

KfK 4986
Januar 1992

**Kalorimetrische Messungen an
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bei tiefen
Temperaturen**

**T. Schreiner
Institut für Nukleare Festkörperphysik**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 4986

**Kalorimetrische Messungen an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$
bei tiefen Temperaturen***

T. Schreiner

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

* von der Fakultät für Physik der Universität (TH)
Karlsruhe genehmigte Dissertation

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit (Kap. II und III) wird der Aufbau und die Funktionsweise einer Apparatur zur Messung der spezifischen Wärme beschrieben, die für kleine Probenmengen ausgelegt ist und in einem Top-Loading-Mischkryostaten betrieben werden kann. Es sind weitgehend automatisierte Messungen im Temperaturbereich von 30 mK bis 3 K möglich, wobei Magnetfelder bis zu 12 Tesla angelegt werden können. Die Genauigkeit der Apparatur wurde durch Testmessungen an Kupfer überprüft.

Im zweiten Teil (Kap. IV und V) werden Messungen vorgestellt, die an einem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Einkristall im Temperaturbereich von 38 mK bis 3 K und bei Magnetfeldern bis zu 11,2 Tesla durchgeführt wurden. Unter anderem werden die nuklearen Beiträge, der Beitrag des Gitters, sowie ein möglicher linearer Term diskutiert. Bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern wurde ein nicht exponentielles Relaxationsverhalten festgestellt, das vermutlich auf eine schlechte Kopplung der Kernspins an das Gitter zurückzuführen ist.

Das Hauptinteresse galt jedoch dem in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und anderen Hochtemperatursupraleitern beobachteten Zusatzbeitrag zur spezifischen Wärme, dessen Ursache bislang unbekannt ist. Es wurde gezeigt, daß der Zusatzterm über einen sehr großen Temperaturbereich (38 mK - 15 K) beobachtbar ist und eine ungewöhnliche, charakteristische Magnetfeldabhängigkeit besitzt. Die in der Literatur häufig diskutierten Erklärungsmöglichkeiten werden erörtert, sie erschienen aber nicht geeignet das beobachtete Verhalten zu beschreiben. Es wurde darauf hingewiesen, daß ähnliche Zusatzbeiträge zur spezifischen Wärme auch bei Si:P am Metall-Isolator-Übergang und bei einigen amorphen Supraleitern auftreten. Die Anregung von Elektronen, die durch Unordnung oder Korrelationseffekte lokalisiert sind, wurde als mögliche gemeinsame Ursache in Betracht gezogen.

Im Anhang (Kap. VII) wird der Fehler in der gemessenen Wärmekapazität untersucht, der durch schlechte Wärmeleitung zwischen Probe und Probenplatteform entsteht, und ein Korrekturfaktor für die Pulsmethode berechnet.

Calorimetric Measurements on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ at Low Temperatures

Abstract

The first part of this thesis (Chap. II and III) describes the construction and functioning of an apparatus for measuring the specific heat, designed for small samples and for use in a top-loading dilution refrigerator. Automatic measurements are possible in the temperature range between 30 mK and 3 K with magnetic fields up to 12 Tesla. The accuracy of the calorimeter was verified by test measurements with copper.

The second part (Chap. IV and V) presents measurements performed on an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ single crystal in the temperature range from 38 mK to 3 K and with magnetic fields up to 11.2 Tesla. Among others the nuclear contribution, the contribution of the lattice, as well as a possible linear term in the specific heat are discussed. At low temperatures and in high magnetic fields a non-exponential relaxation behavior was found, which is presumably due to a weak coupling of the nuclear moments to the lattice.

However, the main interest concerned the excess contribution to the specific heat observed in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ and other high temperature superconductors. It was shown that this excess contribution of up to now unknown origin is observable over a very wide temperature range (38 mK - 15 K) and that it reveals an unusual characteristic magnetic field dependence. The explanations frequently discussed in the literature are reviewed, but they do not seem to be able to describe the observed behavior. It was pointed out that similar excess contributions appear in Si:P near the metal-insulator transition and some amorphous superconductors. The excitation of electrons localized by disorder or correlation effects was considered as a possible common origin.

The error in the measured heat capacity caused by poor heat conduction between sample and sample support is analyzed in the appendix (Chap. VII) and a correction factor for the pulse method is calculated.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. EINLEITUNG	1
II. AUFBAU DER MESSAPPARATUR	4
1. Besonderheiten des Top-Loading-Kryostaten	4
2. Beschreibung des Probenhalters	6
a. Die Vakuumkammer	6
b. Das Wärmebad	9
c. Die Probenplattform	10
3. Beschreibung der Meßelektronik	15
a. Messung und Regelung der Badtemperatur	16
b. Messung der Proben temperatur	18
c. Generierung der Heizpulse	19
4. Ablauf der automatischen Messung und ihre Auswertung	21
a. Das Meßprogramm	22
b. Das Auswertungsprogramm	24
III. VORBEREITENDE MESSUNGEN	27
1. Eichung des Probenthermometers	27
2. Vorversuche und Auswahl des Meßverfahrens	30
3. Test- und Addendmessungen	35
IV. MESSUNGEN AN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	40
1. Probencharakterisierung	40
2. Allgemeine Beschreibung der Meßergebnisse an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	42
3. Vergleich mit den Messungen von Ahrens	46
4. Pinning bei der 2-Tesla-Messung	48

5.	Relaxationsverhalten bei tiefen Temperaturen	50
a.	Auswirkungen auf die Auswertung	50
b.	Ursache des Relaxationsprozesses	52
6.	Spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen	56
a.	Nukleare spezifische Wärme	56
b.	Hinweis auf lineare Terme	64
7.	Gitterbeitrag zur spezifischen Wärme	64
8.	Zusatzbeitrag zur spezifischen Wärme	66
a.	Nähere Beschreibung des Zusatzbeitrags	66
b.	Entropie des Zusatzbeitrags	69
V.	DISKUSSION DES ZUSATZBEITRAGS ZUR SPEZIFISCHEN	
	WÄRME VON $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$	72
1.	Erklärung des Zusatzterms durch Fremdphasen	74
2.	Zwei-Niveau-Tunnelsysteme als Ursache	78
3.	Spinglasverhalten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$	79
4.	Eindimensional gekoppelte Spins in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$	80
5.	Durch Unordnung lokalisierte Elektronen	85
a.	Ähnlichkeiten zu dotierten Halbleitern (Si:P)	85
b.	Weitere Argumente für Anderson-lokalisierte	
	Elektronen	88
c.	Modell von Bhatt und Lee für Si:P	90
6.	Obergrenze für einen verborgenen linearen Term	92
VI.	ZUSAMMENFASSUNG	95
1.	Aufbau und Test der Apparatur	95
2.	Spezifische Wärme von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$	95
VII.	ANHANG: Verbesserte μ_2-Effektkorrektur	97
VIII.	LITERATURVERZEICHNIS	104

I. EINLEITUNG

Nahezu jeder physikalische Prozeß, der in einem Festkörper abläuft, hat einen Einfluß auf dessen Anregungsspektrum. Durch die Messung der spezifischen Wärmekapazität (im weiteren kurz spezifische Wärme) eines Stoffes erhält man Auskunft über dessen Anregungsspektrum, so daß diese Untersuchungsmethode grundsätzlich bei fast allen Fragestellungen der Festkörperphysik einen zur Klärung nützlichen Beitrag leisten kann.

Die Informationen, die man durch Messung der spezifischen Wärme erhält, sind jedoch von sehr allgemeiner Natur. Man kann meist keine Aussage über spezifische Eigenschaften der Anregungen machen und es ist im allgemeinen nicht möglich, einzelne Beiträge im Anregungsspektrum von anderen zu separieren. Daher stellen Messungen im Magnetfeld eine wichtige zusätzliche Informationsquelle dar. Die Auswahl eines geeigneten Temperaturbereichs ermöglicht oft die Beobachtung von sonst verdeckten Beiträgen. In vielen Fällen sind dazu Messungen bei tiefen Temperaturen erforderlich, da die Zustandsdichte bei höheren Temperaturen in der Regel von Anregungen des Gitters dominiert wird. Eine große Zahl kollektiver Phänomene werden durch kleine Energiedifferenzen ausgelöst und lassen sich grundsätzlich nur bei tiefen Temperaturen beobachten, für das physikalische Verständnis fester Materie können sie aber dennoch wichtig sein.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Kalorimeter aufgebaut werden, das Messungen im Magnetfeld bei tiefen Temperaturen ermöglicht, mit möglichst kleinen Probenmengen auskommt und in einem Top-loading-Mischkryostat betrieben werden kann. Die Verwendung eines Top-loading-Kryostaten hat gegenüber einem herkömmlichen Kryostaten den Vorteil, daß ein schnellerer Probenwechsel möglich ist. Man handelt sich dafür aber zusätzliche Schwierigkeiten ein, da das Experiment in der Mischkammer des Kryostaten, also auf sehr beengtem Raum und umgeben von suprafluidem Helium, betrieben werden muß. Vermutlich besonders wegen der damit verbundenen Probleme existiert, soweit bekannt, bisher noch keine Apparatur zur Messung der spezifischen Wärme, die den Einsatz in einem Top-loading-Kryostaten erlaubt. Ein weiteres Ziel war die möglichst weitgehende Automatisierung des Experiments. Wegen der hohen Empfindlichkeit gegenüber Störsignalen bei tiefen Temperaturen mußten daher besonders hohe Anforderungen an die Abschirmung der Meßzelle gestellt werden.

Mit diesem Kalorimeter sollte dann die spezifische Wärme von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ untersucht werden, wobei vor allem zwei Fragen im Vordergrund standen:

Zum einen sollte die Größe und Ursache des nuklearen Beitrages zur spezifischen Wärme aufgeklärt werden. Es lagen Messungen bis hinab zu 80 mK vor /Caspary 1988, 1989a,b/, die ohne Magnetfeld einen unerwartet großen Beitrag nuklearen Ursprungs erkennen ließen. Die Größe dieses Terms konnte auch unter Berücksichtigung von möglichen Zeemanaufspaltungen durch paramagnetische Momente nicht erklärt werden.

Zum anderen sollte die Existenz eines intrinsischen linearen Terms geprüft werden. Ein solcher Term wurde ursprünglich von der RVB-Theorie /Anderson 1987, Zou 1988/ vorhergesagt, andere Autoren sind aber inzwischen der Auffassung, die RVB-Theorie sollte zu einem quadratischen Beitrag zur spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen führen /Fukuyama 1988/. Aufgrund von Messungen der spezifischen Wärme an Polykristallen, meist oberhalb von 1,5 Kelvin, hatten verschiedene Experimentatoren behauptet, Anzeichen für einen linearen Term gefunden zu haben (Übersicht: /Stupp 1989/). Die Messungen waren jedoch immer von einem sogenannten "up turn" im Diagramm C/T gegen T^2 bei tiefen Temperaturen überschattet, so daß diese Aussagen nicht als zuverlässig angesehen werden konnten. Als vermeintliche Ursache für diesen "up turn", der besser als Zusatzbeitrag zur spezifischen Wärme bezeichnet werden sollte, wurden meist Verunreinigungen angegeben.

Es bestand die Hoffnung, durch Messungen an einem Einkristall bei tiefen Temperaturen zuverlässigere Informationen über die intrinsischen Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ zu erhalten. Entgegen den ursprünglichen Erwartungen stellte sich jedoch heraus, daß der Zusatzterm bei dem verwendeten und offenbar auch bei anderen Einkristallen besonders groß ist. Die Frage nach der Existenz eines intrinsischen linearen Terms konnte daher nicht beantwortet werden, statt dessen bot sich die Gelegenheit, den unbekanntem Zusatzbeitrag näher zu untersuchen.

Ein ähnlicher zusätzlicher Beitrag zur spezifischen Wärme tritt auch bei anderen Hochtemperatursupraleitern auf. Bereits im Übersichtsartikel von Fischer et al. /Fischer 1988/ wurde darauf hingewiesen, daß er zumindest im Fall von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ eine weitgehend probenunabhängige, charakteristische Temperaturabhängigkeit besitzt.

In dieser Arbeit wurden weitere spezifische Eigenschaften des Zusatzterms aufgedeckt, die zu der Vermutung Anlaß geben, daß es sich dabei nicht um eine mehr oder wenige zufällige Überlagerung verschiedener Fremdphasen handelt, sondern um die Folge eines konkreten physikalischen Prozesses, der in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ selbst abläuft. Die von anderen Autoren bisher in Betracht gezogenen Erklärungsmöglichkeiten sowie darüber hinausgehende eigene Überlegungen werden diskutiert und soweit möglich anhand der Meßergebnisse geprüft. Man muß zwar davon ausgehen, daß der Zusatzbeitrag keine spezifische Eigenschaft der Hochtemperatursupraleiter darstellt und daher auch kein unmittelbarer Zusammenhang zu den bislang unverstandenen Mechanismus der Hochtemperatursupraleitung besteht. Gerade die Tatsache, daß ähnliche Beiträge auch in anderen Stoffen auftreten und vermutlich die gleiche Ursache haben, stellt die Untersuchung dieses Phänomens aber auf eine breitere Basis. Doch auch für die Erforschung der Hochtemperatursupraleitung könnte ein besseres Verständnis der Ursache des Zusatzterms nützlich sein, wenn es nämlich dadurch gelänge ihn zu vermeiden oder durch ein quantitatives Modell zu beschreiben, so daß darunter verborgene Beiträge zugänglich werden.

II. AUFBAU DER MESSAPPARATUR

II.1 Besonderheiten des Top-Loading-Kryostaten

Die Apparatur zur Messung der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen wurde für einen Top-Loading-Mischkryostaten Typ TLM 400 der Firma Oxford Instruments Inc. aufgebaut. Die Besonderheiten dieses Gerätes, die beim Aufbau der Apparatur berücksichtigt werden mußten, werden im folgenden kurz beschrieben. Eine allgemeine Beschreibung des Aufbaus und der Funktion eines $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischkryostaten ist in entsprechenden Fachbüchern zu finden (z.B. /Lounasmaa 1974, Richardson 1988/).

Bei einem Top-Loading-Kryostaten wird die Probe, beziehungsweise die jeweilige Meßzelle, die sich am Ende einer etwa zwei Meter langen Stange befindet, durch ein zentrales Rohr in die Mischkammer eingeführt. Dazu wird zunächst eine Schleuse, die die Probe und einen Teil der Stange enthält, oben auf das zentrale Rohr des Kryostaten aufgefianscht und evakuiert. Danach kann die Probe langsam bis in die Mischkammer abgesenkt werden, die zum Teil bereits mit flüssigem vorgekühltem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Gemisch gefüllt ist. Die Meßleitungen sind im Innern der Stange nach außen geführt.

Abb. II. 1 zeigt die Mischeinheit des Kryostaten. Im Betrieb fließt die konzentrierte ^3He -Phase, nachdem sie die Durchflußimpedanz und die Wärmetauscher passiert hat, durch eine dünne Leitung in die Mischkammer. Die Phasengrenze zwischen konzentriertem und verdünntem ^3He liegt im oberen Teil der Mischkammer, die dort einen großen Durchmesser besitzt, um eine möglichst hohe Kühlleistung zu erreichen. An dieser Stelle sind auch die Mischkammerheizung und das CMN-Thermometer angebracht. Nach unten hat die Mischkammer einen langen Fortsatz aus Glas, der in die Bohrung eines 12-Tesla-Magneten hineinreicht. Im Innern des Glasfortsatzes befindet sich ein nach unten offenes Kunststoffrohr mit 12 mm Innendurchmesser, das die Probe enthält. Nach dem Passieren der Phasengrenze diffundiert das verdünnte ^3He außerhalb des Kunststoffrohres nach unten und dann innerhalb an der Probe vorbei wieder nach oben. Über die dicke Leitung am zentralen Rohr verläßt es die Mischkammer wieder und diffundiert zum Verdampfer. Trotz der relativ großen thermischen Last durch die Top-Loading-Stange erreicht der Kryostat etwa 17 mK als tiefste Temperatur. Weitere Einzelheiten über den verwendeten Kryostatentyp können bei Reinders et al. /Reinders 1987/ nachgelesen werden.

Der wichtigste Vorteil eines solchen Kryostaten ist, daß ein wesentlich schnellerer Probenwechsel möglich ist als bei einem herkömmlichen Kryostaten.

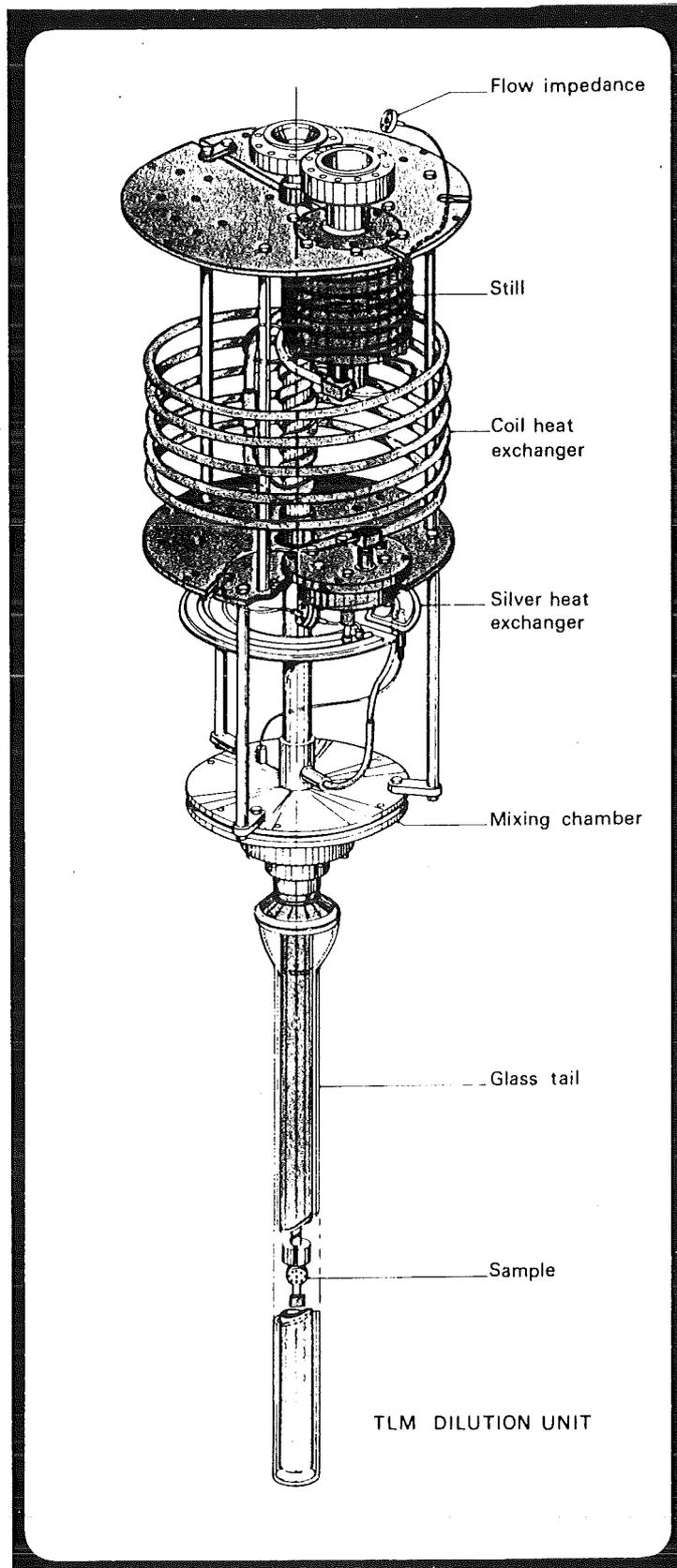


Abbildung II. 1:
Mischeinheit des Top-loading-Kryostaten TLM 400 der
Firma Oxford Instruments Inc.

Bereits wenige Stunden nach dem Aufsetzen der Vakuumschleuse kann die Mischkammer wieder eine Temperatur von 100 mK erreicht haben. Die Tatsache, daß der Kryostat keinem Temperaturwechsel unterworfen werden muß, kommt zudem einer geringeren Störanfälligkeit zugute.

Ein Nachteil liegt darin, daß nur sehr wenig Platz für das Experiment zur Verfügung steht, das außerdem gut geschützt werden muß, damit es beim Einführen in den Kryostaten nicht beschädigt wird. Für Messungen, die Vakuum benötigen, ist der Umstand, daß es von flüssigem Helium umgeben ist, ebenfalls ein großer Nachteil; bei anderen Messungen kann dies aber sogar vorteilhaft sein. Der große Abstand zwischen der Phasengrenze, an der die Kühlleistung entsteht, beziehungsweise der Mischkammerheizung und der Probe bedingt eine sehr lange Wartezeit, bis sich die Temperaturen ausgeglichen haben. Dadurch wird die Benutzung des CMN-Thermometers erschwert, das für eine zuverlässige Temperaturbestimmung unterhalb von 80 mK erforderlich ist. Bereits eine sorgfältige Eichung des CMN-Thermometers nimmt mehrere Tage in Anspruch, da dazu bisher noch ein in der Nähe der Probe angebrachter geeichter Germaniumwiderstand benutzt werden muß.

II.2 Beschreibung des Probenhalters

Da das spezifische Wärme-Experiment in der Mischkammer eines $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Kryostaten betrieben werden soll, war es zunächst notwendig, ein zuverlässig dichtes Vakuumgefäß zu konstruieren. Dieses Problem stellte sich angesichts des geringen zur Verfügung stehenden Platzes und der Suprafluidität von ^4He als hartnäckiger heraus als anfangs angenommen; die Vakuumkammer soll daher kurz beschrieben werden.

a) Die Vakuumkammer

Sie besteht aus zwei Teilen, einem massiven "Kopf" aus Messing und einer Hülse. Der Kopf gliedert sich in drei Teile: ein Anschlußteil zur Befestigung am Kryostaten, darunter eine Plattform (11x32 mm²), auf der sich ein geeichter Germaniumwiderstand und ein Silbersinterkörper zur Ankopplung an das $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Gemisch befinden und ganz unten ein zylindrischer Teil (Ø 11,2 mm); er endet in einem Konus mit ca. 4° Neigungswinkel, der als Dichtfläche dient. In dem zylindrischen beziehungsweise konischen Teil befinden sich zwei durchgehende Bohrungen, in die je ein Messingröhrchen eingelötet ist (siehe Abb. II. 2).

Das eine Messingröhrchen wird zur Durchführung der 14 Meß- und einiger Reserveleitungen benutzt. Die Drähte /Vacryflux/ sind in dem Messingröhrchen mit Stycast 2850 FT verklebt. Die Klebung wurde auch außen um das Röhrchen herumgeführt. Auf Grund der kleineren thermischen Expansion des Messings besteht sonst die Gefahr, daß sich an der Verbindung zwischen Stycast und Messing Haarrisse bilden, durch die suprafluides Helium sehr schnell eindringen kann. Aus diesem Grund konnte durch Verkleben der Drähte direkt in der Bohrung keine dauerhaft dichte Verbindung erreicht werden. In der Regel sind derartige Verbindungen bei Raumtemperatur und sogar noch in normalfluidem Helium dicht, so daß sich die Lecksuche sehr schwierig gestaltet.

