [Ign05]. Wegen der schwierigen Herstellung von Proben mit einer sehr guten Homogenität und hohen Reinheit gibt es bis jetzt kaum systematische Untersuchungen, die sich mit Multiband-Supraleitung anhand von Messungen der spezifischen Wärme bis zu sehr tiefen Temperaturen beschäftigen und beweisen, dass Eigenschaften wie  $B_{c2}(T)$  und  $c(T)$  im Rahmen des Multibandmodells beschrieben werden können. Daher ist die Untersuchung der spezifischen Wärme beider YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Einkristalle, wie sie Ziel der vorliegenden Arbeit war, von großer Bedeutung.

YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C könnte sich dabei als ideales Modellsystem für die Überprüfung von Mehrband-Theorien für die Supraleitung erweisen. Die eingehende Untersuchung dieses Systems könnte zu einem tieferen Verständnis der Zusammenhänge zwischen elektronischer Struktur, Supraleitung, magnetischer Paarbrechung und anderen physikalischen Effekten in „konventionellen“ anisotropen Supraleitern beitragen. Ein anderer wesentlicher Aspekt dieses Forschungsvorhabens ist die Untersuchung des kritischen Verhaltens am Phasenübergang. In diesem Kapitel sollen nun die Eigenschaften der qualitativ hochwertigen YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Proben vorgestellt und mit den Eigenschaften anderer Borkarbiide verglichen werden.

## 5.1 Kristallstruktur

Die  $RNi_2B_2C$ -Verbindungen mit tetragonal-innenzentrierter Kristallstruktur weisen einen Schichtaufbau aus alternierenden  $RC$ -Ebenen und tetraedrischen  $Ni_2B_2$ -Netzwerken entlang der  $c$ -Achse auf [Sie94a, Sie94b]. Dabei sind die  $Ni_2B_2$ -Netzwerke maßgeblich für die supraleitenden Eigenschaften verantwortlich, während die magnetische Ordnung durch die Seltenerd-Ionen der  $RC$ -Schichten hervorgerufen wird. Die bisher in dem System Y-Ni-B-C bekannten und diskutierten quaternären Phasen  $YNiBC$ ,  $YNi_2B_2C$ ,  $Y_3Ni_4B_4C_3$  und  $Y_2NiBC_2$ , die unterschiedliche physikalische Eigenschaften aufweisen, zeigen ausnahmslos die tetragonale Kristallstruktur und unterscheiden sich hauptsächlich in der Stapelfolge des Schichtaufbaus entlang der  $c$ -Achse.

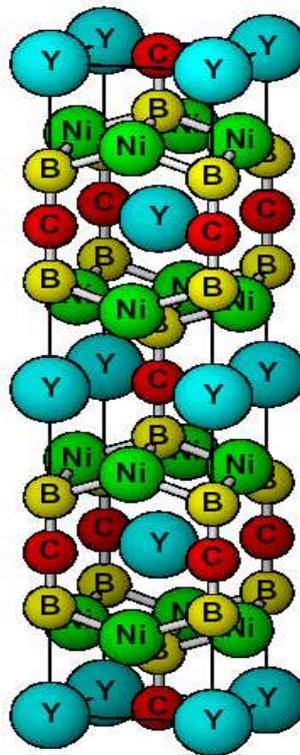


Abbildung 5.1: Kristallstruktur von  $YNi_2B_2C$  [Ros00].

Die Kristallstruktur von  $RNi_2B_2C$  wurde von Siegrist et al. 1994 an  $LuNi_2B_2C$  aufgeklärt und gehört zur Raumgruppe 139 ( $I4/mmm$ ) [Sie94a]. Die Kristallstruktur der  $YNi_2B_2C$ -Verbindungen (Abb. 5.1) stellt eine Variante der tetragonal-innenzentrierten Struktur vom  $ThCr_2Si_2$ -Typ dar, wobei die zusätzlichen C-Atome in der  $R$ -Ebene liegen [Sie94a, Sie94b]. In diesen  $RC$ -Ebenen ist jedes Seltenerd-Atom von vier C-Atomen quadratisch-planar umgeben (und umgekehrt). In den  $Ni_2B_2$ -Netzwerken verbinden sich die quadratisch-planar angeordneten Ni-Atome mit aus B-Atomen bestehenden Ebenen. Jedes B-Atom bildet mit vier benachbarten Ni-Atomen eine B-Ni-Pyramide. Diese Schichten werden entlang der  $c$ -Achse durch stark gebundene B-C-B-Einheiten mit kovalentem Bindungscharakter verbunden, die der Struktur einen dreidimensionalen Charakter geben. Der Ni-Ni-Abstand

von 0,245 nm (in der Ni-Ni-Ebene) ist vergleichbar mit demjenigen in metallischem Nickel (0,249 nm) [Swa54], was auf starke metallische Bindung innerhalb der Ni<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Schichten hindeutet.

Die Verbindung der Schichten zu einem dreidimensionalen System erfolgt über kovalente lineare  $[:B=C=B:]^2$ -Brückenliganden [Kin96] mit kurzem B-C-Abstand (0,147 nm), der von der Variation der Seltenen Erde unbeeinflusst ist [Sie94b]. Die Gitterkonstanten der tetragonalen Kristallstruktur hingegen sind abhängig vom beteiligten SE-Ion. So wächst mit zunehmendem Lanthanidradius die Gitterkonstante  $a$  von 0,3472 nm in LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C auf 0,3533 nm in YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C, während  $c$  von 1,0658 nm auf 1,0566 nm abnimmt (Abbildung 5.1a).

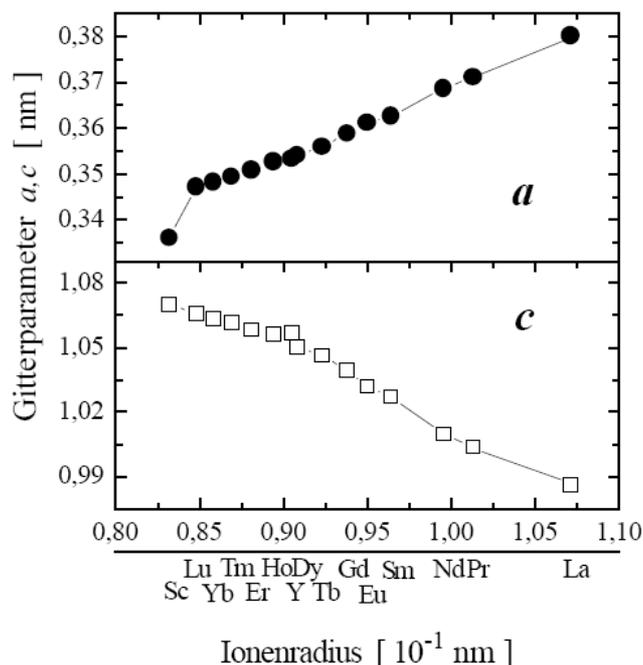


Abbildung 5.1a: Gitterparameter  $a$  und  $c$  der tetragonalen Struktur der RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Verbindungen in Abhängigkeit von den jeweiligen Radien der Seltenerd-(R)-Ionen [Fre00].

## 5.2 Supraleitende Eigenschaften

Die RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Verbindungen zeigen für die meisten Seltenerd-Elemente Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus [Cav94b, Civ00]. Dies wurde im allgemeinen Fall theoretisch erklärt [Bal63] und in vielen Verbindungen experimentell beobachtet [Map82]. Eine Übersicht gibt [Dre99]. In Abb. 5.2 sind zusammenfassend die charakteristischen Parameter  $T_c$  und der Sommerfeld-Koeffizient  $\gamma$  der elektronischen spezifischen Wärme über der errechneten Zustandsdichte an der Fermi-Kante aufgetragen. Ein Grund dafür, dass  $N(0)$  und  $T_c$  in keinem einfachen Zusammenhang stehen, könnte die relativ komplexe Bandstruktur der Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbide sein. Möglicherweise sind nur ausgewählte Bänder oder Elektronengruppen an der Supraleitung beteiligt. Die spezielle Struktur der Fermi-Fläche könnte ebenfalls von Bedeutung sein [Fre00].



Die meisten elektronischen Eigenschaften von YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C und LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C zeigen ähnlichen Charakter, wie sich aus Bandstrukturrechnungen ergibt [Hil99, Dre99, Rei05]. Experimentelle Unterschiede zwischen YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C und LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C zeigen sich hingegen am deutlichsten in den elektrischen Transportgrößen: In Hall-Effekt-Experimenten verlief  $R_H(T)$  linear für YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C, nichtlinear (für  $T < 80$  K) für LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C. In Messungen des elektrischen Widerstands verläuft  $\Delta\rho(B=0) \propto T$  für YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C bzw.  $\Delta\rho(B=0) \propto T^2$  für LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C [Nar99, Fis95].

Die charakteristischen Größen der beiden Verbindungen sind in Tabelle 5.1 vergleichend angeführt.

	YNi <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C	LuNi <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C	Quelle
$T_c$	14,5... 15,5 K	16,1... 16,6 K	[Cav94b, Civ00, Par04]
$\kappa_{GL}$	13 ... 20	12...15	[Bra94, Ku94, Par04]
$\lambda_L(0)$	120 ... 160 nm	70 nm	[Bra94, Ku94]
$\xi_{GL}(0)$	8 ... 10 nm	6...7 nm	[Bra94, Ku94, Iza02]
$B_{c2}(0)$	3,5 ... 11 T	12 T	[Shu98, Mic95, Bra94]
$B_{c1}(0)$	0,02 ... 0,03 T		[Bra94, Ku94]
$\gamma$	18,2 ... 18,7 mJ/molK	19 ... 19,5 mJ/molK	[Mov94, Car95, Hua06]
$N(E_F)$	4,0 Zustände / eV EZ	4,8 Zustände / eV EZ	[Pic94, Lee94]
$\lambda$	0,4...0,95	0,3 ...2,70	[Mic95, Dre01, Ber08]
$\Delta(0)$	1,3... 3,3 meV	2,2 meV	[And98, Bas07, Ray07]

Tabelle 5.1: Charakteristische Größen der Verbindungen LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C und YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C: supraleitende Übergangstemperatur  $T_c$ , Ginzburg-Landau-Parameter  $\kappa_{GL}$ , Eindringtiefe  $\lambda_L$ , Kohärenzlänge  $\xi_{GL}$ , oberes kritisches Feld  $B_{c2}$ , unteres kritisches Feld  $B_{c1}$ , Sommerfeld-Koeffizient der spezifischen Wärme  $\gamma$ , Zustandsdichte an der Fermikante  $N(E_F)$  (EZ = Einheitszelle), Elektron-Phonon-Kopplungsparameter  $\lambda$  und supraleitende Energielücke  $\Delta$ .

Isotopeneffekt-Experimente weisen darauf hin, dass sich YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C entsprechend einem klassischen Supraleiter verhält und die Sprungtemperatur, wie durch die BCS-Theorie [Bar57] beschrieben, einen Isotopeneffekt zeigt [Che98]. YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C stellt einen Typ-II-Supraleiter dar, das heißt, ein äußeres Magnetfeld dringt schon bei relativ kleinen Feldern in Form von Flussschläuchen in den Supraleiter ein. Typ-II-Supraleiter schirmen äußere Magnetfelder, die kleiner als das untere kritische Feld  $B_{c1}$  sind, vollständig ab. Diese Felder liegen bei den YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Verbindungen typischerweise in der Größenordnung von  $B_{c1}(0) \approx 20$  mT, wohingegen die oberen kritischen Felder  $B_{c2}$ , die die Supraleitung zerstören, durchaus einige Tesla betragen können [Bra94].

### Anisotropie des Ordnungsparameters

Die Symmetrie der Kristallstruktur legt ein anisotropes Verhalten der supraleitenden Eigenschaften von  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  nahe. Wie weiter unten ausgeführt werden wird, gibt es darüber hinaus Hinweise auf Mehrband-Supraleitung [Hua06, Bas07, Mül07, Ray07, Ber08, Web08]. Falls die Supraleitung in  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  tatsächlich auf mehrere Bänder verteilt ist, könnte dies ebenfalls zu einer Anisotropie führen. Anisotrope Supraleitung kann durch eine Richtungsabhängigkeit der Energielücke  $\Delta$  für die supraleitenden Quasiteilchen nachgewiesen werden. Für  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  wurden die supraleitende Energielücke und ihre Richtungsabhängigkeit durch Punktkontaktspektroskopie [Nai06, Bas07] untersucht, es wurden jedoch keine Hinweise auf eine deutliche Anisotropie gefunden.

Der Verlauf der spezifischen Wärme, wie er in dieser Arbeit gemessen wurde, kann Hinweise auf mögliche Anisotropien der Energielücke  $\Delta$  liefern: verschwindet die Energielücke stellenweise auf der Fermi-Fläche, so sollte bei Auftreten punktförmiger Knoten  $c_{\text{es}}(T, B = 0) \propto T^3$  gelten, bei linienförmigen Knoten  $c_{\text{es}}(T, B = 0) \propto T^2$ .  $c_{\text{es}}$  ist die spezifische Wärme der supraleitenden Elektronen. Der supraleitende Zustand der  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ist bereits mehrfach mittels der spezifischen Wärme analysiert worden [Mov94, Hon94, Mic95, Lip01, Son03, Fuc04, Sch05, Hua06, Wäl06]. Einige Experimente deuteten auf eine Temperaturabhängigkeit gemäß  $c_{\text{es}}(T, B = 0) \propto T^3$  hin und wurden als Hinweis auf punktförmige Knoten auf der Fermi-Fläche gewertet [Hon94, Hei95, Noh97, Wan98, Fuc04, Sch05]. Weitere Messungen der spezifischen Wärme konnten vollständig im Rahmen eines Einband-BCS-Modells mit erhöhter Elektron-Phonon-Kopplung erklärt werden [Mic95, Hag00], oder wurden im Rahmen eines Modells anisotroper  $s$ -Wellen-Supraleitung im Eliashberg-Formalismus erklärt [Eli68]. Im Rahmen eines Zweibandmodells wurden darüber hinaus kürzlich vorgestellte Messungen der spezifischen Wärme beschrieben [Hua06, Wäl06]. Auch der Verlauf des oberen kritischen Magnetfelds  $B_{c2}(T)$  kann nur durch ein Mehrbandmodell sinnvoll beschrieben werden [Shu98]. Die Anwendung von Mehrbandmodellen wird im Folgenden ausführlich erläutert.

Ziel dieser Arbeit war daher, die spezifische Wärme von  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  an einkristallinen Proben hoher Qualität mit möglichst hoher Auflösung zu bestimmen, um die Modelle zu überprüfen.

### Zustandsdichte

Mit Hilfe der experimentell aus Messungen der spezifischen Wärme bestimmten Sommerfeld-Konstanten  $\gamma$  lässt sich die Kopplungsstärke  $\lambda$  analysieren [Ros00]:

$$\gamma = \frac{\pi^2 k_{\text{B}}^2}{3} N(0)(1 + \lambda). \quad (5.1)$$

$N(0)$  ist die Zustandsdichte an der Fermi-Kante,  $\lambda$  ist die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante und  $k_{\text{B}}$  ist die Boltzmann-Konstante. Durch  $\lambda$  lässt sich die Kopplung klassifizieren;

man spricht von schwacher Kopplung für  $\lambda \leq 0,5$ , von starker Kopplung für  $\lambda \geq 1$  und für  $0,5 < \lambda < 1$  von mittlerer Kopplung. Für die Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbid-Verbindungen ergibt sich meist eine mittlere bis starke Kopplungskonstante  $0,4 \leq \lambda \leq 1,2$  [Dre01]. Die experimentellen Werte der Sommerfeld-Konstanten  $\gamma_{\text{exp}}$  für YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C ergeben einen Wert von  $\lambda \approx 1$ .

Bandstrukturrechnungen zu LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C und YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C [Pic94] und anderen unmagnetischen Borkarbid-Verbindungen zeigen eine dreidimensionale elektronische Struktur. Einige Beispiele für entsprechende Bandstrukturrechnungen werden in [Dre99] diskutiert. Die Bandstrukturrechnungen zeigen, dass es keine einfache Korrelation zwischen dem Wert der Zustandsdichte an der Fermi-Energie  $N(0)$ , der supraleitenden Sprungtemperatur  $T_c$  sowie der Kopplungskonstante  $\lambda$  gibt. Ein Grund dafür, dass kein einfacher Zusammenhang wie in Gln. (2.24) bis (2.26) besteht, könnte die relativ komplexe Bandstruktur der Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbide sein. Möglicherweise sind nur ausgewählte Bänder oder Elektronengruppen an der Supraleitung beteiligt. Insbesondere die supraleitenden Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbide zeigen ein teilweise sehr ausgeprägtes Nesting, das möglicherweise in enger Verbindung mit der Supraleitung steht. Nesting liegt vor, wenn deckungsgleiche Teile der Fermi-Fläche durch einen gemeinsamen reziproken Gittervektor  $\mathbf{q}$  aufeinander verschoben werden können.

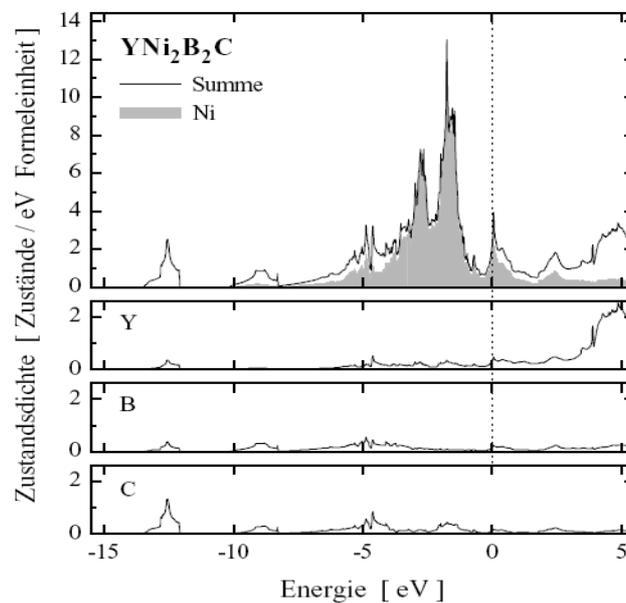


Abbildung 5.2a: Elektronische Zustandsdichte von YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C und Beiträge der einzelnen Atomsorten (nach [Pic94]).

Die berechneten Zustandsdichten zeigen für die supraleitenden Verbindungen YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C [Rav98] und LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C [Mat94] ein scharfes Maximum in der Nähe der Fermi-Kante, wie es in Abb. 5.2a exemplarisch für YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C dargestellt ist. Die elektronische Zustandsdichte  $N(E)$  weist an der Fermi-Kante eine starke Überhöhung auf. Diese ist auf ein sehr flaches Band im Bereich der Fermi-Energie zurückzuführen, das hauptsächlich durch die 3d-Elektronen des

Nickels bestimmt wird [Sin96]. Die hohe Zustandsdichte an der Fermi-Energie wird als Grund für das relativ hohe  $T_c$  interpretiert [Buc93].

Für die Zustandsdichte ergibt sich aus Bandstrukturrechnungen für beide Verbindungen  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  und  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  derselbe Wert  $N(E_F) \approx 4$  (Zustände) / (eV Einheitszelle). Der experimentelle Sommerfeld-Koeffizient für  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ , wie in Abschnitt 5.4 näher behandelt, liefert hingegen in einem naiven Ansatz für freie Elektronen  $N_{\text{exp}}(E_F) \approx 8,5$  (Zustände) / (eV Einheitszelle). Frühere Untersuchungen weisen ebenfalls auf diese Diskrepanz hin und erklären sie mit erhöhter Elektron-Phonon-Kopplung. Weitere Informationen über die elektronische Struktur wurden aus de Haas-van Alphen-Messungen und aus spektroskopischen Untersuchungen, wie zum Beispiel Photoemission und Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie gewonnen [Mül01]. Hierdurch wird der dreidimensionale Charakter der Bindungen in den  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen bestätigt [Bös95].

### Einbandmodell

Der einfachste Zugang zur Beschreibung der Supraleitung ist ein isotropes Einband-Modell, welches sich auf das Band an der Fermi-Energie beschränkt. Falls mehrere Bänder die Fermi-Energie kreuzen, kann man oft in guter Näherung aus diesen Bändern durch Mittelung ein effektives Band bilden und die Beschreibung so auf ein Einband-Modell reduzieren.

Da es bisher keine umfassende Theorie für stark gekoppelte Supraleiter gibt, wird die Beschreibung schwach gekoppelter Supraleiter als Näherung für die Beschreibung von stärker gekoppeltem supraleitenden  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  herangezogen. Die Werthamer-Helfand-Hohenberg-Theorie (WHH), die strenggenommen nur für schwache Elektron-Phonon-Kopplung gilt, liefert eine vollständige Beschreibung des oberen kritischen Feldes  $B_{c2}(T)$  [Wer66]. Diese Beschreibung unterscheidet zwischen Supraleitern, die sich im sogenannten *clean limit* oder *dirty limit* befinden.

Für den „dirty limit“ liefert das WHH-Modell:

$$B_{c2}(0) = -0,693\mu_0 \left. \frac{dB_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c} T_c. \quad (5.2)$$

Supraleitende Verbindungen vom Typ  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  haben üblicherweise mittlere freie Weglängen im Bereich von 100 nm und Korrelationslängen von 5,5 bis 10 nm [Kal96] und sind damit sicherlich keine Supraleiter im dirty limit.

Im clean limit erhält man:

$$B_{c2}^*(0) = \frac{2\pi^2 k_B^2 T_c^2}{e\hbar v_F^2}. \quad (5.3)$$

Dabei ist  $B_{c2}^*(0)$  der Grenzfall für Supraleitung ohne Streuprozesse an Verunreinigungen (daher „clean limit“).

Da die in dieser Arbeit untersuchten Proben sicherlich im clean limit liegen, ist eine korrekte Beschreibung durch die WHH-Theorie fraglich. Das Hauptproblem liegt in der genauen Erfassung der Krümmung von  $B_{c2}(T)$ , insbesondere deren Vorzeichenwechsel im Fall eines clean limit-Supraleiters (siehe Abschnitt 5.4). Im clean limit hat  $B_{c2}(T)$  in der Nähe von  $T_c$  eine positive Krümmung. Die Krümmung nimmt in clean limit und dirty limit zu tieferen Temperaturen immer weiter ab.

### **Multibandmodell**

In diesem Modell werden Systeme beschrieben, deren Supraleitung von zwei (oder mehreren) verschiedenen Ordnungsparametern abhängt. Der experimentelle Nachweis von Mehrband-Supraleitung gelingt im Wesentlichen über die unterschiedlichen (mit den jeweiligen Bändern verknüpften) Energielücken, entweder direkt über spektroskopische Methoden (wie Punktkontaktspektroskopie) oder indirekt (wie in der vorliegenden Arbeit über den charakteristischen Temperaturverlauf der spezifischen Wärme).

Eine der Bedingungen für Multiband-Supraleitung ist, dass mehr als ein Band das Fermi-Niveau kreuzen sollte [She65, Haf70]. Eine zweite Voraussetzung ist, dass nur schwache Interband-Streuung vorliegt [Suh59], was nur selten erfüllt wird. Der wohl bekannteste Vertreter von Zweiband-Supraleitung ist  $\text{MgB}_2$  [Fin01, Bou01a, Lya02, Maz02].  $\text{MgB}_2$  zeichnet sich ähnlich der Borkarbide durch hohe Anisotropie aus. Die supraleitenden Bänder  $\sigma$  und  $\pi$  sind durch unterschiedliche Dimensionalitäten gekennzeichnet, was in diesem Beispielfall eine Interband-Streuung stark erschwert.

Die Motivation für die Anwendung eines Multibandmodells liegen in der Aufteilung der in den Borkarbidern vorliegenden Fermi-Geschwindigkeiten in zwei oder drei Gruppen, wie durch Bandstrukturrechnungen [Dre99] und durch dHvA-Experimente [Hei95, Ngu96, Ber08] gezeigt werden konnte. Insbesondere die Fermi-Geschwindigkeiten aus dHvA-Experimenten bilden eine wichtige experimentelle Grundlage für ein isotropes Zweiband-Modell für die Borkarbide nach Shulga und Drechsler [Shu98]. Mit einem Multibandmodell konnten Müller et al. den elektrischen Widerstand, die Magnetisierung, die spezifische Wärme und Ergebnisse von Punktkontakt-Messungen in  $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$  erklären [Mül07]. Innerhalb der paramagnetischen und der inkommensurabel ordnenden Phase tritt in  $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$  eine große Anisotropie von  $B_{c2}(T)$  auf. In der kommensurabel ordnenden Phase unterhalb  $T_N$  verschwindet die Anisotropie, was ein deutliches Indiz für den Multiband-Charakter der Supraleitung in  $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$  ist.