In das Messingröhrchen, das sich auf der anderen Seite der Plattform befindet, ist eine Kapillare eingelötet, die über die Top-Loading-Stange nach außen geführt ist. Die Kapillare ist zu dünn und zu lang, um damit die Probenkammer zu evakuieren, was aber auch nicht nötig ist; es kann bestenfalls der Druck in der Kammer vor dem Einführen der Stange etwas vermindert werden. Die Kapillare hat jedoch zwei andere wichtige Aufgaben:

- Zum einen kann mit Hilfe eines Helium-Lecksuchegerätes festgestellt werden, ob die Kammer beim Einführen der Stange und besonders beim Abkühlen des $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Gemisches unter den λ -Punkt dicht bleibt.
- Zum anderen ist sie aus Sicherheitsgründen notwendig. Im Falle eines kleinen normalen Lecks oder eines Supralecks könnte sich nämlich eine beträchtliche Menge flüssigen Heliums in der Kammer ansammeln, wenn diese längere Zeit im Kryostaten verbleibt. Beim Herausziehen der Top-Loading-Stange könnte das eingedrungene Helium nicht mehr schnell genug oder sogar überhaupt nicht mehr entweichen, so daß sich unbemerkt ein gefährlicher Druck in der Kammer aufbauen würde.

Das andere Teil der Vakuumkammer, die Hülse, besteht aus einem dünnwandigen Edelstahlrohr ($\text{Ø}11,2$ mm, Wandstärke $\approx 0,2$ mm), in das oben ein Messingteil mit zum Kopf passendem Innenkonus eingelötet ist. Für die beiden Teile mit den konischen Dichtflächen wurde Messing verwendet, da es sich leichter bearbeiten läßt und glattere Flächen erreichbar sind als etwa mit Stahl. Beide Messingkoni wurden nacheinander an derselben Drehbank nachgedreht, ohne deren Einstellung zu verändern. Auf diese Weise haben beide sehr genau den gleichen Winkel, was nach den gewonnenen Erfahrungen wichtig ist. Das untere Ende der Hülse ist mit einem konischen Edelstahlteil verschlossen, auf dessen Spitze sich eine Spannvorrichtung für Nylonfäden befindet. Diese besteht im wesentlichen aus einem Stück Gewindestange, das drehbar auf einem Dorn gelagert ist.

Vor dem Verschließen der Vakuumkammer wird der Konus am Kopf mit Hochvakuumfett bestrichen. Danach wird ein Nylonfaden mehrfach zwischen Bohrungen in der Messingplatte am Kopf und einer Mutter auf der Gewindestange der Spannvorrichtung hin- und hergezogen. Das Vakuumfett zwischen den Dichtflächen wird dann mit der Spannvorrichtung zu einer dünnen Schicht gepreßt.

In die Hülse wird vorher ein kleines Stück Aktivkohle gelegt. Die in der Kammer verbleibende Luft friert bei tiefen Temperaturen zwar fast völlig aus, das darin enthaltene Helium kann jedoch für eine das Experiment störende Wärmeleitung ausreichen. Die Temperatur des $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Gemisches und damit auch die der Vakuumkammer und der Aktivkohle bleibt im Betrieb immer unter 0,5 Kelvin, so daß Helium sehr gut absorbiert wird. Auch ein kleines Leck könnte so kompensiert werden, es wurde mit diesem Aufbau bisher jedoch nie eines festgestellt.

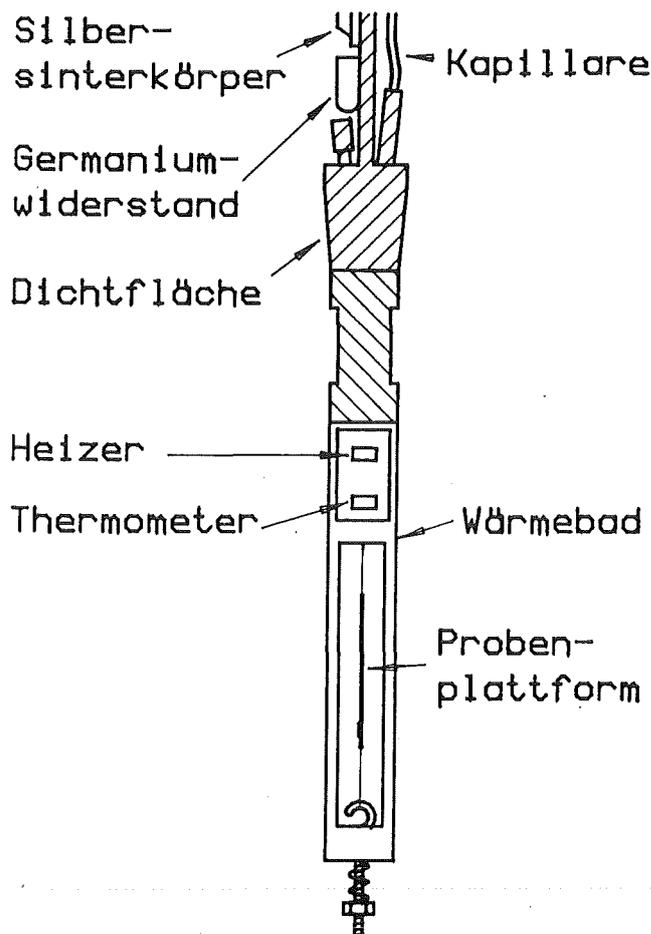


Abbildung II. 2: Probenhalter

b) Das Wärmebad

Am Messingkopf der Vakuumkammer ist ein dickwandiges Edelstahlrohr (\varnothing 8 mm, Länge \approx 20 mm, Wandstärke \approx 1 mm) angeklebt, das das Wärmebad des Experimentes trägt (siehe Abb. II. 2). Das Edelstahlrohr ist an zwei gegenüberliegenden Stellen zu je etwa ein Viertel geöffnet, so daß der Zwischenraum zwischen Wärmebad und Messingkopf zugänglich ist; die Meßleitungen sind hier zum Wärmebad weitergeführt. Außerdem wurden zusätzlich zwei Kupferdrähte zwischen dem Messingkopf und dem Wärmebad eingezogen, um einen besseren thermischen Kontakt herzustellen. Dieser Kontakt sollte zwar nicht zu gut sein, da sich das Wärmebad sonst schlecht heizen läßt, die Ankopplung über das Edelstahlrohr alleine hat sich aber als zu gering erwiesen. Die Kupferdrähte sind in dafür vorgesehene Sacklöcher mit elektrisch leitendem Kleber eingeklebt. Bei einer elektrisch nicht leitenden Verbindung könnten Kapitawiderstände auftreten, die den Wärmewiderstand gerade bei tiefen Temperaturen ($R_K \approx T^{-3}$), wo dieser möglichst klein sein sollte, unnötig vergrößern. Für elektrisch leitende Verbindungen hingegen ist das Wiedemann-Franz-Gesetz gültig (daher $R \approx T^{-1}$). Der Hauptwiderstand (elektrisch und thermisch) tritt jedoch vermutlich trotzdem an der Klebestelle auf, wie eine Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit der Kupferdrähte verglichen mit der erreichten Ankopplung ergibt.

Das Wärmebad ist aus Kupfer und besteht aus einem zylindrischen Teil (\varnothing 9 mm, Länge \approx 10 mm), der auf das Edelstahlrohr geklebt ist und einem daran angeschraubten Rahmen (außen ebenfalls zylindrisch, \varnothing 9 mm, Länge \approx 44 mm). Das zylindrische Teil hat zwei gegenüberliegende Ausfräsungen, in denen das Badthermometer und der Badheizer untergebracht sind. Als Badthermometer dient ein RuO₂-Dickfilmchipwiderstand der Firma Valvo, Typ RC-01, 3.3 k Ω ; der Widerstandswert ist so gewählt, daß der Meßbereich der für die Badtemperaturregelung vorgesehenen Leitfähigkeitsmeßbrücke /BTI 1000/ gut genutzt werden kann. Als Badheizer wurde ein vermeintlicher Metallschichtchipwiderstand benutzt, der sich jedoch später als Kohleschichtwiderstand herausstellte. Die Temperaturabhängigkeit des Badheizerwiderstandes ist aber kein Nachteil, da die Badheizleistung nicht bekannt sein muß.

In einer der Ausfräsungen befindet sich außerdem noch eine Halterung mit vier Lötstellen für die Meßleitungen, die zur Probenplattform weitergeführt werden; der Übergang von vier auf zwei Drähte je Element ist hier vollzogen. Alle Meßleitungen sind paarweise verdreht in Bohrungen verlegt und dort zur besseren thermischen Ankopplung mit GE-Varnish eingeklebt.

Die Probenplattform ist mit drei 80 μm -Nylonfäden am Wärmebad befestigt. Zwei dieser Nylonfäden sind in Bohrungen des zylindrischen Teils verlegt und in einer der seitlichen Aussparungen verknotet. Auf diese Weise kann die Lage der Probenplattform auch nachträglich noch justiert werden. Der dritte Nylonfaden wird in einen kleinen beweglichen Haken am unteren Ende des Kupferrahmens eingehängt. Durch eine Stahlfeder und ein Schraubgewinde am anderen Ende des Hakens können die Nylonfäden dosiert gespannt werden. Die Spannung darf nicht zu groß sein, da sonst die Probenplattform zerstört werden könnte, andererseits sollte diese aber gut fixiert sein, um Vibrationen, die zu einer Aufheizung führen würden, möglichst zu vermeiden. In einem starken Magnetfeld ist dies besonders wichtig, weil Vibrationen dann durch Induktion von Wirbelströmen in der Probe oder auf der Probenplattform besonders gut gedämpft werden können.

Die Empfindlichkeit gegen Aufheizung durch mechanische Schwingungen läßt sich sicherlich noch verbessern, indem die Probenplattform mit zusätzlichen Nylonfäden seitlich am Rahmen fixiert wird. Es sind zwar entsprechende Stellen am Rahmen dazu vorgesehen, von dieser Möglichkeit wurde aber bisher noch kein Gebrauch gemacht.

c) Probenplattform

Die Probenplattform ist ein rechteckiges Saphirscheibchen (20x8mm², 0,1 mm dick). An verschiedenen Stellen befinden sich 0,2 mm-Bohrungen, zum einen, um die bereits erwähnten Nylonfäden zu befestigen, zum anderen, um aufgebrauchte metallische Schichten zu kontaktieren. Es hat sich gezeigt, daß eine haltbarere leitende Verbindung zwischen Anschlußdraht und Schicht entsteht, wenn die Klebung in einem kleinen metallisierten Loch vorgenommen wird, als wenn der Draht direkt auf die flache Schicht geklebt wird. Außerdem läßt sich durch geeignetes Verformen des Drahtendes der mechanische Zug auf die Klebestelle besser abfangen.

Die Oberflächenrauigkeit der Saphirplatte beträgt etwa 0,25 μm (Korngröße des feinsten Poliermittels). Dieser Wert ist vermutlich deutlich geringer als der Optimalwert. Durch eine größere Rauigkeit würde die Festigkeit einer Klebung sowie die Ankopplung von Heizer, Thermometer und Probe durch Oberflächenvergrößerung verbessert; zu groß sollte die Rauigkeit natürlich auch nicht sein, da sonst mehr Kleber beziehungsweise Wärmeleitfett benötigt wird, wodurch sich zudem der thermische Kontakt wieder verschlechtern kann.

Die eine Seite der Saphirscheibe ist der Probe vorbehalten, die mit einer kleinen Menge Apiezon-N-Fett aufgesetzt wird. Da die Scheibe im Kryostat senkrecht steht, muß bei einer schweren Probe ein zusätzlicher Haltedraht (z.B. 30 µm Kupferdraht) angebracht werden, der das Wegrutschen der Probe vor und während des Abkühlens verhindert.

Auf der anderen Seite der Saphirscheibe befinden sich Heizer und Thermometer. Als Heizer dient eine dünne meanderförmige Gold-Platin-Rhodium-Schicht mit einem Widerstand von $\sim 1110 \Omega$ bei tiefen Temperaturen. Die Schicht wurde mit einer Goldelektrode gesputtert, auf die an einer Stelle ein kleines Platin-Rhodium-Blech (90% Pt, 10% Rh) gelötet wurde. Die Schicht ist mit zwei verdrehten Niob-Titan-Drähten, wie oben beschrieben, in zwei Löchern kontaktiert. Dazu wurden einige hundert Mikrogramm Silberleitkleber auf Epoxydharzbasis Eccobond 56C der Firma Grace verwendet. Die beiden Drähte sind bis zu den oben beschriebenen Lötstellen am Wärmebad geführt, von dort aus werden vier Drähte verwendet.

Eines der wichtigsten Elemente eines Experimentes zur Bestimmung der spezifischen Wärme ist das Probenthermometer, da bei allen Meßverfahren die Ergebnisse aus dem zeitlichen Temperaturverlauf dieses Elements gewonnen werden. Das Probenthermometer sollte folgende Eigenschaften besitzen: kleine Reaktionszeit, geringe Wärmekapazität und hohe Reproduzierbarkeit bei starker Temperaturabhängigkeit der benutzten Meßgröße, die außerdem möglichst einfach, schnell und genau meßbar sein sollte. Sehr oft wird die in der Regel starke Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes einer Kohleschicht benutzt. Die Reproduzierbarkeit solcher Widerstände ist ohne besondere Schutzvorkehrungen allerdings meistens nur gering. Außerdem hängt der Widerstand meist so stark vom Magnetfeld ab, daß eine aufwendige und langwierige Eichung im Feld erforderlich ist. Im verwendeten Top-Loading-Kryostaten ist dies wegen der langen Temperatureinstellzeit (siehe Kapitel II.1) besonders schwierig.

In der Literatur wurde bereits mehrfach von RuO₂-Chipwiderständen und deren Eignung als Thermometer bei tiefen Temperaturen berichtet /Doi 1984, Li 1986, Bosch 1986, Meisel 1989/. Diese sind zwar hochohmiger und haben eine geringere Temperaturabhängigkeit des Widerstandes als die üblichen Kohleschichtwiderstände, sollten aber gerade bezüglich Reproduzierbarkeit und Magnetfeldabhängigkeit günstigere Eigenschaften besitzen. Nach einigen Tests konnte dies auch bestätigt werden. Es wurde schließlich ein Valvo RC-01-Chipwiderstand mit 5,6kΩ Nominalwert als Probenthermometer ausgewählt. Die RuO₂-Chipwiderstände der Firma ALPS sind als Thermometer für tiefe Temperaturen vermutlich

noch etwas besser geeignet, da sie stärkere Temperaturabhängigkeit des Widerstands aufweisen; sie sind aber nur schwer in kleinen Mengen zu beschaffen.

Bei der früheren Version des Probenhalters zeigte sich jedoch bereits ein Nachteil dieser Chips. Die RuO₂-Schicht ist auf einem 1,6 x 3mm² großen und 0,5 bis 0,6 mm dicken keramischen Al₂O₃-Substrat aufgebracht (genauere Beschreibung: /Doi 1984, Bosch 1986/), welches Wärme nur sehr schlecht leitet. Obwohl der Träger etwa zur Hälfte abgeschliffen worden war, bevor der Chip mit der Substratseite auf die Probenplattform geklebt wurde, ergaben sich Thermometerreaktionszeiten von einigen Sekunden - ungünstig lang für spezifische Wärmemessungen. Dennoch konnte damit die spezifische Wärme einer etwa 500mg schweren Kupferprobe mit rund 5% Genauigkeit gemessen werden (siehe Kapitel III.2).

In der neuesten Version des Probenhalters wurde der Chip daher mit der Lackseite aufgeklebt. Da die Wärmekapazität des Chips sowohl in die Addenda als auch in die Reaktionszeit des Thermometers eingeht, wurde außerdem das Substrat soweit abgeschliffen, bis der gesamte Chip eine Dicke von ~100 µm hatte. Als Kleber wurde gewöhnlicher GE-Varnish verwendet, der mit Toluol und Äthanol stark verdünnt worden war, um eine möglichst dünne Klebstoffschicht zu erzielen. Andere Kleber, wie zum Beispiel Stycast und besonders elektrisch leitfähige Kleber wie der oben erwähnte Eccobond 56 C, hätten zwar den Vorteil einer besseren Wärmeleitung, aber der Chip wäre dann vermutlich nicht mehr von der Saphirscheibe zu lösen, ohne diese dabei zu zerstören. Ein großer Teil des Widerstandes entsteht wahrscheinlich ohnehin in der Lackschicht und bei tiefen Temperaturen in Form von Kapitawiderständen an den Grenzflächen Saphir/Kleber, Kleber/Lack und Lack/RuO₂ (vgl. /Love 1987/ und /Anderson 1970/). Die Lackschicht wurde nicht entfernt, weil die gute Reproduzierbarkeit dadurch beeinträchtigt werden könnte.

Da die Substratseite abgeschliffen war und die Lackseite zum Kleben benutzt werden sollte, mußten die beiden verdrillten, 50 µm dicken NiTi-Drähte an den ebenfalls nur etwa 50 µm breiten, metallisierten Seitenflächen angelötet werden. Wie beim Probenheizer erfolgt der Übergang zu vier Meßleitungen an den Lötstützpunkten am Wärmebad. Allerdings sind die Drähte bis zu dieser Stelle wesentlich länger (~5 cm) als beim Heizer, um den Wärmefluß über das Thermometer möglichst klein zu halten. Durch die beschriebene Anordnung können, falls nötig, Thermometer oder Saphirscheibe mit Heizer getrennt voneinander ausgetauscht werden.

Weitaus günstiger als die Verwendung eines abgeschliffenen RuO₂-Chips wäre es natürlich, die Widerstandsschicht direkt auf der Probenplattform herzustellen. Dies war auch vorgesehen, und eine Reihe von Vorversuchen hierzu wurden mit RuO₂-Widerstandspasten von Demetron /Demetron/ durchgeführt. Die Sphirscheiben haben die passenden Kontaktierungsbohrungen für die Thermometerschicht und die Verwendung von Au/Pt als Heizerschicht hat seine Ursache hierin. Dies war zur Kontaktierung der Schichten notwendig, da die meisten anderen Metalle bei den zur Schichtherstellung erforderlichen hohen Temperaturen oxidiert werden und dünne Schichten aus reinem Gold Kristallite bilden, wodurch sie ihre elektrische Leitfähigkeit verlieren. (Die Tatsache, daß der elektrische Widerstand einer Legierungen über einen größeren Temperaturbereich konstant bleibt, spielte nur eine untergeordnete Rolle, da dies bei dünnen Schichten durch den Einfluß der Oberflächenstreuung ohnehin in ausreichendem Maße erfüllt ist).

Ursprünglich bestand sogar die Hoffnung, durch geeignete Geometrie (z.B. Kondensatoranordnung) niederohmige Schichten mit sehr steiler Widerstands-Temperatur-Charakteristik herstellen zu können. Bei den üblichen RuO₂-Dickfilmwiderständen sind diese beiden Eigenschaften entgegengesetzt korreliert. Die Eigenschaften der Schichten hängen jedoch sehr kritisch von den Herstellungsbedingungen, vom Substrat und sogar von der Geometrie ab. Das Material läßt sich offenbar nicht durch einen spezifischen Widerstand beschreiben, der unabhängig von der Geometrie seinen Wert und seine Temperaturabhängigkeit beibehält. Die Vermutung von Pierce et al. /Pierce 1982/, daß die Diffusion von Aluminium aus dem Substrat zu einer Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes führt, konnte die beobachtete Geometrieabhängigkeit nicht erklären. Die Ursache könnte mit dem komplizierten Perkulationsproblem zusammenhängen, das mit den elektrischen Eigenschaften der RuO₂-Widerstandsschichten verbunden ist /Kusy 1976, Pike 1977, Smith 1980, Careia 1982, Halder 1983, Carcia 1983, Inokuma 1984, Kubovy 1986, Kusy 1988, Bobran 1989/. Möglicherweise spielte bei den verwendeten Geometrien die verglichen mit den Schichtabmessungen nicht vernachlässigbare Größe der in den Widerstandspasten enthaltenen Glaspartikel eine Rolle.

Es war nicht möglich, Schichten mit den gewünschten Eigenschaften zuverlässig und reproduzierbar zu präparieren, so daß auf die Herstellung einer Probenplattform mit RuO₂-Schicht verzichtet wurde. Hier wäre gegebenenfalls eine systematische Untersuchung der Herstellungsbedingungen und der resultierenden Tieftemperatureigenschaften nötig.

Bei den ersten Meßversuchen stellte sich heraus, daß die Probenplattform über die drei 80 µm dicken Nylonfäden und die vier NbTi-Drähte zu schlecht an die Badtemperatur gekoppelt ist. Die Abkühlzeiten, insbesondere von Raumtemperatur aus, waren zu lang; sie kann auch nicht durch Kontaktgas verkürzt werden, da an der Vakuumkammer nicht effektiv gepumpt werden kann. Außerdem konnten keine tiefen Temperaturen erreicht werden. Die Temperatur der Probenplattform wird durch das Gleichgewicht zwischen Aufheizung durch Störungen (elektrische Störungen am Heizer und Thermometer oder mechanische Schwingungen) und Wärmeabfluß an das Bad bestimmt. Obwohl diese Störleistungen typisch im Picowattbereich liegen, können sie wegen der zu tiefen Temperaturen verschwindenden Wärmeleitfähigkeit ($\lambda \sim T$ für Elektronen, $\lambda \sim T^3$ für Phononen) zu einer starken Erwärmung der Probenplattform führen. Die zur Messung des Thermometerwiderstands nötige Leistung läßt sich hingegen vergleichsweise klein halten.

Es wurde daher ein 50 µm dicker Kupferdraht vom Wärmebad zur Probenplattform gezogen und dort mit Vakuumfett angekoppelt. Damit konnte die Abkühlzeit verkürzt werden, und die Probenplattform erreichte etwa 50mK als tiefste Temperatur. Bei dieser Anordnung tritt jedoch fast der gesamte Wärmewiderstand an der Übergangsstelle zur Saphirscheibe auf. Bei tiefen Temperaturen werden dann aber Kapitza Widerstände dominant und verhindern eine weitere Abkühlung der Probenplattform.

Bei der letzten Version des Probenhalters wurde dies durch folgende Maßnahmen vermieden: Um eine der Bohrungen in der Saphirscheibe wurde eine ~ 2 mm² große AuPt-Schicht aufgesputtert, die mit einem einige Millimeter langen, 50 µm dicken Kupferdraht kontaktiert wurde; dazu wurde wieder der leitfähige Epoxydharzkleber verwendet. An diesem können nun je nach gewünschtem thermischen Kontakt verschiedene Drähte, zum Beispiel mit Leitsilber, befestigt werden. Am Wärmebad müssen sie natürlich ebenfalls elektrisch leitend verbunden sein, um sicherzustellen, daß Kapitza Widerstände erst zwischen AuPt-Schicht und Saphirscheibe auftreten, wo eine große Kontaktfläche gegeben ist. Kupferdrähte kommen als thermische Verbindung nun allerdings nicht mehr in Frage, da ihr Wärmewiderstand auch bei sehr dünnen langen Drähten noch viel zu klein ist. Bei Konstantan- und Manganindrähten erhält man erst bei relativ großem Querschnitt ausreichend gute Wärmeleitung, wodurch aber die Wärmekapazität der Probenplattform vergrößert würde, da sie bei tiefen Temperaturen eine sehr große spezifische Wärme besitzen /Ho 1963/ und ihr Beitrag teilweise hinzugerechnet werden müßte. Die Verbindung wurde daher aus Kupferdraht und einem ~ 1 cm

langen und 100 μm dickem Stück Konstantandraht zusammengesetzt. Messing, Kupfer-98 / Beryllium-2 oder die für Thermoelemente verwendete Legierung Platin-90/Rhodium-10 haben vermutlich eine günstigere Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärme, um die Verbindung aus einem Stück dünnen Drahtes herzustellen. Von anderen, ebenfalls geeigneten Legierungen werden meist keine dünnen Drähte hergestellt.