Vor kurzem hat es eine Vielzahl von experimentellen und theoretischen Arbeiten gegeben, die die Mehrband-Eigenschaften in  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  stützen. Eine starke Unterstützung für Multiband-Supraleitung in  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  und  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  wurde [Shu98, Yam04, Yok06, Bas07] durch Punktkontakt-Spektroskopie gewonnen. Auch Messungen der Quantenoszillationen an

den nichtmagnetischen Borkarbid LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C und YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C geben Beweise für Multiband-Verhalten [Ber08]. Zur Interpretation des dHvA-Effektes wurde eine detaillierte Analyse der anisotropen Multiband-Kopplungen in LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C von Bergk et al. [Ber08] durchgeführt. Sie verglichen ihre dHvA-Messungen an supraleitenden LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Einkristallen mit theoretischen Bandstruktur-Untersuchungen. Sie fanden vier verschiedene Fermi-Flächen, die nach ihren charakteristischen Formen benannt wurden und die allesamt unterschiedliche Vielteilchen-Wechselwirkungen aufweisen. Diese Fermi-Flächen zeigen auch große Anisotropien und Unterschiede in den absoluten Werten der Kopplungsstärke  $\lambda$ , wie aus dem Massenerhöhungsfaktor  $\lambda'$  abgeleitet werden kann (Abb. 5.3). Der Massenerhöhungsfaktor wird aus dem Verhältnis zwischen der experimentell bestimmten effektiven Masse und der aus Bandstrukturrechnungen abgeleiteten errechnet und kann als Maß für die Elektron-Phonon-Kopplung  $\lambda$  dienen, da die Bandstrukturrechnung die Phononenkopplung nicht berücksichtigt [Ber08].

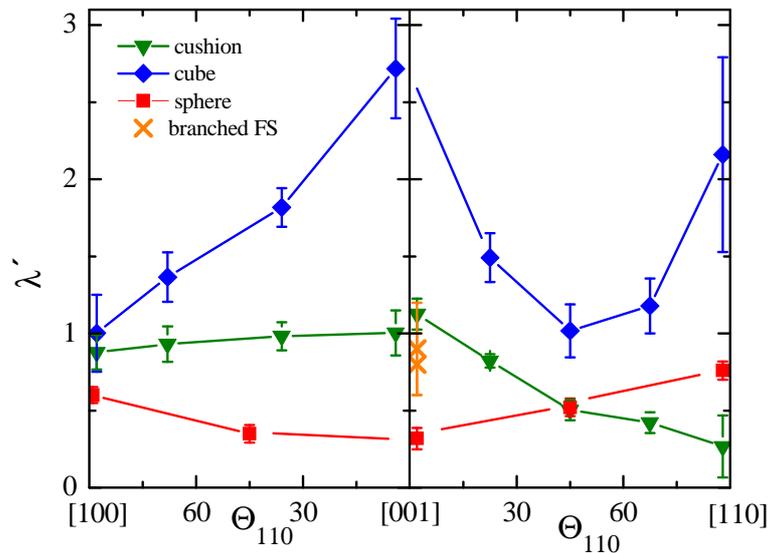


Abbildung 5.3: Winkelabhängigkeit des Massenerhöhungsfaktors  $\lambda'$  für drei geschlossene Fermi-Flächen und für eine verzweigte Fermi-Fläche von LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C [Ber08].  $(\lambda'+1)$  gibt das Verhältnis zwischen der experimentell bestimmten effektiven Masse und der aus einer Bandstrukturrechnung abgeleiteten an.  $\lambda'$  kann somit als Maß für die Elektron-Phonon-Kopplung  $\lambda$  dienen, da die Bandstrukturrechnung Vielteilchenwechselwirkungen nicht berücksichtigt.

Die weitere ausführliche Diskussion von dHvA-Messungen an LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C wird in der Dissertation von Frau B. Bergk (FZD) erfolgen [Ber09]. Im Einklang mit den dort diskutierten Ergebnissen wird die spezifische Wärme in dem vorliegenden Abschnitt im Rahmen eines Multibandmodells analysiert. Es handelt sich dabei um eine Linearkombination von renormierten BCS-artigen Temperaturabhängigkeiten ( $\alpha$ -Modell) für die jeweiligen Einzelbänder, wie im Folgenden detailliert geschildert.

Einen weiteren wichtigen Hinweis auf das Multiband-Verhalten von YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C lieferte die Temperaturabhängigkeit des Anisotropieverhältnisses der oberen kritischen Magnetfelder (Abschnitt 5.6)  $B_{c2}^{ab}$  zu  $B_{c2}^c$  (Abb. 5.15). Das obere kritische Feld ist für YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C abhängig von der Magnetfeldorientierung bezüglich der Kristallachsen. Shulga et al. machen die Kopplung zwischen den Bändern in RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Verbindungen für die positive Krümmung des oberen kritischen Feldes im Fall des clean limits verantwortlich [Shu98]. In Shulgas Zweiband-Modell wird vorhergesagt, dass sich die positive Krümmung von  $B_{c2}(T)$  sowie die Werte von  $B_{c2}(0)$  und  $T_c$  durch einen zunehmenden Anteil an Verunreinigungen, die für die Interbandstreuung verantwortlich sind, verringert, bis mit dem Verschwinden der positiven Krümmung der Fall des dirty limits erreicht ist [Shu98].

### 5.3 Proben

Die Präparation der YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Einkristalle erfolgte durch eine Zonen-Schmelz-Technik mit optischer Heizung, wie in [Beh99a, b] beschrieben. Neutronenbeugungsmessungen bestätigen, dass die Kristalle, sofern sie nur eine kleine Verkipfung  $< 0.45^\circ$  innerhalb des Kristalls aufweisen, keine Spuren einer zweiten Phase zeigen [Kre04]. Die Kristall-Qualität und Ausrichtung wurde darüber hinaus durch Röntgenuntersuchungen und durch metallographische Methoden einschließlich Elektronen-Strahl-Mikroanalyse festgestellt [Beh99a, b]. Es wurde auch bei dieser Untersuchung keine zweite Phase gefunden. Die qualitativ hochwertigen Einkristalle von YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C, mit 5 mm im Durchmesser und 6 mm in der Länge und  $m_A = 33,90$  mg für Probe A (HKZ066-A) sowie 3 mm Durchmesser und 4 mm Länge und  $m_B = 11,10$  mg für Probe B (HKZ066-B), die von Dr. G. Behr vom IFW Dresden hergestellt wurden, bilden die Arbeitsgrundlage dieses Kapitels. Beide Proben gingen aus demselben Probenstück hervor, welches nach der Zucht geteilt wurde. Die Proben A und B wurden sodann mit unterschiedlichen Temperaturen und Zeitdauern getempert.

### 5.4 Elektrischer Widerstand

Die physikalischen Eigenschaften, wie die Widerstandsverhältnisse und die Sprungtemperaturen  $T_c$  der Proben sind eng mit der Kristallperfektion verknüpft, die sich wiederum durch den Herstellungsprozess und die thermische Behandlung der Proben beeinflussen lässt. Zur Bestimmung dieser Größen dienten Messungen des spezifischen Widerstandes im Temperaturbereich zwischen 4 und 300 K ohne äußeres Magnetfeld. Die wesentlichen Ergebnisse sind in Abb. 5.4 dargestellt. Man sieht die scharfen Übergänge zur Supraleitung bei  $T_c$  (Probe B) = 15,53(5) K und  $T_c$  (Probe A) = 15,30(5) K.

Um neue Erkenntnisse und weitere Aufschlüsse über die Eigenschaften des Elektronensystems der Borkarbide zu gewinnen, werden in diesem Kapitel Punktkontakt-Spektroskopie-Messungen [Bas07] sowie Widerstands- und Magnetisierungsmessungen, die von Dr. Fuchs (IFW Dresden) durchgeführt wurden, an YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Einkristallen (Probe A und Probe B) diskutiert.

Wie in Abb. 5.4 gezeigt, lässt sich der Widerstand im Temperaturbereich  $T_c \leq T \leq 70$  K mit der Gleichung (5.4):

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^n \quad (5.4)$$

beschreiben. Hierbei ist  $\rho_0$  der temperaturunabhängige Widerstandsbeitrag, welcher durch Streuung der Elektronen an Gitterbaufehlern (Leerstellen, Fremdatomen,...) hervorgerufen wird.

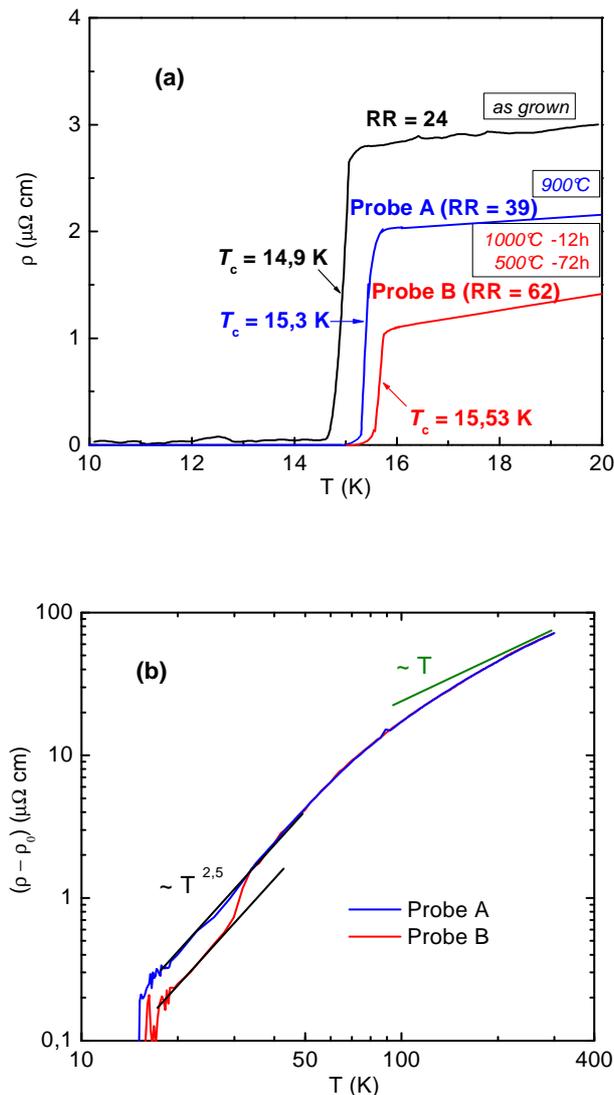


Abbildung 5.4: (a) Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands  $\rho(T)$  für die beiden YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Einkristalle. Die Proben unterlaufen an  $T_c$  einen vollständigen, scharfen Übergang zur Supraleitung. Mit zunehmendem Widerstandsverhältnis steigt  $T_c$  an. (b) Spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho(T)$  von YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C über den gesamten Temperaturbereich hinweg. Die Gerade verläuft gemäß  $\rho(T) = \rho_0 + T^{2.5}$  und dient der optischen Führung.

Der spezifische elektrische Widerstand der Proben A und B, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, wächst mit steigender Temperatur. Von Raumtemperatur kommend,

verläuft  $\rho(T)$  in Übereinstimmung mit [Rat97] linear mit der Temperatur, und mündet bei ca. 110 K in einen Verlauf gemäß  $\rho(T) \propto T^{2,5}$ , wie in Abbildung 5.4(b) dargestellt. Eine Abhängigkeit gemäß  $\rho(T) \propto T^{2,3}$  wurde an einem Einkristall [Lip00] und gemäß  $\rho(T) \propto T^{2,2}$  an einem Polykristall [Sch08] ermittelt. Der Ursprung dieser Temperaturabhängigkeit ist noch nicht verstanden. Einige mögliche Mechanismen sind der Einfluss von Unordnung oder von unterschiedlichen Ladungsträgern, sowie Elektron-Elektron-Wechselwirkung oder starke Elektron-Phonon-Kopplung [Rat97, Bra00].

Die Widerstandsverhältnisse  $RR$  (Resistivity Ratio) ergeben sich durch  $RR = \rho(300 \text{ K})/\rho(T_c)$ . Hohe Widerstandsverhältnisse sind als ein Zeichen für hohe Kristallperfektion zu betrachten. Da in der Literatur unterschiedliche Definitionen benutzt werden, ist beim Vergleich mit Literaturdaten jeweils auf die zugrundeliegende Definition des  $RR$  (oft auch  $RRR$  für Residual Resistivity Ratio) zu achten. Die YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Kristalle zeigen einen schmalen supraleitenden Übergang, dessen Breite ca. 0,1 K beträgt, und hohe Widerstandsverhältnisse, die bis zu 62 für Probe B betragen. Das sind die höchsten Werte, die bis jetzt für diese Kategorie von intermetallischen Verbindungen berichtet worden sind.

Probe A hat ein Widerstandsverhältnis von  $RR \approx 39$ . Ein vergleichbarer Wert wurde an einem anderen YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Einkristall in [Hei95, Iza02, Sou05] beobachtet. Für Probe B liegen die Widerstandsverhältnisse sogar noch um etwa einen Faktor zwei höher als bei Probe A. Die Verbesserung der Probe B erfolgte durch Tempern durch optische Heizung. Eine Erhöhung des Widerstandsverhältnisses  $RR$  von 39 auf 62 ist ganz verstanden. Die Verbesserung an Probe B ist deutlich an der kritischen Temperatur, die um 0,2 K höher ist als bei Probe A, zu sehen. Die Zunahme der supraleitenden Phasenübergangstemperatur  $T_c$  von 15,53(5) K gegenüber Probe B (1000°C-Glühung) auf 15,30(5) K für Probe A (900°C-Glühung) weist auf eine Verbesserung der Homogenität der supraleitenden Phase in Probe B hin.

Behr und Mitarbeiter haben durch Neutronenbeugung festgestellt, dass für alle untersuchten RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Systeme die Supraleitungseigenschaften nicht von der Dichte der Stapelfehler abhängen, sondern hauptsächlich durch Punktdefekte bestimmt sind [Bel98, Beh99a]. In Probe B ist wahrscheinlich eine höhere Konzentration von Punktdefekten und Versetzungen vorhanden, die durch die Glühung bis 1000°C als auch durch die hohe Abkühlrate nach der Einkristallzucht verursacht worden sein kann. In Probe A hingegen wurden die Punktdefekte und Versetzungen durch eine wesentlich langsamere Abkühlrate vermieden. Die unterschiedlichen Eigenschaften können auch auf die variierenden Reinheit, insbesondere der bei der Zucht verwendeten Seltenen Erden, zurückzuführen sein. Zudem können auch strukturelle Unterschiede der einzelnen Kristalle vorliegen [Sou05].

Wie im Abschnitt 5.5 diskutiert wird, zeigt die Auswertung der spezifischen Wärme der beiden Proben, im Gegensatz zu den Ergebnissen aus den Widerstandsmessungen, dass die Probe B einen Tieftemperaturbeitrag zur spezifische Wärme zeigt, der auf gestörte Bereiche innerhalb der Probe hindeutet.

## 5.5 Spezifische Wärme von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Im Folgenden werden die aus Messungen der spezifischen Wärme gewonnenen Ergebnisse an zwei unterschiedlich thermisch behandelten  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen (Probe A und Probe B), die in Abschnitt 5.3 beschrieben sind, präsentiert.

Die spezifische Wärme  $c(T, B)$  von Probe A wurde mit der Heizpulsmethode (Abschnitt 3.1) gemessen. Da der Messaufbau für die spezifische Wärme mit der Heizpulsmethode an der TU Dresden nur für Temperaturen oberhalb 1,5 K geeignet ist, sind darüber hinaus Messungen an beiden Proben auch mit der Relaxationsmethode (PPMS) (Abschnitt 3.1) am Forschungszentrum Dresden-Rossendorf durchgeführt worden. Es wird später gezeigt werden, wie notwendig es war, dass die spezifische Wärme der beiden untersuchten  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben bei Temperaturen kleiner als 1,5 K gemessen wird. Die elektronische spezifische Wärme von Probe A stimmt im supraleitenden Zustand im Wesentlichen mit der von Probe B überein. Auch die Kurven, die mit unterschiedlichen Methoden (PPMS und Heizpulsmethode) gewonnen wurden, sind im Überlappungs-Temperaturbereich im Rahmen der Mess-genauigkeiten deckungsgleich. Das zeigt, dass der im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Messaufbau der Heizpulsmethode genaue Ergebnisse liefert, die in ihrer Präzision jedoch die der PPMS-Methode übertreffen (Abbildung 5.6(a)).

### Messergebnisse

Die spezifische Wärme  $c(T, B)$  der beiden Proben wurde zunächst im Nullfeld gemessen. Danach wurden die Messungen im konstanten Magnetfeld durchgeführt. An Probe B wurden (im PPMS) Messungen der spezifischen Wärme im Temperaturbereich  $0,38 \text{ K} \leq T \leq 20 \text{ K}$  und in Magnetfeldern  $B \leq 9 \text{ T}$  parallel zur  $c$ -Achse durchgeführt (Abbildung 5.5).

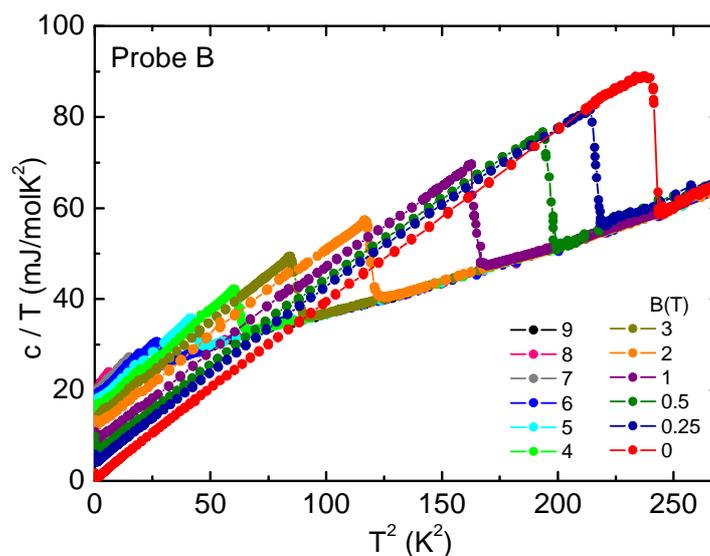


Abbildung 5.5: Spezifische Wärme von  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  (Probe B) in verschiedenen magnetischen Feldern  $B \leq 9 \text{ T}$  bei Temperaturen  $0,38 \text{ K} \leq T \leq 20 \text{ K}$ . Der Bereich tiefer Temperaturen ist in Abb. 5.8 vergrößert dargestellt.

Die Ergebnisse für Probe B sind in Abb. 5.5 in der  $c/T$  über  $T^2$ -Auftragung dargestellt. Mit wachsendem Feld wird der supraleitende Phasenübergang zu tieferen Temperaturen verschoben. Im Nullfeld ist  $T_c(0) = 15,53(5)$  K; bei  $B = 9$  T schließlich ist der Phasenübergang unter die tiefste erreichbare Temperatur verschoben ( $T_c(9\text{ T}) < 0,35$  K). Das obere kritische Magnetfeld für die untersuchten Proben liegt unterhalb von 9 T.

Oberhalb  $T_c$  verlaufen die Temperaturabhängigkeiten in verschiedenen Feldern aufeinander. Die spezifische Wärme des normalleitenden Zustands verläuft jedoch nicht linear in der Auftragung  $c/T$  über  $T^2$ , sondern zeigt eine leichte Krümmung, die eine Extrapolation zu  $T = 0$  zum Zwecke der Bestimmung von  $\gamma(B)$  schwierig macht. Die Ursache dieser Krümmung wird im folgenden Abschnitt diskutiert. Im supraleitenden Zustand verlaufen die Kurven in höheren Feldern oberhalb derer in kleineren Feldern. Unterhalb von etwa 0,7 K wird eine Anomalie sichtbar. Die Ursache dieser Anomalie wird später diskutiert und eine Möglichkeit vorgestellt, die erlaubt, sie zu beschreiben.

In den folgenden Abschnitten wird zunächst nur der Beitrag der spezifischen Wärme der Elektronen diskutiert. Um sie aus den gemessenen Kurven zu extrahieren, werden zunächst die Sommerfeld-Konstanten für beide Proben aus der Gleichung

$$c = \gamma T + \beta T^3 \quad (5.5)$$

abgeschätzt. Dabei stellt  $\gamma$  den Sommerfeld-Koeffizienten des elektronischen Beitrags zur spezifischen Wärme und  $\beta$  den Koeffizienten der Tieftemperatur-Debye-Näherung für Phononen dar. Als zusätzliches Kriterium für eine erfolgreiche Extrapolation der gemessenen elektronischen spezifischen Wärme zu tiefen Temperaturen ist die Entropieerhaltung des supraleitenden Zustands zu erfüllen. Um den Beitrag des supraleitenden Elektronensystems zu erhalten, werden sodann die Daten für  $B = 9$  T (vollständige Unterdrückung der Supraleitung) von den Nullfelddaten nach (5.6) subtrahiert.

### Elektronische spezifische Wärme im normalleitenden Zustand

Abbildung 5.6(a) zeigt die Messergebnisse der spezifischen Wärme der beiden untersuchten YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Proben (A und B). Um die Abschätzung des elektronischen Anteils an der spezifischen Wärme durchzuführen, wurde die Tieftemperaturnäherung (Gl. 5.5) benutzt.

In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse der Messungen, wie die kritische Temperatur  $T_c$ , die Sprunghöhe der spezifischen Wärme  $\Delta c$  bei  $T_c$ , die Sommerfeldkonstante  $\gamma_n$ , der phononische Beitrag  $\beta$ , die normierte Sprunghöhe  $\Delta c/\gamma_n T_c$  bei  $T_c$  und die Debye-Temperatur  $\theta_D$  zusammengestellt. Sie sind vergleichbar mit den Daten aus der Literatur [Mov94, Hon94, Mic95, Lip01, Son03, Hua06]. Die normierte Sprunghöhe beider Einkristalle ist im Vergleich mit dem Erwartungswert der BCS-Theorie für schwache Kopplung erheblich vergrößert und beträgt in sehr guter Übereinstimmung  $\Delta c/\gamma_n T_c = 1,77(3)$  für Probe A und  $\Delta c/\gamma_n T_c = 1,80(2)$

für Probe B (BCS-Wert: 1,43). Das ist ein klarer Hinweis dafür, dass die Supraleitung in beiden  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben durch mittlere bis starke Elektron-Phonon-Kopplung bestimmt wird.

	$T_c$ (K)	$\Delta c$ (mJ/molK)	$\gamma_n$ (mJ/molK <sup>2</sup> )	$\beta$ (mJ/molK <sup>4</sup> )	$\Delta c/\gamma_n T_c$	$\theta_D$ (K)
Probe A	15,30(5)	552(3)	20,4(2)	0,127	1,77(3)	451(2)
Probe B	15,53(5)	553(1)	19,8(2)	0,131	1,80(2)	446(1)
[Mov94]	14,90	493(1)	18,7	0,097	1,77	489
[Hon94]	15,20	434(3)	18,2	0,075	1,57	537
[Mic95]	14,25	459(1)	18,20(2)	0,098	1,77	490(5)
[Lip01]	15,39	466(1)	17,5	0,116	1,73	465
[Son03]	14,50	554(1)	19,1	0,096	2	495
[Hua06]	13,77	426(7)	19,74(3)	0,077	1,57	533(7)

Tabelle 5.2: Eigenschaften der spezifischen Wärme, wie die absolute Sprunghöhe bei  $T_c$  ( $\Delta c(T_c)$ ), der Sommerfeld-Koeffizient ( $\gamma_n$ ), die kritische Temperatur ( $T_c$ ), der phononische Beitrag ( $\beta$ ), die normierte Sprunghöhe  $\Delta c/\gamma_n T_c$  bei  $T_c$  und die Debye-Temperatur ( $\theta_D$ ) der  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben A und B. Zum Vergleich sind Werte aus der Literatur angegeben.

Aus der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme im normalleitenden Zustand wird der Sommerfeld-Koeffizient  $\gamma_n$  und die Debye-Temperatur  $\theta_D$  ermittelt. Zur Abschätzung der Debye-Temperatur wurde die Tieftemperaturnäherung (2.20) benutzt. Der Sommerfeld-Koeffizient beträgt  $\gamma_n = 19,8(2)$  mJ/molK<sup>2</sup>, mit der zugehörigen Debye-Temperatur  $\theta_D = 446(1)$  K für Probe B und  $\gamma_n = 20,4(2)$  mJ/molK<sup>2</sup>,  $\theta_D = 451(2)$  K für Probe A. Das Auftreten einer zusätzlichen Phononenmode bei tiefen Temperaturen manifestiert sich in einer Krümmung von  $c/T(T^2)$  im normalleitenden Zustand, also zu einer Abweichung von der Temperaturabhängigkeit nach der Debye-Theorie.