Nach diesen Änderungen erreicht die Probenplattform typisch etwa 30 mK als tiefste Temperatur; ein einziges Mal wurden sogar 25 mK gemessen, was wohl auf einen an diesem Tag besonders geringen Störpegel zurückzuführen war. Bei diesen Temperaturangaben handelt es sich allerdings um extrapolierte Werte, da das Thermometer nur bis 35 mK geeicht ist.

11.3 Beschreibung der Meßelektronik

Es wurde zunächst angestrebt, den elektronischen Aufbau möglichst flexibel zu gestalten, das heißt, es sollten möglichst viele der in Frage kommenden Meßmethoden realisierbar sein, um das unter den gegebenen Bedingungen geeignetste Verfahren zu ermitteln. Außerdem sollte die Apparatur möglichst weitgehend automatisch betrieben werden können. Problematisch war besonders die zweite Bedingung. Sie ist nur zu erfüllen, wenn ein Computer benutzt wird, der in der Lage ist, alle nötigen Geräte elektronisch fernzusteuern. Abgesehen von der Schwierigkeit, ein Programm zu schreiben, das in allen normalerweise vorkommenden Situationen sinnvoll reagiert, ergibt sich hierbei ein besonderes Problem. Der Computer und viele der computersteuerbaren Meßgeräte sind mit einem Mikroprozessor ausgestattet, der mit hochfrequenten Strömen und Spannungen arbeitet; diese lassen sich wegen ihrer starken Abstrahlung nur schwer im erforderlichen Maße vom Experiment fernhalten. Bereits mit dem Rechner verbundene abgeschirmte Datenübertragungsleitungen in der geschirmten Kabine des Kryostaten führen zu Störungen in den Meßergebnissen, selbst wenn die Meßgeräte noch gar nicht angeschlossen sind. Es wurden daher an allen Stellen, wo dies möglich war, optische Datenübertragungsstrecken zwischen dem jeweiligen Meßgerät und einem im Nachbarraum aufgestellten Rechner aufgebaut.

Ein weiteres Problem war die Vermeidung von Erdschleifen, die entstehen, wenn die elektrischen Massen der einzelnen Geräte und des Kryostaten zum Beispiel über die Abschirmungen der Meßleitungen mehrfach beziehungsweise zusätzlich verbunden werden. Dieses Problem wurde durch die Verwendung von doppelt abgeschirmten Meßkabeln gelöst, indem konsequent die äußere Abschirmung nur mit der Kryostatenmasse und die innere Abschirmung nur mit der des

betreffenden Meßgerätes verbunden wurde. Die beiden Abschirmungen überlappen sich auf einer Strecke von mehreren Metern, haben aber keinen galvanischen Kontakt. Die sonst häufig angewandte Methode, die eigenen Erdverbindungen der Meßgeräte aufzutrennen und sie nur noch über die Abschirmung je eines Meßkabels zu erden, ist bei manchen Geräten problematisch. Außerdem wird der Erdbezugspunkt für dieses und auch für die anderen Meßgeräte schlechter, wenn tatsächlich Ausgleichsströme über die Abschirmungen fließen.

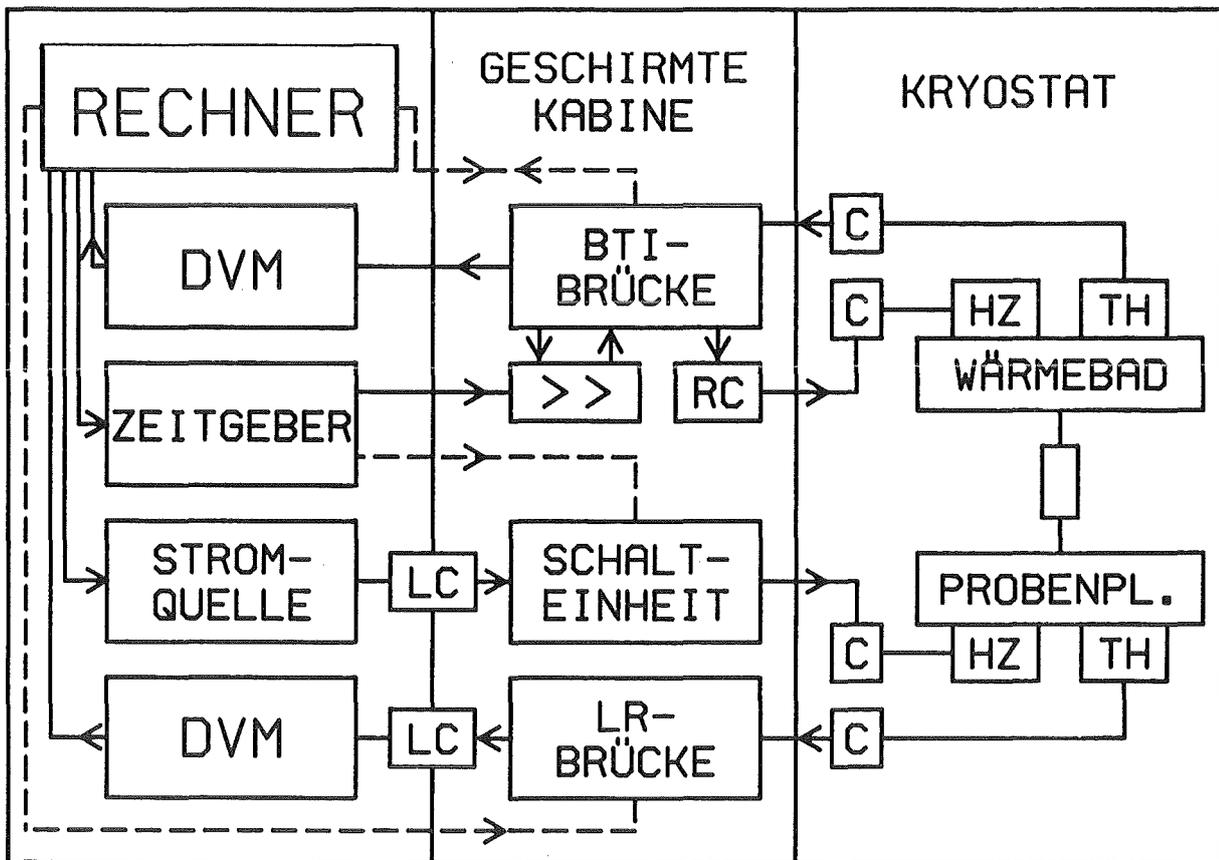


Abbildung II. 3:
Blockschaltbild der Meßelektronik

a) *Messung und Regelung der Badtemperatur*

Die Messung und Regelung der Badtemperatur geschieht mit einer Leitfähigkeitsmeßbrücke /BTI 1000/, die über Lichtleiter vom Rechner ausgelesen und eingestellt werden kann. Sie mißt den inversen Widerstand des am Kupferwärmebad montierten $3,3\text{k}\Omega$ RC-01-Chips.

Um gute Regeleigenschaften zu erzielen, mußten einige Änderungen im Rückkopplungskreis vorgenommen werden. Das zur Abweichung vom Sollwert proportionale Rückkopplungssignal ist im Gegensatz zum Anzeigewert völlig un-

geglättet und mit starkem Rauschen behaftet; dementsprechend stark schwankt auch die dadurch gesteuerte Heizleistung. Bei tiefen Temperaturen wird sie nur noch in schneller Folge zwischen 0 und 100% hin- und hergeschaltet, wenn die Regelparameter so eingestellt werden, daß die Regelschleife auf eine tatsächliche Temperaturabweichung möglichst gut reagiert. Die Rückkopplung wurde daher extern aufgebaut und ein Verstärker mit Tiefpaßeigenschaften (Operationsverstärker mit RC-Rückkopplung) dazwischengeschaltet. Durch die zusätzliche Möglichkeit, den Verstärkungsfaktor in der Rückkopplung zu variieren, können die Regelparameter nun auch nahezu optimal eingestellt werden, was vorher ebenfalls nicht möglich war. Die Unzulänglichkeiten der Leitfähigkeitsbrücke sind zum Teil dadurch zu erklären, daß diese bei tiefen Temperaturen außerhalb ihres spezifizierten Meßbereichs betrieben wird.

Die Notwendigkeit einer weiteren Änderung stellte sich bei Probemessungen mit einer gut ans Wärmebad angekoppelten Probenplattform heraus. Drei bis fünf Sekunden nach dem Heizpuls zeigte der Verlauf der Proben temperatur eine in Größe und Vorzeichen stochastische "Beule", die noch deutlicher im Verlauf der Badtemperatur gefunden wurde und daher eindeutig von der Regelschleife verursacht war.

Da alle Leitungen zum Kalorimeter in der Top-Loading-Stange dicht nebeneinanderliegen, führt das plötzliche Einschalten des Heizstromes zu einer elektrischen Störung in den Leitungen des Badthermometers. Je nach Phasenlage der Meßspannung der Leitfähigkeitsbrücke führt dies zu einem Peak in der gemessenen Badtemperatur. Der Peak verschwindet zwar sofort wieder, aber die Regelschleife hat dann auf diese vermeintliche Abweichung vom Sollwert bereits mit einer Änderung der Heizleistung reagiert, was schließlich zu einer tatsächlichen Temperaturänderung führt. Mit der jeweiligen Regelungscharakteristik wird danach der alte Gleichgewichtszustand wieder erreicht.

Um diesen Effekt zu verhindern, wurde eine Leitung vom Steuergerät für die Heizpulse zu dem externen Verstärker im Regelkreis gelegt. Beim Auslösen eines Heizpulses wird auf dieser Leitung ein Signal übertragen, das bewirkt, daß der Eingang des Verstärkers für einige hundert Millisekunden abgeschaltet wird. Auf den nach wie vor auftretenden Peak in der gemessenen Badtemperatur reagiert die Regelschleife somit nicht mehr.

Die BTI-Meßbrücke verfügt bereits über einen eingebauten Gleichstromausgang für den Heizer, an den der Badheizwiderstand angeschlossen ist. Es mußte lediglich die Ausgangsleistung um einen Faktor 150 bis 600 heruntergeteilt werden, da der kleinste Leistungsbereich mit 30 nW für tiefe Temperaturen viel

zu groß ist; dabei ist allerdings zu beachten, daß die Last am Ausgang der Brücke nicht zu stark vom Nominalwert 500Ω abweicht, da sonst die Bereichsumschaltung außer Funktion gesetzt wird. Die Spannungsteilung wurde mit RC-Gliedern aufgebaut, um eventuell vorhandene Wechselfeldanteile im Heizstrom abzutrennen. Daß die Leistungsteilung mit steigender Temperatur abnimmt, ist ein unbeabsichtigter Nebeneffekt der Temperaturabhängigkeit des Heizerwiderstands. Die aktuelle Heizleistung der Brücke, die der Rechner zur Bereichswahl benötigt, wird als Analogsignal übertragen und von einem Digitalvoltmeter Typ 5000 der Firma Prema digitalisiert.

b) *Messung der Proben temperatur*

Zur Messung der Proben temperatur wird eine Widerstandsmeßbrücke LR-400 der Firma Linear Research benutzt, die sich von allen getesteten rechnersteuerbaren automatischen Leitfähigkeits- und Widerstandsmeßbrücken mit Abstand als die geeignetste herausstellte.

Zwischen den Meßleitungen an der Top-Loading-Stange wurde direkt vor dem Eintritt in das Kalorimeter ein Kondensator mit einem Nanofarad Kapazität angebracht, der zusammen mit den Leitungswiderständen von $\sim 560 \Omega$ einen Tiefpaß mit etwa 290 kHz Grenzfrequenz bildet. Eine nennenswerte Beeinflussung des Meßwertes ist ausgeschlossen, auch bei einer kapazitiven Last von 10 nF ist der Fehler höchstens 0,1%.

Der Meßwert wird als Analogsignal über ein käufliches LC-Filter (nominelle Grenzfrequenz 1kHz) aus der Kabine geführt. Dessen Filterwirkung ist zwar stark herabgesetzt, da die Ausgangsimpedanz der LR-400 nicht an das Filter angepaßt ist, hat sich aber als ausreichend erwiesen. Die Digitalisierung übernimmt ein Digitalvoltmeter 5001 der Firma Prema, das vom Rechner über einen IEEE-Bus ausgelesen wird. Auf diese Weise läßt sich eine sehr viel höhere Auflösung erreichen als es bei Auslesung des $4 \frac{1}{2}$ -stelligen Digitalausgangs der Brücke möglich wäre. Bei höheren Temperaturen, wenn die Meßbrücke mit ausreichend großer Anregungsspannung arbeiten kann, beträgt die relative Genauigkeit des Widerstandswertes $\sim 10^{-6}$. Für die Bestimmung der spezifischen Wärme ist die relative Genauigkeit der Temperatur besonders wichtig, sie wird aber durch die zu höheren Temperaturen flacher werdende Thermometerkennlinie verringert. Die bei Digitalisierung in der Meßbrücke erreichbare Auflösung würde hier nicht mehr ausreichen.

Die Einstellung von Meßbereich und Anregungsspannung mußte bisher noch von Hand an der Brücke vorgenommen werden. Die dazu notwendigen Lichtleiterstrecken sind zwar verlegt, aber an der Meßbrücke noch nicht angeschlossen; außerdem fehlen noch die nötigen Bedienungsprogramme. Da im Verlauf einer Meßreihe nur einige Male umgeschaltet werden muß, dafür erst Erfahrungswerte gewonnen werden mußten und die ersten Meßreihen aus anderen Gründen ohnehin häufig kontrolliert werden mußten, wurde darauf vorläufig noch verzichtet.

c) *Generierung der Heizpulse*

Der Heizstrom für die Probenplattform wird von der Stromquelle Typ 220 der Firma Keithley erzeugt, die vom Rechner über einen IEEE-Bus programmiert werden kann. Die Erzeugung kurzer Pulse ist mit diesem Gerät jedoch nicht sinnvoll, da die Einstellzeit des Stromes mit etwa 40 msec dafür zu lang ist. In diesem Fall müßte der Stromverlauf des Pulses sehr genau gemessen und die Heizenergie durch Integration bestimmt werden. Dieses anderen Orts bereits angewandte Verfahren birgt zusätzliche Fehlerquellen in sich und macht die Verwendung einer hochgenauen Stromquelle überflüssig. Es wurde daher vorgezogen, den Strom mit einem externen Relais zu schalten. Der durch den eingebauten Mikroprozessor hohe Hochfrequenzanteil im Ausgangsstrom macht ferner eine zusätzliche Filterung nötig. Die Tatsache, daß bereits der Betrieb der Stromquelle innerhalb der geschirmten Kabine zu einer drastischen Aufheizung der Probenplattform führt, macht den großen Aufwand, der dazu getrieben werden mußte, plausibel.

Die zur Erzeugung der Heizpulse nötige Elektronik wurde auf zwei Geräte verteilt, einem Steuergerät und der eigentlichen Schalteinheit. Das Steuergerät enthält einen Quarzzeitgeber, mit dem Pulslängen von 0,1 msec bis 100 sec erzeugt werden können und läßt sich sowohl von Hand als auch vom Rechner aus bedienen. Sowohl die Stromquelle, als auch die Steuereinheit befinden sich außerhalb der Kabine, die batteriebetriebene Schalteinheit steht direkt am Kryostaten und wird vom Steuergerät über zwei Lichtleiter angesprochen. Der Heizstrom aus der Keithley-Stromquelle wird zu einem LC-Filter in der Kabinenwand und von dort mit Triaxkabel zur Schalteinheit geführt. Das LC-Filter hat wegen der hochohmigen Last leider wieder nur geringe Wirkung, verhindert aber wenigstens, daß die Stromleitung in der Kabine die hochfrequenten Störungen merklich abstrahlt.

Der Aufbau der Schalteinheit ist grob in Abb. II. 4 dargestellt. Hinter dem Stromeingang befindet sich zunächst ein hochohmiges RC-Fillter mit (theoretisch) 30dB/Oktave Flankensteilheit und einer Grenzfrequenz von grob 100 Hz. Der hochohmige Aufbau hat zwei Vorteile:

- Erstens wird durch einen großen Lastwiderstand am Ausgang der Stromquelle der relative Anteil der störenden Wechselspannungen verkleinert, da sie mit einer höheren Gleichspannung arbeiten muß.
- Zweitens wird der Fehler bei der Heizpulsenergie, der durch einen Lastwechsel am Ausgang des Filters entsteht, in erster Näherung von den Kapazitäten des Filters alleine bestimmt, die Grenzfrequenz aber auch von den Widerständen.

Hinter dem Eingangsfilter befinden sich vier Reedrelais, mit denen der Strom alternativ auf den Ausgang des Schaltgerätes oder einen internen Lastwiderstand geschaltet werden kann. Der interne Lastwiderstand wird so abgeglichen, daß sich in beiden Fällen die gleiche Last am Ausgang des Filters beziehungsweise an der Stromquelle ergibt. Die hochohmigen Widerstände am Ausgang des Schaltgerätes vermindern den Einfluß einer etwaigen Fehlanpassung, insbesondere durch Thermospannungen, aber auch durch temperaturabhängige Leitungswiderstände im Kryostaten, und bewirken zusammen mit den Kapazitäten am Ausgang des Gerätes, im Kryostaten am Eingang zum Kalorimeter sowie den Leitungswiderständen eine weitere Filterung.

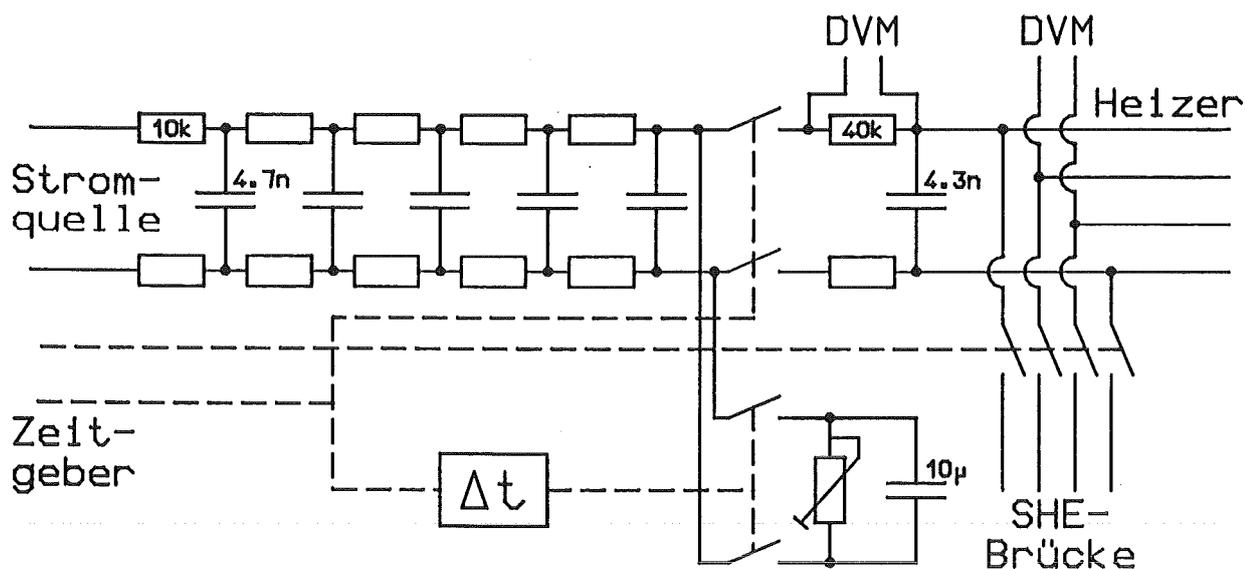


Abbildung II. 4:

Vereinfachter Aufbau der Schalteinheit zur Erzeugung der Heizpulse.

Die eingezeichnete Zeitverzögerung zur Schaltung der Relais ist aus folgendem Grund nötig: Bei gleichzeitiger Betätigung der vier Reedrelais wird der interne Lastwiderstand abgeschaltet, noch bevor Verbindung zum externen Heizer besteht. Außerdem wird der externe Stromkreis innerhalb der ersten 50 μsec durch Prellerscheinungen in den Relais immer wieder unterbrochen. Da der Strom der Stromquelle aber weiterfließt, werden in dieser Zeit die Kondensatoren der Filter aufgeladen, die sich bei der nächsten Verbindung zum Heizer über diesen wieder auf ihren stationären Wert entladen. Die Energie dieser Peaks kann den Gesamtenergieinhalt besonders bei kurzen Heizpulsen stark verfälschen. Aus dem gleichen Grund ist es auch nicht möglich, die beiden Stromkreise mit nur zwei Relais umzuschalten.

Um sicherzustellen, daß die Stromquelle nie ohne Last arbeitet, wird der interne Widerstand $\sim 100 \mu\text{sec}$ später abgeschaltet als der Heizerstromkreis eingeschaltet wird. Während der Zeit, in der beide Widerstände eingeschaltet sind, gleicht ein großer Kondensator, parallel zur internen Last den fehlenden Strom aus, so daß die Filterkondensatoren in ihrem stationären Zustand verbleiben.

Vier weitere Reedrelais sind eingebaut, um den Heizerwiderstand zwischen den Heizpulsen mit einer externen Widerstandsmeßbrücke kontrollieren zu können. Nach den Erfahrungen anderer Experimentatoren kann sich der Heizerwiderstand, insbesondere die Übergangswiderstände an den Klebestellen, im Laufe der Zeit verändern. Bei dem verwendeten Silberepoxydharzkleber und der Gold-/Platin-/Rhodium-Schicht ist dies bisher noch nicht eingetreten.

II.4 Ablauf der automatischen Messungen und ihre Auswertung

Die Computerprogramme zur automatischen Messung und Auswertung sind ein wesentlicher Bestandteil des Experimentes und sollen daher kurz beschrieben werden. Alle technischen Programmteile, das heißt zum Beispiel Kommunikation mit Peripheriegeräten oder dem Benutzer, sind als mehr oder weniger selbstständige Unterprogramme aus dem Hauptprogramm ausgelagert, das möglichst nur noch die übergeordnete Logik enthalten sollte.

Das jeweilige Hauptprogramm selbst ist in Microware Basic für das Betriebssystem OS-9 geschrieben; dieses Basic enthält (mindestens) einen gravierenden Programmierfehler, der sich aber offenbar erst ab einer gewissen Programmgröße bemerkbar macht. Unwesentliche Änderungen an einer lauffähigen Version des Programms können bei der Ausführung zum Zusammenbruch des ge-

samen Betriebssystem führen; dies erschwerte die Programmentwicklung natürlich sehr.