Falls die Debye-Näherung gilt, sollten in der Auftragung  $c/T$  über  $T^2$  die Kurven in  $B = 9$  T als Geraden verlaufen. Abbildung 5.6(b) hingegen zeigt, dass die Kurven im normalleitenden Zustand im Bereich um  $T = 15$  K eine Steigungsänderung aufweisen. Oberhalb dieses ‚Crossover‘-Bereichs verlaufen die Kurven mit größerer Steigung als bei tiefen Temperaturen. Einen analogen Verlauf fanden Hong et al. und Hilscher et al. [Hon94, Hil95], welche die Änderung der Steigung als das Auftreten einer weichen Phononenmode (‚phonon softening‘) interpretieren. Nur die unmagnetischen Borkarbide weisen ein ‚Weichwerden‘ (Abschnitt 2.4) eines der niederenergetischen akustischen Phononenzweige auf [Der95, Zar99]. Auch in [Kaw96, Der95, Lip01, Ign03, Hei04, Sch05, Wäl06] wird über eine weiche Phononenmode, die zusätzlich auftritt, berichtet. Interessant ist, dass Kawano et al. eine niederenergetische bosonische Anregung in  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  gefunden haben, die mit der

Supraleitung verknüpft ist und sogar über ein angelegtes Magnetfeld parallel mit dem supraleitenden Übergang unterdrückt werden kann [Kaw96].

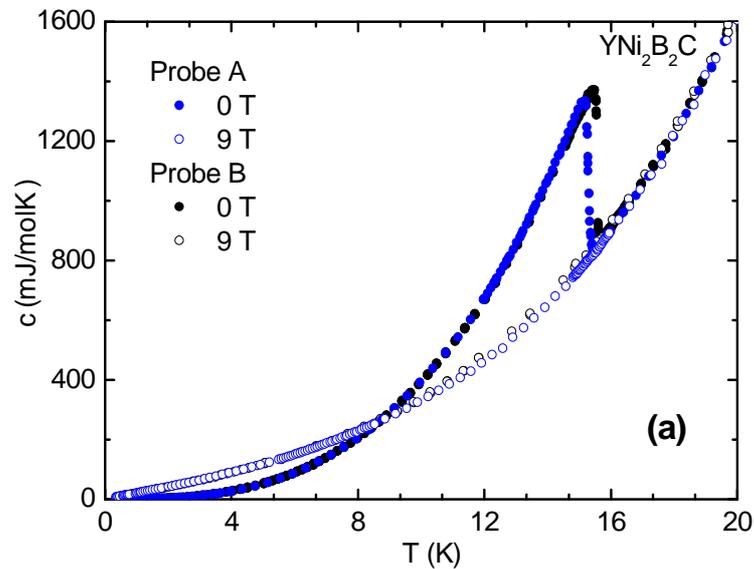


Abbildung 5.6(a): Spezifische Wärme der beiden  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristalle für  $0,38 \text{ K} \leq T \leq 20 \text{ K}$  in  $B = 0$  und  $9 \text{ T}$ . Der supraleitende Phasenübergang für Probe A ist bei  $T_c = 15,30(5) \text{ K}$  und für Probe B bei  $T_c = 15,53(5) \text{ K}$ .

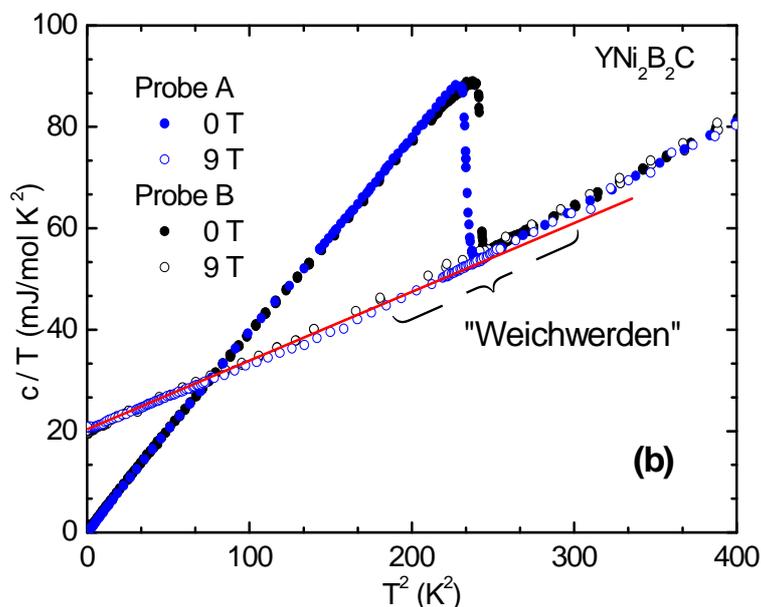


Abbildung 5.6(b): Daten aus Abb. 5.6(a) in einer Auftragung von  $c/T$  über  $T^2$ . Im Bereich  $14 \text{ K} \leq T \leq 17 \text{ K}$  nimmt die Steigung der  $B = 9 \text{ T}$ -Kurven deutlich zu, was als ein Weichwerden der akustischen Phononen gedeutet werden kann.

### Elektronische spezifische Wärme im supraleitenden Zustand

Der supraleitende Phasenübergang wird mit wachsendem Magnetfeld von  $T_c(B = 0) = 15,30(5)$  K für Probe A und  $T_c(B = 0) = 15,53(5)$  K für Probe B bis unter die tiefste gemessene Temperatur geschoben. Im Nullfeld beträgt der Maximalwert von  $c/T$  im supraleitenden Zustand  $87,9$  mJ/molK<sup>2</sup> für Probe A und  $88,7$  mJ/molK<sup>2</sup> für Probe B (siehe Abb. 5.6(b)).

Wie aus Abb. 5.7 hervorgeht, zeigt die Gesamtwärmekapazität  $c(T < T_c)$  der beiden untersuchten YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Proben bei 0 und 9 T einen nahezu linearen Anstieg von  $c/T$  in der Darstellung über  $T^2$  (Abb. 5.7). Es ist die Überlagerung aus Elektronen- und Gitterbeitrag dargestellt. Tatsächlich zeigen die Daten der spezifischen Wärme bei Probe B einen deutlichen Anstieg zu tieferen Temperaturen hin für  $T \leq 0,7$  K (Abb. 5.7 (inset)), dieses wird im weiteren ausführlich diskutiert. Die in Abb. 5.7 eingezeichnete Anpassung mit einer  $T^3$ -Linie unterhalb von  $T_c$  beschreibt die Daten beider YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Proben. In [Mov94] wurde an einem Einkristall sowie für Polykristalle [Hon94, Hil95] ebenfalls eine  $T^3$ -Abhängigkeit beobachtet.

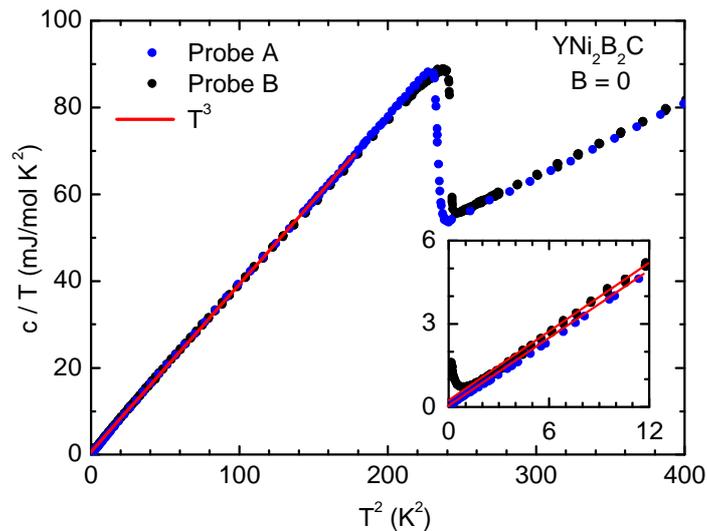


Abbildung 5.7: Nullfelddaten aus Abb. 5.6. Das eingebettete Bild zeigt einen Anstieg von  $c$  mit sinkender Temperatur unterhalb von 1 K bei Probe B im Nullfeld. Die durchgezogenen Linien entsprechen jeweils einer Anpassung  $c \propto T^3$ .

Wenn man die  $c/T$ -über- $T^2$ -Daten nach  $T \rightarrow 0$  extrapoliert, erwartet man, eine Ursprungsgerade zu erhalten, da es bei  $T = 0$  keine normalleitenden Elektronen gibt, die einen linearen Beitrag zur spezifischen Wärme verursachen würden. Sowohl für Probe A wie B ist dies nicht vollständig erfüllt (Abb. 5.11, eingebettetes Bild). Der endliche Achsenabschnitt der Extrapolation deutet auf einen nicht verschwindenden Anteil ungepaarter Elektronen hin. Auch jüngste dHvA-Experimente an LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C könnten auf einen geringen Anteil ungepaarter Elektronen für  $T \rightarrow 0$  hindeuten. Der Zweig der Fermi-Fläche, der aufgrund

seiner charakteristischen Form ‚sphere‘ genannt wird, scheint aufgrund der schwachen Elektron-Phonon-Kopplung keine supraleitende Energielücke auszubilden [Ber08].

### Anomalien in der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen

Bei der Bestimmung des elektronischen Beitrags der spezifischen Wärme  $c_{es}$  muss noch ein zusätzliches Problem gelöst werden, welches sich in der Hochtemperaturnäherung einer Schottky-ähnlichen Zwei-Zustands-System-Anomalie (2.31) in der spezifischen Wärme von Probe B unterhalb von ca. 0,7 K äußert.

Die spezifische Wärme der Probe B im Temperaturbereich  $0,38 \text{ K} \leq T \leq 2,23 \text{ K}$  (Abb. 5.8) zeigt einen deutlichen Anstieg bei tiefsten Temperaturen, der relativ unabhängig vom angelegten Magnetfeld ist. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um einen Verunreinigungseffekt [Yua03, Lee04] handeln könnte. Die Anomalie hängt möglicherweise mit der schwierigen chemischen Darstellung der Seltenen Erden zusammen, die stets kleine Beimengungen anderer und damit auch magnetischer Seltener Erden enthalten können [Rev98, Rap99, Beh09].

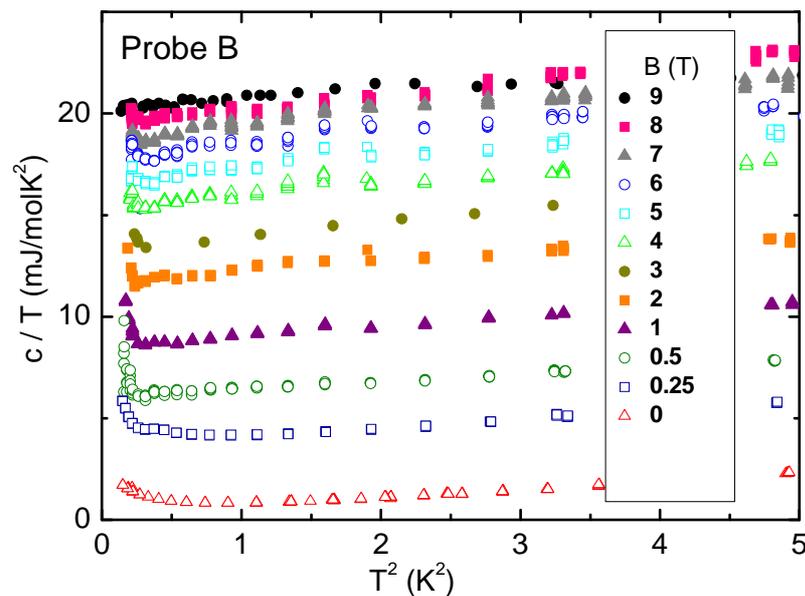


Abbildung 5.8: Die spezifische Wärme von YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C (Probe B) in Magnetfeldern von 0 bis 9 T im Temperaturbereich  $380 \text{ mK} \leq T \leq 2,23 \text{ K}$ .

Bei Probe A tritt diese Anomalie nicht auf (Abb. 5.7), das heißt, dass die Probe A weniger dieser unbekannt Störstellen hat. Das Inset in Abbildung 5.9 zeigt eine numerische Anpassung an die Daten der Probe B mit der Summe aus einem Term ( $\propto T^3$ ) und der Hochtemperaturnäherung eines Schottky-Terms ( $\propto T^{-2}$ ) sowie die entsprechende Kurve nach Separation des Schottky-Terms.

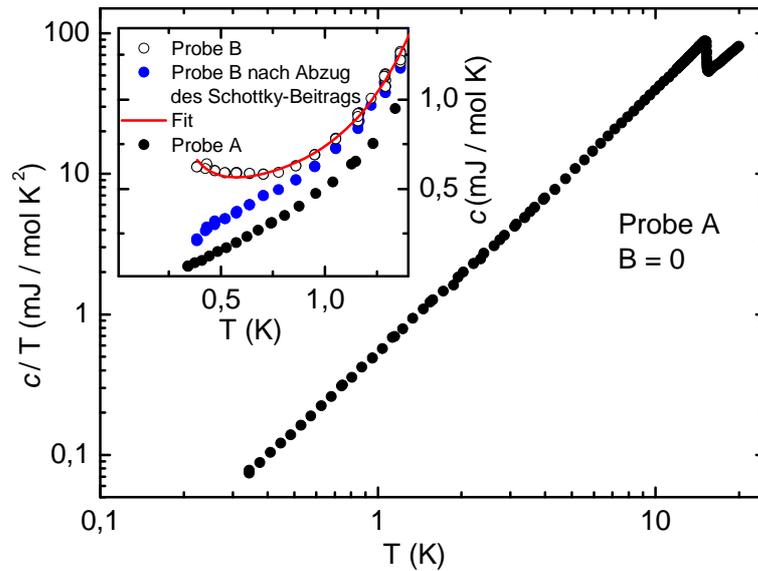


Abbildung 5.9: Spezifische Wärme von  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  (Probe A) (schwarze Punkte) im Temperaturbereich  $380 \text{ mK} \leq T \leq 20 \text{ K}$  im Nullfeld. Die eingebettete Abbildung zeigt eine Anpassung (rote Linie) an die Messwerte (offene Kreise) der Probe B mit der Summe aus einem Term ( $\propto T^3$ ) und der Hochtemperaturnäherung eines Schottky-Terms ( $\propto T^{-2}$ ) sowie die entsprechende Kurve (blaue Punkte) nach Abzug des Schottky-Terms.

Zur weiteren Diskussion des supraleitenden Zustands ist es hilfreich, den Anteil des Elektronensystems an der spezifischen Wärme herauszuarbeiten. Um den Beitrag der Elektronen zum supraleitenden Zustand  $c_{\text{es}}$  zu separieren, wurde (5.6) verwendet:

$$c_{\text{es}}(T, B) = c(T, B = 0) - c(T, B = 9 \text{ T}) + \gamma_{\text{n}} T. \quad (5.6)$$

Ein wichtiges Kriterium des Phasenübergangs vom normalleitenden Zustand zur Supraleitung ist die Erhaltung der Entropie zwischen dem normal- und dem supraleitenden Zustand im Bereich  $T < T_c$  (Abb. 5.10, eingebettetes Bild). Für die Entropie gilt:

$$S(T) = \int_{T=0}^T dT' \frac{c(T')}{T'}. \quad (5.7)$$

Da die Entropie oberhalb des Phasenübergangs für  $B = 0$  und  $9 \text{ T}$  identisch sein muss ( $S(T_c, B = 0) = S(T_c, 9 \text{ T})$ ), müssen auch die Flächeninhalte der Differenz der Kurven zwischen  $T = 0$  und dem Schnittpunkt der Kurven sowie zwischen Schnittpunkt und  $T_c$  identisch sein.

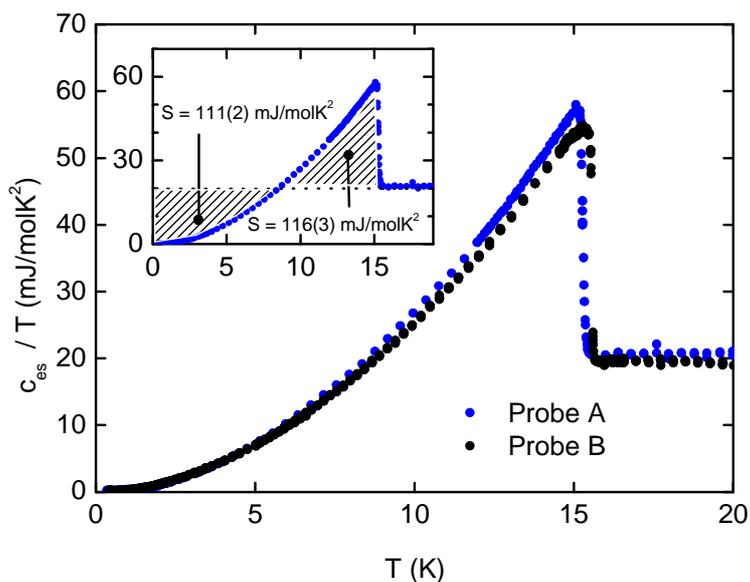


Abbildung 5.10: Elektronische spezifische Wärme im supraleitenden Zustand von beiden YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Proben, berechnet nach (5.6). Das eingebettete Bild zeigt die Erhaltung der Entropie zwischen dem normal- und dem supraleitenden Zustand für Probe A (siehe Text).

Wie bereits erwähnt, verläuft die Temperaturabhängigkeit des Elektronenbeitrags bei YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C nicht exponentiell, sondern folgt für beide YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Proben in etwa einem Potenzgesetz  $c_{es}(T) \propto T^3$  (Abb. 5.11).

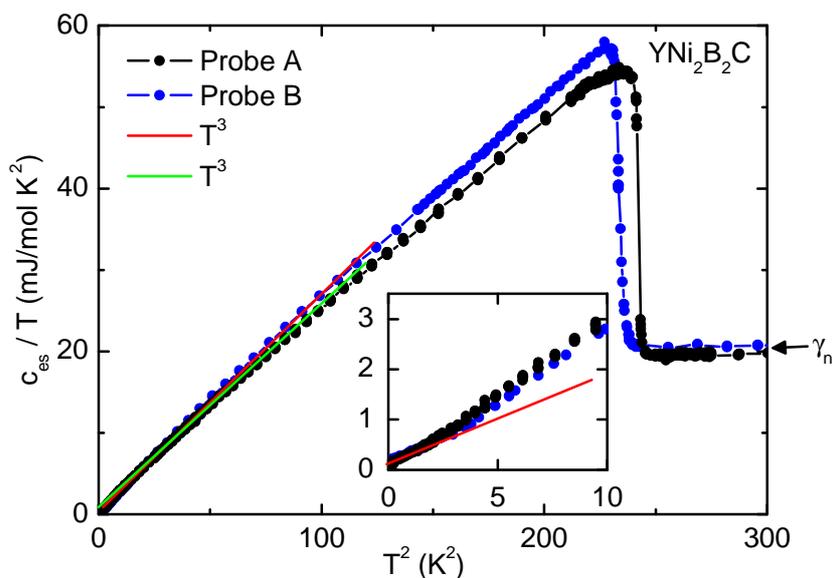


Abbildung 5.11: Elektronische spezifische Wärme im supraleitenden Zustand von beiden YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Proben. Der normalleitende Beitrag  $\gamma_n T$  entspricht in dieser Darstellung dem konstanten Wert oberhalb  $T_c$ . Das eingebettete Bild zeigt den endlichen Achsenabschnitt der Extrapolation.

Nahezu alle vorliegende Veröffentlichungen berichten über einen Restbetrag  $\gamma_0$  ( $T \rightarrow 0$ ) der spezifischen Wärme der supraleitenden Elektronen in der Größenordnung von  $1 \text{ mJ/molK}^2$ . Manalo et al. bestimmten den Restbetrag für  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  zu  $\gamma_0 \approx 0,4 \text{ mJ/molK}^2$  [Man01b]. Der Restbetrag könnte durch räumlich separierte nicht supraleitende Bereiche in der Probe entstehen. Dem widerspricht jedoch die Mikrostrukturanalyse der Proben, sowie das hohe Widerstandsverhältnis der Kristalle. Es wurde auch vorgeschlagen, dass es sich um eine besondere Eigenschaft des supraleitenden Zustands mit möglicher  $d$ -Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters handeln könnte [Pre94]. Wie bereits erwähnt, wird für  $d$ -Wellen-Supraleiter ein nichtverschwindender Beitrag Term in der spezifischen Wärme im Nullfeld ( $\gamma_0$ ) bei  $T \rightarrow 0$  vorhergesagt.

Die Probe B lieferte einen endlichen Wert  $\gamma_0 = 0,15 \text{ mJ/molK}^2$ . Auch die Extrapolation der Daten von Probe A im Nullfeld zeigt unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  zu  $T = 0$  hin einen ähnlichen Wert  $\gamma_0 = 0,11 \text{ mJ/molK}^2$ . Die  $\gamma_0$ -Werte sind endlich, aber sehr klein, was auf Supraleitung über das volle Probenvolumen hinweg hinweist und die gute Qualität der beiden Proben bestätigt.

Bereits kurz nach der Entdeckung der Supraleitung in  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  wurde in Kernspinresonanzexperimenten (NMR) am nicht magnetisch ordnenden  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  auf ein magnetisches Moment am Nickelplatz geschlossen [Iku94]. Blundell et al. konnten in  $\mu\text{SR}$ -Experimenten eine auffällige Änderung des magnetischen Fluktuationsspektrums des Ni-Untergitters bei  $T \approx 4 \text{ K}$  nachweisen und stützen damit die Vermutung einer Koexistenz von Supraleitung und magnetischer Ordnung [Blu96]. Auch  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  wurde mit NMR untersucht. Die Ergebnisse ergaben einerseits Hinweise auf antiferromagnetische Fluktuationen oder aber ein zumindest anomales Verhalten im normalleitenden Zustand [Koh95, Han95, Bor94]. Zeng et al. haben nach Mössbauer-Spektroskopieuntersuchungen an  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  vorgeschlagen, dass unterschiedliche Seltenerdelemente in  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  unabhängig von ihrem Magnetismus einen verschieden starken „Druck“ auf die Einheitszelle ausüben, sich dadurch die Gitterparameter ändern und somit ein magnetisches Moment am Nickelplatz induziert werden kann [Zen97].

### Analyse von $c(T)$ für $T < T_c$

Kürzlich vorgestellte Messungen der spezifischen Wärme von  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  wurden im Rahmen eines Zweibandmodells beschrieben [Hua06, Wäl06]. Untersuchungen der Winkelabhängigkeit der Wärmekapazität in  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  zeigen eine Anisotropie, welche durch eine anisotrope Energielücke begründet wird [Par03]. Eine Reihe von Experimenten zeigen ausgeprägte Anisotropien, die auf Supraleitungsmechanismen wie anisotrope  $s$ -Wellen-Supraleitung oder  $d$ -Wellen-Supraleitung schließen lassen [Mak96, Wan98]. In Experimenten zur spezifischen Wärme im Magnetfeld wurde eine Abhängigkeit der Sommerfeld-Koeffizienten (Abschnitt 5.6) gemäß  $\gamma(B) \propto B^{0,5}$  im supraleitenden Zwischenzustand beobachtet. Das Potenzgesetz  $\gamma(B) \propto B^{0,5}$  widerspricht dem von der BCS-Theorie vorhergesagten linearen Verlauf, was als Indiz für ein partielles Verschwinden der Energielücke im Modell unkonventioneller Kopplung interpretiert wurde [Noh97].

Weitere Wärmekapazitätsmessungen fanden ebenfalls Anzeichen für ein partielles Verschwinden der Energielücke, verknüpft mit Anisotropien des supraleitenden Kopplungsparameters [Man01a]. Mikroskopische Experimente mittels Rastertunnelmikroskopie [Wil97] und Neutronenstreuung [Esk97, McP98] an verschiedenen Borkarbidern (Lu-, Y-, Er-,  $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ) ergeben quadratische Flussliniengitter und magnetfeldinduzierte Flussliniengitterübergänge. Diese können durch Anlehnung an ähnliche Effekte in Hochtemperatursupraleitern (Abschnitt 5.6) im Rahmen der  $d$ -Wellen-Supraleitung, aber auch im Bild von konventioneller Kopplung im Formalismus einer anisotropen Ginzburg-Landau-Theorie beschrieben werden [Wil97].