Im folgenden werden die einzelnen Funktionen der beiden Programme in Form von Stichworten aufgezählt und, soweit nötig, kurz erläutert:

a) *Das Meßprogramm*

- Einstellung des Sollwertes für die Badtemperatur an der BTI-Brücke; die Regelparameter sind im Programm fest eingestellt, ihre Werte stellen einen Kompromiß für den gesamten Temperaturbereich dar. Die selbständige Ermittlung der optimalen Regelgrößen durch den Rechner stellt ein zu kompliziertes Problem dar, es könnten aber temperaturabhängige Erfahrungswerte eingegeben werden, um das Regelverhalten besonders bei kleinen Temperaturen zu verbessern.
- Kontrolle der Heizleistung für das Wärmebad; Umschaltung des Leistungsbereichs, wenn die Bereichsgrenze längere Zeit erreicht wird oder der nächst kleinere Bereich ausreicht. Unnötiges Hin- und Herschalten, etwa nach dem Einstellen einer neuen Solltemperatur, wird dabei vermieden.
- Kontrolle der Bad- und Proben temperatur und
- Start einer Messung, wenn ein stationärer Zustand erreicht ist;
- Durchführung der Messung mit Mittelung der Temperatur über einstellbare Zeitintervalle;
- Auslösung eines Heizpulses mit vorher berechneter Energie nach festgelegter Zeit während der Messung
- Kontrolle des Temperaturverlaufes während der Messung und des durch den Heizpuls verursachten Temperatursprungs; falls Unregelmäßigkeiten festgestellt werden, wird die Messung wiederholt, sonst wird der gemessene Temperaturverlauf der Probenplattform mit allen wichtigen Parametern auf Festplatte gespeichert.
- Vorläufige Auswertung der spezifischen Wärme durch einen Parabelfit an den Temperaturverlauf vor und nach dem Heizpuls ($T(t) = A + B \cdot t + C \cdot t^2$). Für den Temperaturfit nach dem Heizpuls muß vorher ein Zeitfenster angegeben werden, das bei Probemessungen vor dem Start der Meßreihe oder den zuletzt durchgeführten regulären Messungen so bestimmt wird, daß τ_2 -Effekte bereits weitgehend abgeklungen sind, die Probenplattform aber ihre Gleichgewichtstemperatur noch nicht wieder erreicht hat.

Die Verwendung einer Parabel als Fitfunktion hat zwei Gründe. Der Fit mit einer Potenzreihe ist ein linearer Fit, bei dem das Ergebnis direkt ausgerechnet werden kann, während der Fit mit einer Exponentialfunktion ein nichtlinearer Fit ist, der ein viel aufwendigeres Iterationsverfahren nötig macht, welches je nach Anfangswerten sehr langsam oder sogar überhaupt nicht konvergieren könnte. Außerdem wird der Fit mit einer Exponentialfunktion viel stärker von Störungen während der Messungen oder einer falschen Wahl des Zeitfensters beeinflusst als der Parabelfit. Es ist manchmal unvermeidlich, daß das eingestellte Zeitfenster im Verlauf einer Messung irgendwann falsch wird, da die dafür relevanten Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 im allgemeinen temperaturabhängig sind. Der Fit mit einer Exponentialfunktion kann in diesem Fall zu völlig falschen Resultaten führen, während sich der Fehler eines Parabelfits nur langsam vergrößert. Bei richtiger Einstellung des Zeitfensters ist der Fehler der vorläufigen Auswertung normalerweise kleiner als 5%. Zur automatischen Steuerung der Heizpulsenergien und um den Verlauf der spezifischen Wärme bereits während der Messung ungefähr darstellen zu können, ist dies völlig ausreichend.

- Berechnung der nächsten Heizpulsenergie mit Hilfe der extrapolierten vorläufigen spezifischen Wärme, wobei die beim letzten Heizpuls aufgetretene Abweichung vom eingestellten Sollwert für den Temperatursprung mitberücksichtigt wird.
- Berechnung der nötigen Energie eines Nachheizpulses, der gleichzeitig mit der nächsten Änderung der Badtemperatur ausgelöst wird, um die Temperatur der Probe möglichst schnell auf ihren neuen Gleichgewichtswert zu bringen. Vermutlich das beste und vor allem sicherste Verfahren hierzu ist, die Drift der Probertemperatur von der letzten Änderung der Badtemperatur bis zur Auslösung des letzten Heizpulses auszuwerten. Die Pulsenergie wird mit Hilfe der vorläufigen spezifischen Wärme so berechnet, daß diese Drift vorweggenommen wird. Tritt beim nächsten Meßpunkt trotzdem noch eine Drift auf, wird die Nachheizenergie wieder entsprechend geändert, so daß bei langsamer Variation der Wärmekapazität die Probe schließlich gleich auf ihre jeweilige neue Gleichgewichtstemperatur geheizt wird. Bei sehr großer spezifischer Wärme der Probe oder schlechter thermischer Kopplung an das Wärmebad (d.h., sehr langer Relaxationszeit τ_1), kann es auch vorkommen, daß die Probe durch die regulären Heizpulse schneller aufgeheizt als die Badtemperatur erhöht wird. Da die Probe dann nicht mehr schnell

genug abgekühlt werden kann, wird in diesem Fall die Badtemperatur der Proben-temperatur nachgeführt.

b) Das Auswertungsprogramm

Das Auswertungsprogramm wertet die Temperaturkurven einer ganzen Meßreihe aus und berechnet daraus den Verlauf der spezifischen Wärme. Für eine Meßreihe mit beispielsweise 200 Temperaturkurven benötigt das Programm auf dem verwendeten Rechner dazu etwa 5-10 Stunden.

Vor dem Programmstart muß aber zunächst festgestellt werden, wie lange es nach einem Heizpuls dauert, bis die internen Relaxationsprozesse auf der Probenplattform beendet sind, d. h., insbesondere, bis die τ_2 -Effekte abgeklungen sind. Es wäre sehr schwierig, dies im Programm durchzuführen; daher muß sich der Benutzer vorher einige Meßkurven bei verschiedenen Temperaturen ansehen und dem Programm die gefundenen Werte in Form einer kurzen Tabelle, interne Relaxationszeit gegen Temperatur, eingeben. Alle weiteren Schritte kann das Auswertungsprogramm selbständig durchführen:

- Nach dem Einlesen einer Meßkurve wird diese zunächst auf Störungen oder sonstige Unregelmäßigkeiten im Temperaturverlauf hin untersucht; auch bei fast jedem der folgenden Schritte wird eine entsprechende Prüfung durchgeführt. Falls ein möglicher Fehler gefunden wird, versucht das Programm zwar die Auswertung soweit möglich fortzusetzen, es wird aber eine Nachricht auf ein spezielles Datenfile geschrieben, aus der hervorgeht, bei welcher Temperaturkurve welche Probleme aufgetreten sind.
- An den Temperaturverlauf vor dem Heizpuls wird eine Parabel angepaßt, um die Temperatur unmittelbar vor dem Puls möglichst genau zu bestimmen. In den meisten Fällen würde zwar auch eine Gerade genügen, eine Parabel ist jedoch sicherer, falls die Temperaturdrift nicht ganz konstant war.
- Durch Interpolation zwischen den entsprechenden Temperaturwerten in der anfangs eingegebenen Tabelle wird die zu erwartende innere Relaxationszeit bestimmt.
- Die Zeitkonstante τ_1 , mit der sich die Temperatur der Probenplattform nach Ablauf der inneren Relaxationsprozesse wieder ihrem Gleichgewichtswert nähert, wird abgeschätzt. Als geeignetstes Kriterium dafür hat sich die Krümmung beziehungsweise die zweite Ableitung der Kurve erwiesen:

$$\Delta T(t) = \Delta T(0) * e^{-t/\tau_1} \Rightarrow \tau_1^2 = \frac{\Delta T(0)}{d^2 \Delta T(t) / dt^2 \Big|_{t=0}}$$

Falls τ_1 wesentlich größer ist als die nach Ablauf der inneren Relaxationsprozesse verbleibende Meßzeit, die Exponentialfunktion also nicht wesentlich abfallen kann, wird auch an diesen Bereich eine Parabel angepaßt. Der Versuch, eine Exponentialfunktion anzupassen, kann in diesem Fall sogar 'gefährlich' sein, da das Iterationsverfahren möglicherweise nicht mehr konvergiert oder versucht, mit der Exponentialfunktion kleine zufällige Temperaturschwankungen am Rande des Fitbereichs auszugleichen. (Letzteres ließe sich wahrscheinlich verhindern, indem man den Anpassungsbereich nicht abrupt abschneidet, sondern dazu eine langsam veränderliche Gewichtsfunktion verwendet.) Die Auswertung kann dadurch zum Abbruch kommen oder ins Stocken geraten.

Im anderen Fall wird eine Funktion der Form $T(t) = A + B * t + C * e^{D * t}$ angepaßt. Die Anfangswerte $A_0 - D_0$ für diesen nichtlinearen Fit bestimmt das Programm selbst. Es wird ein Iterationsverfahren von H. Späth /Späth 1974/ benutzt, das die zu lösende nichtlineare Matrixgleichung mit dem gegebenen Parametersatz $A_i - D_i$ linearisiert, löst und mit dem dann erhaltenen neuen Parametersatz $A_{i+1} - D_{i+1}$ fortführt. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß es umso schneller konvergiert, je näher es dem optimalen Parametersatz kommt, da dort die lineare Näherung immer besser wird. Ein Anfangsfehler von einigen Prozent in den Parametern wird typischerweise nach zwei bis drei Iterationen bis auf die Rechengenauigkeit des Rechners reduziert. Die Umkehrung gilt aber leider auch. Das Verfahren wurde daher um eine Schrittweitensteuerung ergänzt, die bei schlechten Startwerten die Konvergenz beschleunigt oder überhaupt erst erreicht. Um die Vorteile des Verfahrens nicht zu verlieren, ist diese so konstruiert, daß die Schrittweite in der Nähe des optimalen Parametersatzes wieder gegen eins geht.

Um die Konvergenz bei schlechten Anfangswerten zu verbessern, könnten auch andere Verfahren vorgeschaltet werden, bisher war dies aber noch nicht nötig. In Frage kämen: Ein Gradientensuchverfahren (beim Späthschen Verfahren wird der Fehler zwar auch bei jedem Schritt verringert, im Parameterraum wird aber im allgemeinen nicht die Richtung der maximalen Verbesserung gewählt.), ein Intervallschachtelungsverfahren für den nichtlinearen Parameter D mit linearem Fit der drei anderen Parameter oder, wohl am effektivsten aber aufwen-

digsten, ein eindimensionales Gradientensuchverfahren (oder Newtonverfahren) für den Parameter D, wobei aber der Fit der linearen Parameter A-C als Funktion von D vorher allgemein gelöst werden muß (Näheres siehe z.B. /Späth 1973/).

- Berechnung des heizpulsbedingten Temperatursprungs durch Extrapolation der Fitfunktion auf den Zeitpunkt, an dem das Probenthermometer die Temperaturerhöhung (z.B. $1 - 1/e$ des Maximalwertes) anzeigt. Im Gegensatz zur Extrapolation auf den Zeitpunkt, zu dem der Heizpuls ausgelöst wurde, wird auf diese Weise der Einfluß der endlichen Reaktionszeit des Thermometers näherungsweise wieder korrigiert. Daß dies tatsächlich funktioniert, wurde experimentell geprüft, indem die Thermometerreaktionszeit durch ein Filter an der Meßbrücke (3 sec) künstlich verlängert wurde (Kapitel III.3).
- Korrektur der τ_2 -Effekte nach der sogenannten Equal-Area-Methode, wobei die unmittelbar nach dem Heizpuls auftretenden Effekte, die vom Probenthermometer noch nicht voll angezeigt werden, durch Extrapolation einer Fitfunktion abgeschätzt werden. Dies geschieht aber sicherheitshalber so, daß ihr Einfluß auf jeden Fall unterschätzt wird, so daß das Ergebnis auf keinen Fall durch eine zu große Korrektur verschlechtert werden kann.
- Berechnung der Wärmekapazität und Abzug der Addenda. Auch bei Messungen im Magnetfeld werden die Addenda ohne Magnetfeld abgezogen, da die Wärmekapazität der Probenplattform bisher noch nicht im Magnetfeld gemessen wurde. Bei Proben, die wie die meisten Substanzen selbst eine nukleare Schottkyanomalie aufweisen, ist der Fehler allerdings vergleichsweise gering.
- Berechnung der spezifischen Wärme der Probe und Speicherung des Ergebnisses einiger Zwischenwerte und der Fitfunktionen auf Festplatte. Dadurch und mit Hilfe des oben erwähnten Fehlerdatenfiles kann die Auswertung nötigenfalls nachträglich analysiert werden. Danach wird das nächste Meßdatenfile gesucht, gegebenenfalls eingelesen und ausgewertet.

III. VORBEREITENDE MESSUNGEN

III.1 Eichung des Probenthermometers

Bevor mit der eigentlichen Eichung des Probenthermometers begonnen werden konnte, mußte eine zuverlässige Referenzzeichnung erstellt werden. An den Eichkurven der von /Lake Shore/ bezogenen Germaniumwiderstände waren Zweifel aufgekommen, insbesondere weil damit unterhalb von 100 mK deutliche Abweichungen vom Curie-Verhalten des Cermagnesiumnitrats im CMN-Thermometer gemessen wurden. Beim Vergleich von drei gemeinsam abgekühlten geeichten Germaniumwiderständen bestätigte sich dieser Verdacht. Die angezeigten Temperaturen wichen unterhalb von 100 mK teilweise um mehr als 10% voneinander ab. Auch bei höheren Temperaturen wurden zwischen den Thermometern Differenzen in der angezeigten Temperatur von bis zu 2% festgestellt, die auf einzelne fehlerhafte Eichpunkte zurückzuführen waren. Zweifelhafte Eichpunkte wurden weggelassen oder, wenn möglich, durch neue ersetzt.

Das Probenthermometer wurde schließlich in zwei Temperaturbereichen (63-629 mK und 320 bis 3200 mK) gegen zwei verschiedene Germaniumwiderstände geeicht, die im jeweiligen Intervall am zuverlässigsten erschienen. Alle drei Elemente befanden sich auf einem gemeinsamen Kupferträger und die Temperatur wurde langsam (≈ 16 Stunden pro Bereich) computergesteuert durchgeführt, oberhalb von 1 Kelvin mußte der Kryostat dazu abgeschaltet werden. Zwischen 35 und 78 mK wurden zwölf weitere Eichpunkte mit dem CMN-Thermometer gemessen, wobei vor jedem Meßpunkt mehrere Stunden gewartet wurde, bis die Temperaturunterschiede zwischen CMN- und Probenthermometer ganz ausgeglichen waren.

Die insgesamt über 1000 Meßpunkte (siehe Abb. III. 1) wurden mit entsprechend ihrer Dichte gewählten Gewichten mit einem Polynom 11. Grades gefittet (mittlere Abweichung $\approx 0,15\%$, hauptsächlich aus dem Überlappbereichen der Thermometer). Ein weiterer Eichpunkt bei 18,7 mK sollte vor allem bewirken, daß die Fitfunktion am eigentlichen unteren Rand des Eichbereiches glatt verläuft.

In Abb. III. 1 sind die Meßwerte logarithmisch als Funktion von $T^{-1/4}$ aufgetragen. Ein Gesetz der Form

$$(III. 1) \quad R = R_o \exp \left[\left(\frac{T_o}{T} \right)^\nu \right] \quad \text{mit } \nu = 1/4$$

wird erwartet, wenn dreidimensionales "variable-range-hopping" von nicht-wechselwirkenden Ladungsträgern vorliegt. In Abb. III. 1 sollte sich in diesem Fall eine Gerade ergeben. Es wird jedoch nur selten beobachtet, daß dieses Gesetz über einen größeren Temperaturbereich streng erfüllt ist, und auch in Abb. III. 1 ist eine leichte Krümmung im Verlauf der Meßkurve zu erkennen. Der Meßwert bei 18,7 mK ist allerdings unsicher, da eine leichte Aufheizung der Widerstandsschicht hier nicht mehr ausgeschlossen ist.

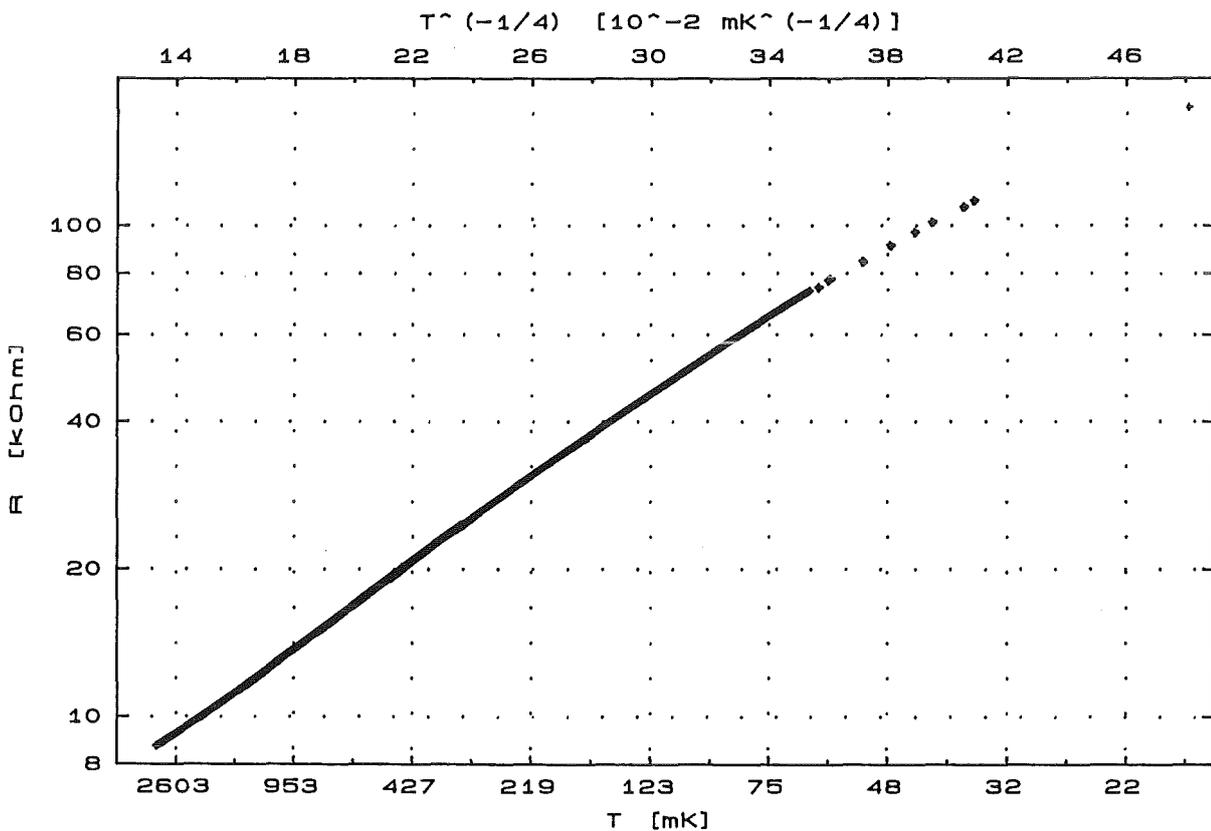


Abbildung III. 1:

Widerstand des Proben-thermometers als Funktion von $T^{-1/4}$.

Bei Berücksichtigung der Coulomb-Abstoßung zwischen den Ladungsträgern muß Gleichung (III.1) modifiziert werden. Nach /Shklovskii 1984/ entsteht ein Coulomb-gap in der Einteilchenzustandsdichte an der Fermikante. Gleichung (III.1) gilt dann mit dem Exponenten $\nu = 1/2$, was bei vielen Stoffen auch beobachtet wird. Der Exponent $\nu = 1/4$ wird von vielen Autoren als seltener Ausnahmefall betrachtet; bei Substanzen, die sich sehr nahe am Metall-Isolatorübergang befinden, sollte er aber auftreten, da das Coulomb-gap mit wachsender Lokalisierungslänge verschwindet /Mott 1990/. Bei einer Auftragung der Meßdaten in der Form $\ln(R)$ gegen $T^{-1/2}$ ergibt sich im gesamten Temperatur-

bereich eine sehr stark gekrümmte Kurve, so daß der Exponent $\nu=1/2$ ausgeschlossen werden kann.

Fast alle RuO₂-Widerstände, die vor oder mit dem Probenthermometer geeicht wurden, zeigten ein ähnliches Verhalten. Gleichung (III. 1) wird mit dem Exponenten $\nu=1/4$ näherungsweise erfüllt, bei sehr tiefen Temperaturen verlaufen die Meßkurven aber zu flach. Lediglich ein Chipwiderstand (ebenfalls ein RC-01/5,6 k Ω) ließ sich im gesamten gemessenen Temperaturbereich (80 mK bis 2 K) sehr gut mit Gleichung (III. 1) und $\nu=1/4$ beschreiben.

Über die Magnetfeldabhängigkeit des Widerstands bei tiefen Temperaturen gibt es eine Reihe von Untersuchungen an RuO₂-Dickfilmwiderständen verschiedener Hersteller. Die Resultate sind jedoch sehr unterschiedlich, bereits das Vorzeichen des Effektes ist nicht einheitlich. Bei den meisten Untersuchungen ist der Magnetowiderstand positiv /Pike 1977, Koppetzki 1983, Doi 1984, Meisel 1989/, bei Bosch et al. /Bosch 1986/ ist er negativ und bei Li et al. /Li 1986/ wechselt er das Vorzeichen als Funktion des Magnetfeldes und der Temperatur. Die meisten Autoren finden einen sehr kleinen Magnetowiderstand ($\leq 2\%$), bei Meisel et al. /Meisel 1989/ beträgt er jedoch bis zu 8% (bei 80 mK und 8 Tesla) und bei Bosch et al. wurden sogar Werte über 20% an einem RC-01-Widerstand (4,7 k Ω) bei Temperaturen unter 50 mK in einem Magnetfeld von 5 Tesla gemessen. Bei Bosch et al. sättigt der Magnetowiderstand in einem Feld von 4 Tesla, während bei den anderen Untersuchungen kein solches Verhalten festgestellt wurde.

An dem verwendeten Probenthermometer wurde bisher keine Magnetfeld-eichung durchgeführt, da kein vom Magnetfeld unabhängiges Thermometer vorhanden war, das in der Nähe des zu eichenden Widerstandes hätte montiert werden können. Es wurden jedoch stichprobenartige Tests durchgeführt, bei denen neben RC-01-Chipwiderständen der Firma Philips und Chipwiderständen der Firma ALPS auch aus RuO₂-Widerstandspasten der Firma /Demetron/ selbst hergestellte Schichten untersucht wurden.

Der Kryostat wurde dazu bei einer Temperatur zwischen 60 und 200 mK in einen stationären Zustand gebracht. Nachdem alle Thermometer konstante Temperatur angezeigt hatten, wurde ein Magnetfeld von bis zu 9 Tesla angelegt und gewartet, bis sich wieder eine konstante Temperatur eingestellt hatte, bevor die Thermometer abgelesen wurden. Es ist anzunehmen, daß sich im Magnetfeld wieder etwa die gleiche Temperatur eingestellt hat wie zuvor. Zur Kontrolle wurde nach Abschalten des Magnetfeldes nochmals gewartet, bis ein stationärer Zustand erreicht war. Mit einer Ausnahme waren die Widerstandsänderungen im

Magnetfeld kleiner oder ungefähr 2%. In diesem Bereich lagen aber auch die Temperaturunterschiede vor und nach der Messung im Magnetfeld, so daß keine sichere Aussage über den Magnetowiderstand möglich ist. So große Effekte, wie sie bei Bosch et al. an RC-01-Widerständen gemessen wurden, wären aber auch bei dieser sehr ungenauen Methode aufgefallen.