Merkmale sowohl der anisotropen  $s$ -Wellen- als auch der  $d$ -Wellen-Theorie sind unter anderem die mögliche Implementierung einer Anisotropie der Energielücke  $\Delta(\mathbf{k})$  für die Quasiteilchenanregungen im supraleitenden Zustand. Speziell das mögliche partielle Verschwinden der Energielücke auf Teilen der Fermi-Fläche wäre damit in den Borkarbidern denkbar. Um weiteren Aufschluss über die Eigenschaften des Elektronensystems der Borkarbide zu gewinnen, wurden neue Untersuchungen der Punktkontaktspektroskopie an  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen durchgeführt, deren Ergebnisse mit  $s$ -Wellen-Symmetrie beschrieben wurden, wobei jedes der beiden Bänder zusätzlich eine leichte Anisotropie aufweist [Muk05, Bob05].

Die normierte elektronische spezifische Wärme von Probe A und Probe B nach Abzug des phononischen Anteils bzw. des normalleitenden Anteils und des Sommerfeld-Parameters  $\gamma_n$  sowie des Schottky-Beitrags (Gleichung 2.31) ist in Abbildung 5.12a in der  $c_{\text{es}}/\gamma_n T$ -über-  $T/T_c$ -Darstellung gezeigt. Die halblogarithmische Darstellung in Abb. 5.12b illustriert die Verbesserung der Anpassung besonders bei tiefen Temperaturen durch Hinzunahme eine dritten Energielücke.

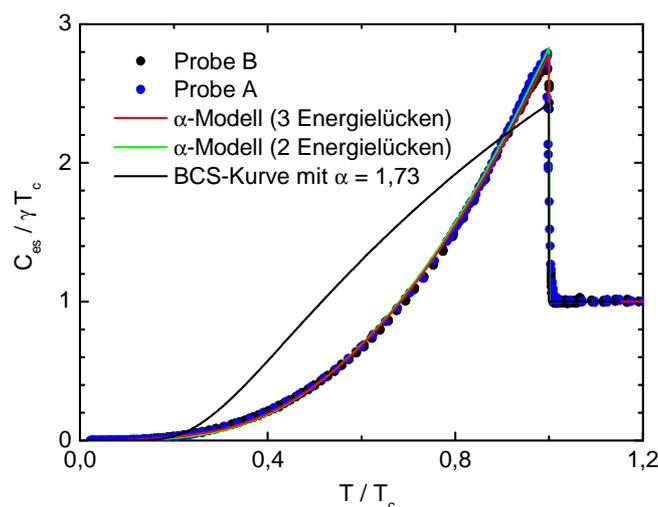


Abbildung 5.12a: Elektronische spezifische Wärme von beiden  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben. Schwarz: Angepasster BCS-Verlauf (Details im Anhang). Grün: Multiband-Supraleiter mit zwei Energielücken. Rot: Multiband-Supraleiter mit drei Energielücken.

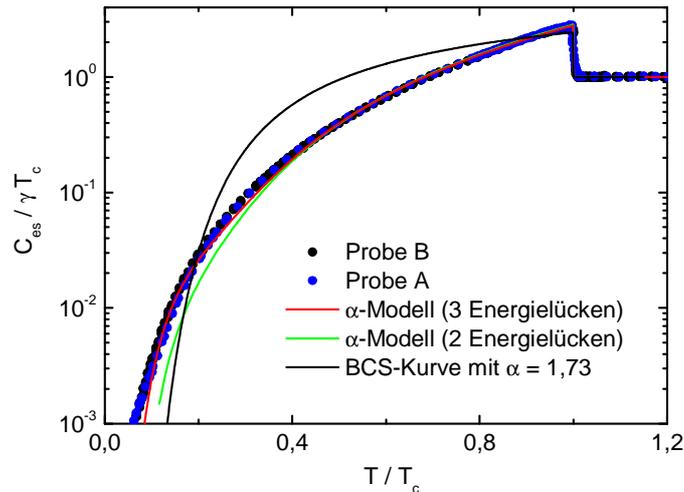


Abbildung 5.12b: Elektronische spezifische Wärme von beiden  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben in halblogarithmischer Darstellung zur besseren Ansicht des Tieftemperaturverlaufs. Schwarze Kurve: BCS-Kurve mit einer Energielücke. Grüne Kurve: Multiband-Supraleiter mit zwei Energielücken. Rote Kurve: Multiband-Supraleiter mit drei Energielücken.

An die Daten beider Proben wurden nun Modellkurven in Anlehnung an [Pad73] angepasst. Details dieser Anpassung sind im Anhang („ $\alpha$ -Modell“) zusammengefasst. Es sei an dieser Stelle lediglich erwähnt, dass es sich bei den Ergebnissen um Summen unterschiedlich gewichteter normierter Einband-BCS-Modelle handelt, wobei sich sämtliche Energielücken bei derselben Temperatur schließen.

Die Temperaturabhängigkeiten des Elektronenbeitrags im supraleitenden Zustand beider Proben folgen eindeutig nicht dem BCS-Verhalten für schwache Kopplung (schwarze Kurve in Abb. 5.12a). Die grüne Kurve entspricht einer Anpassung des  $\alpha$ -Modells mit zwei Energielücken ( $\alpha_1 = 2,25$  und  $\alpha_2 = 1,00$ ) an den Verlauf von Probe A. In diesem Zwei-Energielücken-Szenario sind die Werte  $\Delta_1(0) = 2,25k_B T_c = 2,97$  meV für das erste Band und  $\Delta_2(0) = k_B T_c = 1,32$  meV für das zweite Band mit 73 % beziehungsweise 27 % relativen Gewichtes eingeführt worden. Der beschriebene Kurvenverlauf passt für nicht zu tiefe Temperaturen sehr gut zu den Daten, die in Abb. 5.12a und 5.12b dargestellt sind.

Im Rahmen dieses  $\alpha$ -Modells mit zwei Energielücken wurde dieselbe Analyse für Probe B durchgeführt, mit  $\Delta_1(0) = 2,25k_B T_c = 3,01$  meV für das erste Band und  $\Delta_2(0) = k_B T_c = 1,34$  meV für das zweite Band ( $\alpha$ -Werte identisch mit denen von Probe A). Die Gewichtung war auch hier ähnlich wie bei Probe A: 72 % für das erste Band beziehungsweise 28 % für das zweite Band. Der beste Fit an die Daten wird in den Abbildungen 5.12a und 5.12b gezeigt. Infolge dessen können die entsprechend große Energielücke  $\Delta_2(0) \approx 3$  meV und die kleine Energielücke  $\Delta_1(0) \approx 1,3$  meV errechnet werden. Es sei darauf hingewiesen, dass die Resultate der Energielückenwerte im Multiband-Supraleiter mit zwei Energielücken gut im

Einklang mit neuen Resultaten der Punktkontaktspektroskopie stehen, aus denen eine Anisotropie der Energielücke (auffassbar als zwei Energielücken) mit  $\Delta_{\min} \approx 0,5$  meV bis zu  $\Delta_{\max} \approx 2,9$  meV an YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C ermittelt wurde [Nai06, Bas07, Ray07].

Zur besseren Einordnung dieser Werte für die Energielücken sei hier eine kurze Übersicht über die entsprechenden Ergebnisse aus Punktkontaktspektroskopie-Untersuchungen gegeben. Ein direkter Vergleich gestaltet sich jedoch schwierig, da die Punktkontaktspektroskopie einen starken richtungsabhängigen Charakter besitzt, die spezifische Wärme dagegen über alle Richtungen mittelt.

[Nai06]	$\Delta_{\min} \approx 1,5$ meV	$\Delta_{\max} \approx 2,5$ meV
[Bas07]	$\Delta_{\min} \approx 1,5$ meV	$\Delta_{\max} \approx 2,3$ meV
[Ray07]	$\Delta_{\min} \approx 0,5$ meV	$\Delta_{\max} \approx 2,9$ meV
Probe A	$\Delta_2 = 1,32$ meV	$\Delta_1 = 2,97$ meV
Probe B	$\Delta_2 = 1,34$ meV	$\Delta_1 = 3,01$ meV

Die hier vorgestellte Analyse zeigt, dass aus dem  $\alpha$ -Modell ohne Interbandkopplung physikalische Größen wie die gemittelten Energielücken beider Bänder realistisch bestimmt werden können. Im Rahmen der Zweibandbeschreibung ist die Übereinstimmung mit den gemessenen Daten zwischen  $T_c$  und 3 K sehr gut, während es bei tieferen Temperaturen zu deutlichen Abweichungen kommt (siehe Abb. 5.12b).

Die bereits vorgestellten Bandstrukturechnungen und die dHvA-Messungen an LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C legen übereinstimmend die Existenz zumindest eines weiteren supraleitenden Bandes nahe. Zur weiteren Verbesserung des Modells und um den Bereich tiefster Temperaturen besser modellieren zu können, wurde daher eine Erweiterung des  $\alpha$ -Modells auf drei Energielücken entsprechend (A.3) durchgeführt.

Im Rahmen dieses Dreibandmodells berechnete Kurven unter Verwendung des empirischen Modells von Padamsee et al. [Pad73] zeigen, dass das Verhalten bei tiefen Temperaturen durch eine möglicherweise ungewöhnlich schwache Interbandkopplung verursacht wird. Eine Variation der  $\alpha$ -Parameter ( $\alpha_1 = 2,12$ ;  $\alpha_2 = 0,84$ ;  $\alpha_3 = 0,60$  für Probe A und  $\alpha_1 = 2,13$ ;  $\alpha_2 = 0,84$ ;  $\alpha_3 = 0,60$  für Probe B) erbringt eine Verbesserung der Anpassung zu tieferen Temperaturen. Für beide Proben reproduziert das  $\alpha$ -Modell mit drei Energielücken in gleich guter Weise die Sprunghöhe bei  $T_c$  und den Tieftemperaturbereich.

Die elektronische spezifische Wärme des supraleitenden Zustands nahe  $T_c$  liegt damit in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Verlauf, wie in Abbildung 5.12 anschaulich gemacht wird. Sowohl Übergangstemperatur als auch die Sprunghöhe am Übergang hängen empfindlich von den Interbandkopplungsstärken ab, wie das Beispiel MgB<sub>2</sub> zeigt. Abhängig von deren Wert kann es zu einer  $T_c$ -Erhöhung, aber auch zu einer Erniedrigung kommen [Nic05]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es nicht möglich, eine Kopplung zwischen den Bändern in die Modellrechnung einzuführen.

Die Ergebnisse der besten Anpassung des Zweiband- und des Dreibandmodells für die beiden  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt.

	$\alpha$ -Modell (mit zwei Energielücken)		$\alpha$ -Modell (mit drei Energielücken)		
	$\Delta_1$ (meV)	$\Delta_2$ (meV)	$\Delta_1$ (meV)	$\Delta_2$ (meV)	$\Delta_3$ (meV)
Probe A	2,97 (73 %)	1,32 (27 %)	2,80 (71 %)	1,11 (21 %)	0,65 (8 %)
Probe B	3,01 (72 %)	1,34 (28 %)	2,85 (70 %)	1,12 (21 %)	0,66 (9 %)

Tabelle 5.3: Die Energielückenwerte des Zweiband- und Dreibandmodells für die  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben.

Die Anpassungsparameter für diese Modelle stimmen für beide Proben sehr gut überein. Dies zeigt die sehr gute Reproduzierbarkeit des ermittelten elektronischen Anteils zur spezifischen Wärme.

Abb. 5.13 zeigt nochmals die elektronische spezifische Wärme im supraleitenden Zustand beider Proben im Vergleich mit den Fitkurven. An dieser Stelle wurde die Auftragung in der Form  $\ln(c_{\text{es}}/\gamma T_c)$  über  $(T_c/T)$  gewählt. In dieser Art der Auftragung sollte ein exponentieller Verlauf  $c_{\text{es}}(T) \propto \exp(\Delta/k_B T)$  nach dem BCS-Modell als Gerade dargestellt werden, wobei die Steigung der Geraden den Wert der Energielücke angibt.

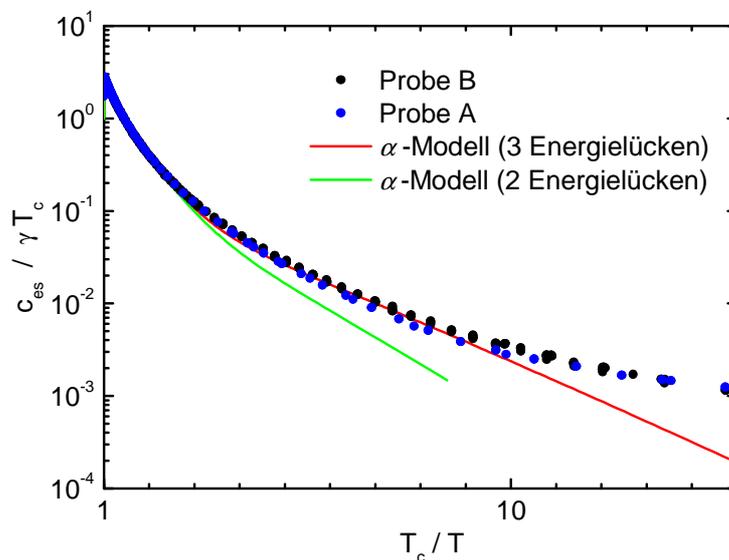


Abbildung 5.13: Normierte elektronische spezifische Wärme im supraleitenden Zustand von beiden  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben in halblogarithmischer Auftragung. Die durchgezogene grüne Linie ist eine Anpassung des  $\alpha$ -Modells mit zwei Energielücken und die durchgezogene rote Linie ist eine Anpassung des  $\alpha$ -Modells mit drei Energielücken.

In Abb. 5.13 erkennt man wieder die über einen weiten Bereich sehr gute Übereinstimmung der elektronischen spezifischen Wärme im supraleitenden Zustand der beiden YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Proben und des  $\alpha$ -Modells mit drei Energielücken. Unterhalb von ca. 1,5 K erkennt man jedoch eine deutliche Abweichung der Fits von den Daten, die auf einen elektronischen Restbeitrag zur spezifischen Wärme durch normalleitende Elektronen hinweist.

Obwohl das  $\alpha$ -Modell mit drei Energielücken den Temperaturbereich  $1,5 \text{ K} \leq T \leq T_c$  ( $1 \leq T_c/T \leq 10$ ) der beiden YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Proben richtig beschreibt, weicht es unterhalb  $T_c/T \approx 10$  stark von den Daten ab. Das sehr komplexe System YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C ist auch mit dem Dreibandmodell nicht über den gesamten Temperaturbereich hinweg beschreibbar, was auf zusätzliche Wechselwirkungen, wie Interbandstreuung oder das Vorhandensein ungepaarter (nicht an der Supraleitung teilnehmender Elektronen) hinweist. Auch im Fall von MgB<sub>2</sub> ergibt sich eine gute Übereinstimmung in der Nähe des Sprungs, während bei niedrigen Temperaturen deutliche Abweichungen auftreten, die tendenziell mit dem Verhalten von YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C [Bou01a, Bou01b, Bou02, Nai02] vergleichbar sind. Dass die beobachteten Abweichungen bei MgB<sub>2</sub> stärker ausgeprägt sind als bei YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C, ist mit den aus thermodynamischen Beziehungen gewonnenen charakteristischen Phononenfrequenzen erklärbar [Sud04].

Der Vergleich zwischen den aus der spezifischen Wärme und Punktkontakt- sowie Tunnelspektroskopieexperimenten [Bas07] bestimmten Werten der Energielücken zeigt, dass die Spektroskopieuntersuchungen generell höhere Werte für die beiden Energielücken ergeben. Da Transportexperimente bevorzugt die Eigenschaften schneller Ladungsträger abbilden, liegt der Schluss nahe, dass die in Transportmessungen bestimmte Energielücke kein Mittelwert ist, sondern den schnellen Ladungsträgern zuzuordnen ist. Ergebnisse von Punktkontakt-Spektroskopie-Messungen [Bas07] und Neutronenstreu-Experimente [Web08], die wie die in dieser Arbeit untersuchten aus der Arbeitsgruppe Behr (IFW) stammen, zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Vorhersagen aus den Bandstrukturrechnungen. Weber et al. [Web08] haben gefunden, dass die Energielücke auf keinem Teil der Fermi-Fläche unter einen Wert von  $2\Delta = 4 \text{ meV}$  geht. Daraufhin wurden erneute Messungen der Winkel- und Feldabhängigkeit von spezifischer Wärme [Par03] und Wärmeleitfähigkeit [Iza02] vorgeschlagen.

Aus der Höhe des Sprunges  $\Delta c(T_c)$  der spezifischen Wärme kann ein Wert für die Elektron-Phonon-Kopplung  $\lambda$  abgeschätzt werden. Hierzu wird zunächst mittels einer theoretisch errechneten Kurve, die in [Mar86] gegeben ist, aus  $\Delta c(T_c)/\gamma T_c$  der Wert  $T_c/\omega_m$  grafisch bestimmt.  $\omega_m$  ist eine gemittelte Phononenfrequenz, die sogenannte Allen-Dynes-Frequenz [All75]. Aus  $T_c/\omega_m$  kann nun  $\lambda$  wiederum grafisch bestimmt werden: der nötige Zusammenhang ist in [All75] für die Coulomb-Abstoßung  $\mu^* = 0,1$  gegeben. Zunächst wurde ein globaler Wert aus der gesamten Sprunghöhe (entspricht Einband-Supraleitung) abgeschätzt: Für Probe A gilt demnach  $\lambda = 0,80(1)$  und  $\lambda = 0,79(2)$  für Probe B. Diese Werte deuten auf eine mittlere bis starke Kopplung hin. LDA-Bandstrukturrechnungen zeigen, dass die B- und C-Ionen bemerkenswert stark zur Kopplung beitragen, obwohl ihre

Zustandsdichten (Abschnitt 5.2) sehr klein sind im Vergleich zu denen von Ni und Y [Rei05]. Für  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  ergeben sich aus Daten der spezifischen Wärme Kopplungsstärken, die in einem Bereich  $0,75 \leq \lambda \leq 1,2$  liegen [Man01b, Dre99, Mic95].

Zum Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit sind Messungen an einem anderen  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristall ( $T_c = 13,77$  K) [Hua06] in Abb. 5.14 dargestellt. Die Daten wurden von Huang et al. im Rahmen eines Zweibandmodells ausgewertet. Die Energielückenwerte von [Hua06] ( $\Delta_1 = 2,67$  meV und  $\Delta_2 = 1,19$  meV) decken sich mit hier bestimmten Werten (Tabelle 5.3). Bei tiefsten Temperaturen versagt das Zwei-Bandmodell. In Abb. 5.14 sind die Datenpunkte aus [Hua06] gemeinsam mit einer Geraden eingetragen, die NICHT mit der Zweibandanpassung in Verbindung steht.

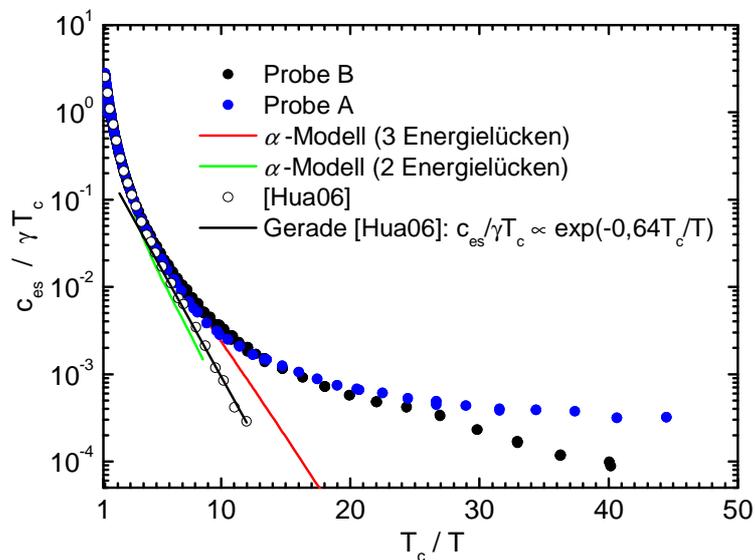


Abbildung 5.14: Normierte elektronische spezifische Wärme im supraleitenden Zustand von beiden  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben in halblogarithmischer Auftragung, normiert mit  $\gamma T_c$ , verglichen mit einer linearen Anpassung des Tieftemperaturbereichs durch [Hua06]. Die durchgezogene grüne Linie ist eine Anpassung des  $\alpha$ -Modells mit zwei Energielücken und die durchgezogene rote Linie ist eine Anpassung des  $\alpha$ -Modells mit drei Energielücken.

## 5.6 Das kritische Magnetfeld

Aufgrund der experimentell beobachteten  $B^{0,5}$ -Abhängigkeit der spezifischen Wärme haben Maki et al. [Mak02] für  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  für den Ordnungsparameter eine anisotrope  $s$ -Wellen-Symmetrie vorgeschlagen. Tatsächlich konnte eine geringe Anisotropie von  $B_{c2}(T)$  innerhalb der Basalebene mit  $B_{c2} \parallel [100] > B_{c2} \parallel [110]$  nachgewiesen werden [Mar98], während eine Anisotropie zwischen  $B_{c2} \parallel [001]$  und  $B_{c2} \parallel [110]$  nicht beobachtet wurde [Rat97].

Die Anisotropie des oberen kritischen Feldes  $B_{c2}(T)$  an den hier vorgestellten YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Proben wurde durch temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen von Dr. G. Fuchs (IFW Dresden) untersucht [Fuc09]. In Abb. 5.15 sind die Ergebnisse dieser Messungen dargestellt. Die Anisotropie innerhalb der Basalebene zeigt sich auch in der Suzeptibilität. Eine solche Anisotropie,  $B_{c2} \parallel [100] > B_{c2} \parallel [110]$  konnte ebenfalls von K. Häse et al. [Häs00] an  $c$ -Achsen-orientierten YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Dünnschichten beobachtet werden.

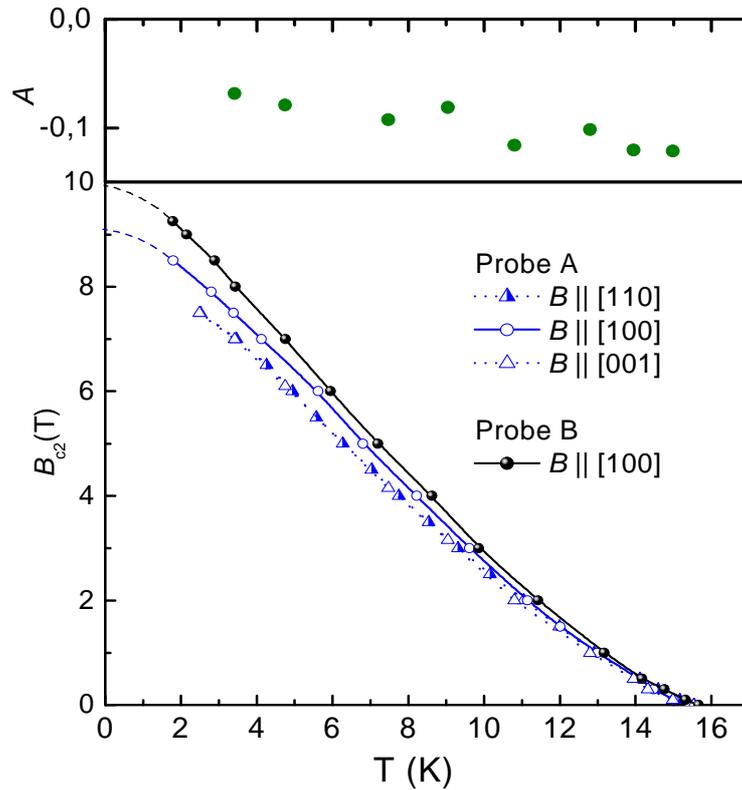


Abbildung 5.15: Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Magnetfeldes von Probe A und Probe B aus Suszeptibilitätsmessungen [Fuc09]. Im oberen Teil der Abbildung ist die Temperaturabhängigkeit der Anisotropie von Probe A nach (5.7) dargestellt.

Die Anisotropie  $A$ , definiert als:

$$A(T) = \frac{B_{c2}(T) \parallel [001] - B_{c2}(T) \parallel [100]}{B_{c2}(T) \parallel [001]} \quad (5.7)$$

ist negativ, da  $B_{c2} \parallel [100] > B_{c2} \parallel [001]$ . Wie in Abb. 5.15 dargestellt, zeigt die Anisotropie der Probe A eine leichte Temperaturabhängigkeit: Mit abnehmender Temperatur verringert sie sich.

Das aus den Messungen der spezifischen Wärme von  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  bestimmte obere kritische Magnetfeld  $B_{c2}(T)$  für  $B \parallel [001]$  ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Die auffallendste Eigenschaft ist die positive Krümmung nahe  $T_c$ .