Bei der erwähnten Ausnahme handelte es sich um eine mit der 1-M Ω -Paste der Firma Demetron hergestellte RuO₂-Widerstandsschicht, die eine extrem steile Kennlinie besaß. Sie hatte bei 200 mK einen Widerstand von etwa 2,1 M Ω (bei Raumtemperatur \approx 250 Ω), der in einem Magnetfeld von 5 Tesla auf 1,1 M Ω sank.

III.2 VORVERSUCHE UND AUSWAHL DES MESSVERFAHRENS

Vor dem Aufbau der beschriebenen endgültigen Version der Meßapparatur wurde mit einer vorläufigen Version eine (nicht automatisierte) spezifische Wärmemessung an einer ca. 500 mg schweren Kupferprobe durchgeführt, um Erfahrung mit der Apparatur und den in Frage kommenden Meßmethoden zu gewinnen. Die wichtigsten Unterschiede zur endgültigen Version waren folgende:

- Der Thermometerchip war nur zur Hälfte abgeschliffen und mit der Al₂O₃-Seite auf die Probenplattform geklebt.
- Auch als Heizer wurde ein Chipwiderstand verwendet (RC-01, 820 Ω), der ebenfalls zur Hälfte abgeschliffen und mit der Al₂O₃-Seite auf die Probenplattform geklebt war.
- Wegen der (schwachen) Temperaturabhängigkeit des Heizerwiderstandes wurde der Spannungsabfall am Heizer während eines Pulses gemessen. Es wurden lange Heizpulse (5 - 10 sec) verwendet, so daß der Spannungsabfall während eines Pulses nahezu konstant und leicht zu messen war.

Als Meßverfahren kommen bei tiefen Temperaturen vor allem die Puls- und die Relaxationsmethode in Betracht.

Beim Pulsverfahren wird die Probenplattform in einen stationären Zustand gebracht, bis durch einen kurzen Heizpuls bekannter Energie Q ein kleiner Temperatursprung ΔT ($t=0$) erzeugt wird (siehe Abb. III. 2a). Die Gesamtwärmekapazität $C = Q/\Delta T$ ($t=0$) läßt sich daraus berechnen. Nach dem Heizpuls strebt die

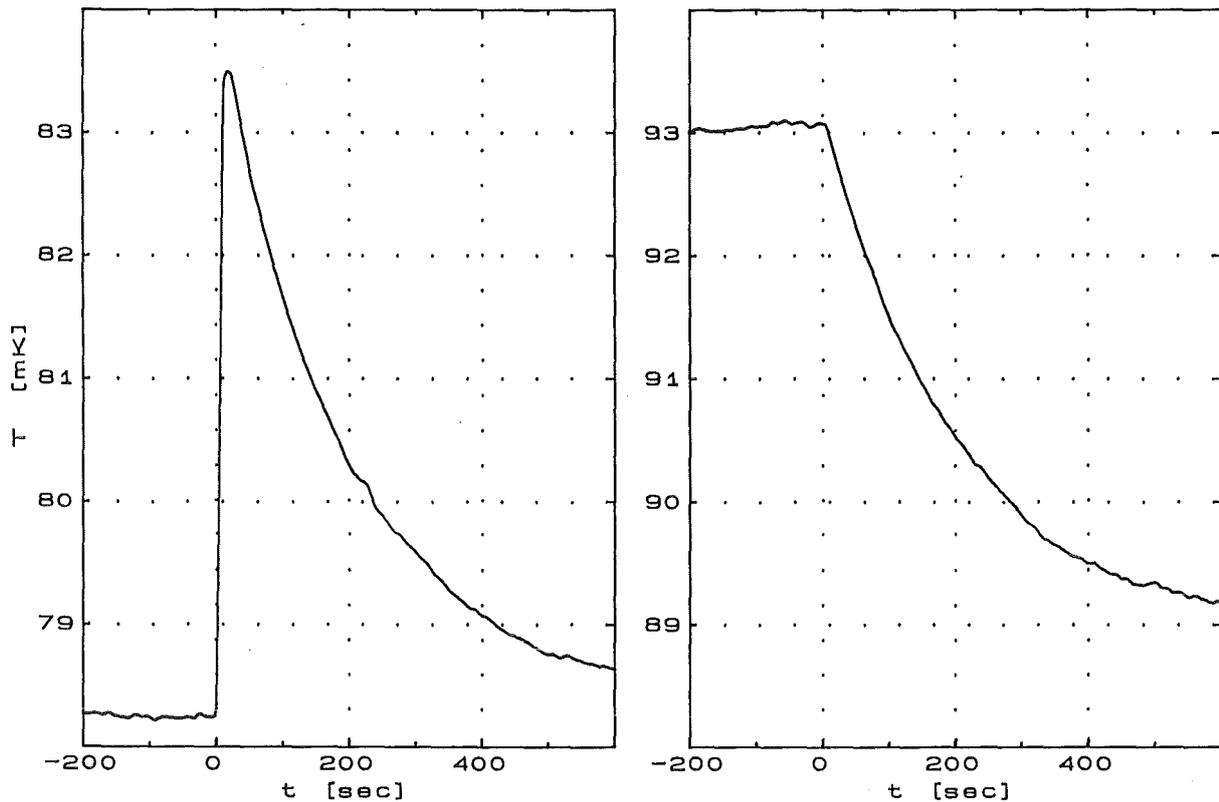


Abbildung III. 2 a,b:

Temperaturverlauf bei der Pulsmethode (a, links) und bei der Relaxationsmethode (b, rechts)

Probenplattform wieder ihrer Gleichgewichtstemperatur zu, bei einer kleinen Abweichung und stetiger Wärmekapazität geschieht dies exponentiell:

$$\Delta T(t) = \Delta T(0) \times e^{-t/\tau_1}$$

Eine entsprechende Funktion wird an den Temperaturverlauf nach dem Heizpuls angepaßt, um auf den Temperatursprung $\Delta T(0)$ zu extrapolieren, der wegen innerer Relaxationsprozesse auf der Probenplattform meist nicht beobachtbar ist.

Die inneren Relaxationsprozesse stellen auch die Hauptfehlerquellen des Verfahrens dar:

1. Der sogenannte τ_2 -Effekt wird vor allem durch einen Wärmewiderstand R_{pT} zwischen Probenplattform und der größten Wärmekapazität, der Probe, verursacht (oder als verteilter τ_2 -Effekt durch eine schlecht wärmeleitende Probe). Nach dem Heizpuls wird die Probenplattform zunächst überhitzt, da die zugeführte Wärme nicht sofort in die Probe eindringt. Ein Teil ($\approx Q \times R_{pT}/R$) der zugeführten Wärme fließt dadurch "ungenutzt" zum Wärmebad ab, wodurch $\Delta T(0)$ verkleinert und Wärmekapazität scheinbar vergrößert wird. Dieser Fehler kann durch die Equal-Area-Methode wieder

korrigiert werden, der Wärmewiderstand R_{Pr} hat jedoch weitere Konsequenzen, die im Anhang diskutiert werden.

2. Ein Wärmewiderstand R_{Th} zum Thermometer (siehe Abb. III. 3) bewirkt zusammen mit dessen Wärmekapazität C_{Th} eine Reaktionszeit $\tau_{Th} \approx C_{Th} \times R_{Th}$. In der Abkühlphase ist das Thermometer somit immer etwas wärmer als die Probenplattform und $\Delta T (t=0)$ wird zu groß, so daß eine kleinere Wärmekapazität vorgetäuscht wird.

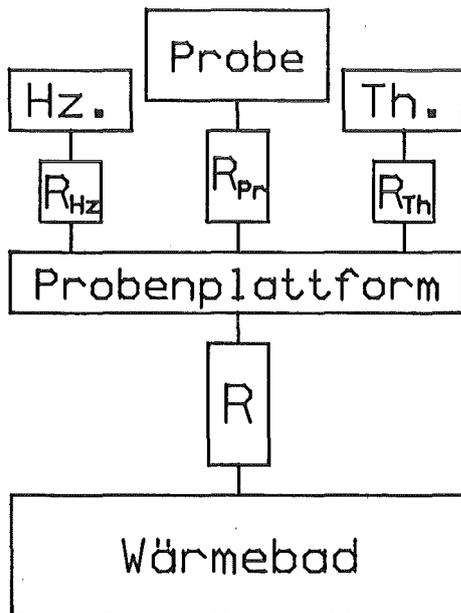


Abbildung III. 3:

Wärmewiderstände auf der Probenplattform.

Bei der Relaxationsmethode wird die exponentielle Annäherung an die Gleichgewichtstemperatur nicht zur Extrapolation benutzt, sondern selbst ausgewertet. Ohne Wärmewiderstände auf der Probenplattform gilt $\tau_1 = C \times R$. Eine bekannte Heizleistung P wird angelegt, bis das System im Gleichgewicht ist. Nach Abschalten der Heizung kann die Zeitkonstante τ_1 und mit Hilfe der neuen Gleichgewichtstemperatur der Wärmewiderstand R bestimmt werden (Abb. III. 2b). Durch einen Wärmewiderstand R_{Pr} zwischen Probe und Plattform entsteht ein etwa gleich großer Fehler wie bei der Pulsmethode, da R_{Pr} bei der Bestimmung des Wärmewiderstandes nicht mitgemessen wird, in τ_1 aber eingeht. Ein Vorteil dieser Methode ist, daß die Reaktionszeit des Thermometers keinen Fehler verursacht, solange sie deutlich kürzer als τ_1 ist.

Das Verfahren hat gegenüber der Pulsmethode aber auch einige Nachteile:

- Die Meßzeiten sind viel länger, da zweimal gewartet werden muß, bis das gesamte System im Gleichgewicht ist. Die Meßzeit bei der Pulsmethode muß

nur lang gegenüber den inneren Relaxationszeiten auf der Probenplattform sein.

- Eine äußere Störung während der Meßzeit führt zu einem größeren Fehler als bei der Pulsmethode, bei der der Temperaturverlauf im wesentlichen nur zur Extrapolation benutzt wird.
- Die Relaxationsmethode stellt höhere Anforderungen an die absolute Genauigkeit der Heizleistung, da sie sehr klein ist (ca. 1 pW bei tiefen Temperaturen). Eine Änderung des Störpegels, beispielsweise beim Ein- und Ausschalten der Heizung führt zu einem Fehler.

Abb. III. 4 zeigt die Meßergebnisse an der Kupferprobe mit beiden Methoden. Die mit der Relaxationsmethode gemessenen Werte sind systematisch größer als die mit der Pulsmethode gemessenen. Ursache ist die lange Reaktionszeit des Thermometers; die Relaxationszeit des Heizers wirkt sich in der gleichen Weise aus und kommt hinzu. Die Ergebnisse der Relaxationsmethode sind im Mittel etwa 10% größer als die spezifische Wärme von Kupfer nach Literaturangaben (durchgezogene Linie). Der Wärmewiderstand zwischen Probe und Proben-

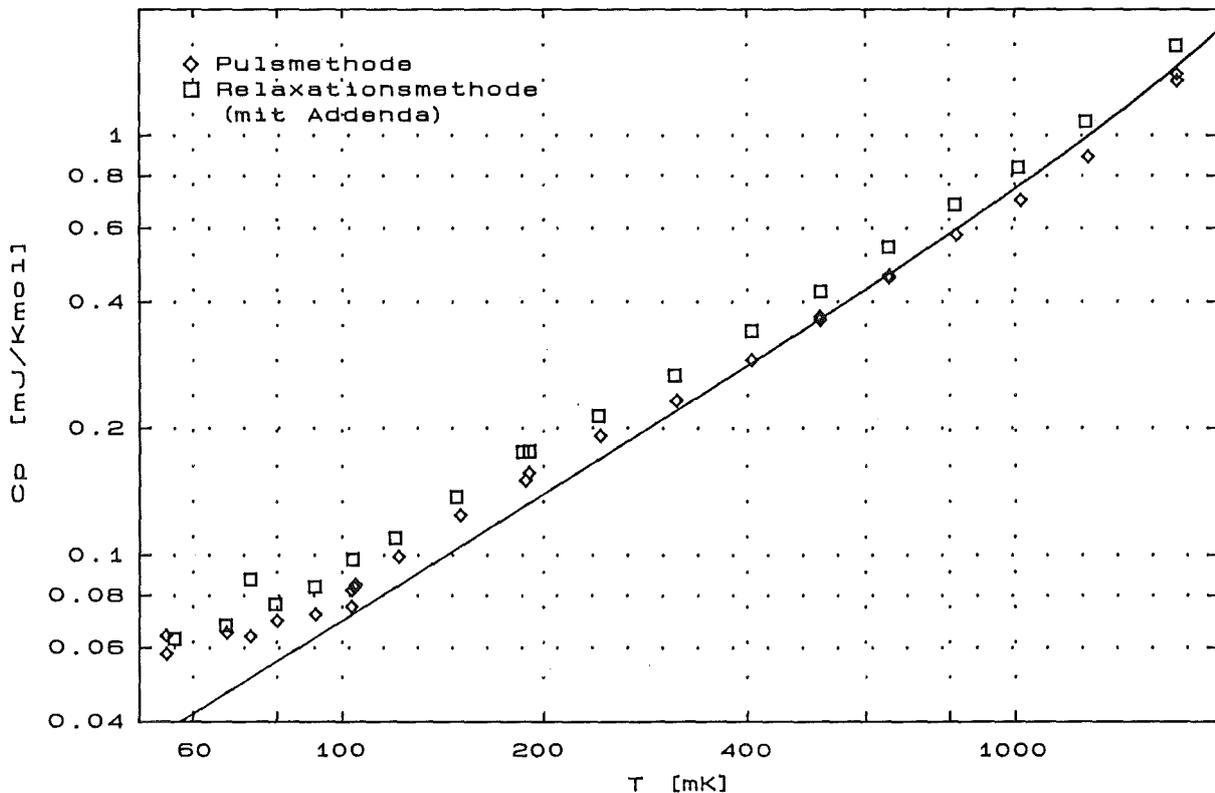


Abbildung III. 4:

Spezifische Wärme von Kupfer mit der Puls- und der Relaxationsmethode gemessen und eine Kurve nach Literaturwerten ($\gamma = 0,695 \text{ mJ} / \text{K}^2 \text{ mol}$, $\Theta_D = 343 \text{ K}$).

plattform ist nur für einen kleine Teil der Differenz verantwortlich, die Hauptursache ist der Beitrag der Addenda, der nicht abgezogen wurde. Die besonders grosse Abweichung bei 200 mK läßt sich durch die bei dieser Temperatur besonders großen Wärmekapazität der Widerstandschiips erklären /Love 1987/. Auch bei anderen Temperaturen verursachen die beiden Widerstandschiips den Hauptanteil des Addendbeitrags.

Die unterhalb von 100 mK zunehmende Abweichung kommt jedoch hauptsächlich von der Kupferprobe selbst. Auch andere Experimentatoren finden dort einen nuklearen Beitrag zur spezifischen Wärme von Kupfer (/Albert 1982/, siehe Abb. III. 5), dessen Ursprung bisher nicht bekannt ist. Da Kupfer nicht magnetisch ist und der Beitrag magnetischer Verunreinigungen in hochreinem Kupfer zu klein ist /Cotts 1981/, kommt nur eine Aufspaltung durch das Quadrupolmoment der Kupferkerne in Frage. Wegen der kubischen Symmetrie sollte aber kein elektrischer Feldgradient am Kernort vorhanden sein. Als mögliche Ursachen für einen Feldgradienten werden vor allem Versetzungen und Einlagerung von Protonen diskutiert.

Trotz der besseren Ergebnisse mit dem Relaxationsverfahren wurde dem Pulsverfahren der Vorzug gegeben. Ausschlaggebend waren die kürzere Meßzeit und die geringere Empfindlichkeit gegen Störungen. Alle weiteren Messungen wurden mit dem in Kapitel II.2 beschriebenen Aufbau durchgeführt, bei dem die

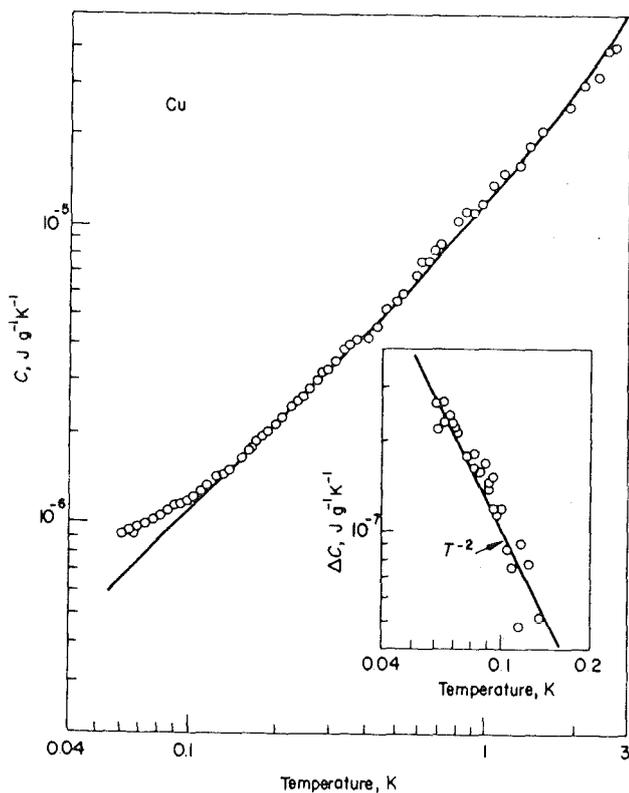


Abbildung III. 5:

Spezifische Wärme von Kupfer nach / Albert 1982/. Der Einsatz zeigt den zusätzlichen Beitrag bei tiefen Temperaturen.

Thermometerreaktionszeit um mindestens eine Größenordnung verkürzt werden konnte.

III.3 Test- und Addendamessungen

Nach einer Reihe von Versuchsmessungen, die vor allem zur Einstellung einer geeigneten thermischen Kopplung an das Wärmebad und zur Verbesserung der Elektronik notwendig waren, wurden zwei Meßreihen an zwei unterschiedlich schweren Kupferproben durchgeführt (Abb. III. 6). Die beiden Proben wurden vom gleichen Stück hochreinen Kupfers abgetrennt und ihre Oberfläche abgeschliffen, um mögliche Verunreinigungen zu entfernen. Vor der Messung wurden beide Proben gemeinsam bei 750°C im Vakuum getempert und innerhalb von 24 Stunden auf 60°C abgekühlt, um Versetzungen auszuheilen.

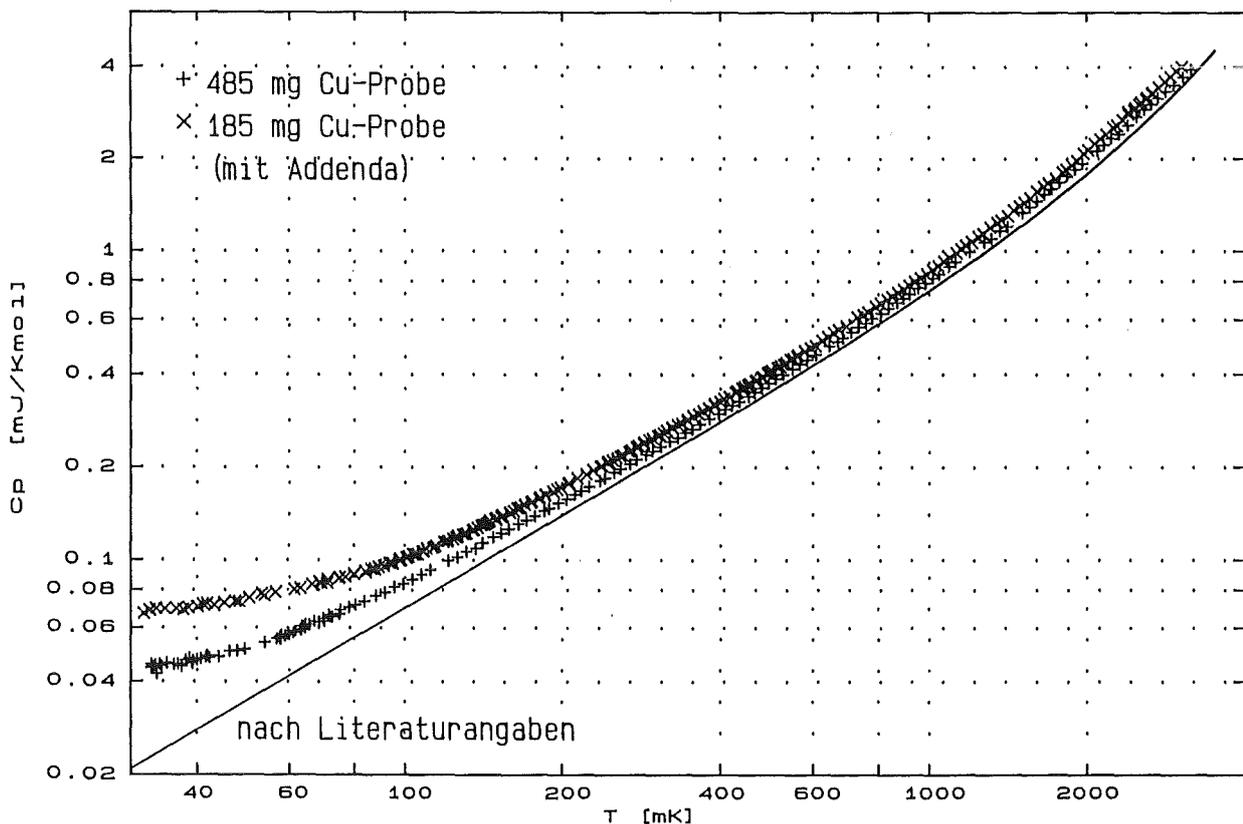


Abbildung III. 6:

Spezifische Wärme zweier Kupferproben ohne Addendaabzug mit der verbesserten Apparatur und eine Kurve nach Literaturangaben.

Durch Auflösung von Gleichungssystem III. 2,3 läßt sich aus den beiden Meßkurven $C_{p1}(T)$ und $C_{p2}(T)$ die spezifische Wärme von Kupfer, $C_{p,Cu}(T)$ sowie die Wärmekapazität der Addenda, $C_{Add}(T)$, berechnen:

$$(III.2) \quad C_{p1}(T) = C_{p,Cu}(T) + C_{Add}(T)/m_1 \quad m_1 \approx 185,57 \text{ mg}$$

$$(III.3) \quad C_{p2}(T) = C_{p,Cu}(T) + C_{Add}(T)/m_2 \quad m_2 \approx 485,12 \text{ mg}$$

Diese Vorgehensweise hat gegenüber einer direkten Messung der Addenda den Vorteil, daß die thermische Kopplung an das Wärmebad nicht geändert werden mußte. Bei unveränderter Kopplung wäre die Messung wegen der zu kurzen Relaxationszeit sehr ungenau, mit einer der kleineren Wärmekapazität entsprechend geringeren Kopplung wäre die Addendamessung nicht bis zu so tiefer Temperatur durchführbar gewesen.

An die beiden Meßreihen wurden in logarithmischer Darstellung zwei geeignete Polynome angepaßt, um die statistische Streuung der Meßpunkte zu eliminieren. Mit diesen Fitfunktionen wurde die Wärmekapazität der Addenda berechnet (Abb. III. 7) und von den Originalmeßpunkten abgezogen (Abb. III. 8). Die so erhaltene spezifische Wärme von Kupfer stimmt im Bereich zwischen 0,1 und 1

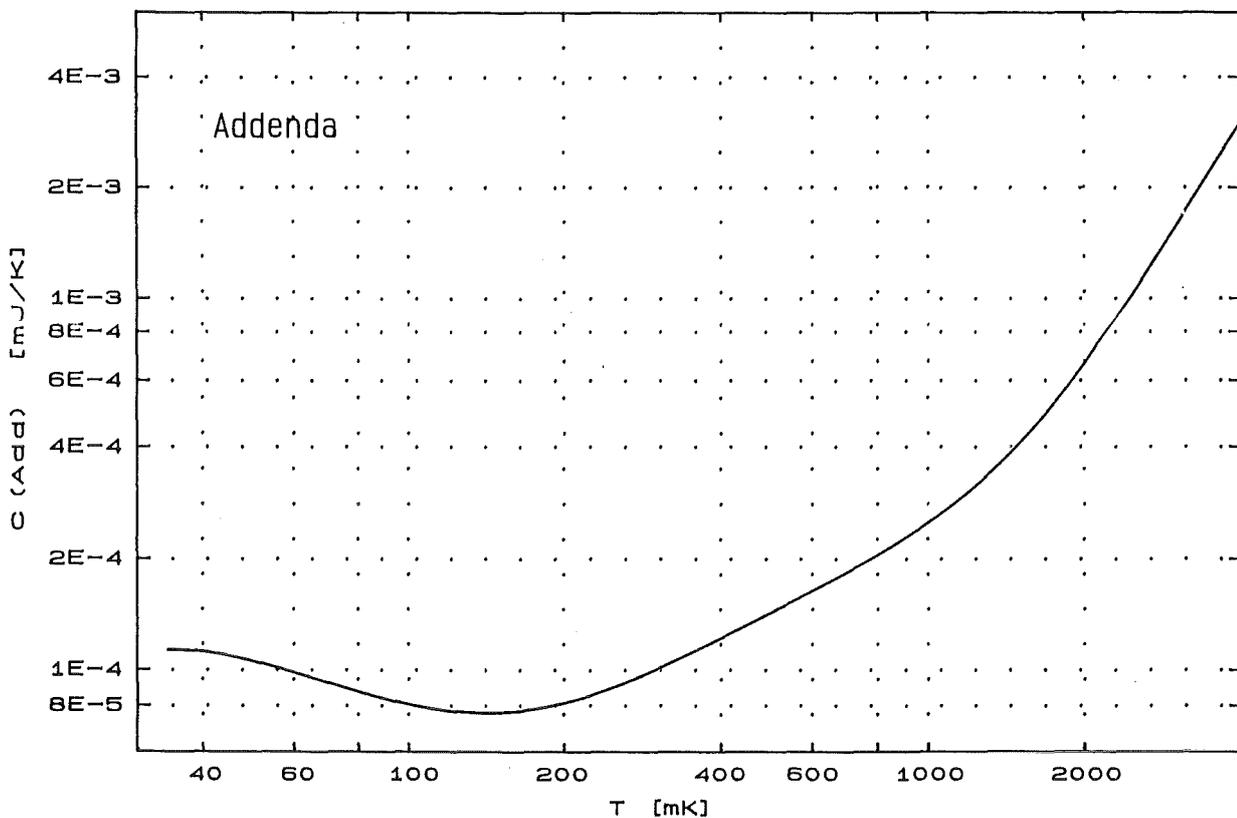


Abbildung III. 7: Wärmekapazität der Addenda

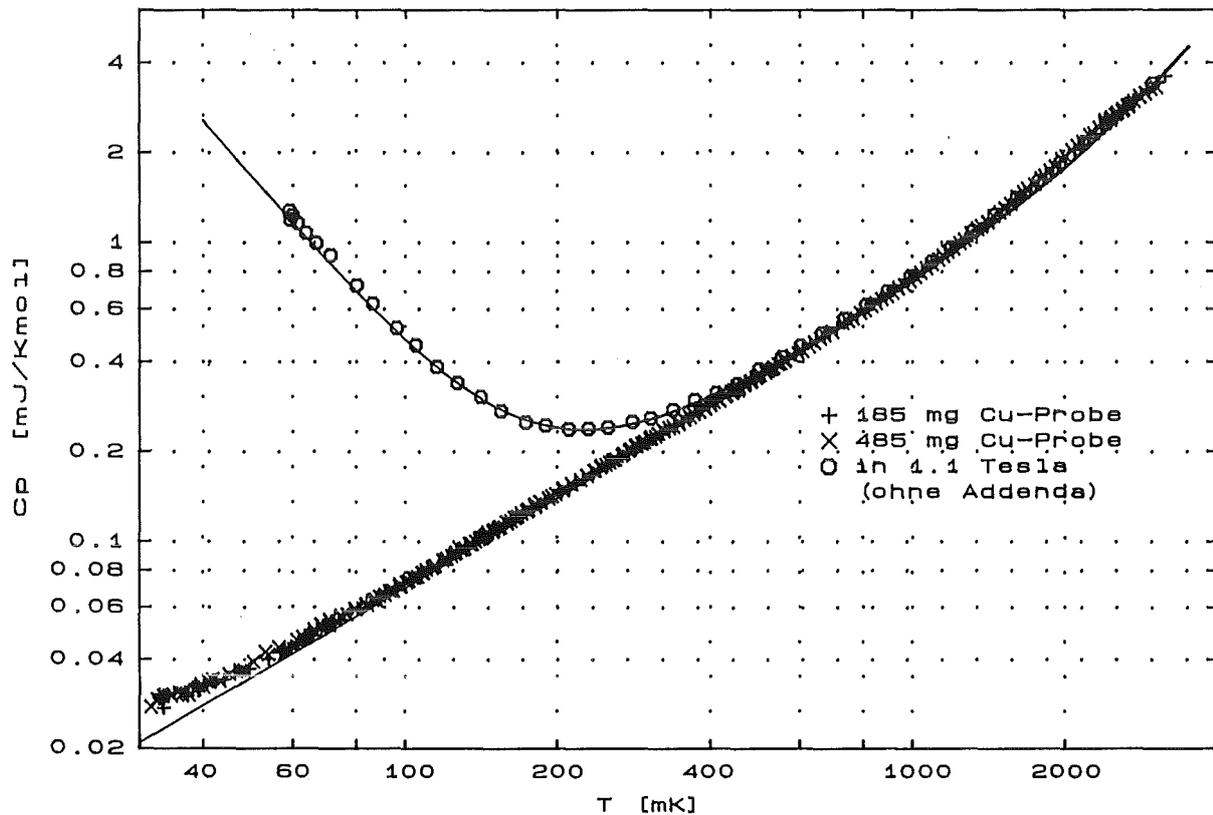


Abbildung III. 8:

Spezifische Wärme von Kupfer mit und ohne Magnetfeld nach Abzug des Addendbeitrags und die nach Literaturwerten erwarteten Kurven.

Kelvin sehr gut mit den Literaturdaten überein. Die durchgezogene Linie gibt den erwarteten Beitrag der Elektronen und des Gitters wieder ($\gamma \approx 0,695 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$, $\Theta_D = 343 \text{ Kelvin}$, z.B. /Kittel 1988/).

Für Temperaturen oberhalb von 1 Kelvin sind die Meßwerte systematisch zu groß. Die Abweichung ist bei ca. 2,1 Kelvin mit etwa 7% am größten und nimmt dann wieder ab. Bei 3 Kelvin, der oberen Grenze der Thermometereichung, liegen die Meßpunkte wieder auf der durchgezogenen Linie, und eine Fortsetzung der Messung mit einer zu höheren Temperaturen extrapolierten Eichung ergibt zu kleine Meßwerte. Ursache für dieses Verhalten ist vermutlich eine in diesem Temperaturbereich fehlerhafte Eichung des Thermometers. Ein relativer Fehler in der Steigung der Thermometerkennlinie geht in den Meßwert der spezifischen Wärme ein (die Temperatursprünge werden falsch). Sowohl die Kennlinie des als Referenz benutzten Germaniumwiderstands als auch die des RuO_2 -Widerstands selbst verlaufen oberhalb von 1 Kelvin sehr flach. Bereits ein kleiner Fehler in der

Referenzzeichnung, bei der Messung eines der beiden Elemente oder beim Fit der erhaltenen Eichkurve könnte daher für diese Abweichung verantwortlich sein.

An die Meßdaten unterhalb von 2 Kelvin wurde eine Funktion der Form $C_p(T) = \alpha/T^2 + \gamma T + \beta T^3$ angepaßt. Für den linearen Term erhält man $\gamma = 0,7 \pm 0,05$ mJ/K²·mol, was an der oberen Grenze der in der Literatur angegebenen Werte liegt. Die im Anhang diskutierte größere τ_2 -Effektkorrektur würde die Übereinstimmung zu den Literaturwerten noch etwas verbessern. Da der Gitterbeitrag auch bei 2 Kelvin nur einen kleinen Teil der spezifischen Wärme ausmacht ($\approx 22\%$), ist die angepaßte Debye-Temperatur mit 311 Kelvin deutlich zu klein.

Die Abweichung der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen ist gegenüber der in Abb. III. 4 dargestellten Messung durch die Wärmebehandlung der Probe deutlich verringert worden ($\alpha \approx 8,4 \cdot 10^{-6}$ mJK/mol, bei Auswertung nach der Methode im Anhang wird α noch etwas kleiner). Die dort verwendete 500 mg schwere Kupferprobe ist mit der 485 mg-Probe nahezu identisch. Auch die in Abb. III. 5 dargestellte Messung zeigt einen größeren nuklearen Beitrag. Dies spricht für einen nuklearen Beitrag zur spezifischen Wärme, der durch Versetzungen verursacht wird. Zu dieser Annahme paßt auch, daß an einer Kupferprobe, die bei hohen Temperaturen schnell aus dem Ofen genommen wurde, um die Wiedereinlagerung von Protonen zu vermeiden, keine Abnahme des nuklearen Beitrags beobachtet wurde /Stewart 1990/.

In Abb. III.8 ist auch eine Meßreihe in einem Magnetfeld von 1,1 Tesla eingezeichnet, die mit der 485 mg-Probe durchgeführt wurde. Die durchgezogene Linie stellt keinen Fit an die Meßdaten dar, sondern zeigt den nach Literaturwerten berechneten Verlauf, mit dem die Meßwerte gut übereinstimmen. Bei höheren Temperaturen ist natürlich wieder die bereits diskutierte Abweichung zu erkennen, und für die unterhalb von 100 mK etwas zu großen Meßwerte könnten τ_2 -Effekte verantwortlich sein. Ursache für die etwas stärkere Streuung der Meßpunkte ist eine niederfrequente Oszillation (< 1 Hz) im Temperaturverlauf, die vermutlich durch die Schwebung der Meßfrequenz der Brücke mit einer (mechanischen) Schwingung unbekannter Herkunft verursacht wird.

Abb. III. 9 veranschaulicht nochmals den Einfluß der Thermometerreaktionszeit auf die Meßergebnisse bei der Pulsmethode. An der 185 mg-Probe sind zwischen 75 und 115 mK 9 Meßpunkte mit künstlich verlängerter Reaktionszeit gemessen worden. Dazu wurde ein Ausgangsfilter an der Meßbrücke mit einer Zeitkonstante von 3 Sekunden benutzt. Erwartungsgemäß liegen die Ergebnisse etwa 6 bis 9% unter den Werten, die ohne verlängerte Reaktionszeit gemessen wurden ($\tau_1 \approx 30-50$ sec). Wegen der länger werdenden Relaxationszeit τ_1 nimmt

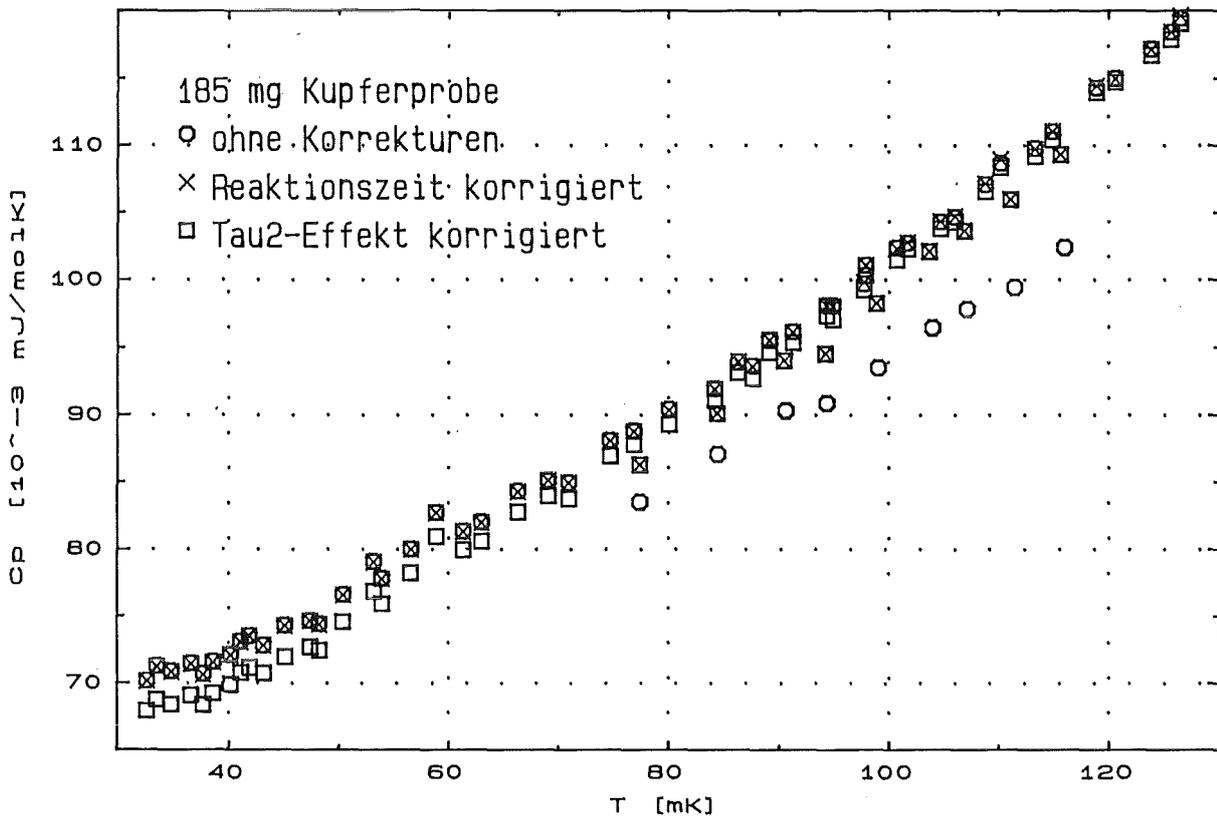


Abbildung III. 9:

Spezifische Wärme von Kupfer ohne Abzug des Addendbeitrags mit und ohne Korrekturen.

der Einfluß der Thermometerreaktionszeit zu tiefen Temperaturen hin ab. Wenn die Reaktionszeit mit Hilfe des gemessenen Temperaturanstiegs nach dem Heizpuls vom Auswertungsprogramm berücksichtigt wird, stimmen die Ergebnisse wieder ungefähr überein. Außerdem ist in Abb. III.9 der Einfluß der automatischen τ_2 -Effektkorrektur dargestellt. Er ist bei den tiefsten Temperaturen am größten und beträgt bis zu 3,5%.

IV. SPEZIFISCHE WÄRMEMESSUNGEN AN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

IV.1 Probencharakterisierung

Die spezifischen Wärmemessungen wurden an dem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einkristall TWOX80 von T. Wolf /Wolf/ vorgenommen. Der ca. $8 \times 7 \times 1,2 \text{ mm}^3$ große, ca. 337 mg schwere Kristall wurde in einem Al_2O_3 -Tiegel gezogen und besitzt daher eine Aluminium-Verunreinigung, vermutlich im Bereich zwischen 1 und 2%. Die Sauerstoff-Beladung fand in 4 Temperaturstufen zwischen 650°C und 450°C , jede 50 h lang, in reinem Sauerstoff bei Normaldruck statt. Der Sauerstoffgehalt wurde aus der Gitterkonstante in c-Richtung bestimmt, die mit Neutronenstreuung gemessen worden war. Es ergibt sich ein Sauerstoffdefizit δ von etwa 0,15. Die Korrekturen, die wegen des Aluminiumgehalts nötig sind, würden diesen Wert noch etwas verringern, die Aluminiumverunreinigung reduziert aber auch die Zahl der Ladungsträger. Aus der Breite der Peaks bei der Neutronenstreuung läßt sich schließen, daß die Sauerstoff-Konzentration nicht über größere Bereiche um mehr als 0,05 pro Formeleinheit vom Mittelwert abweicht. An der Oberfläche wird die bei Kristallen aus Al_2O_3 -Tiegeln maximal erreichbare Konzentration von Ladungsträgern erreicht, wie aus optischen Messungen hervorgeht /Geserich 1990/. Kleinere Bereiche mit Sauerstoff-Unterschuß sind aber dennoch möglich und sogar wahrscheinlich, da der Sauerstoff bei Kristallen dieser Größe nicht mehr durchdiffundieren kann, sondern über Mikrorisse eindringt. Bereiche im Innern des Kristalls, die keinen solchen Riß in der Nähe haben, bleiben unterversorgt.

Weitere Hinweise auf Sauerstoffdefizite findet man bei T_c -Messungen. Resistive Messungen ergaben eine Übergangstemperatur von etwa 88 Kelvin /Hedderich 1991/ und bei induktiven Messungen an Proben der gleichen Charge wurde T_c (midpoint) $\approx 90 \text{ K}$ mit einer Übergangsbreite von etwa 1 K festgestellt /Wolf 1989/.

Die Auswertung von Messungen der spezifischen Wärme bei T_c führt ebenfalls zu einer Übergangstemperatur von etwa 90 Kelvin (Abb. IV.1) /Ahrens 1989/. Der Sprung in der spezifischen Wärme ist außerdem gegenüber den besten bekannten Sinterproben um ca. die Hälfte degradiert und verbreitert.

Bei den Suszeptibilitätsmessungen, die mit einer magnetischen Waage durchgeführt wurden, ist ein verhältnismäßig großer Curie-Beitrag zu erkennen. Unter der Annahme, daß dieser von unabgesättigten Spin- $\frac{1}{2}$ -Momenten, z.B. am Kupfer, herrührt, müßten etwa 3% der Kupferatome ein solches Moment tragen.

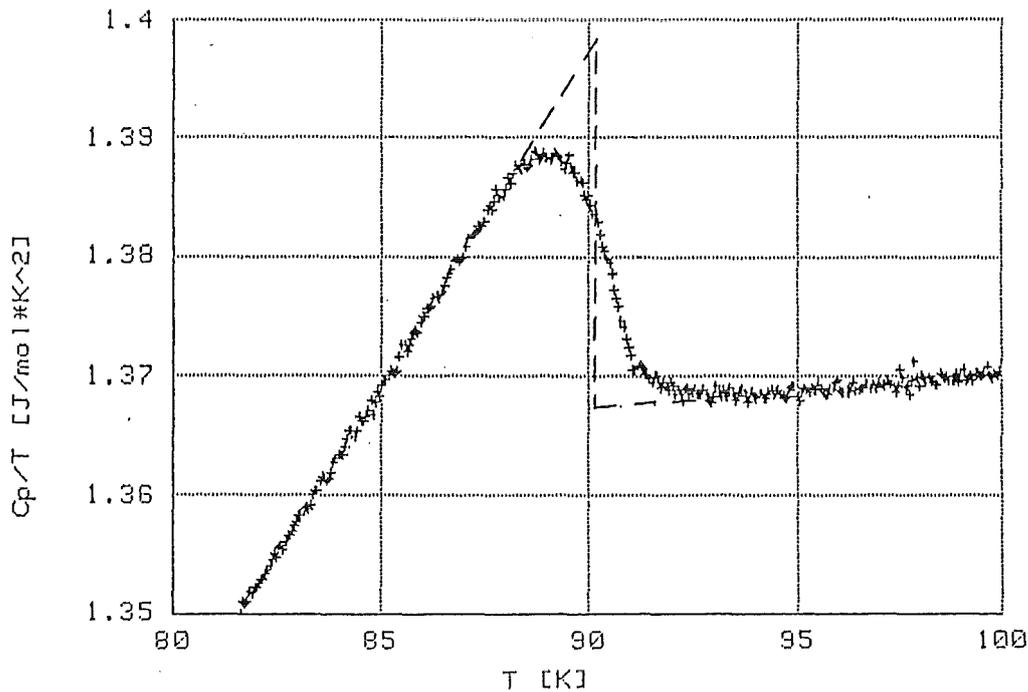


Abbildung IV.1:

Spezifische Wärme des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ -Einkristalls TWO-X80 bei T_c nach /Ahrens 1989/.

Bei dieser Angabe ist jedoch noch nicht berücksichtigt, daß der Curie-Beitrag zur Suszeptibilität nach Lee et al. /Lee 1989, 1990/ auf einem temperaturabhängigen Untergrund sitzt. Antiferromagnetische Spinfluktuationen führen zu einem Anstieg der Suszeptibilität mit der Temperatur, wodurch eine zu kleine Curie-Konstante vorgetäuscht werden kann. Hinzu kommt ein diamagnetischer Beitrag von supraleitenden Fluktuationen, der erst weit oberhalb von T_c verschwindet. Um dies zu berücksichtigen, wurden die Meßwerte in der Nähe von T_c weggelassen und der Untergrund im übrigen Temperaturbereich durch eine lineare Funktion genähert. Die Curie-Konstante steigt dann auf einen Wert, der Spin- $\frac{1}{2}$ -Momenten an etwa 4% aller Kupferatome entspricht.

Der Meißneranteil, der ebenfalls mit einer magnetischen Waage bestimmt wurde, beträgt bei Feld in ab-Ebene 8%, wenn das magnetische Feld in c-Richtung liegt, werden 19% erreicht. Der relativ gering erscheinende Wert des Meißneranteils hat folgende Ursache: die vorhandene magnetische Waage war ursprünglich nicht für die Bestimmung des Meißnereffektes vorgesehen, diese Messung ist nur mit einer besonderen Vorgehensweise möglich, aber auch dann sind verhältnismäßig hohe magnetische Felder nötig. Bei der Messung mit Feld in der ab-Ebene wurde ein äußeres Feld von 15,6 Oe verwendet, mit Feld in c-Richtung wurden 2,4 Oe angelegt, wobei das zusätzliche Gradientenfeld vernachlässigt wurde. Es

ist aber noch der stark anisotrope Entmagnetisierungsfaktor der Probe zu berücksichtigen, in ab- bzw. c-Richtung ist der magnetostatische Entmagnetisierungsfaktor 0,11 bzw. 0,76. Besonders bei der Messung mit Feld in c-Richtung ist also das innere Feld deutlich größer als das von außen angelegte (für $\chi = -1$, $H_i = 10$ Oe). Angesichts der hohen Feldstärke entspricht der gemessene Wert ungefähr den Erwartungen /Kitezawa 1990, Krusin-Elbaum 1988/.

Der große Unterschied im Meißneranteil zwischen den beiden Feldrichtungen ist vermutlich zum einen auf das bessere Pinning bei magnetischem Feld in der ab-Ebene und zum anderen auf die unterschiedlichen Feldstärken zurückzuführen.