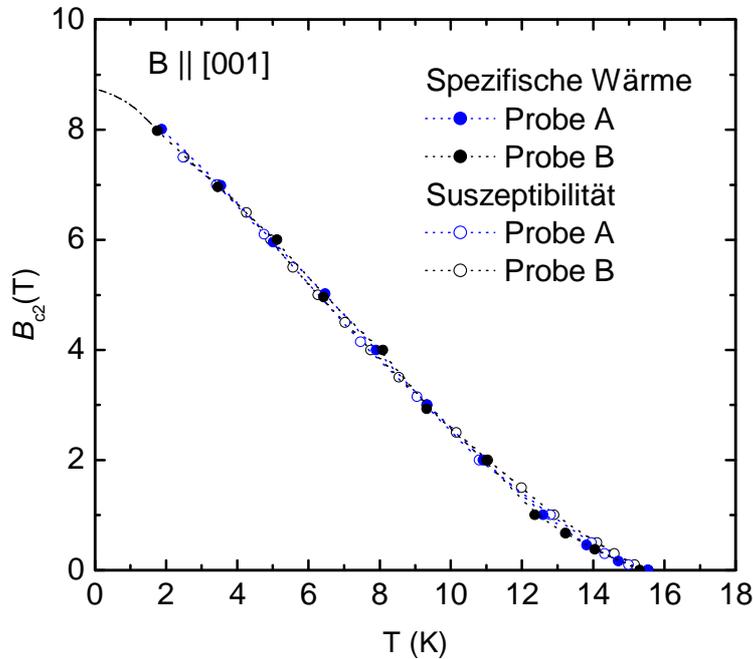


Abbildung 5.16: Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Magnetfeldes von Probe A und Probe B (magnetisches Feld parallel zur  $c$ -Achse) im Vergleich mit Suszeptibilitäts-Untersuchungen [Fuc09].

Die Kurve der oberen kritischen Feldstärke, die an denselben  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben (Probe A und B) durch temperaturabhängige Messungen der Suszeptibilität gewonnen wurde, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten des kritischen Feldes ( $B \parallel [001]$ ) von Messungen der spezifischen Wärme der beiden Proben (Abb. 5.16). Oberhalb von ca. 12 liegt eine positive Krümmung von  $B_{c2}(T)$  bei den  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen vor. Die  $B_{c2}(T)$ -Kurven münden bei  $T \approx 10$  K in eine Gerade ein und nehmen unterhalb ca. 4 K eine negative Krümmung an. Eine solche Temperaturabhängigkeit lässt sich mit dem Zweibandmodell in konventioneller Eliashberg-Supraleitungstheorie beschreiben [Shu98]. Die positive Krümmung in der Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes wurde sowohl in qualitativ hochwertigen als auch in schlechteren einkristallinen Proben sowie in Polykristallen beobachtet [Hei95, Dre99, Wim04, Sud04].

Die leichte positive Krümmung von  $B_{c2}(T)$  dicht unterhalb  $T_c$  ist ein charakteristisches Zeichen für das die Supraleitung kennzeichnende Multibandverhalten [Shu01] und kann aufgrund der geringen Besetzung des Bandes mit den schnellen Ladungsträgern erklärt werden. Aufgrund der Dominanz des Bandes mit den langsamen Ladungsträgern für  $B_{c2}(0)$  folgt zwanglos, dass sich dieses Band durch starke Elektron-Phonon-Kopplung auszeichnet.

Die Anwendung des isotropen Zweibandmodells mit deutlich unterschiedlicher Elektron-Phonon-Kopplung in den beiden Bändern sowie schwacher Kopplung zwischen den Bändern wird in Abb. 5.17 unter Einbeziehung der experimentellen  $B_{c2}(T)$ -Daten [Shu98] dargestellt. Die beiden Bänder werden mit Elektronen aus zwei Klassen von Fermi-Geschwindigkeiten  $v_{Fa}$  und  $v_{Fb}$  besetzt, wobei das  $v_{Fb}$ -Band als Hauptträger der Supraleitung betrachtet werden kann. Dies ist sowohl durch Bandstrukturechnungen [Dre99] als auch durch dHvA-Experimente [Ngu96] begründbar. So findet man in den angesprochenen dHvA-Experimenten für YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C zwei Klassen von Fermi-Geschwindigkeiten  $v_{Fa} \approx 4 \cdot 10^5$  m/sec und  $v_{Fb} \approx 0,85 \cdot 10^5$  m/sec (Abb. 5.17). Die Elektronen mit einer im Vergleich zum Mittel über die gesamte Fermi-Fläche erheblich kleineren Fermi-Geschwindigkeit  $v_{Fb}$  tragen dabei im Wesentlichen die Supraleitung. Dieses Modell kann die positive Krümmung von  $B_{c2}(T)$  nahe  $T_c$  sowie den linearen Verlauf im mittleren Temperaturbereich erklären. Dabei besitzen die Elektronen mit  $v_{Fb}$  eine vergleichbar große effektive Masse  $m \approx 3,7 m_e$  [Ngu96]. Eine ähnlich gute Übereinstimmung (effektive Masse  $m \approx 3,6 m_e$ ) wurde kürzlich durch dHvA-Experimente für die verzweigte Fermi-Fläche von LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C erreicht [Ber08]. Hier wurde für LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C von vier Klassen von Elektron-Phonon-Kopplung berichtet.

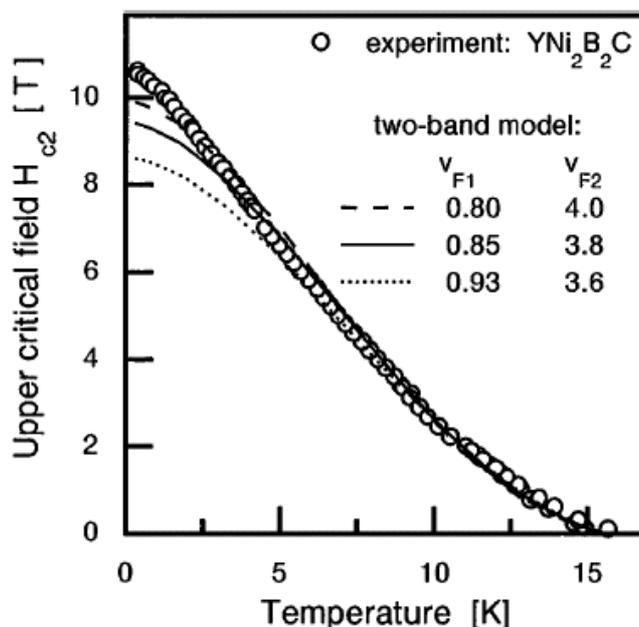


Abbildung 5.17: Temperaturabhängigkeit von  $B_{c2}(T)$  für YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C. Die Datenpunkte entstammen Suszeptibilitätsmessungen, die Linien verlaufen gemäß dem Zweiband-Modell mit verschiedenen Parametern (aus [Shu98]).

Bei der Erklärung des Verhaltens der Anisotropie von  $B_{c2}(T)$  stellt sich die Frage, ob sie durch rein elektronische Effekte oder durch die Wechselwirkung der Leitungselektronen mit anderen Effekten wie Verunreinigungen zustande kommt. Ein relativ hoher Wert von  $B_{c2}(0)$  ist nur mit Hilfe starker Streuung an Verunreinigungen zu verstehen [Li02, Mao03, Lin03].

Zur Abschätzung des Multibandeinflusses auf die für die Supraleitung charakteristischen Größen ist eine Analyse des oberen kritischen Magnetfeldes aufschlussreich, da sich

Mehrbandeinflüsse im Falle deutlich unterschiedlicher Fermi-Geschwindigkeiten besonders stark in  $B_{c2}(T)$  bemerkbar machen. Zum einen kann  $B_{c2}(T)$  durch Mehrbandeinflüsse nahe  $T_c$  eine konkave Krümmung aufweisen und zum anderen ist der Absolutwert von  $B_{c2}(0)$  meist höher, als es im Falle effektiver Einbandsupraleitung möglich ist [Shu98].

Ein alternativer Ansatz zur Untersuchung supraleitender Ordnungsparameter ist der durch die Vortex-Anregungen in der Shubnikov-Phase. Hier verursachen die nicht kondensierten Elektronen in den Flussschläuchen einen zusätzlichen Beitrag zu  $c(T)$ . Es wird eine von der Unordnung in diesem System bestimmte negative Krümmung von  $\gamma(B)$  beobachtet [Wan98]. Über eine Abweichung vom linearen Verhalten in  $\gamma(B)$  wurde von Nohara et al. für  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  berichtet [Noh97]. Offenbar folgt  $\gamma(B)$  einer  $B^x$ -Abhängigkeit, der Exponent  $x$  liegt in der Nähe von etwa 0,5 [Noh99, Noh00, Par04, Hua06]. Eine nicht-lineare Feldabhängigkeit von  $\gamma(B)$  ist auch beim Zweiband-Supraleiter  $\text{MgB}_2$  beobachtet worden [Yan01, Bou01a, Bou02, Nai02].

Abbildung 5.18 zeigt den elektronischen Beitrag zur spezifischen Wärme als Funktion des Magnetfelds. Jeder Punkt wurde aus der linearen Extrapolation der Daten unterhalb von 2 K für ein bestimmtes Feld errechnet. Die beste Anpassungskurve für Probe A ( $c_{el}/T \propto B^{0,41}$ ) stimmt relativ gut mit der für Probe B ( $c_{el}/T \propto B^{0,40}$ ) überein. Auch frühere Messungen der spezifischen Wärme zeigten für  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  eine annähernde  $c_{el}/T \propto B^{0,5}$ -Abhängigkeit [Iza01]. Ein solcher Zusammenhang wurde zum Nachweis verwendet, dass  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  möglicherweise  $d$ -Wellen-Verhalten ähnlich wie die Kuprat-Supraleiter hat [Noh97, Wan98]. Es kann festgestellt werden, dass die  $d$ -Wellen-Supraleitung in  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  auf Grund weiterer Experimente (die insbesondere den Einfluss von Verunreinigungen auf  $T_c$  klärten) inzwischen weitgehend ausgeschlossen werden kann.

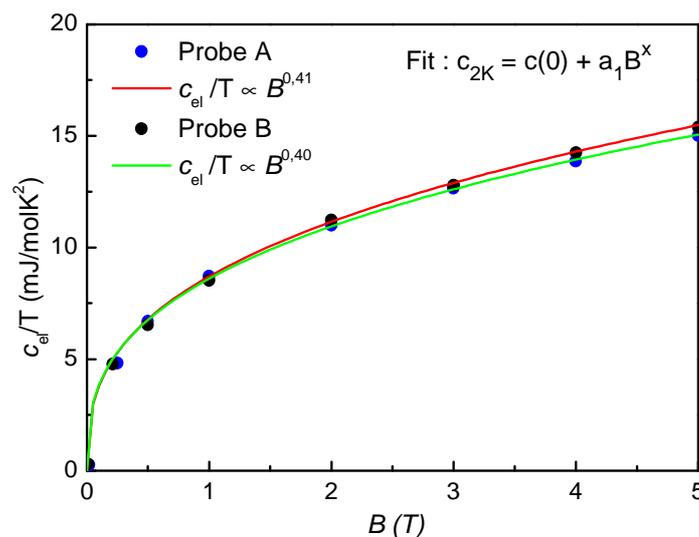


Abbildung 5.18: Die Magnetfeldabhängigkeit des elektronischen Beitrags zur spezifischen Wärme für beide Proben (s. Text). Die Anpassung repräsentiert ein Verhalten  $c_{el}/T \propto B^{0,41}$  für die Probe A und  $c_{el}/T \propto B^{0,40}$  für die Probe B.

## 5.7 Kritisches Verhalten von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Von Bedeutung für das Verständnis vieler neuartiger Supraleiter wird die ausgeprägte Schichtstruktur angesehen. Häufig begnügt man sich mit rein zweidimensionalen Modellen, in denen Fluktuationen den supraleitenden Phasenübergang jedoch verhindern würden. Untersuchungen von Fluktuationen des Ordnungsparameters spielen daher eine wichtige Rolle. Mindestens ebenso wichtig ist jedoch die Berücksichtigung der Kopplung in die dritte Dimension.

Es ist bekannt, dass der Übergang vom normalen zum supraleitenden Zustand in Typ-II-Supraleitern ein Phasenübergang zweiter Ordnung mit einem bei  $T_c$  verschwindenden Ordnungsparameter ist. Fluktuationseffekte können den Übergang in Hochtemperatursupraleitern und in niedrigdimensionalen Supraleitern erheblich verbreitern [Kes91, Wil93, Li02], wobei der Phasenraum, der für die Fluktuationen zugänglich ist, drastisch erhöht wird. Die hohen Übergangstemperaturen von Hochtemperatursupraleitern wie der Kuprat-Supraleiter oder  $\text{MgB}_2$  [Nak01, Kan02, Par02] führen zu leicht beobachtbaren Fluktuationseffekten und kleinen Kohärenzlängen [Ind88].

Das kritische Verhalten von Supraleitern am Phasenübergang kann mit dem 3D-XY-Modell beschrieben werden. Das 3D-XY-Modell beschreibt Systeme mit Ordnungsparametern der Dimension  $n = 2$  und der räumlicher Dimension  $D = 3$ . Ein Beispiel für die Universalität der 3D-XY-Klasse ist die Entstehung der Supraleitung in den Hochtemperatursupraleitern  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [Ger97] und  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  [Tut03].

Die Untersuchungen des kritischen Verhaltens der spezifischen Wärme für  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  ermöglichen eine genaue und präzise Definition der supraleitenden Übergangstemperatur  $T_c$  und des kritischen Exponenten  $\alpha$ . Die spezifische Wärme von  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  bei  $T_c$  im Nullfeld wurde im Rahmen dieser Arbeit mit hoher Auflösung gemessen. Die Temperatur konnte mit einer hohen relativen Genauigkeit von  $\Delta T/T < 2,3 \cdot 10^{-4}$  stabilisiert und gemessen werden. Um mehr Datenpunkte der spezifischen Wärme am Phasenübergang aufzunehmen, ist die Probe A zusätzlich mit der kontinuierlichen Methode (Abschnitt 3.1) in Zusammenarbeit mit Herrn R. Beyer (Institut Hochfeld-Magnetlabor, Forschungszentrum Dresden-Rossendorf) gemessen worden.

Das Anpassen der Bereiche  $T < T_c$  und  $T > T_c$  wird simultan ausgeführt (s. Kapitel 2). Dazu wird das Intervall der reduzierten Temperatur  $|t| = |(T - T_c)/T_c|$  in der Nähe von  $T_c$  variiert. Die Obergrenzen für  $|t|$  wurden auf etwa  $\pm 10\%$  eingeschränkt. Durch Anpassung an die Daten der spezifischen Wärme können dann die kritische Temperatur  $T_c$  und der kritische Exponent  $\alpha$  sowie das Amplitudenverhältnis  $A^+/A^-$  bestimmt werden. Um die Bereiche  $T < T_c$  und  $T > T_c$  beschreiben zu können, verwendeten wir den nichtkritischen Anteil der  $E$ - und  $B$ -Werte (Abschnitt 2.2). Die Kurven, die in den Abbildungen 5.19 und 5.20 gezeigt werden, sind die besten Anpassungen an beide Zweige der Daten. Wir stellen fest, dass die kritischen Parameter  $A^+/A^-$  und  $\alpha$  für  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  ganz in der Nähe der Werte liegen, die theoretisch für das 3D-XY-Modell zu erwarten sind.

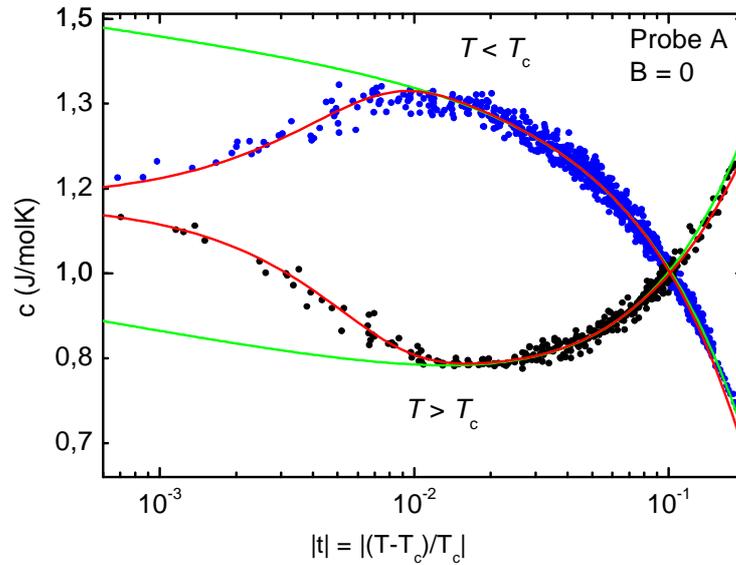


Abbildung 5.19: Kritisches Verhalten von  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  (Probe A). Die durchgezogene grüne Kurve entspricht einem Fit gemäß (2.15) mit  $\alpha = -0,015(3)$  und  $A^+/A^- = 1,08(5)$ . Die rote Linie ist eine Beschreibung der Verrundung des Übergangs mit einer zusätzlichen Gaußverteilung der Übergangstemperaturen mit  $\delta T_c/T_c \approx 3,4 \cdot 10^{-3}$ .

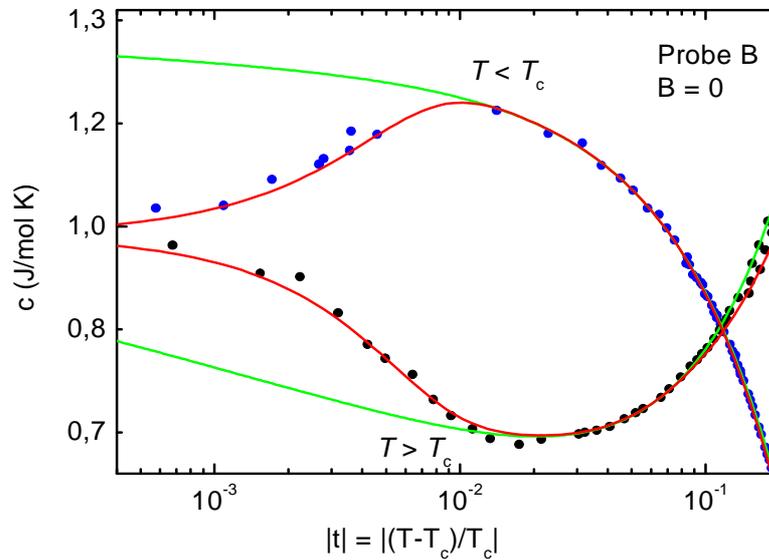


Abbildung 5.20: Kritisches Verhalten von  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  (Probe B). Die durchgezogene grüne Kurve entspricht einem Fit gemäß (2.15) mit  $\alpha = -0,010(2)$  und  $A^+/A^- = 1,02(3)$ . Die rote Linie ist eine Beschreibung der Verrundung des Übergangs mit einer zusätzlichen Gaußverteilung der Übergangstemperatur mit  $\delta T_c/T_c \approx 3,3 \cdot 10^{-3}$ .

Die Kurvenanpassungen in Abb. 5.19 für Probe A und in Abb. 5.20 für Probe B sind ausgezeichnet, die verwendete Gleichung (2.15) führt zu einer ausreichenden asymptotischen

Darstellung der Daten. Man erkennt in beiden Bereichen  $T < T_c$  und  $T > T_c$  eine gute Übereinstimmung der angepassten Kurven mit den Messdaten. Die Daten für YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C sind in Abb. 5.19 und 5.20 als halblogarithmische Auftragung  $c$  gegen  $|t| = |(T-T_c)/T_c|$  dargestellt. Die Phasenübergänge werden für die Probe A bei  $T_c = 15,30(5)$  K und für Probe B an  $T_c = 15,53(5)$  K gut aufgelöst. Tatsächlich zeigen die Phasenübergänge von YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C im Nullfeld (vergleichbar mit CsNiCl<sub>3</sub> [Wos07]) eine gute Übereinstimmung mit konventionellem 3D-XY-Verhalten [Löh95, Web95, Bec93a, Bec93b].

Die verschiedenen kritischen Exponenten für beide Proben werden in Tabelle 5.4 angeführt.

$B = 0$	$T_c$ (K)	$A^+$	$A^-$	$B$	$E$	$\alpha$	$A^+/A^-$
Probe A	15,30(5)	0,043(1)	0,040(1)	3,55(4)	3,10(5)	-0,015(3)	1,08(5)
Probe B	15,53(5)	0,050(1)	0,049(2)	3,84(3)	2,66(5)	-0,010(2)	1,02(3)

Tabelle 5.4: Kritische Temperaturen  $T_c$ , kritische Exponenten und Amplitudenverhältnis für beide Proben.

Einen Vergleich des kritischen Exponenten  $\alpha$  und des Amplitudenverhältnisses  $A^+/A^-$  sowie der kritischen Temperatur  $T_c$  mit theoretischen Werten und Literaturdaten von anderen Materialien liefert die Tabelle 5.5.

	$T_c$ (K)	$\alpha$	$A^+/A^-$
3D-XY (Theorie) [Pel02]		-0,015(1)	1,06(3)
YNi <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C-A [Diese Arbeit]	15,30(5)	-0,015(3)	1,08(5)
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub> [Jun99]	92,9	-0,01285(3)	1,054(1)
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8+<math>\delta</math></sub> [Sch03]	85,7	-0,013	1,07

Tabelle 5.5: Kritische Temperatur  $T_c$ , kritischer Exponent  $\alpha$  und Amplitudenverhältnis  $A^+/A^-$  für verschiedene Materialien im Vergleich mit der theoretischen Vorhersage des 3D-XY-Modells.

Die Werte der kritischen Exponenten von YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C, die durch Messung der spezifischen Wärme bestimmt wurden, stimmen hervorragend mit den Literaturangaben für die beiden Hochtemperatursupraleiter YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  [Jun99] und Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+ $\delta$</sub>  [Sch03] überein. Es hat sich auch gezeigt [Ove94, Mar96], dass die spezifische Wärme beim supraleitenden Übergang von YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  im Einklang mit dem 3D-XY-Modell ( $\alpha \approx -0,015$ ) ist [Cam06]. Eine Abschätzung des kritischen Exponenten  $\alpha = -0,018$  und des Amplitudenverhältnisses von  $A^+/A^- = 1,1$  wurde in [Pas98] gegeben. Alternativ, wenn Volovik et al. als kritischen Exponenten  $\alpha$  den <sup>4</sup>He-Wert ( $\alpha = -0,01285$ ) festlegen, erhielten sie  $A^+/A^- = 1,072$  [Pas98]. Dies ist im Einklang mit Werten, die im 3D-XY-Modell erwartet werden. Es kann

---

insbesondere festgestellt werden, dass sich die Werte aus dem 3D-Heisenberg-Modell ( $A^+/A^- = 1,3$  und  $\alpha = -0,121$ ) erheblich von unseren Werten unterscheiden.

In der vorliegenden Arbeit wurde die spezifische Wärme im Nullfeld im Zusammenhang mit 3D-XY-Fluktuationen besprochen. Die Auswirkungen der Anisotropie der Proben erschweren die Analyse des kritischen Verhaltens im Magnetfeld. Der Einfluss eines externen Magnetfelds ist einer effektiven Verringerung der Dimensionalität ähnlich [Lee72], mit dem Ergebnis eines Verschmierens des Überganges sogar bei sehr tiefen Temperaturen. Analoge stark verschmierende Effekte sind in unterschiedlichen quasi-zweidimensionalen Supraleitern (2D) in hohen Magnetfeldern beobachtet worden [Urb92, Sas03, Ito99]. In konventionellen 3DSupraleitern werden normalerweise viel schwächere verschmierende Effekte in hohen Magnetfeldern erwartet. In diesem Fall ist die Dimensionalität der Fluktuationen  $D = 1$ . Fluktuationseffekte in den Grenzfällen von 2D und 3DSupraleitern in Magnetfeldern sind weitgehend von Tešanović und Mitarbeitern [Tes94, 92] untersucht worden sowie jüngst durch Li und Rosenstein [Li02, 04], die sich auf das Analysieren der thermodynamischen Skalierungsfunktionen im großen kritischen Bereich der Hochtemperatur-Supraleiter konzentrierten.

Zusammenfassend liefert die spezifische Wärme der  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristalle eindeutige Beweise für kritische Fluktuationen über einen großen reduzierten Temperaturbereich von  $|\tilde{t}| \leq 10^{-1}$  hinweg. Die Anpassungen an den kritischen Bereich erbringen praktisch gleiche Fluktuationsamplituden ober- und unterhalb der Übergänge ( $A^+/A^- = -1,08$ ) und einen kritischen Exponenten  $\alpha \approx -0,015$ , was im Einklang mit den Vorhersagen der 3D-XY-Universalitätsklasse liegt. Unterhalb  $T_c$  kann die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme für beide untersuchte Proben durch ein BCS-ähnliches Modell mehrerer supraleitender Subbänder beschrieben werden (Multiband-Modell). Bei tiefsten Temperaturen deutet das Vorhandensein eines Restbeitrags der elektronischen spezifischen Wärme auf das Vorhandensein ungepaarter Elektronen hin, was durch de Haas-van Alphen-Messungen an der verwandten Substanz  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  gestützt wird.