2. Allgemeine Beschreibung der Meßergebnisse an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Abb. IV.2 zeigt die an dem beschriebenen Einkristall gemessene spezifische Wärme bei den Magnetfeldern 0 Tesla, 2,2 Tesla, 4,41 Tesla und 11,24 Tesla (im weiteren kurz 0-, 2-, 4- und 11-Tesla-Messung genannt), wobei die Magnetfelder jeweils in der ab-Ebene lagen. Messungen mit einem Magnetfeld in c-Richtung waren aus Platzgründen nicht möglich, ohne den Kristall zu zerteilen. In den Abbildungen IV.3 und IV.4 sind die gleichen Daten noch in linearer Darstellung und in der üblichen Auftragung C/T gegen T^2 abgebildet. Bei Messungen, die sich über 2 Dekaden in der Temperatur und 1,5 Dekaden in der spezifischen Wärme erstrecken, sind diese Darstellungen jedoch weniger geeignet. Abb. 3 legt zudem die Interpretation der Daten mit einem linearen und einem T^3 -Term nahe, der T^3 -Term des Gitters spielt aber unterhalb von 3 K nur eine geringe Rolle, und ein linearer Term ist, wie Abb. IV.2 zeigt, nicht zu erkennen. Die doppellogarithmische Darstellung hat zudem den Vorteil, daß jede Abhängigkeit der spezifischen Wärme von einer Potenz der Temperatur als Gerade mit dem Exponent als Steigung sichtbar wird.

Eine solche Gerade mit der Steigung -2 erkennt man beispielsweise im Tieftemperaturbereich der Magnetfeldmessungen, es handelt sich hier um das Hochtemperaturende der nuklearen spezifischen Wärme, die in Kapitel IV.6 ausführlich erörtert wird. Nach einem Minimum, das je nach Magnetfeld zwischen 150 und 600 mK liegt, scheint sich über einen kleinen Temperaturbereich wieder eine Gerade zu ergeben, die zugehörige Steigung wäre ca. 1,7. Es könnte sich hierbei jedoch lediglich um den Temperaturbereich um einen Wendepunkt der Kurven handeln, der zwei Abschnitte unterschiedlicher Krümmung miteinander verbindet. In der Nähe des Wendepunktes ist die Krümmung der Kurve notwendigerweise fast null.

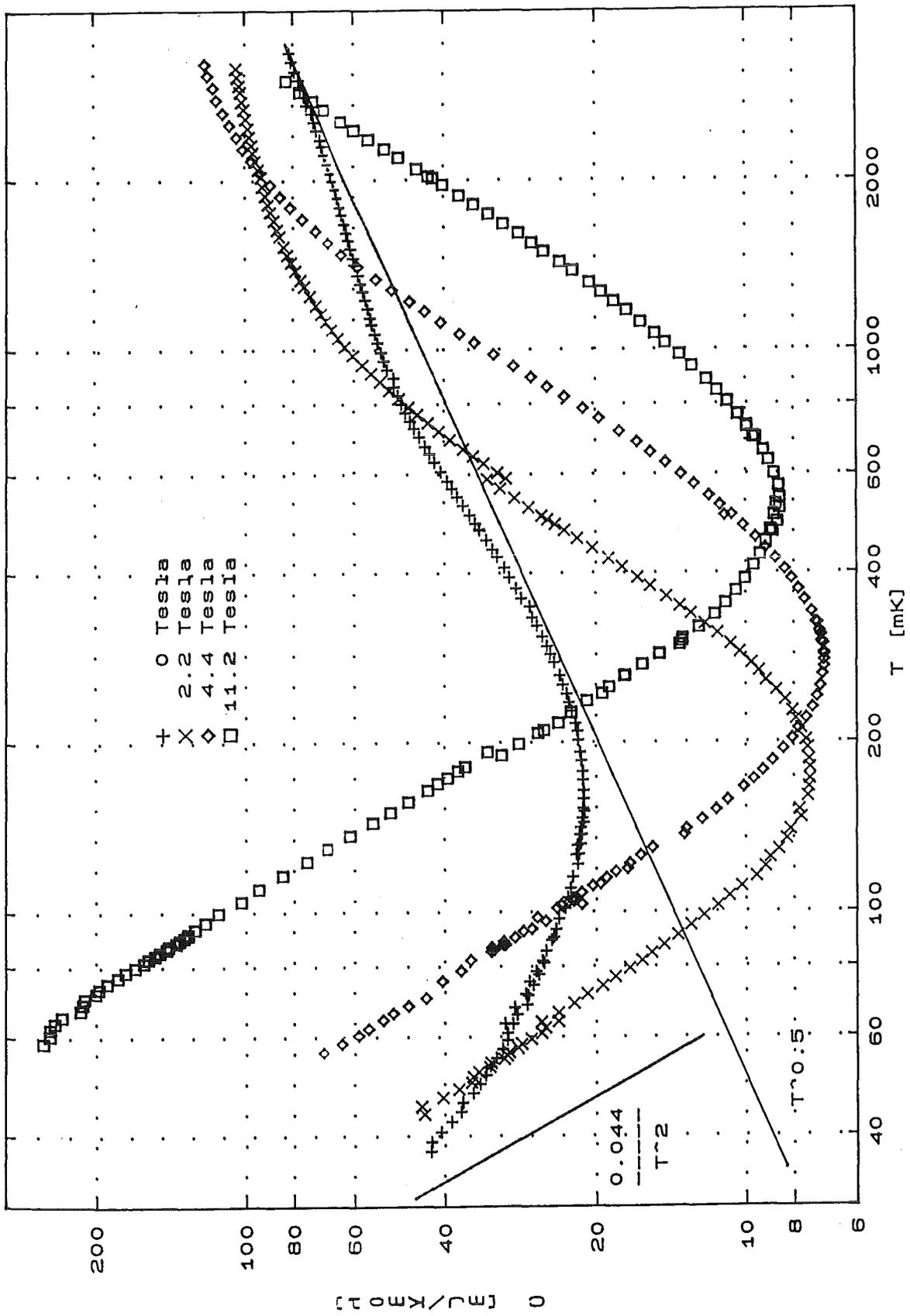


Abbildung IV.2:

Spezifische Wärme von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ in verschiedenen Magnetfeldern bei tiefen Temperaturen in doppellogarithmischer Darstellung.

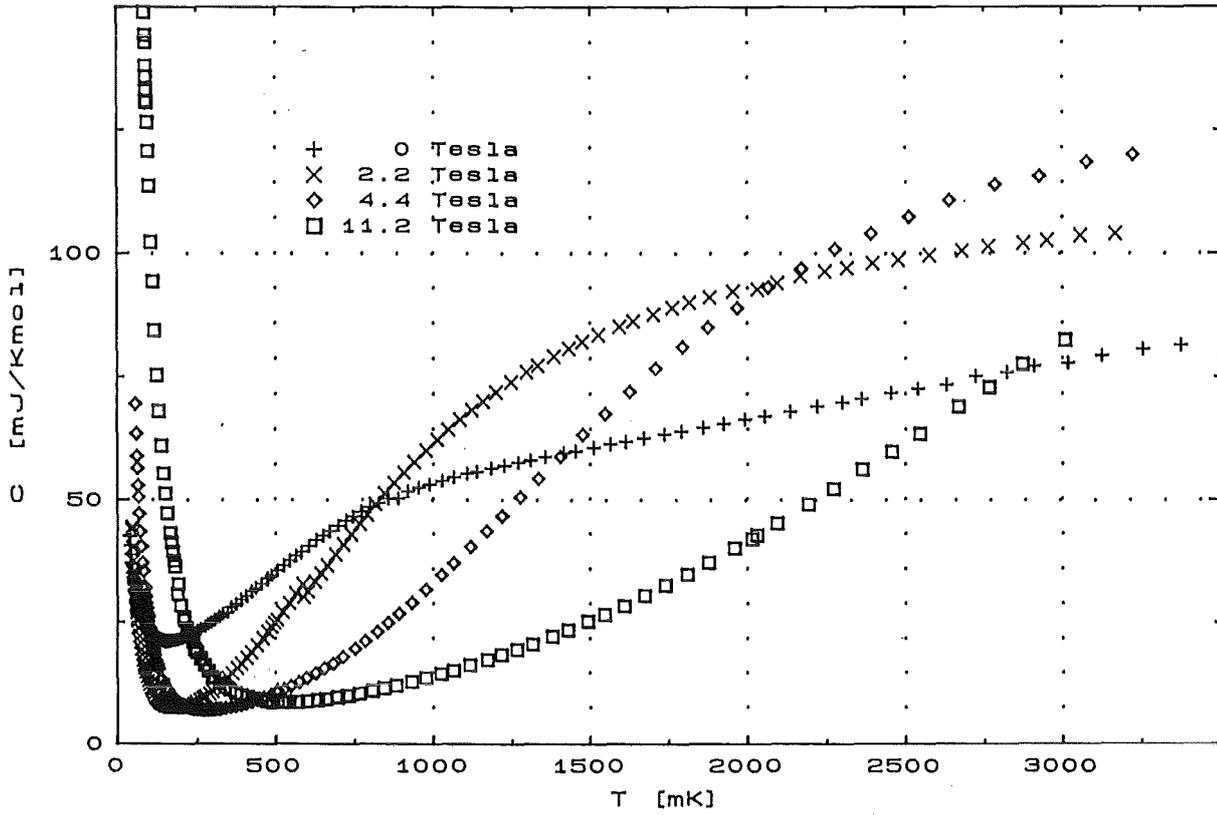


Abbildung IV.3:

Spezifische Wärme von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ in linearer Darstellung.

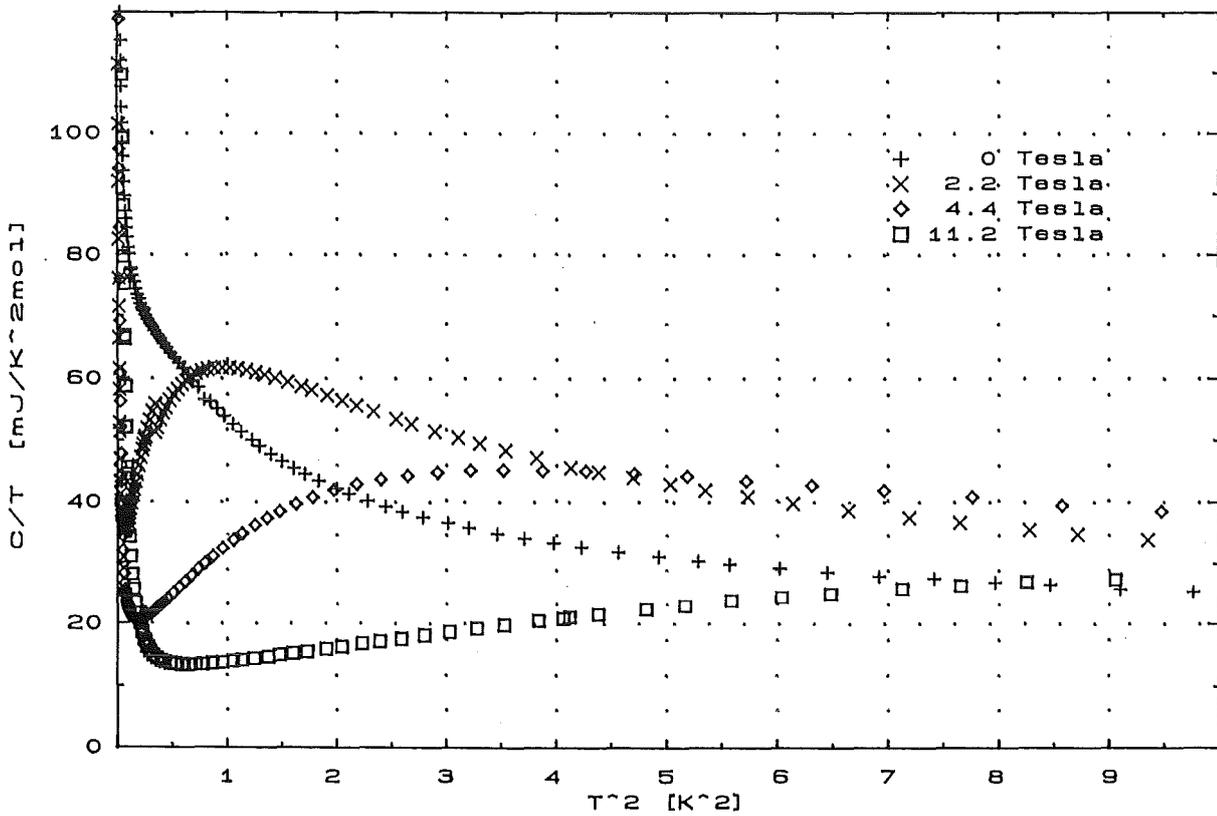


Abbildung IV.4:

Spezifische Wärme von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ in der Darstellung C/T gegen T^2 .

Erwähnenswert ist hingegen, daß alle drei Magnetfeldmeßkurven fast parallel verlaufen; dies könnte dadurch erklärt werden, daß die spezifische Wärme in diesem Bereich vom Magnetfeld dominiert wird. Wenn alle vorkommenden Energieaufspaltungen E proportional zum Magnetfeld sind, wird in logarithmischer Auftragung die gesamte Zustandsdichte und damit auch die spezifische Wärme bei einer Änderung des Magnetfeldes unverändert verschoben. Daß es auch Anteile gibt, die nicht zu dieser Magnetfeldabhängigkeit passen, ist z.B. an der Tiefe des Minimums erkennbar.

Die beobachteten Verschiebungen passen jedoch quantitativ nicht zu der einfachen Annahme, daß alle Energieaufspaltungen zum Magnetfeld proportional sind, wie es bei einer Überlagerung von Schottkyanomalien durch Zeemanaufspaltungen im äußeren Feld der Fall wäre. Die Meßkurven sollten dann nämlich auf einer T/B -Skala aufgetragen wieder zur Deckung kommen. Für die Verschiebung zwischen der 4- und der 11-Tesla-Messung bei tiefen Temperaturen ist dies recht gut erfüllt, während der Abstand zwischen der 2- und der 4-Tesla-Messung deutlich zu klein ist. Dieses Verhalten kann durch den Einfluß der magnetfeldunabhängigen quadrupolaren Hyperfeinwechselwirkung erklärt werden.

Die Verschiebungen im oberen Temperaturbereich passen überhaupt nicht zu der gemachten Annahme, sie passen aber untereinander recht gut zusammen. Mit $E \sim B^{0,63}$ könnten beide Verschiebungen recht gut beschrieben werden (d.h. als Funktion von $T/B^{0,63}$ aufgetragen lägen alle drei Meßkurven im oberen Temperaturbereich fast aufeinander), bei nur drei Meßkurven wäre es aber eine Überinterpretation der Daten, daran ein solches Gesetz abzuleiten. Es ist andererseits unwahrscheinlich, daß ein solches Verhalten durch die Überlagerung eines Termes, der mit T/B skaliert, und eines magnetfeldunabhängigen Terms wie der spezifischen Wärme des Gitters entsteht, da dieser bei den beiden Verschiebungen unterschiedlich ins Gewicht fallen und sich außerdem die Steigung der Kurven ändern sollte. Der Beitrag des Gitters ist unterhalb von 3 K ohnehin zu klein.

Die Messung ohne Magnetfeld fällt ganz aus dem Rahmen. Zunächst fällt auf, daß die spezifische Wärme auch bei tiefsten Temperaturen noch nicht zu T^{-2} proportional ist, die Meßkurve scheint sich aber allmählich an eine solche Gerade anzunähern. Schließlich verläuft die gesamte Meßkurve verhältnismäßig flach; bis auf eine "Anomalie" bei ca. 0,8 K läßt sich ihr Verlauf recht gut mit $T^{0,5}$ beschreiben, eine Gerade mit entsprechender Steigung ist in Abb. IV.2 eingezeichnet.

Schließlich noch eine Bemerkung zur Genauigkeit der Meßpunkte: Der statistische Fehler der einzelnen Meßpunkte liegt je nach Temperatur und Magnetfeld im Bereich 1-2% oder besser. Bei Messungen im Magnetfeld traten manchmal

langsame Oszillationen (unter 1 Hz) der gemessenen Temperatur auf, die die Meßgenauigkeit beeinträchtigen. Die Ursache hierfür sind vermutlich mechanische Schwingungen, die im Magnetfeld eine elektrische Spannung induzieren, die mit der Anregungsspannung der Meßbrücke (ca. 15 Hz) interferiert. Oberhalb von ca. 1,5 K sind die Meßwerte systematisch etwas zu groß, wie sich bereits bei den Messungen an Kupfer gezeigt hat.

Daß gelegentlich einzelne Punkte aus dem sonst glatten Verlauf der Kurve herausfallen, liegt meist an (bei tiefen Temperaturen öfters vorkommenden) einzelnen Störungen, die den Fit des Temperaturverlaufs vor oder nach dem Heizpuls beeinflusst haben. Bei starken Unregelmäßigkeiten im Temperaturverlauf wurden diese Punkte aber vom Auswerteprogramm oder bereits vom Meßprogramm verworfen.

Einzelne Bereiche fallen auf, in denen die Meßpunkte dichter liegen, aber scheinbar stärker streuen. An diesen Stellen wurden die Meßparameter (bes. Anregungsspannung der Meßbrücke und Parameter zur Berechnung der erforderlichen Heizpulsenergie) verändert und die Messung sicherheitshalber in einem Überlappbereich wiederholt. Die Temperaturen, bei denen die Anregungsspannung der Meßbrücke verändert wurden, waren ungefähr 70, 150, 300, 500 und 1600 mK. An diesen Stellen wurden dann auch die anderen Meßparameter überprüft und nötigenfalls verändert. Die Versätze bei der 2-Tesla-Messung bei 70 und 500 mK, sowie bei der 11 Tesla-Messung bei 200 mK haben andere Ursachen, auf die im Kap. IV.4 und IV.5 eingegangen wird.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß die Abkühlzeit der Probe von Raumtemperatur auffallend lang war. Obwohl 1 Kelvin bereits nach wenigen Stunden erreicht war, wurde mit dem Beginn der Messung noch 1,5 bis 2 Tage gewartet, da die Probe offensichtlich ihre Endtemperatur noch nicht erreicht hatte. Neben der großen nuklearen Wärmekapazität der Probe könnten Nachheizeffekte hier eine Rolle gespielt haben. Diese für Gläser typische Erscheinung ist in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bereits untersucht worden /Sahling 1988/.

3. Vergleich mit den Messungen von Ahrens

Abb. IV.5 zeigt die eigenen, bereits in Bild 1 vorgestellten Meßkurven zusammen mit den von R. Ahrens /Ahrens 1989/ am gleichen Kristall und bei fast den gleichen Magnetfeldern (0; 2,2; 4,4 Tesla) durchgeführten spezifische Wärmemessungen. Die Ergebnisse wurden mit der bei höheren Temperaturen üblichen adiabatischen Methode gewonnen und erstrecken sich von ca. 1,4 bis 40 K, sind aber

nur bis 20 K dargestellt, da die spezifische Wärme bereits oberhalb von 10 K fast völlig vom Gitterbeitrag dominiert wird. Der Vergleich der beiden Messungen im Überlappbereich von 1,4 bis 3 K sollte ein zusätzlicher Test für die Funktionsfähigkeit der Apparatur darstellen. Die Messungen bei 0 und 4,4 Tesla stimmen im Rahmen dessen, was man erwarten kann, gut überein, während die Meßergebnisse bei 2,2 Tesla signifikant voneinander abweichen (bis zu ca. 13%). Der bereits bei den Messungen an Kupfer beobachtete Fehler in der Messung der spezifischen Wärme oberhalb von 1 Kelvin kann nur einen Teil der Differenz erklären. Etwa die Hälfte der Abweichung muß eine andere Ursache haben. Drei Möglichkeiten kommen dafür in Betracht.

Zunächst kann man natürlich nicht ausschließen, daß die Apparatur bei 2,2 Tesla falsche Ergebnisse liefert; insbesondere, die nicht berücksichtigte Magnetfeldabhängigkeit des Thermometers könnte hierfür verantwortlich sein. Es ist dann aber sehr überraschend, daß diese sich bei 4,4 Tesla offenbar nicht mehr auswirkt und auch bei 1,1 T keinen Einfluß hat, wie die Messungen am Kupfer zeigten.

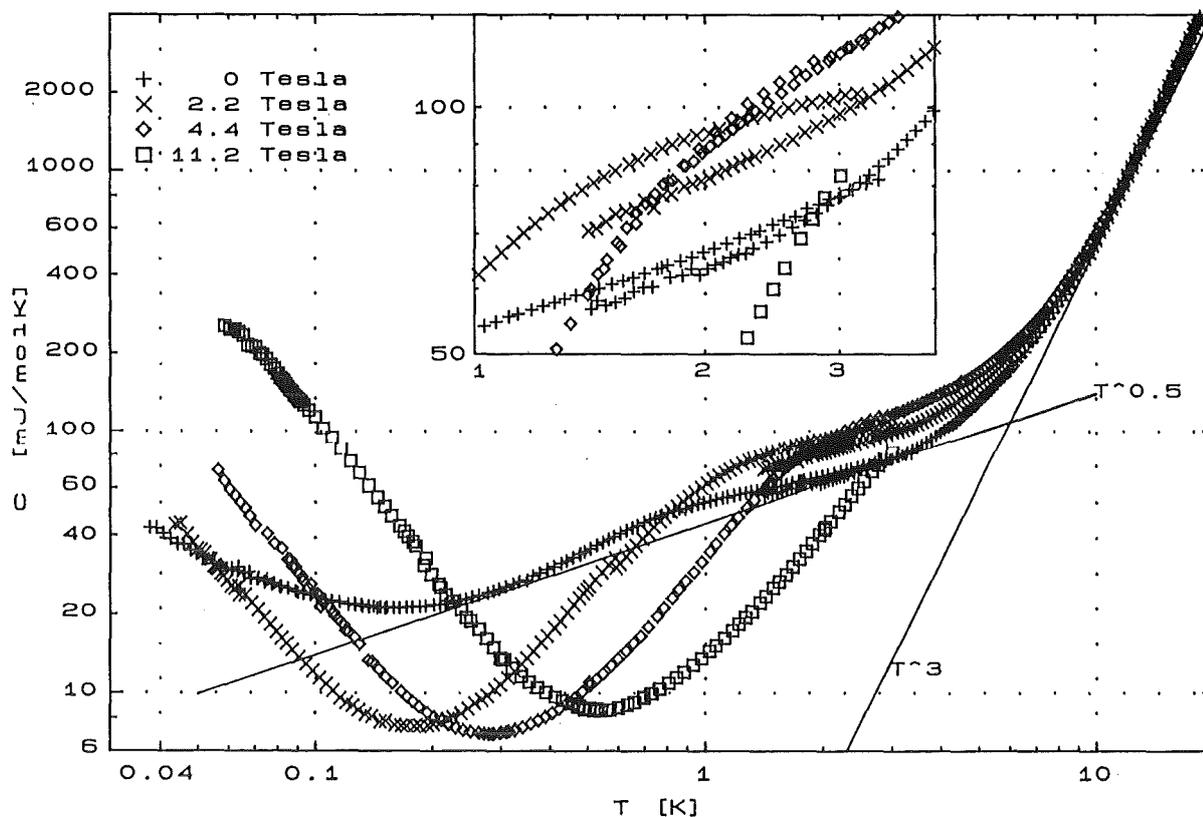


Abbildung IV.5:

Spezifische Wärme von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ bei tiefen Temperaturen zusammen mit den von R. Ahrens am gleichen Einkristall oberhalb von 1,4 Kelvin durchgeführten Messungen bei 0-4,4 Tesla, der Einsatz zeigt den Überlappbereich vergrößert.