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Tieftemperaturkalorimeter nach der quasiadiabatischen Heizpulsmethode zur Messung der spezifischen Wärme in Magnetfeldern bis 9 T in einem Temperaturbereich zwischen 1,3 und 50 K konstruiert, die Messelektronik ausgewählt und ein Steuerungsprogramm erstellt. Das Kalorimeter wird in einem kommerziellen  $^4\text{He}$ -Kryostaten betrieben. Das Kalorimeter wurde bis 9 T kalibriert und an einer Probe aus hochreinem Blei getestet. Die Temperatur-Auflösung liegt in der Größenordnung von  $\delta T/T \approx 5 \cdot 10^{-4}$ .

Es wurden zusätzlich Messungen durchgeführt, wobei Proben aus Holmium,  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  und  $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  untersucht wurden. Bei allen drei Substanzen wurde besonderer Wert auf die Untersuchung der jeweiligen Phasenübergänge gelegt, um die kritischen Exponenten bestimmen zu können und dadurch Aussagen über die jeweilige Universalitätsklasse des Übergangs machen zu können.

Holmium ordnet unterhalb von  $T_N = 131,3(1)$  K in einer spiralförmigen magnetischen Struktur, vermittelt durch eine helikoidal-antiferromagnetische Kopplung. In dieser Arbeit konnten zuverlässige Aussagen über die kritischen Exponenten ( $\alpha = 0,03(5)$ ,  $A^+/A^- = 0,52(2)$ ) an einkristallinem Holmium gemacht werden. Ergebnis der Untersuchung ist, dass das kritische Verhalten der spezifischen Wärme nicht im Rahmen der vorhergesagten chiralen Universalitätsklassen beschrieben werden kann.

$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  zeigt keine magnetische Ordnung, durchläuft jedoch einen Übergang zur Supraleitung bei ca. 15,4 K. Es wurden zwei  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben mit unterschiedlichen Temperaturbehandlungen mit Hilfe hochauflösender Messungen der spezifischen Wärme detailliert charakterisiert. Der Übergang zur Supraleitung erfolgt bei ca. 15,30(5) K für die Probe A und bei 15,53(5) K für Probe B. Beiden Proben gemein ist eine sehr geringe Übergangsbreite von  $\Delta T \leq 0,1$  K.

Die sehr gute Homogenität und Reinheit der Proben wird durch das hohe Widerstandsverhältnis von  $RR \approx 39$  für Probe A und  $RR \approx 62$  für Probe B bestätigt. Bei tiefen Temperaturen wurde bei Probe B eine Schottky-Anomalie beobachtet, deren Ursache unklar ist.

Anhand von Messungen der spezifischen Wärme konnte in dieser Arbeit bestätigt werden, dass  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  ein Multibandsupraleiter ist. Bei tiefen Temperaturen konnte ein Restbeitrag durch normalleitende Elektronen nachgewiesen werden, der auf eine nicht vollständig geöffnete Energielücke hinweist. Eine mögliche Erklärung wäre, dass ein Band (oder mehrere Bänder) mit geringer Ladungsträgerkonzentration nicht zur Supraleitung beitragen. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Haas-van Alphen-Messungen an isostrukturellen supraleitenden  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen [Ber08], welche den Mehrband-Charakter der Supraleitung sowie eine verschwindende Energielücke in einem Band nahe legen [Ber09].

Die Feldabhängigkeit des elektronischen Beitrags zur spezifischen Wärme von  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  folgt einem  $B^{0,4}$ -Verhalten; die Grenzlinie im  $(B,T)$ -Phasendiagramm ist direkt unterhalb  $T_c$  positiv gekrümmt.

Aus der Sprunghöhe an  $T_c$  konnten die Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten zu  $\lambda = 0,80$  für Probe A und  $\lambda = 0,79$  für Probe B berechnet werden. Diese Werte stimmen gut mit Literaturwerten überein.

Die kritischen Exponenten aus der spezifischen Wärme der beiden  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben betragen  $\alpha = -0,015$  sowie  $A^+/A^- = 1,08$  für Probe A und  $\alpha = -0,010$  sowie  $A^+/A^- = 1,02$  für Probe B. Das Fluktuationsverhalten der spezifischen Wärme bei beiden  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben in der Nähe des supraleitend-normalleitenden Übergangs stimmt gut mit demjenigen des 3D-XY-Modells überein.

## 7 Anhang

### A.1 Bedienungsanleitung des Messprogramms

Das Messprogramm erfüllt im Wesentlichen folgende Aufgaben:

1. Ansteuerung der Puls-Stromquelle (HEPS): Die Ansteuerung der HEPS ermöglicht die Regelung der Heizzeit (1 ms bis 500 ms) und der Ströme (1  $\mu$ A bis 10 mA) für die Probenheizer.
2. Einlesen der Messgeräte: Um die Proben temperatur bzw. den Widerstand des Probenheizers zu ermitteln, werden die von den Messgeräten detektierten Spannungen am Thermometer und am Probenheizer eingelesen.
3. Einstellung aller relevanten Parameter: Die Einstellung der wichtigsten Geräteparameter kann über den Computer vorgenommen werden. Hierzu gehört z. B. das Festlegen des Thermometerstroms an der LR-700 AC resistance bridge, des Probenheizerstroms durch die HEPS-Stromquelle und der Einstellungen am Temperaturregler. Daneben können auch die für den Messablauf relevanten Parameter wie z. B. Start- und Endwerte für Temperatur bzw. Magnetfeld, die Driftraten und die Stabilitätskriterien eingestellt werden. Alle Parameter können auch während der Messung noch geändert werden.
4. Steuerung des Messablaufs und Erfassung der Messdaten: Bei der Messung der spezifischen Wärme wird der Messablauf vom Messprogramm gesteuert, und die Messdaten werden erfasst und auf Festplatte gespeichert.

### A.2 Kalibrierung der Apparatur

Die Messung des Thermometerwiderstandes erfolgte in Feldern von 0...9 T im Abstand von je einem Tesla. Später wurden für Zwischenfelder Interpolationen zwischen den jeweils nächsten Feldkurven vorgenommen. Das Proben thermometer befand sich bei der Kalibrierung auf der Probenplattform direkt im Magnetfeldzentrum. Die Referenzthermometer wurden für die Kalibrierung an der oberen Kupferplatte des Probenhalters weit außerhalb des Magnetfeldzentrums aufgeklebt, da ihre Widerstandscharakteristik nicht im Magnetfeld bestimmt worden ist. In dieser Position befanden sie sich etwa 181 mm vom magnetischen Zentralfeld entfernt. Das Magnetfeld beträgt hier nur noch etwa 11 % seines Maximalwerts. Ein Wert von 9 T im Zentrum entspricht 1 T am Ort des Thermometers.

Die Kalibrierung erfolgte nun in vier Schritten:

1. Um sicherzustellen, dass am Ort des Thermometers tatsächlich die gleiche Temperatur wie auf der Probenplattform herrscht, wurde der Eichsensor zunächst auf die Plattform montiert und der Widerstand des Proben thermometers als Funktion der Temperatur des Eichsensors im Nullfeld gemessen. Dies entspricht der Messung 1 in Abb. A.1.
2. Ein anderes Thermometer Cernox II (CX-1080-CD) wurde neben Cernox I aufgebaut, um die Kalibration der Thermometer zu überprüfen. Die relative Abweichung der gemessenen Temperaturen ist kleiner als 0,1 % (Abb. A.2).

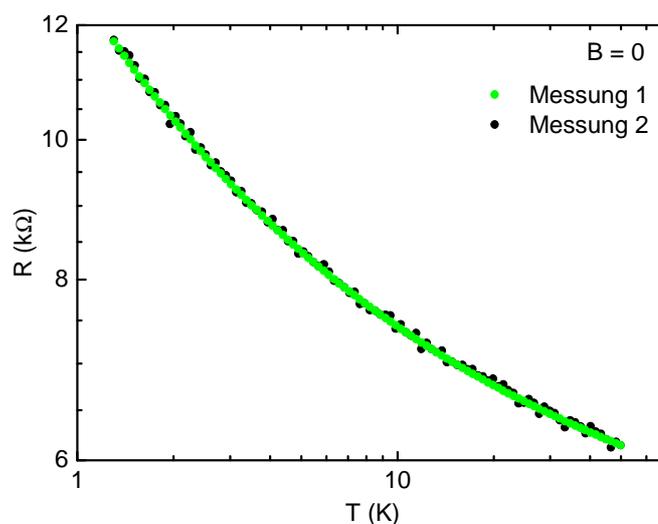


Abbildung A.1: Widerstand des Proben-thermometers ( $\text{RuO}_2$ ) als Funktion der Temperatur, die mit den Eichthermometern am 1-K-Topf (Messung 2) bzw. auf der Probenplattform (Messung 1) gemessen wurden.

3. Danach erst wurden die Referenzthermometer außerhalb des Magnetfeldzentrums direkt unterhalb des 1-K-Tanks positioniert. Abbildung A.1 dokumentiert, dass die Widerstandsmessungen im Nullfeld für beide Positionen in guter Übereinstimmung sind. Die relative Abweichung der gemessenen Temperaturen für die unterschiedlichen Positionen der Eichthermometer ist immer kleiner als 0,5 %.

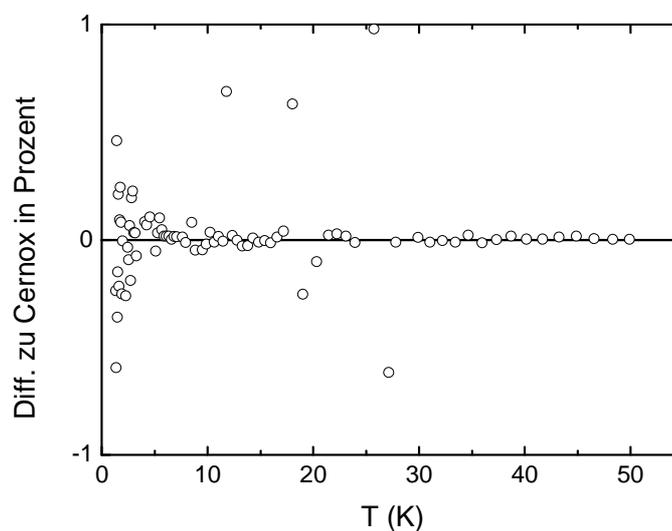


Abbildung A.2: Relativer Fehler des Hauptthermometers (Cernox I) im Vergleich zur Temperatur, die mit dem Sensor Cernox II bestimmt wurde.

4. Die Kalibrierung des Probenheizers wurde im Nullfeld und bei verschiedenen Magnetfeldern durchgeführt. Abbildung A.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Probenheizers für 0, 5 und 9 Tesla.

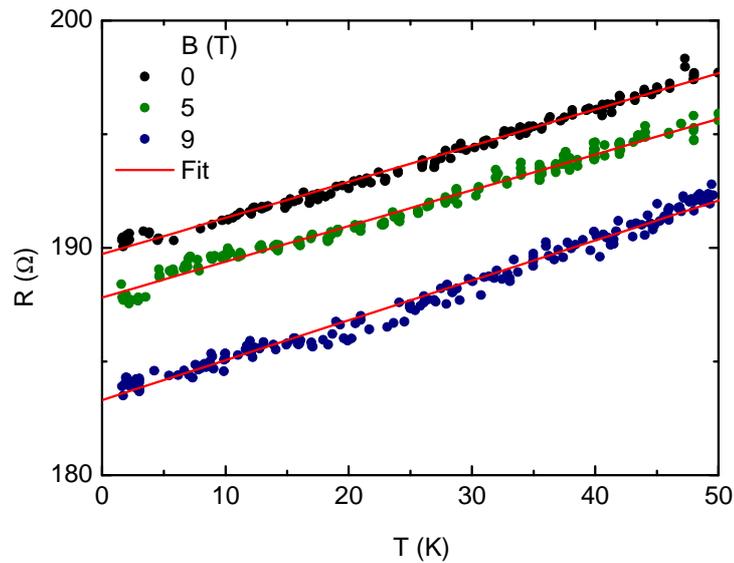


Abbildung A.3: Widerstand des Probenheizers als Funktion der Temperatur für 0, 5 und 9 T.

### A.3 Das Multiband- $\alpha$ -Modell

Es gibt eine Reihe von phänomenologischen Erweiterungen der BCS-Theorie, die die starke Elektron-Phonon-Kopplung berücksichtigen können. Diese Theorien basieren auf der Skalierung der BCS-Energielücke  $2\Delta(0) = 3,52k_B T_c$  im Falle schwacher Kopplung. Das Spektrum der Quasiteilchen und die Temperaturabhängigkeit der Energielücke im supraleitenden Zustand folgen dabei den Vorhersagen der BCS-Theorie. Zur Behandlung endlicher Elektron-Phonon-Kopplung wird der Skalierungsparameter  $\alpha$  eingeführt [Pad73]:

$$\Delta(T) = \frac{\alpha}{\alpha_{\text{BCS}}} \Delta_{\text{BCS}}(T), \text{ mit } \alpha_{\text{BCS}} = 1,76. \quad (\text{A.1})$$

Also gilt:

$$\alpha = \frac{\Delta(0)}{k_B T_c}. \quad (\text{A.2})$$

Während im schwach koppelnden Grenzfall der BCS-Wert durch  $\alpha_{\text{BCS}} = 1,76$  gegeben ist, sind im  $\alpha$ -Modell höhere Werte zulässig.

Für die elektronische spezifische Wärme des supraleitenden Zustands gilt [Mül59]:

$$\frac{c_{el}(T)}{\gamma_N T_c} = T \frac{3\alpha}{\pi^2} \frac{d}{dT} \int_0^\infty dx \{ f(x) \ln f(x) + [1 - f(x)] \ln [1 - f(x)] \}, \quad (\text{A.3})$$

mit

$$f(x) = \frac{1}{1 + \exp(\alpha \Delta_{\text{BCS}}(T) x T^{-1})} \quad (\text{A.4})$$

Ausdruck (A.3) wurde für die gewünschten Temperaturen  $T$  mittels des Programms Mathematica<sup>®</sup> [Mat] numerisch gelöst. Oberhalb  $T_c$  wird  $\Delta(T) = 0$  gesetzt. Unterhalb  $T_c$  kann folgende Näherung in Anlehnung an [Fer64] eingesetzt werden:

$$\Delta(T) = [3,016 (1 - T/T_c) - 2,400 (1 - T/T_c)^2 + 0,375 (1 - T/T_c)^5]^{1/2}. \quad (\text{A.5})$$

Um nun Multiband-Supraleitung beschreiben zu können, wird eine gewichtete Summe aus mehreren spezifischen Wärmen gebildet, wobei die einzelnen Bänder dasselbe  $T_c$  besitzen sollen. Es sollte nun die Kombination aus  $\alpha$ -Parametern und Gewichtungen gefunden werden, die die jeweilige Messkurve am besten beschreibt. Hierzu wurde die spezifische Wärme für alle Kombinationen innerhalb eines festgelegten Parameterbereichs errechnet und die Differenz zum Messwert bestimmt. Längs der Kurve wurden die Quadrate der Differenzen aufsummiert. Diejenige Kombination aus  $\alpha$ - und Gewichtungs-Parametern, die die kleinste Fehlersumme besaß, wurde übernommen.

Im  $\alpha$ -Modell kann die supraleitende Sprunghöhe als einfache Funktion des Skalierungsparameters  $\alpha$  ausgedrückt werden

$$\Delta_{c(T_c)} = 0,456 \gamma T_c \alpha^2, \quad (\text{A.6})$$

wobei  $\alpha$  direkt mit dem Elektron-Phonon-Kopplungsparameter  $\lambda$  verknüpft ist (siehe Abschnitt 5.5).

#### A.4 Spezifische Wärme von $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

Granate (engl. „garnets“) sind eine Gruppe von verschiedenfarbigen Mineralien mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung. Die allgemeine strukturelle Formel der kubischen Granate kann als  $\text{X}_3\text{Y}_2\text{Z}_3\text{O}_{12}$  [Men25, 26, 28, Gel67] ausgedrückt werden, in der X im wesentlichen Mn, Ca, Mg oder Fe innerhalb des achtfach koordinierten Dodekaeders, Y = Al, Fe, oder Cr mit oktaedrischer Koordination, Z = Ge oder Si mit tetraedrischer Koordination sein kann. Zu dieser Klasse von Substanzen gehören die Verbindungen  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  und  $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  [Bru88, Guk88, Bru90, Arm92, Pla93, Guk99], die eine magnetische Dreiecksstruktur bilden.

Trotz vieler Studien an Granaten finden sich in der Literatur keine Untersuchungen des kritischen Verhaltens an  $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . In der vorliegenden Arbeit wurden nun durch genaue Analyse des kritischen Verhaltens der spezifischen Wärme von  $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  die ersten Ergebnisse gefunden, die das Verständnis des kritischen Verhaltens von antiferromagnetischen Granaten zu klären helfen sollen. Eine interessante Eigenschaft dieser Granate ist eine Wechselwirkung der 3d-Ionen („superexchange“), bei denen mindestens übernächst benachbarten Sauerstoff-Ionen beteiligt sind. Systematische Untersuchungen dieser Granate sind daher sehr hilfreich für das Verständnis des Austauschwechselwirkungsmechanismus, wenn mehr als ein ‚antiferromagnetisches‘ Ion beteiligt ist. Je nach Art der magnetischen 3d-Ionen und der Gitterplätze, die sie in der Granat-Elementarzelle besetzen, wurde eine Vielzahl von antiferromagnetischen Strukturen bei niedrigen Temperaturen beobachtet [Izy91].

Eine  $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ -Probe, wurde uns von V.P. Plakhty vom Nuclear Physics Institute in St. Petersburg zur Verfügung gestellt. Durch Messungen der spezifischen Wärme mit Hilfe der Heizpulsmethode (Abb. A.4) wurde das kritische Verhalten untersucht. Anhand dieser Daten wurde der kritische Exponent  $\alpha$  bei 0 und 9 T bestimmt. Die Werte der kritischen Parameter (Abb. A.5 und A.6) sind:  $\alpha = -0,12(5)$ ;  $A^+/A^- = 2,23(22)$  im Nullfeld und  $\alpha = -0,11(4)$ ;  $A^+/A^- = 2,27(10)$  bei 9 T. Diese Werte stimmen gut mit dem 3D-Heisenberg-Modell überein.

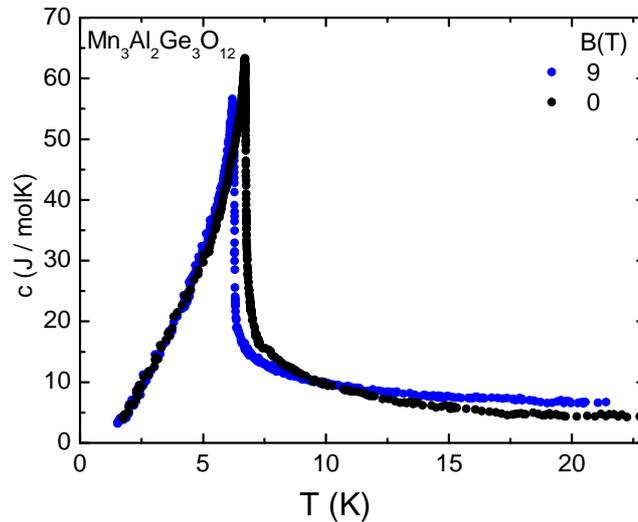


Abbildung A.4: Spezifische Wärme von  $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  in Nullfeld und bei 9 T für Temperaturen  $1,5 \text{ K} \leq T \leq 20 \text{ K}$ . Ordnungstemperaturen:  $T_c(0\text{T}) = 6,73(3) \text{ K}$  und  $T_c(9\text{T}) = 6,27(4) \text{ K}$ .

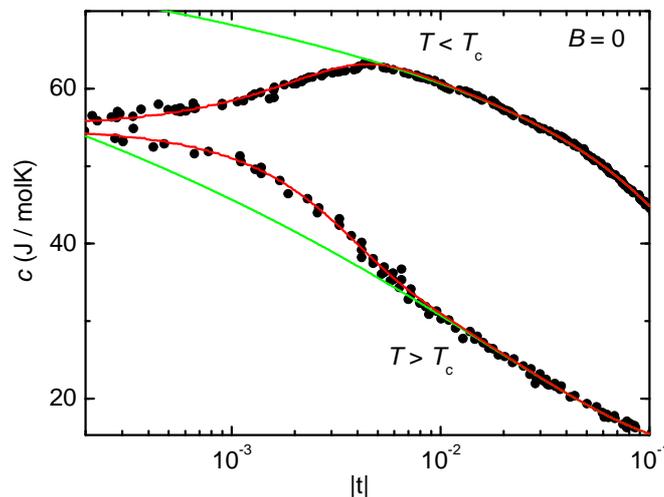


Abbildung A.5: Spezifische Wärme von  $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  in der Darstellung  $c$  aufgetragen über der reduzierten Temperatur  $|t| = |T-T_N|/T_N$  im Nullfeld. Es ergibt sich als kritischer Exponent  $\alpha = -0,12(5)$  und als Amplitudenverhältnis  $A^+/A^- = 2,23(22)$ .

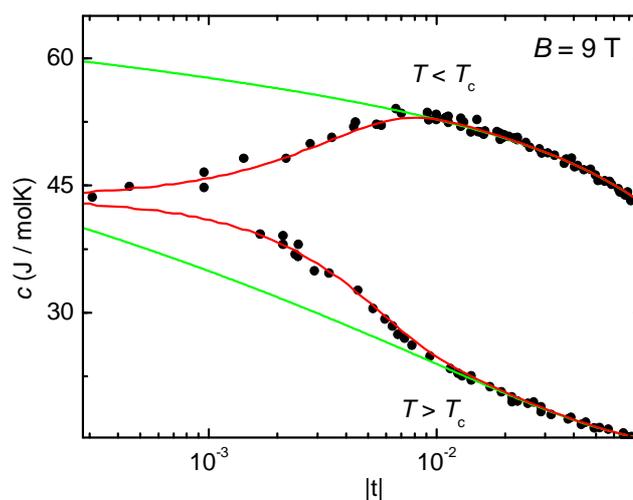


Abbildung A.6: Spezifische Wärme von  $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  in der Darstellung  $c$  aufgetragen über der reduzierten Temperatur  $|t| = |T - T_N|/T_N$  bei  $B = 9$  T. Es ergibt sich als kritischer Exponent  $\alpha = -0,11(4)$  und als Amplitudenverhältnis  $A^+/A^- = 2,27(10)$ .

Die verschiedenen kritischen Exponenten für  $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ -Probe bei  $B = 0$  und  $9$  T sind in Tabelle A.1 angeführt.

	$T_c$ (K)	$\alpha$	$A^+$	$A^+/A^-$	$B$	$E$
$B = 0$	6,73(3)	-0,12(5)	0,02(8)	2,23(22)	0,13(4)	0,10(3)
$B = 9$ T	6,27(4)	-0,11(4)	0,03(6)	2,27(10)	0,11(5)	0,10(2)

Tabelle A.1: Kritische Temperaturen  $T_c$ , kritische Exponenten und Amplitudenverhältnis für  $B = 0$  und  $9$  T.

## Literaturverzeichnis

- [Aji88] Y. Ajiro, T. Nakashima, Y. Unno, H. Kadowaki, M. Mekata, and N. Achiwa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, (1988) 2648.
- [Alb74] K. Albert, H.v. Löhneysen, W. Sander und H.J. Schink, *Cryogenics* **22**, (1974) 417.
- [All75] P. B. Allen, R. C. Dynes, *Phys. Rev. B* **12**, (1975) 3.
- [And98] A. Andreone, C. Aruta, M.L. Russo, R. Vaglio, G.W. Crabtree, Y. DeWilde, M. Iavarone und P.C. Canfield, *Superconductivity Science and Technology* **11**, (1998) 169.
- [Alfa] Firma Alfa Aesar GmbH & Co KG, Zeppelinstr. 7, 76185 Karlsruhe.
- [Arm92] T. Armbruster, C.A. Geiger, and G.A. Lager, *Am. Mineral.* **77**, (1992) 512.
- [Bak76] D.P. Bak and D. Mukatnel, *Phys. Rev. B* **13**, (1976) 5086.
- [Bal63] W. Baltensberger und S. Sträßler, *Physik der kond. Materie* **1**, **20** (1963).
- [Bar57] J. Bardeen, L.N. Cooper und J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175, (1957).
- [Bar69] Z. Barak and M. Walker, *Phys. Rev. B* **25**, (1969) B1982.
- [Bar86] S.G. Barsov et al., *Hyperfine Interactions* **31**, (1986) 339-343.
- [Bas07] D.L. Bashlakov, Y.G. Naidyuk, I.K. Yanson, G. Behr, S.-L. Drechsler, G. Fuchs, L. Schultz, and D. Souptel, *J. Low Temp. Phys.* **147**, (2007) 335.
- [Bec93a] D. Beckmann, J. Wosnitza, H.v. Löhneysen, and D. Visser, *Phys. Rev. Lett.* **71**, (1993) 2829.
- [Bec93b] D. Beckmann, J. Wosnitza, H.v. Löhneysen, and D. Visser, *J. Phys.: Cond. Matter* **5**, (1993) 6289.
- [Beh99a] G. Behr, W. Löser, G. Graw, K. Nenkov, U. Krämer, A. Belger, B. Wehner, *J. Mat. Res.* **14**, (1999) 16-23.
- [Beh99b] G. Behr, W. Löser, G. Graw, H. Bitterlich, J. Freudenberger, J. Fink, L. Schultz, *J. Cryst. Growth* **198**, (1999) 642 .
- [Beh09] G. Behr, IFW Dresden, mündliche Mitteilung.
- [Bel88] D.P. Belanger, A.R. King, I.B. Ferreira, and V. Jaccarino, *Phys. Rev. B* **37**, 226 (1988).
- [Bel98] A. Belger, U. Jaenicke-Rössler, D. Lipp, B. Wehner, P. Paufler, G. Behr, *Physica C* **306**, (1998) 277.
- [Ber08] B. Bergk, V. Petzold, H. Rosner, S.-L. Drechsler, M. Bartkowiak, O. Ignatchik, A. D. Bianchi, I. Sheikin, P.C. Canfield and J. Wosnitza *Phys. Rev. Lett.* **100**, (2008) 257004.
- [Ber09] B. Bergk, Dissertation TU Dresden, in Vorbereitung.
- [Bev74] A.J. Bevolo, *Cryogenics* **14**, 661 (1974).
- [Blu96] S.J. Blundell, S.R. Brown, K.H. Chow, D.W. Cooke, S.F.J. Cox, S.P. Cottrell, C. Godart, L.C. Gupta, Z. Hossain, R.L. Lichti, A. Morrobel-Sora, C. Mazumdar, R. Nagarajan, P.A. Pattenden, F.L. Pratt, J. L. Smith, *Physica B* **223**, (1996) S. 69.
- [Bie87] K. Biedermann, Dissertation, Freie Universität Berlin, (1987).
- [Bin92] J.J. Binney, N.J. Dowrick, A.J. Fischer, und m.E.J. Newman, "The theory of critical phenomena", Oxford Science Publications, 1992.
- [Bob05] N.L. Bobrov, S.I. Beloborod'ko, L.V. Tyutrina, I.K. Yanson, D.G. Naugle, K.D.D. Rathnayaka, *Phys. Rev. B* **71**, (2005) S. 014512.
- [Bös95] T. Böske, M. Kielwein, M. Knupfer, S.R. Barman, G. Behr, M. Buchgeister, M. Golden, J. Fink, W.E. Pickett, und D.J. Singh, *Solid State Communication* **99**, (1995) 23.
- [Bor94] F. Borsa, Q. Hu, K.H. Kim, B.J. Suh, D.R. Torgeson, P. Canfield, M. Xu, B. Zhong, *Physica C* **235**, (1994) 2547.
- [Bou01a] F. Bouquet, R.A. Fisher, N. E. Phillips, D.G. Hinks, and J.D. Jorgensen, *Phys. Rev. Lett.* **87**, (2001) 47001.
- [Bou01b] F. Bouquet, Y. Wang, R.A. Fisher, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, A. Junod and N.E. Phillips, *Europhys. Lett.* **56**, (2001) 856.
- [Bou02] F. Bouquet, Y. Wang, I. Sheikin, T. Plackowski, A. Junod, S. Lee, and S. Tajima, *Phys. Rev. Lett.* **89**, (2002) 257001.
- [Bra94] M. Bran, L. Gladczuk, J. Gorecka, H. Szymczak, R. Szymczak, Z. Drzazga, H. Winiarska, *J. of Magnetism and Magnetic Materials* **136**, (1994) L1.
- [Bra00] B. Brandow, *Phil. Mag. B* **80**, (2000) 1229.
- [Bri88] G.H.F. Brits and P de V. Du Plessis, *Met. Phys.* (1988) 2659.
- [Bru80] A.D. Bruce, *Adv. Phys.* **29**, (1980) 219.
- [Bru88] Th. Bruckel, B. Dorner, A.G. Gukasov, V.P. Plakhty, W. Prandl, E.F. Shender and O.P. Smirnov, *Z. Phys. B* **72**, (1988) 477.
- [Bru90] Th. Bruckel, Yu Chernenkov, B. Dorner, V.P. Plakhty and O.P. Smirnov, *Z. Phys. B* **79**, (1990) 389.
- [Buc93] W. Buckel: *Supraleitung*. VCH, Weinheim (1993).
- [Can97] P.C. Canfield, S.L. Bud'ko, B.K. Cho, A. Lacarda, D. Farrell, E. Johnston-Halperin, V.A. Kalatsky, V.L. Pokrovsky, *Phys. Rev. B* **55**, (1997) 970.
- [Can98] P.C. Canfield, P.L. Gammel und D.J. Bishop, *Phys. Today* **51**, (1998) 40-46.

- [Cam06] M. Campostrini, M. Hasenbusch, A. Pelissetto, E. Vicari, *Phys. Rev. B* **74**, (2006) 144506.
- [Car95] S.A. Carter, B. Batlogg, R.J. Cava, J.J. Krajewski, und W.F. Peck, *Phys. Rev. B* **51**, (1995) 12 664.
- [Cav94a] R.J. Cava, H. Takagi, H.W. Zandbergen, J.J. Krajewski, W.F. Peck, T. Siegrist, B. Batlogg, R.B. Van Dover, R.J. Felder, K. Mizuhashi, J.O. Lee, H. Eisaki, S. Uchida, *Nature* **367**, (1994) 252.
- [Cav94b] R.J. Cava, H.W. Zandbergen, B. Batlogg, H. Eisaki, H. Takagi, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr, E.M. Gyorgy, und S. Uchida, *Letters to Nature* **372**, (1994) 245.
- [Cha96] T.V. Chandrasekhar Rao, P.K. Mishra, G. Ravikumar, V.C. Sahni, K. Ghosh, G.I. Menon, S. Ramakrishnan, A.K. Grover, und G. Chandra, *Physica B* **223**, (1996) 86.
- [Che90] N.X. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **64**, (1990), S.1193.
- [Che98] S.J. Chen, C.F. Chang, H.L. Tsay, H.D. Yang, and J.-Y. Lin, *Phys. Rev. B* **58**, (1998) R14753.
- [Cho02] H.J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M.L. Cohen, S.G. Louie, *Nature* **418**, (2002) 6899.
- [Civ00] L. Civale, A.V. Silhamek, J.R. Thompson, K.J. Song, C.V. Tomy and D. Mck. Paul, *Physica C* **341**, (2000) 1299.
- [Col97] M.F. Collins und O.A. Petrenko, *J. Phys.* **75**, 605 (1997).
- [Coq71] B. Coqblin, *The Electronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys: The Magnetic Heavy Rare-Earths* (1971) (London: Academic).
- [Cow80] R.A. Cowley, *Adv. Phys.* **29**, (1980) 1.
- [Cow88] R. A. Cowley and S. Bates, *J. Phys. C, Solid State Phys.* **21**, (1988) 4113-3124.
- [Dai90] X. Dai, TAO Wen, Guicun Ma, JIXIN Dai, *Phys. Lett. A* **147**, (1990) 445.
- [Dar63] F. J. Darnell, *Phys. Rev.* **130**, (1963) 1825.
- [Deb51] Debye, Peter Joseph Wilhelm, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik / Bd. 1. Atom- und Molekularphysik / Teil 2. Molekeln. - 1. (Kerngerüst). Bearb. von P. Debye [u.a.] Vorbereitet von Georg Joos. Hrsg. von Arnold Eucken u. K. H. Hellwege 1951, 6. Aufl., New York : Interscience Publishers, 1954
- [Die81] H.W. Diehl und S. Dietrich, *Z. Phys. B* **43**, 315 (1981).
- [Die94] H.W. Diehl und M. Shpot, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3431 (1994).
- [Der95] P. Dervenagas, M. Bullock, J. Zarestky, P. Canfeld, B.K. Cho, B. Harmon, A.I. Goldman und C. Stassis, *Phys. Rev. B* **52**, (1995) R9839.
- [Der96] P. Dervenagas, J. Zaresky, C. Stassis, A.I. Goldman, P.C. Canfield, und B.K. Cho, *Phys. Rev. B* **53**, (1996) 8506.
- [Deu92] R. Deutschmann, H.v. Löhneysen, J. Wosnitza, R.K. Kremer, and D. Visser, *Europhys. Lett.* **17**, 637 (1992).
- [Dre99] S. -L. Drechsler et al., *Physica C* **317**, (1999) 117-126.
- [Dre01] S.-L. Drechsler, H. Rosner, S. Shulga, I. Opahle, H. Eschrig, Superconducting, Magnetic and Normal State Properties (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001) S. 403.
- [Dom96] Cyril Domb, "The critical point", Taylor&Francis, 1996.
- [Dru91] H. Drulis and M. Drulis, Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, Volume 19d1, Springer-Verlag, (1991).
- [Eis94] H. Eisaki, H. Takagi, R.J. Cava, B. Batlogg, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., K. Mizuhashi, J.O. Lee, und S. Uchida, *Phys. Rev. B* **50**, (1994) 647.
- [Eli68] G.M. Elishberg, *JETP* **11**, (1968) 696.
- [Esk97] M. R. Eskildsen et al., *Phys. Rev. Lett.* **79**, (1997) 487-490.
- [Eve68] W.E. Evenson and S. H. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **21**, (1968) 432-434.
- [Ewe78] K.A. McEwen (herausgegeben von J.K.A. Gschneider und L. Eyring, Band 1 Elsevier Science Publishers (1978).
- [Fel76] G.P. Felcher, G.H Lander, T. Asai, S.K. Sinha and F.H. Spedding, *Phys. Rev. B* **13**, (1976) 3034.
- [Fer64] R.A. Ferrell, *Z. Phys.* **182**, (1964) 1-3.
- [Fin01] D.K. Finnemore, J.E. Ostenson, S.L. Bud'ko, G. Lapertot, P.C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.* **86**, (2001) S. 2420.
- [Fis64] M. E Fischer, *J. Math. Phys.* **5**, (1964) 944.
- [Fis95] R.A. Fisher, J.E. Gordon, S.F. Reklis, D.A. Wright, J.P. Emerson, B.F. Woodfield, E.M. McCarron, N.E. Phillips, *Physica C*, **252**, (1995) 237.
- [Fuc04] G. Fuchs, K.-H. Müller, S.-L.Drechsler, S. Shulga, K. Nenkov, J. Freudenberger, G. Behr, D. Souptel, A. Handstein, A. Wälte, D. Lipp, L.C. Gupta, *Physica C* **408**, (2004) S. 107.
- [Fuc09] Suszeptibilitätsmessungen von Dr. G. Fucks, Institut für Festkörper- und Werkstofforschung Dresden
- [Fun00] Desorption from of CO from Ru(001) induced by near-infrared femtosecond laser pulses, S. Funk, M. Bonn, D.N. Denzler, Ch. Hess, M. Wolf, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **112**, (2000) 9888.
- [Fre00] J. Freudenberger, Dissertation, Technische Universität Dresden (2000).
- [Fri64] J. Friedel, "Dislocations", Pergamon Press, Oxford, (1964).
- [Gau88] B.D. Gaulin, M. Hagen and H. Child, Physique COIL 49 C8 (1988) 327.
- [Gau89] B.D. Gaulin, T.E. Mason, M.F. Collins, and J.Z. Larese, *Phys. Rev. Lett.* **62**, (1989) 1380.

- [Geb80] W. Gebhardt, U. Krey, Phasenübergänge und kritische Phänomene, Friedr. Vieweg & Sohn-Verlag, Braunschweig 7 Wiesbaden, (1980).
- [Geh93] P.M. Gehring, K. Hirota, C.F. Majkrzak, und G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.* **71**, (1993) 1087.
- [Gel67] S. Geller, Crystal chemistry of the garnets. *Z. Kristallogr.* **125**, (1967) 1-47.
- [Ger57] B.C. Gerstein, M. Griffel, L.D. Jennings, E. Miller, *J. Chem. Phys.* **27**, (1957) 394-9.
- [Ger97] N. Gerd, Dissertation, Fachbereich Physik der Universität Hamburg (1997).
- [Gme74] Gmelin-Handbuch der anorg. Chemie, 8. Ausgabe, Band Selene Erden (B3), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1974).
- [Gor61] J.E. Gordon, C.W. Dempsey and T. Soller, *Phys. Rev.* **124**, (1961) 724-5.
- [Gre91] N. Grewe und F. Steglich, Handbook of the Physik and Chemistry of Rare Earths Vol. **14**, 343 Elsevier Amsterdam (1991).
- [Gre01] J.E. Greedan, *J. Mater. Chem.* **11**, (2001) 37.
- [Gri70] R.B. Griffiths. *Phys. Rev. Lett.* **24**, (1970).
- [Guk88] A.G. Gukasov, Th Bruckel, B. Dorner, V.P. Plakhty, W. Prandl, E.F. Shender and O.P. Smirnov, *Europhys. Lett.* **7**, (1988) 83.
- [Guk99] A. Gukasov, V.P. Plakhty, B. Dorner, S. Yu Kokovin, V.N. Syromyatnikov, O. P. Smirnov and Yu P. Chernenkov, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, (1999) 2869–2878.
- [Haf70] J.W. Hafstrom and M.L.A. MacVicar, *Phys. Rev. B* **2**, (1970) 4511.
- [Hag00] M. El-Hagary, H. Michor, G. Hilscher, *Phys. Rev. B* **61**, (2000), S. 11695.
- [Han95] M.E. Hanson, F. Lefloch, W.H. Wong, W.G. Clark, M.D. Lan, C.C. Hoellwarth, P. Klavins, R.N. Shelton, *Phys. Rev. B* **51**, (1995) S. 674(R).
- [Häs00] K. Häse, D. Hough, B. Holzapfel, L. Schultz, *Physica B* **284**, (2000) 1105-1106.
- [Hei95] M. Heinecke, K. Winzer, *Z. Phys. B* **98**, (1995) 147.
- [Hei28] W. Heisenberg, *Z. Physik* **38**, 411 (1926); 49,619 (1928).
- [Hei04] R. Heid, B. Renker, H. Schober, P. Adelman, D. Ernst, K.-P. Bohnen, *Phys. Rev. B* **69** (2004), 092511
- [Hil76] R.W. Hill, J. Cosier and D.A. Hukin, *J. Phys. F: Met. Phys.* **6**, (1976) 1731-42.
- [Hil95] G. Hilscher, T. Holubar, N.M. Hong, W. Perthold, M. Vybornov und P. Rogl, *J. Mag. Mag. Mat.* **140**, (1995) 2055.
- [Hil99] G. Hilscher und H. Michor, editiert von A. V. Narlikar, vol. 28 (Nova Science Publishers, New York) (1999) S. 241.
- [Hir94] K. Hirota, G. Shirane, P.M. Gehring and C. F. Majlazak, *Phys. Rev. B* **49**, (1994) 11967.
- [Hor52] M. Horowitz, A.A. Silvidi, S.F. Malaker, and J.G. Daunt, *Phys. Rev.* **88**, (1952) 1182-1186.
- [Hon94] N.M. Hong, H. Michor, T. Holubar, P. Hundegger, W. Perthold, G. Hilscher, P. Rogl, *Physica C* **227**, (1994) 85.
- [Hua06] C.L. Huang, J.Y. Lin, C.P. Sun, T.K. Lee, J.D. Kim, E.M. Choi, S.I. Lee, H.D. Yang, *Phys. Rev. B* **73**, (2006) 012502.
- [Hün00] H. Hünnefeld, Dissertation, Uni. Hamburg, (2000).
- [Ign03] A.Y. Ignatov, S.Y. Savrasov, T.A. Tyson, *Phys. Rev. B* **68** (2003), S. 220504(R)
- [Ign05] O. Ignatchik, T. Coffey, J. Hagel, M. Jäckel, E. Jobiliong, D. Souptel, G. Behr, J. Wosnitza, *J. of Magnetism and Magnetic Materials* **290**, (2005) 424–427.
- [Iku94] K. Ikushima, J. Kikuchi, H. Yasuoka, R.J. Cava, H. Takagi, J.J. Krajewski, JR. Peck, W. F. *J. Phys. Soc. Jpn* **63**, (1994) S. 2878.
- [Ind88] S.E. Inderhees, M.B. Salamon, N. Goldenfeld, J.P. Rice, B.G. Pazol, D.M. Ginsberg, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988).
- [Isi25] E. Ising, *Z. Physik* **31**, (1925) 253.
- [Ito99] H. Ito, S.M. Hayden, P.J. Meeson, M. Springford, and G. Saito, *J. Supercond.* **12**, (1999) 525.
- [Iza01] K. Izawa, A. Shibata, Y. Matsuda, Y. Kato, H. Takeya, K. Hirata, C.J. van der Beek und M. Konczykowski. *Phys. Rev. Lett.* **86**, (2001) 1327.
- [Iza02] K. Izawa, K. Kamata, Y. Nakajima, Y. Matsuda, T. Watanabe, M. Nohara, H. Takagi, P. Thalmeier, and K. Maki, *Phys. Rev. Lett.* **89**, (2002) 137006.
- [Izy91] Yu A. Izyumov, V.E. Naish and R.P. Ozerov, *Neutron Diffraction of Magnetic Materials* (New York: Consultants Bureau) (1991).
- [Jac69] C. Jackson, *Phys. Rev.* **178**, (1969) pp. 949–952.
- [Jac95] T. Jacobs, B.A. Willemsen, S. Sridhar, R. Nagarajan, L.C. Gupta, Z. Hossain, C. Mazumdar, P.C. Canfield und B.K. Cho *Phys. Rev. B* **52**, (1995) 7022 – 7025.
- [Jay84] K.D. Jayasuriya, A.M. Stewart, S.J. Campbell and E.S.R. Gopal, *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**, (1984) 1725-43
- [Jay85] K.D. Jayasuriya, S.J. Campbell and A.M. Stewart, *J. Phys. F: Met. Phys.* **15**, (1985) 225-239.
- [Jen91] J. Jensen, A.R. MacKintosh, Rare Earth Magnetism, Clarendon Press, Oxford, 1991.
- [Joh94] D.C. Johnston, *Physica C* **227**, (1994) 321.

- [Jun99] A. Junod, A. Erb, C. Renner, *Physica C* **317**, (1999) 333–344.
- [Kad88] H. Kadowaki, S. M. Shapiro, T. Inami, Y. Ajiro, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, (1988) 2640.
- [Kal96] S. Kalavathi, T.G. Kumari, Y. Harihara, M.C. Valsakumar, M.P. Janawadkar, T.S. Radhakrishnan, Z. Hossain, R. Nagarajan, und L.C. a. Gupta, *Physica B* **223**, (1996) 96.
- [Kan02] W.N. Kang, K.H.P. Kim, H.-J. Kim, E.-M. Choi, M.-S. Park, M.-S. Kim, Z. Du, C. U. Jung, K.H. Kim, S.-I. Lee, and M.-O. Mun. *J. Korean Phys. Soc.* **40**, (2002) 949.
- [Kas57] T. Kasuya, *Prog. Theoret. Phys. (Japan)* **16**, (1957) 45.
- [Kaw84] H. Kawamura und S. Miyashita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, (1984).
- [Kaw85] H. Kawamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, (1985) 3220.
- [Kaw86] H. Kawamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, (1986) 2095.
- [Kaw87] H. Kawamura, *J. Appl. Phys.* **61**, (1987) 3590.
- [Kaw88a] H. Kawamura, *J. Appl. Phys.* **63**, (1988) 3086.
- [Kaw88b] H. Kawamura, *Phys. Rev. B* **38**, (1988) 4916.
- [Kaw89] H. Kawamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, (1989) 584.
- [Kaw90a] H. Kawamura, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* 101 (1990) 545.
- [Kaw90b] H. Kawamura, *Phys. Rev. B* **41**, (1990) 4416.
- [Kaw92] H. Kawamura, *J. Appl. Soc. Jpn.* **61**, (1992) 1299.
- [Kaw98] H. Kawamura, *J. Phys. Condens. Matt.* **9**, (1998) 4707.
- [Kaw01] H. Kawamura, *Can. J. Phys.* **79**, (2001) 1447.
- [Kaw96] H. Kawano, H. Yoshizawa, H. Takeya und K. Kadowaki, *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996) 4628.
- [Kee68] S.C. Keeton and T.L. Loucks, *Phys. Rev.* **168**, (1968) pp. 672–678.
- [Kem64] H. van Kempen, A.R. Miedema and W. Huiskamp, *Physica* **30**, (1964) 229-36.
- [Kes91] P.H. Kes, C.J. van der Beek, M.P. Maley, M.E. McHenry, D.A. Huse, M.J.V. Menken, and A.A. Menovsky, *Phys. Rev. Lett.* **67**, (1991) 2383.
- [Kin96] R.B. King, *Solid State Chem.* **124**, (1996) 329-332.
- [Koe66] W.C. Koehler, J.W. Cable, M.K. Wilkinson, E. Wollan, *Phys. Rev.* **151**, (1966) 414.
- [Koh95] T. Kohara, T. Oda, K. Ueda, Y. Yamada, A. Mahajan, K. Elankumaran, Z. Hossian, L.C. Gupta, R. Nagarajan, R. Vijayaraghavan, C. Mazumadar, *Phys. Rev. B* **51**, (1995) S. 3985(R).
- [Kor73] A. Kornblit, G. Ahlers, *Phys. Rev. B* **8**, (1973) 5163.
- [Kor75] A. Kornblit, G. Ahlers, *Phys. Rev. B* **11**, (1975) 2678.
- [Kos74] M. Kosterlie, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**, (1974) 1046.
- [Kre04] A. Kreissyg, O. Stockert, D. Reznik, F.M. Woodward, J.W. Lynn, H. Bitterlich, D. Souptel, G. Behr, M. Loewenhaupt, *Physica C* **408**, (2004) 100.
- [Kru69] M. Krusius, Anderson A.C. and B. Holmstrom, *Phys. Rec.* **177**, (1969) 910-6.
- [Ku94] H.C. Ku, C.C. Lai, J.H. You, J.H. Sieh, und W.Y. Guan, *Phys. Rev. B* **50**, (1994) 351.
- [Lan37] L.D. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion* **11**, 26 (1937); *ibid.* **11**, 545 (1937).
- [Lee72] P.A. Lee and S. R. Shenoy, *Phys. Rev. Lett.* **28**, (1972) 1025.
- [Lee75] M.C. Lee, R. A. Treder and M. Levy, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, (1975) 1281-6.
- [Lee94] J.I. Lee, T.S. Zhao, I.G. Kim, B.I. Min, und S.J. Youn, *Phys. Rev. B* **50**, (1994) 4030.
- [Lee04] S. Lee, H. Won, H.-Y. Chen, Q. Yuan, K. Maki, P. Thalmeier, *J. of Magnetism and Magnetic Materials* **272**, (2004) 145–146.
- [Lei00] V. Leiner, D. Laberge, R. Siebrecht, C. Sutter, H. Zabel, *Physica B* **283**, (2000) 167.
- [Löh95] H.v. Löhneysen, D. Beckmann, J. Wosnitzer, and D. Visser, *J. Magn. Magn. Mat.* **140**, (1995) 1469.
- [Li02] D. Li and B. Rosenstein, *Phys. Rev. B* **65**, (2002) 220504R.
- [Li04] D. Li and B. Rosenstein, *Phys. Rev. B* **70**, (2004) 144521.
- [Lin95] M.S. Lin, J.H. Shieh, Y.B. You, W.Y. Guan, H.C. Ku, H.D. Yang und J.C. Ho, *Phys. Rev. B* **52**, (1995) 1181.
- [Lin03] J.-Y. Lin, P.L. Ho, H.L. Huanag, P.H. Lin, Y.-L. Zhang, R.-C. Yu, C.-Q. Jin, H. D. Yang, *Phys. Rev. B* **67**, (2003) S. 052501.
- [Lip00] D. Lipp, A. Gladun, K. Bartkowski, A. Belger, P. Paufler, G. Behr, *Physica B* **284**, (2000) 288.
- [Lip01] D. Lipp, Dissertation, Technische Universität Dresden (2001).
- [Liu78] S.H. Liu: in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (herausgegeben von J.K.A. Gschneider und L. Eyring, Band 1, Amsterdam, New York, Oxford (1978).
- [Loi00] D. Loison and K.D. Schotte, cond-mat/0001134 v1 11 Jan (2000).
- [Lou62] O.V. Lounasmaa, *Phys. Rev.* **128**, (1962) 1139-9.
- [Lou66] O.V. Lounasmaa and L.J. Sundstrom, *Phys. Rev.* **150**, (1966) 399-412.
- [Lya02] L. Lyard, P. Samuely, P. Szabo, T. Klein, C. Marcenat, L. Paulius, K.H.P. Kim, C.U. Jung, H. –S. Lee, B. Kang, S. Choi, S. –I. Lee, J. Marcus, S. Blanchard, A.G.M. Jansen, U. Welp, G. Karapetrov, and W.K. Kwok, *Phys. Rev. B* **66**, (2002) 180502(R).
- [Mak96] K. Maki and H. Won, *J. de Physique I France* **6**, (1996) 2317-2326.
- [Mak02] K. Maki, P. Thalmeier und H. Won. *Physical Review B* **65**, (2002) 140502.

- [Mak04] K. Maki, H. Won, S. Haas, *Phys. Rev. B* **69**, (2004) S. 012502.
- [Man01a] S. Manalo, E. Schachinger, *J. of Low Temperature Physics* **123**, (2001) 3-4.
- [Man01b] S. Manalo, H. Michor, M. El-Hagary, G. Hilscher, *Phys. Rev. B* **63**, (2001) S. 104508.
- [Mao03] Z.Q. Mao, M.M. Rosario, K.D. Nelson, K. Wu, I.G. Deac, P. Schiffer, Y. Liu, T. He, K.A. Regan, R. Cava, *J. Phys. Rev. B* **67**, (2003) S. 094502.
- [Map82] M.B. Maple, in *Superconductivity in Ternary Compounds*, editiert von M. B. Maple und Fischer (Springer Verlag Berlin 1982), Vol. 2.
- [Mar86] F. Marsiglio, J.P. Carbotte, *Phys. Rev. B* **33**, (1986) 9.
- [Mar96] C. Marcenat, R. Calemczuk, and A. Carrington, in *Coherence in High Temperature Superconductors*, edited by G. Deutscher and A. Revcolevschi, World Scientific, Singapore, (1996), p. 101.
- [Mar98] A.C. Du Mar, K.D. Rathnayaka, D.G. Naugle, P.C. Canfield, *J. Mod. Phys.* **12**, (1998) 3264-3266.
- [Mar03] P. Martínez-Samper, H. Suderow, S. Vieira, J.P. Brison, N. Luchier, P. Lejay and P.C. Canfield, *Phys. Rev. B* **67**, (2003) 014526.
- [Mas89] T.E. Mason, B.D. Gaulin, and M.F. Collins, *Phys. Rev. B* **39**, 586 (1989).
- [Mat] Mathematica 6, Wolfram Research, Inc., 100 Trade Center Drive, Champaign, IL 61820-7237, USA
- [Mat65] D.C. Mattis *The Theorie of Magnetismus*. Harper Row, New York, (1965).
- [Mat94] L.F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **49**, (1994) 13 279.
- [Maz02] I.I. Mazin, O.K. Anderson, O. Jepsen, O.V. Dolgov, J. Kortus, A.A. Golubov, A.B. Kuz'menko and D. van der Marel, *Phys. Rev. Lett.* **89**, (2002) 107002.
- [McP98] D. McPaul et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, (1998) 1517-1520.
- [Men25] G. Menzer, *Die Kristallstruktur von Granat*. Centralbl. Min. A (1925), 344-345.
- [Men26] G. Menzer, *Z. Kristallogr.* **63**, (1926) 157-158;
- [Men28] G. Menzer, *Die Kristallstruktur der Granate*. *Z. Kristallogr.* **69**, (1928) 300-396.
- [Mic95] H. Michor, T. Holubar, C. Dusek und G. Hilscher, *Phys. Rev. B* **52**, (1995) 16165.
- [Mil68] W.L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
- [Min00] D.M. Ming, W. Tao, D. JiXin, X. Dai, *Phys. Rev. E* **62** (2000), S. 3019(R).
- [Miy85] S. Miyashita und H. Shiba, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, (1985) 1145.
- [Mov94] R. Movshovich, M.F. Hundley, J.D. Thompson, P.C. Canfeld, B.K. Cho und A.V. Chubukov, *Physica C* **227**, (1994) 381.
- [Mül59] B. Mühlischlegel, *Z. f. Physik* **155**, (1959) S. 313–327.
- [Mül01] K.-H. Müller, V. N. Narozhnyi: Interaction of superconductivity and magnetism in borocarbide superconductors. In: *Rep. Prog. Phys.* **64** (2001), S. 943. – ISSN 0034–4885
- [Mül02] K.-H. Müller, G. Fuchs, S.L. Drechsler, V.N. Narozhnyi, K.H.J. Buschow, (Hrsg.): *Handbook of Magnetic Materials*. Bd. 14: *Magnetic and Superconducting Properties of Rare Earth Borocarbides of the Type RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C*. Elsevier North-Holland, (2002) – ISBN 0–7923–6879–7.
- [Mül07] K.-H. Müller, G. Fuchs, S.-L. Drechsler, I. Opahle, H. Eschrig, L. Schultz, G. Behr, W. Löser, D. Souptel, A. Wälte, K. Nenkov, Y. Naidyuk, H. Rosner, *Physica C* **460**, (2007) 99–102.
- [Muk05] S. Mukhopadhyay, P. Raychaudhuri, G. Sheet, H. Takeya, *Phys. Rev. B* **72**, (2005) S. 014545.
- [Nag93] R. Nagarajan, C. Mazumdar, C. Godart, L.C. Gupta, M. Latroche, S.K. Dhar, C. Levy-Clement, B.D. Padalia, R. Vijayaraghvan, *Solid. State Commun.* **87**, (1993) 413.
- [Nag94] R. Nagarajan, C. Mazumdar, Z. Hossain, S.K. Dhar, K.V. Gopalakrishnan, L.C. Guota, C. Godart, B.D. Padalia, R. Vijayaraghvan, *Phys. Rev. Lett.* **72**, (1994) 274.
- [Nai02] N. Nakai, M. Ichioka, and K. Machida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, (2002) 23.
- [Nai06] Yu. G. Naidyuk, D.L. Bashlakov, I. K. Yanson, G. Fuchs, G. Behr, D. Souptel, S.-L. Drechsler, *cond-mat. Supr.-con* 0609769V1 (2006).
- [Nak01] J. Nakamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu. *Nature* **63**, (2001) 410.
- [Nar99] V.N. Narozhnyi, J. Freudenberger, V.N. Kochetkov, K.A. Nenkov, G. Fuchs, A. Handstein, K.-H. Müller, *Phys. Rev. B* **59**, (1999) 14762-14771.
- [Nei67] J.E. Neighbor, J.F. Cochran und C.A. Shiffman, *Phys. Rev.* **155**, (1967) 2.
- [Nel69] W. J. Nellis and S. Legvold, *Phys. Rev.* **180**, (1969) 581 – 590.
- [Ner10] W. Nernst, *Sitzb. Kgl. Preuss, Akad. Wiss.* **12**, 261 (1910).
- [Ngu96] L.H. Nguyen et al., *J. Low Temp. Phys.* **105**, (1996) 1653-1658.
- [Nic05] E.J. Nicol, J.P. Carbotte, *Phys. Rev. B* **71**, (2005), S. 054501.
- [Noh97] M. Nohara, M. Isshiki, H. Takagi, and R.J. Cava, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, (1997) 1888.
- [Noh99] M. Nohara, M. Isshiki, F. Sakai, and H. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, (1999) 1078.
- [Noh00] M. Nohara, H. Suzuki, N. Mangkorntong and H. Takagi, *Physica C* **341**, (2000) 2177.
- [Nol86] W. Nolting: *Quantentheorie des Magnetismus, Teil 1* B. G. Teubner-Verlag, Stuttgart (1986).
- [Ove94] N. Overend, M.A. Howson, and I.D. Lawrie, *Phys. Rev. Lett.* **72**, (1994) 3238.
- [Pad73] H. Padamsee, J.E. Neighbor, and C.A. Shiffman, *J. Low Temp. Phys.* **12**, (1973) 387.
- [Par69] R. D. Parks *Superconductivity* Marcel Dekker INC. (1969).

- [Par02] T. Park and M.B. Salamon, C.U. Jung, M.-S. Park, K. Kim, and S.-I. Lee *Cond-mat.supr-con.* **2**, (2002) 0204233.
- [Par03] T. Park, M.B. Salamon, E.M. Choi, H.J Kim, S.-I. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **90**, (2003) S. 177001.
- [Par04] T. Park, E.E.M. Chia, M.B. Salamon, E. Bauer, I. Vekhter, J.D. Thompson, E.M. Choi, H.J. Kim, S.I. Lee, P.C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.* **92**, (2004) 237002.
- [Pas98] V. Pasler, Peter Schweiss and Christoph Meingast, Bernhard Obst and Helmut Wühl, Alexandre I. Rykov and Setsuko Tajima, *Phys. Rev. Lett.* **81**, (1998) 1094 - 1097.
- [Pec84] M.J. Pechan and C. Stassis, *J. Appl. Phys.* **55**, (1984) 1900-2
- [Pel02] A. Pelissetto and E. Vicari, *Phys. Rep.* **368**, (2002) 549.
- [Pic94] W.E. Pickett, D.J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **72**, (1994) 3702.
- [Pic95] W.E. Pickett, D.J. Singh, *J. Supercond.* **8**, (1995) 425.
- [Pla93] V.P. Plakhty, I. Golosovsky, A. Gukasov, O. Smirnov, Th. Bruckel, B. Dorner and P. Burllet, *Z. Phys. B* **92**, (1993) 443.
- [Pla01] V.P. Plakhty et al., *Phys. Rev. B* **64**, (2001) 100402.
- [Pla06] V.P. Plakhty, J. Wosnitza, J. Kulda, Th. Brückel, W. Schweika, D. Visser, S.V. Gavrilov, E.V. Moskvina, R.K. Kremer, M.G. Banks, *Physica B* **385**, (2006) 288–294.
- [Ple95] P. de V. Du Plessis, A.M. Venter and G.H.F. Brits, *Phys. Condens. Matter* **7** (1995) 9863-9882.
- [Pli94] Plischke und Bergersen, 1994 Equilibrium Statistical Physics, World Scientific, Singapore.
- [Pon00] A.N. Ponomarev, I.G. Ivanter, I.A. Krivosheev, A.A. Nezhivoy, B.A. Nikolsky, V.N. Duginov, K.I. Gritsaj, V.G. Olshevsky, D. Herlach, V.Yu. Pomjakushin, U. Zimmermann, *Physica B* **289**, (2000) 236-239.
- [Pre94] G. Preosti, H. Kim und P. Muzikar, *Phys. Rev. B* **50**, (1994) 1259.
- [Rap99] R.E. Rapp and M. El Massalami, *Phys. Rev. B* **60**, (1999) 5.
- [Rat97] K.D. Rathnayaka, A.K. Bhatnagar, A. Parasiris, D.G. Naugle, P.C. Canfield, B.K. Cho, *Phys. Rev. B* **55**, (1997) 8506-8519.
- [Rav98] P. Ravindran, B. Johansson, und O. Erikson, *Phys. Rev. B* **58**, (1998) 3381.
- [Ray07] P. Raychaudhuri, G. Sheet, S. Mukhopadhyay , H. Takeya, *Physica C* **460**, (2007) 95–98.
- [Ree69] R.A. Reese, R.G. Barnes, *J. Appl. Phys.* **40**, (1969) 1493.
- [Rei05] W. Reichardt, R. Heid, and K.-P. Bohnen, *J. Supercond.* **18**, (2005) 759.
- [Rev98] B. Revaz, J.-Y. Genoud, A. Junod, K. Neumaier, A. Erb, and E. Walker, *Phys. Rev. Lett.* **80**, (1998) 3364 - 3367.
- [Rhy72] J.J. Rhyne, in *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*, R. J. Elliott, ed. (Plenum Press, 1972), pp. 129-185.
- [Ros00] H. Rosner, S.-L. Drechsler, S. V. Shulga, K. Koepf, I. Opahle, H. Eschrig, *Advances in Solid State Physics* **40**, *Advances in Solid State Physics*, Volume 40. ISBN 978-3-540-41576-3. Friedr.Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, (2000) p. 713
- [Rud54] M.A. Rudermann und C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, (1954) 99.
- [Sas03] T. Sasaki, T. Fukuda, N. Yoneyama, and N. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **67**, (2003) 144521.
- [Sch81] H.J. Schink und H.v. Löhneysen, *Cryogenics* **21**, 591 (1981).
- [Sch90] E. Scheer, Diplomarbeit, TU Karlsruhe, (1990).
- [Sch94] H. Schmidt und H.F. Braun, *Physica C* **229**, (1994) 315.
- [Sch03] T. Schneider, *cond-mat.0302024 v1* (2003).
- [Sch05] M. Schneider, Dissertation, Technische Universität Dresden, (2005).
- [Sch07a] E. Schierle, Dissertation, FU. Berlin, (2007).
- [Sch07b] W. Schweika, M. Valldor, and P. Lemmens, *Phys. Rev. Lett.* **98**, (2007) 067201.
- [Sch08] M. Schneider, A. Gladun, A. Kreyssig, J. Wosnitza, V. Petzold, H. Rosner, G. Behr, D. Souptel, K.-H. Müller, S.-L. Drechsler, G. Fuchs, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, (2008) 175221.
- [She65] L.Y.L. Shen, N.M. Senozan and N.E. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **14**, (1965) 1025.
- [She85] J. Shepherd, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, (1985) 273.
- [Shu98] S.V. Shulga, S.L Drechsler, G. Fuchs, K.-H. Müller, K. Winzer, M. Heinecke, und K. Krug, *Phys. Rev. Lett.* **80**, (1998) 1730.
- [Shu01] S.V. Shulga, S.-L. Drechsler, H. Eschrig, H. Rosner, W. Pickett, *cond-mat/0103154* (2001).
- [Sie94a] T. Siegrist, H.W. Zandbergen, R.J. Cava, J.J. Krajewski, W.F. Peck, *Nature* **367**, (1994) 254-256.
- [Sie94b] T. Siegrist, R.J. Cava, J.J. Krajewski, W.F. Peck, *J. Alloys Comp.* **216**, (1994) 135-139.
- [Sin96] D.J. Singh, *Solid State Commun.* **98**, (1996) 899.
- [Son03] K.J. Song, C. Park, S.S. Oh, Y.K. Kwon, J.R. Thompson, D.G. Mandrus, D. McK. Paul, C.V. Tomy, *Physica C* **398**, (2003) 107–113.
- [Sou05] D. Souptel, G. behr, A. Kreyssig und W. Löser, *J. Crystal Growth* **276** (2005) 652.
- [Sta71] H.E. Stanley, "Introduction to phase transitions and critical phenomena", Oxford Science Publications, (1971).
- [Sul68] P.F. Sullivan, *Phys. Rev.* **173**(3), 679 (1968).

- [Sud04] H. Suderow, V.G. Tissen, J.P. Brison, J.L. Martínez, S. Vieira, P. Lejay, S. Lee, and S. Tajima, *Phys. Rev. B* **70**, (2004) 134518.
- [Suh59] H. Suhl, B.T. Matthias, and L.R. Walker, *Phys. Rev. Lett.* **3**, (1959) 552.
- [Swa54] H.E. Swanson, E. Tatge: „Standard x-ray diffraction powder patterns.” *Acta Crystal.* **19**, (1954) 464.
- [Tak94] H. Takagi, R.J. Cava, H. Eisaki, J.O. Lee, K. Mizuhashi, B. Batlogg, S. Uchida, J.J. Krajewski, and W.F. Peck Jr., *Physica C* **228**, (1994) 389.
- [Ter97] T. Terashuma, C. Haworth, H. Takeya, S. Uji, H. Aoki, K. Kadowaki, *Phys. Rev. B* **56**, (1997) S. 5120.
- [Tes92] Z. Tesanovic, L. Xing, L. Bulaevskii, Q. Li, and M. Suenaga, *Phys. Rev. Lett.* **69**, (1992) 3563.
- [Tes94] Z. Tešanović and A.V. Andreev, *Phys. Rev. B* **49**, (1994) 4064.
- [Thu94] T.R. Thurston, G. Helgesen, J.P. Hill, D. Gibbs, B.D. Gaulin, and P.J. Simpson, *Phys. Rev. B* **49**, (1994) 15730.
- [Tin77] D.A. Tindall, M.O. Steinitz and M.L. Plumer, *J. Phys. F: Met. Phys.* **7**, (1977) L263.
- [Tin94] D.A. Tindall, C.P. Adam, M.O. Steinitz and T.M. Holden, *J. Appl. Phys.* **75**, (1994) 6318.
- [Tou77] G. Toulouse, *Commun. Phys.* **2**, (1977) 115.
- [Tut03] U. Tutsch, *Wissenschaftliche Berichte FZKA*, vol. 6887, (2003) ISSN 0947-8620.
- [Urb92] J.S. Urbach, W.R. White, M.R. Beasley, and A. Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett.* **69**, (1992) 2407.
- [Uzu93] D.I. Uzunov, “*Introduction to the theory of critical phenomena*”, World Scientific Publishing Co., (1993).
- [Vig76] D.T. Vigen, *Solid State Commun.* **18**, (1976) 1599-1602.
- [Vil83] P. Villans and L.D. Calvert, ASM International, Materials Park, OH 44073, (1983).
- [Wäl06] A. Wälte, Dissertation, Technische Universität Dresden, (2006).
- [Wan91] J. Wang, D.P. Belanger, and B.D. Gaulin, *Phys. Rev. Lett.* **66**, (1991) 24.
- [Wan92] J. Wang, D.P. Belanger and B.D. Gaulin, *J. Magn. Magn. Mater.* **117**, (1992) 356.
- [Wan98] G. Wang and K. Maki, *Phys. Rev. B* **58**, (1998) 6493 - 6496.
- [Wan01] Y. Wang, T. Plackwski and A. Junod, *Physica C* **355**, (2001) 179-193.
- [Web95] H. Weber, D. Beckmann, J. Wosnitza, H.v. Löhneysen, and D. Visser, *Int. J. Mod. Phys. B* **9**, (1995) 1387.
- [Web04] P. Weber, Dissertation, Universität Stuttgart, (2004).
- [Web08] F. Weber, A. Kreyssig, L. Pintschovius, R. Heid, W. Reichardt, D. Reznik, O. Stockert, and K. Hradil, *Phys. Rev. Lett.* **101**, (2008) 237002.
- [Wer66] N.R. Werthamer, E. Helfand, und P.C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **147**, (1966) 295.
- [Wes00] E. Weschke, Freie Universität Berlin, (2000).
- [Wes04] E. Weschke, H. Ott, E. Schierle, C. S. Langeheine, D.V. Vyalikh, and G. Kaindl, V. Leiner, M. Ay, T. Schmitte, and H. Zabel, P. J. Jensen, *Phys. Rev. Lett.* **93**, (2004).
- [Wil74] K.G. Wilson and J. Kogut, *Phys. Rep.* **12 C**, (1974) 75.
- [Wil90] F. Willis, N. Ali, M. O. Steinitz, M. Kahrizi, and D. A. Tindall, *J. Appl. Phys.* **67**, 5277 (1990).
- [Wil93] N. K. Wilkin and M. A. Moore, *Phys. Rev. B* **48**, (1993) 3464.
- [Wil97] Y. de Wilde et al., *Phys. Rev. Lett.* **78**, (1997) 4273-4276.
- [Wim04] S.C. Wimbush, L. Schultz, B. Holzapfel, *Physica C* **408**, (2004) 83–84.
- [Woo69] A.D.B. Woods, T.M. Holden, B.M. Powell, M.W. Stringfellow, *Phys. Rev. Lett.* **23**, (1969) 81.
- [Wos07] J. Wosnitza, *J. Low Temp. Phys.* **147**, (2007) 249-278.
- [Xu94] M. Xu, P.C. Cabfield, J.E. Ostenson, D.K. Finnemore, B.K. Cho, Z.R. Wang and D.C. Johnston. *Physica C* **227**, (1994) 321.
- [Yam04] K. Yamauchi et al., *Physica C* **412**, (2004) 225.
- [Yan01] H.D. Yang, J.Y. Lin, H.H. Li, F. H. Hsu, C.J. Liu, S.-C. Li and R.-C. Yu and C.Q. Jin, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001).
- [Yar96] U. Yaron, P.L. Gammel, A.P. Ramirez, D.A. Huse, D.J. Bishop, A.L. Goldman, C. Stassis, D.C. Canfield, K. Mortensen, und M.R. Eskildsen, *Nature* **382**, (1996) 236.
- [Yat96] A. Yatskar, N.K. Budraa, W.P. Beyermann, P.C. Canfield, und S.L. Bud’ko, *Phys. Rev. B* **54**, (1996) 3772.
- [Yok06] T. Yokoya, S. Tsuda, T. Watanabe, M. Nohara, H. Takagi T. Oguchi, S. Shin., *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 277 (2006).
- [Yos57] K. Yosida, *Phys. Rev.* **106**, (1957) 893.
- [Yua03] Q. Yuan, H.Y. Chen, H. Won, S. Lee, K. Maki, P. Thalmeier and C. S. Ting, *Phys. Rev. B* **68**, (2003) 174510.
- [Zar99] J. Zarestky, C. Stassis, A. Goldman, P. Canfield, G. Shirane, S. Shapiro, *Phys. Rev. B* **60**, (1999), S. 11932
- [Zen97] Z. Zeng, D.R. Sanchez, D. Guenzburger, D.E. Ellis, E.M. Baggio-Saitovitch, H. Micklitz, *Phys. Rev. B* **55**, (1997) S. 3087.
- [Zin89] J. Zinn-Justin, *Quantum Field Theory and Critical Phenomena*, Oxford University Press, (1989).

## **Danksagung**

*An erster Stelle gilt mein besonderer Dank Prof. Dr. Joachim Wosnitza für die Möglichkeit zur wissenschaftlichen Arbeit und für die Aufnahme ins Institut und die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit und für seine Geduld beim Anfertigen dieser Promotionsschrift. Seiner wissenschaftlichen Expertise und steten Diskussionsbereitschaft verdanke ich viele wertvolle Anregungen.*

*Bei Prof. Dr. Hans-Hennig Klauß bedanke ich mich ganz herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens.*

*Ein besonders großer Dank geht an Dr. M. Uhlarz für die persönliche und aufmerksame Betreuung und Hilfeleistung und für die intensive Unterstützung auf theoretischem als auch auf experimentellem Gebiet.*

*Ebenso möchte ich mich bei PD Dr. M. Dörr für die ausgezeichnete Zusammenarbeit bedanken, der bei Problemen jeglicher Art ein bereitwilliger Ansprechpartner war und durch zahlreiche Anregungen zu dieser Arbeit beigetragen hat.*

*Bedanken möchte ich mich bei Frau Dipl. Phys. B. Bergk und bei Dr. M. Schneider für die gute Zusammenarbeit und für die vielen Diskussionen auf dem Gebiet der Borkarbide und auch für die vielen hilfreichen Kommentare und Verbesserungsvorschläge zum Manuskript dieser Arbeit.*

*Herrn Dipl. Phys. R. Beyer danke ich für die gute Zusammenarbeit und für die hilfreiche Unterstützung bei den Messungen.*

*Weiterhin bedanke ich mich bei Dr. T. Herrmannsdörfer, Dr. T. Papageorgiou, PD Dr. M. Jäckel und PD Dr. S. Sahling für die ausführlichen Diskussionen und die Unterstützung.*

*Dr. S.-L. Drechsler und Dr. G. Fuchs danke ich für wertvolle Diskussionen im Zusammenhang mit den Seltenerd- Übergangsmetall-Borkarbid.*

*Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe danke ich für eine ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre. Insbesondere meinem Zimmerkollegen Dr. O. Ignatchik danke ich für eine angenehme Zeit und die Diskussion. Bei Frau J. Blöcker bedanke ich mich für die freundliche Unterstützung.*

*Bedanken möchte ich mich auch bei all meinen Mitstreitern und Kollegen des FZD und IFP.*

*Meinen Eltern, meiner Frau gilt mein herzlicher Dank für ihr Verständnis und die ständigen Ermutigungen nicht nur während der Anfertigung 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.

Diese Dissertation wurde unter Betreuung von Prof. Dr. Joachim Wosnitza, Forschungszentrum Dresden-Rossendorf e.V., Institut Hochfeld-Magnetlabor Dresden, angefertigt.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden an.

Dresden, den 01.09.2009

Abdelhakim Bekkali