Die zweite mögliche Erklärung liegt in der Annahme, daß die spezifische Wärme von der Richtung des Magnetfeldes abhängt. Bei den Messungen von Ahrens war das magnetische Feld parallel zur c -Richtung des Kristalls, während es bei den eigenen Messungen in der a - b Ebene lag. Auch dann wäre es aber sehr erstaunlich, daß der Unterschied bei einem Feld von 4,4 Tesla wieder fast völlig verschwindet. Ein durch die Geometrie der Probe, d.h. durch den stark unterschiedlichen Entmagnetisierungsfaktor bedingter Unterschied kann ausgeschlossen werden. Da die angelegten Felder weit oberhalb von H_{c1} liegen, das magnetische Feld (im Gleichgewicht) also fast völlig in die Probe eindringt, ist die Suszeptibilität sehr klein, und der Entmagnetisierungsfaktor spielt fast keine Rolle.

Die dritte und wahrscheinlichste Erklärungsmöglichkeit ist die Annahme, daß das Magnetfeld bei den Messungen von Ahrens aufgrund von Pinning nicht völlig in die Probe eingedrungen ist.

Die Magnetfelder wurden bei beiden Experimenten erst bei tiefen Temperaturen angelegt; die Probe heizt sich zwar bei jeder Änderung des Magnetfeldes stark auf, möglicherweise jedoch nicht genug, um die Flußschläuche gleichmäßig in der Probe zu verteilen. Streng genommen müßte die Temperatur der Probe die Irreversibilitätslinie überschreiten, je nach Zeit und erreichter Temperatur bleibt sonst ein Teil des ursprünglichen Feldabfalls vom Rand zur Probenmitte hin bestehen. Wie warm die Probe bei den Messungen von Ahrens tatsächlich geworden ist, ließ sich nicht mehr feststellen; auch bei den eigenen Messungen war dies nicht möglich, da das Probenthermometer in diesem Bereich nicht geeicht ist. Bei den Messungen mit Magnetfeld in c -Richtung wirkt sich dieser Effekt vermutlich besonders stark aus, da die Abmessungen der Probe senkrecht zum Feld viel größer sind als im anderen Fall, das Pinningvermögen selbst ist allerdings kleiner. Bei den 4-Tesla-Messungen konnte der magnetische Fluß besser eindringen, da zum einen die Aufheizung der Probe beim Anlegen des Feldes größer ist, und zum anderen aber auch die Irreversibilitätstemperatur niedriger liegt. Der relative Effekt ist ohnehin kleiner. Diese Erklärung wird von den im folgenden geschilderten Erfahrungen untermauert.

4. Pinning bei der 2-Tesla-Messung

Die 2-Tesla-Messung mußte aus technischen Gründen an zwei Stellen, bei etwa 65 und 600 mK, unterbrochen und mit neu eingestelltem Magnetfeld fortgesetzt werden. Die Teilstücke dieser Messung passen an den Anschlußstellen nicht ganz zusammen. Abb. IV.6 zeigt einem Ausschnitt der 0-, 2- und 4-Tesla-

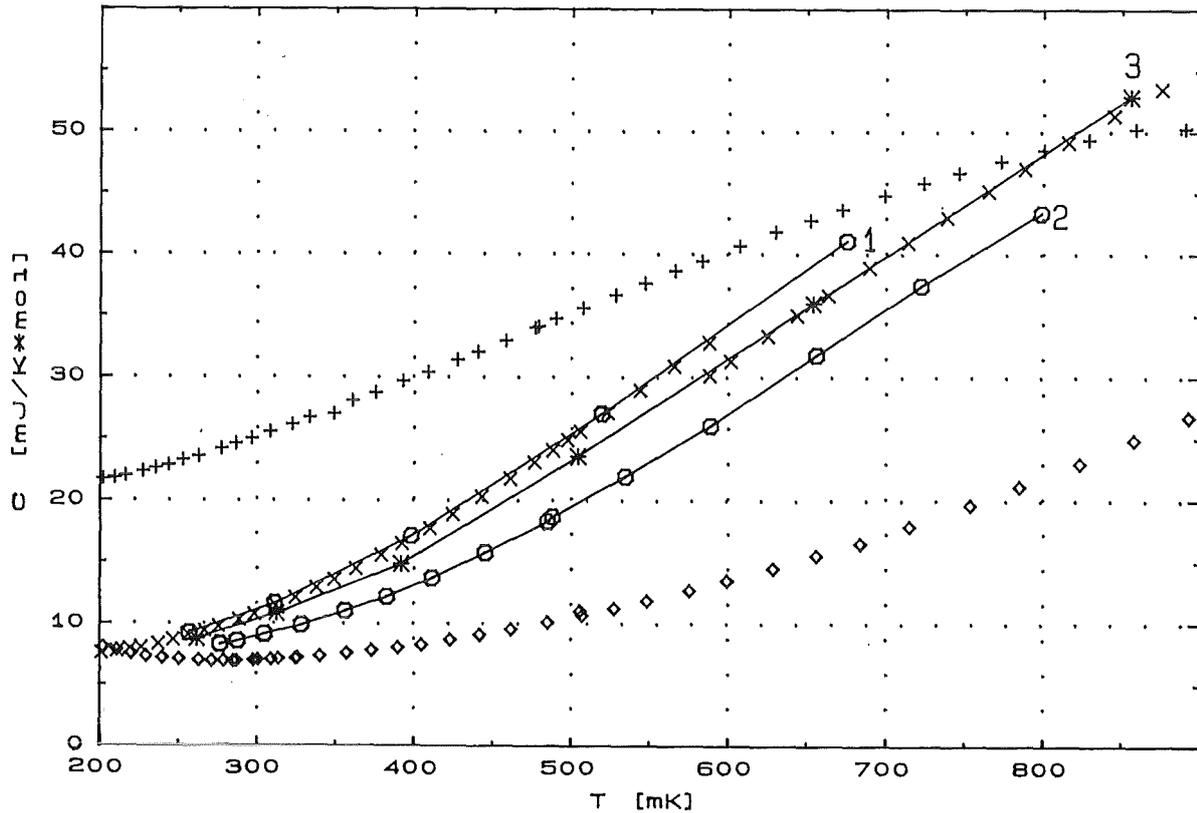


Abbildung IV.6:

Messungen bei 2,2 Tesla mit unterschiedlicher Vorgeschichte der Probe (Kurve 1-3 siehe Text) und die 0- sowie die 4-Tesla-Messung zum Vergleich.

Messung um 600 mK und einige der zur Klärung durchgeführten zusätzlichen Messungen. Alle mit 1 bis 3 beschriebenen Meßkurven wurden beim gleichen Feld wie die 2-Tesla-Messung aufgenommen. Bei Kurve 1 wurde das Magnetfeld angelegt, nachdem die Probe vorher ohne Feld abgekühlt worden war. Kurve 2 wurde gemessen, nachdem zuvor ein Magnetfeld von 4 Tesla angelegt worden war, das nach Abkühlung der Probe langsam wieder auf den alten Wert reduziert worden war. Kurve 3 wurde bei unverändertem Feld aufgenommen, aber die Probe war vorher mit der maximalen Probenheizleistung einige Stunden geheizt worden.

Diese Meßpunkte liegen recht gut auf dem Hochtemperaturzweig der 2-Tesla-Messung, so daß man davon ausgehen kann, daß das Feld in diesem Fall völlig eingedrungen ist, während bei der Tieftemperaturmessung im Innern der Probe ein etwas kleineres Feld herrschte.

Aufgrund der oben gemachten Bemerkung, daß einer Änderung des Magnetfeldes eine Verschiebung in doppellogarithmischer Darstellung entspricht, läßt sich nachträglich ein effektives Feld für die unteren Zweige der 2-Tesla-Messung ermitteln. Für den mittleren Zweig der 2-Tesla-Messung wäre ein mittleres Feld

von 2,03 Tesla im Innern der Probe mit beiden anderen Verschiebungen im Einklang. Für den untersten Zweig würde sich 1,95 Tesla ergeben, was aber nur eine Obergrenze darstellen kann, da Verschiebungen hier nicht streng mit dem Feld skalieren.

Auch bei der 4-Tesla-Messung, die zum Zeitpunkt dieser Analyse bereits durchgeführt war, wurden nachträglich einige Kontrollmeßpunkte mit zuvor hochgeheizter Probe genommen; die Meßwerte stimmten jedoch überein (Erklärung s.o.).

5. Relaxationsverhalten bei tiefen Temperaturen

a. Auswirkungen auf die Auswertung

In Abb. IV.2 fällt bei der 11-Tesla-Messung der Versatz bei 185 mK auf, in der Auftragung von Abb. IV.10 ($C \cdot T^2$ gegen T^3) ist der Absatz noch deutlicher zu sehen. Außerdem erkennt man, daß die Meßpunkte der 11-Tesla-Messung bei den tiefsten Temperaturen (58-100 mK) um bis zu 20% von dem zu erwartenden $1/T^2$ -Verhalten abweichen. In geringerem Ausmaß gilt dies auch für die beiden kleineren Magnetfelder, wie in Abb. IV.11b besser zu erkennen ist. Die Annäherung an das Maximum der nuklearen Schottkyanomalie kann auch bei der 11-Tesla-Messung nur für einen kleinen Teil der Abweichung verantwortlich sein. Diese beiden Effekte sind durch Schwierigkeiten bei der Auswertung der Temperaturkurven bedingt, die von einem lang andauernden, mit sinkenden Temperaturen und steigendem Magnetfeld rasch wachsenden τ_2 -Effekt verursacht werden.

Abb. IV.7 zeigt eine Temperaturkurve bei etwa 157 mK; der τ_2 -Effekt ist über 100 Sekunden lang sichtbar, während die Relaxationszeit von Probe und Addenda an das Bad τ_1 bereits länger ist als die Meßzeit nach dem Heizpuls (700 Sekunden) ist. Es sind ferner zwei Fitkurven eingezeichnet, für die eine τ_2 -Effektkorrektur nach der Equal-Area-Methode durchgeführt wurde, der senkrechte Strich bei etwa 130 sec bezeichnet die vom Auswerteprogramm benutzte untere Grenze des Fitbereichs. Die beim Heizpuls ($t=0$) flachere Kurve ist ein Parabelfit, bei der steileren Kurve wurde eine Exponentialfunktion mit konstanter Drift gefittet. Die Exponentialfunktion ist natürlich die physikalisch korrektere Beschreibung der Temperaturkurve, wenn jedoch wie hier die Meßzeit zu kurz ist, um ein deutliches Abklingen der Temperaturerhöhung zu registrieren, wird dieser Fit problematisch (vergl. Kapitel II.4b). Der Parabelfit ist hingegen nur dann gerechtfertigt, wenn die sich verändernde Krümmung der Meßkurve keine große Rolle mehr

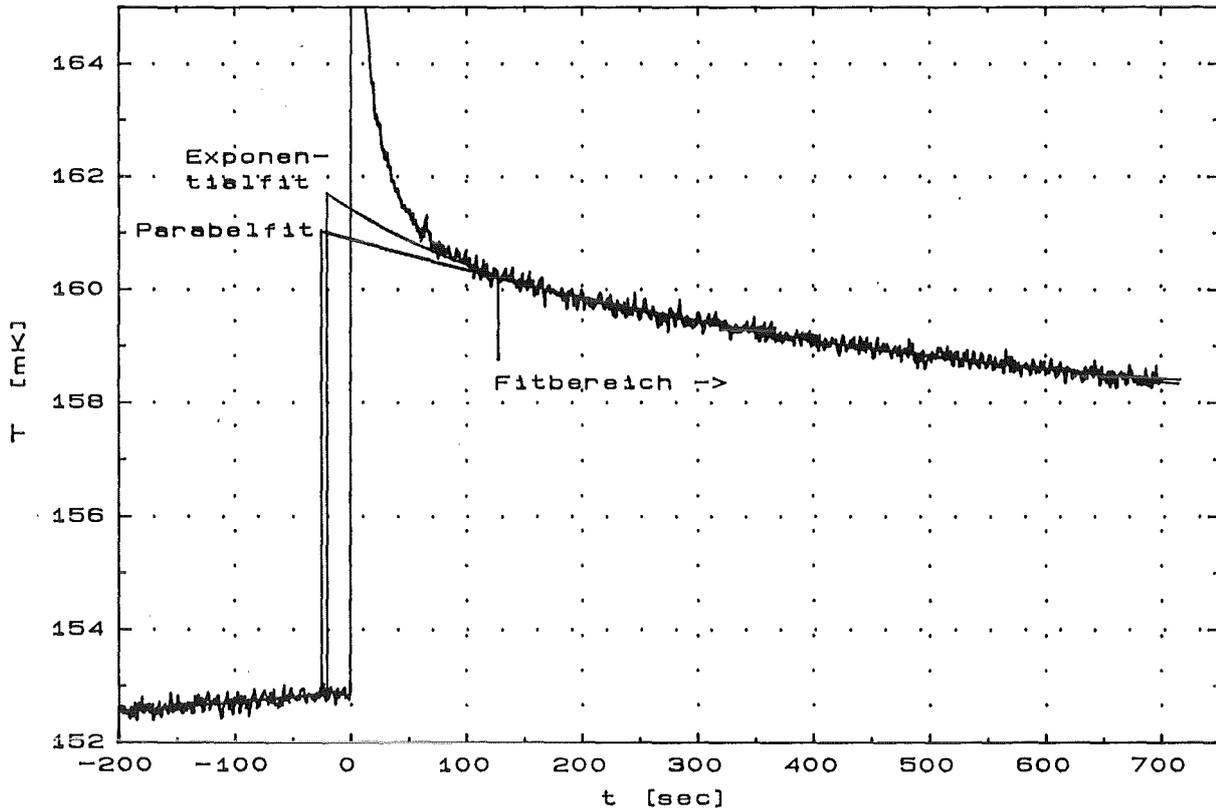


Abbildung IV.7:

Temperaturkurve bei 11,2 Tesla mit zwei Fitfunktionen. Der Einfluß innerer Relaxationsprozesse ist über 100 Sekunden lang sichtbar.

spielt, τ_1 also groß gegen die Meßzeit ist. Bei der 11-Tesla-Messung ist der Absatz in der spezifischen Wärmekurve entstanden, als das Auswerteprogramm vom Exponentialfit bei höheren Temperatur zum Parabelfit übergegangen ist.

Bei genauer Betrachtung der Kurven erkennt man, daß sich der Parabelfit nicht gut an die gemessene Temperaturkurve anschmiegt. Der Fit liegt in mehreren Bereichen deutlich neben dem Schwerpunkt der Meßpunkte und weicht an den Rändern des Fitgebietes sofort von der gemessenen Kurve ab. Man muß also bezweifeln, daß die Extrapolation mit einer Parabel korrekt ist. Die Exponentialfunktion gibt die Meßkurve zwar besser wieder, aber die Extrapolation ist auch hier zweifelhaft. Der Fit scheint von Resten des τ_2 -Effektes beeinflusst worden zu sein, worauf der Exponentialfit mit einer zu kurzen Zeitkonstanten im Exponent natürlich weit empfindlicher reagiert als der Parabelfit.

Es wurde schließlich eine Nachauswertung durchgeführt, bei der die Umschaltung zur Parabel unterdrückt und die Meßkurven exponentiell gefittet wurden, solange dies möglich war. Außerdem wurde die untere Grenze des Fitbereichs weiter vom Heizpuls weggeschoben, um die Beeinflussung durch den τ_2 -Effekt zu

verringern. Da dabei aber die zu extrapolierende Strecke größer und der Fitbereich kleiner wird, sind die Ergebnisse unsicherer und streuen stärker; sie sind in Abb. IV.10 als Kreise dargestellt. Bei höheren Temperaturen liegen diese Werte fast genau auf den alten Ergebnissen, die hier also noch nicht stark vom τ_2 -Effekt beeinflusst wurden, zu tieferen Temperaturen weichen sie aber deutlich nach oben ab. An der Versatzstelle liegt ihr Schwerpunkt gerade zwischen den alten Werten, die mit Parabel- bzw. Exponentialfit gewonnen wurden. Bei noch tieferen Temperaturen sind die Meßpunkte wieder deutlich zu klein. Die Abweichung tritt sogar schon bei höheren Temperaturen auf als bei der ursprünglichen Auswertung. Trotz des größeren Abstands zwischen Heizpuls und Fitbereich beeinflusst der τ_2 -Effekt den Fit sehr stark, wenn die Relaxationszeit des Temperaturengleichs mit dem Wärmebad τ_1 wesentlich länger als die Meßzeit wird. Da eine Exponentialfunktion verwendet wurde und zudem über einen größeren Bereich extrapoliert werden mußte, sind die Auswirkungen auf die Meßergebnisse größer als bei der ursprünglichen Auswertung.

b. Ursache des Relaxationsprozesses

Als Ursache für diesen großen τ_2 -Effekt kommen sowohl eine große nukleare Wärmekapazität der Probenplattform als auch ein Relaxationsprozeß in der Probe selbst in Frage. Um die erste Möglichkeit auszuschließen, wurden im Anschluß an die Messungen einige Versuche mit dem leeren Probenhalter im hohen Magnetfeld bei tiefen Temperaturen unternommen. Die Probenplattform besitzt im Magnetfeld tatsächlich eine beachtliche nukleare Wärmekapazität. Sie könnte vom Niob in den 4 NbTi-Drähten herrühren, deren Wärmekapazität zum Teil zur Probenplattform gezählt werden muß. Eine Abschätzung aufgrund des magnetischen Moments der Niobkerne ergibt, daß einige Zentimeter des verwendeten Drahtes einen Beitrag in der richtigen Größenordnung liefern. Wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Drähte koppelt dieser aber nicht mit einer festen Zeitkonstante an die Probenplattform an, sondern mit einer Verteilung von Zeitkonstanten, die bis zu sehr langen Zeiten reicht. Ein solcher Betrag kann nur schwer berücksichtigt werden und macht die Messung einer kleinen Wärmekapazität im hohen Magnetfeld bei tiefer Temperatur fast unmöglich. Die meisten Substanzen besitzen im Magnetfeld jedoch selbst eine nukleare Wärmekapazität, die weitaus größer ist. Gerade bei der verwendeten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ -Probe kann man ausschließen, daß die Wärmekapazität der Probenplattform eine nennenswerte Rolle gespielt hat.

Erwähnenswert ist, daß das Aluminium im Saphir der Probenplattform im Magnetfeld eine nukleare Wärmekapazität besitzt, die weitaus größer ist als die mit dem leeren Probenhalter beobachtete und sogar die der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Probe deutlich übersteigt. Wie bei den meisten Isolatoren gibt es in einem reinen Saphirkristall jedoch bei tiefen Temperaturen keine Relaxationsprozesse mehr, die die Kernspins in einem hier relevanten Zeitraum ins thermische Gleichgewicht bringen können. Ein kleiner Teil der magnetischen Momente der Aluminiumkerne könnte aber über magnetische Verunreinigungen des Saphirs relaxieren und so ebenfalls zur nuklearen Wärmekapazität des Probenhalters beitragen. Auch in diesem Fall ist, wie beobachtet, eine Verteilung von Zeitkonstanten zu erwarten.

Da die Wärmekapazität des Probenhalters nicht ausreicht, um den großen τ_2 -Effekt zu erklären, muß es sich um einen Relaxationsprozeß in der Probe selbst handeln. Eine naheliegende Erklärung ist ein verzögerter Temperatúrausgleich durch eine geringe Wärmeleitung in der Probe. Die Wärmekapazität der Probe relaxiert dann mit einer breiten Verteilung von Zeitkonstanten. Für die Zeitskala dieses Prozesses ist die thermische Diffusität $D \sim \lambda/C_p$ maßgeblich. Die spezifische Wärme C_p variiert bei tiefen Temperaturen wie T^2 . Das Verhalten der Wärmeleitfähigkeit λ hängt stark von der Probe ab, man findet $\lambda \sim T$ bis $\lambda \sim T^3$. Die thermische Diffusität ist in jedem Fall stark temperaturabhängig ($D \sim T^3$ bis $D \sim T^5$), die Zeitskala des beobachteten τ_2 -Effektes jedoch nicht, lediglich seine Größe ändert sich stark mit der Temperatur. Dies ist bereits durch einen Vergleich von Abb. IV.7 mit einer Temperaturkurve bei 60 mK (Abb. IV.8) zu erkennen, läßt sich aber auch quantitativ bestätigen (Abb. IV.9). Eine Abschätzung der in der gegebenen Geometrie maximal möglichen Zeitkonstanten ergibt, daß die schlechte Wärmeleitung der Probe für den τ_2 -Effekt bei 60 mK relevant sein könnte, bei 160 mK jedoch vernachlässigbar ist. Für die Wärmeleitfähigkeit eines Einkristalls in c-Richtung wurden Daten aus /Sporn 1990/ benutzt.

Der τ_2 -Effekt wird offenbar hauptsächlich durch den verzögerten Temperatúrausgleich zwischen den Kernspins und den übrigen Anregungen der Probe verursacht. Die Kopplung zwischen Kernspins und Phononen ist bei tiefen Temperaturen verschwindend gering, und freie Elektronen, die in Metallen zu einer verhältnismäßig schnellen Relaxation der Kernspins führen können, sind in supraleitendem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ nicht in ausreichender Zahl vorhanden. In diesem Fall kann die Relaxation der Kernspins über paramagnetische Verunreinigungen zum Tragen kommen. Die Magnetisierung des Kernspinsystems diffundiert zunächst durch Spin-Spin Wechselwirkung in die Nähe einer paramagnetischen

Verunreinigung. Die Kernspins in deren unmittelbarer Nähe (sog. Barrierenradius) koppeln an das magnetische Moment der Verunreinigung, welche ihre Energie bei tiefen Temperaturen meist durch direkte Prozesse an das Gitter abgibt. Es sind zwei Fälle zu unterscheiden, den der schnellen und den der langsamen Diffusion /Rorschach 1964, Abragam 1961/. Im ersten Fall wird die Relaxationszeit durch die Kopplung an die magnetischen Verunreinigungen oder deren Kopplung an das Gitter bestimmt; es ergibt sich ein exponentielles Zeitverhalten für die Kernspintemperatur. Im anderen Fall wird die Relaxation durch den Diffusionsprozeß bestimmt, und die Kernspintemperatur verhält sich in einem weiten Zeitfenster wie $\Delta T_0 \cdot \exp(-\sqrt{t/t_0})$.

Abb. IV.8 zeigt die ersten 80 sec nach einem Heizpuls einer Temperaturkurve bei ca. 60 mK. Der Temperaturengleich zum Wärmebad dauert bei dieser Temperatur bereits viele Stunden, dennoch ist die Temperaturdrift am Ende der ca. 750 sec dauernden Meßzeit noch nicht so konstant wie man erwarten würde. Die inneren Relaxationsprozesse sind also auch am Ende der Meßzeit noch nicht ganz abgeschlossen. Die eingezeichneten Linien sind Fits im Bereich von 5 sec bis zum Ende der Meßzeit. Die für kleine Zeiten flachere Kurve (1) ist eine einfache

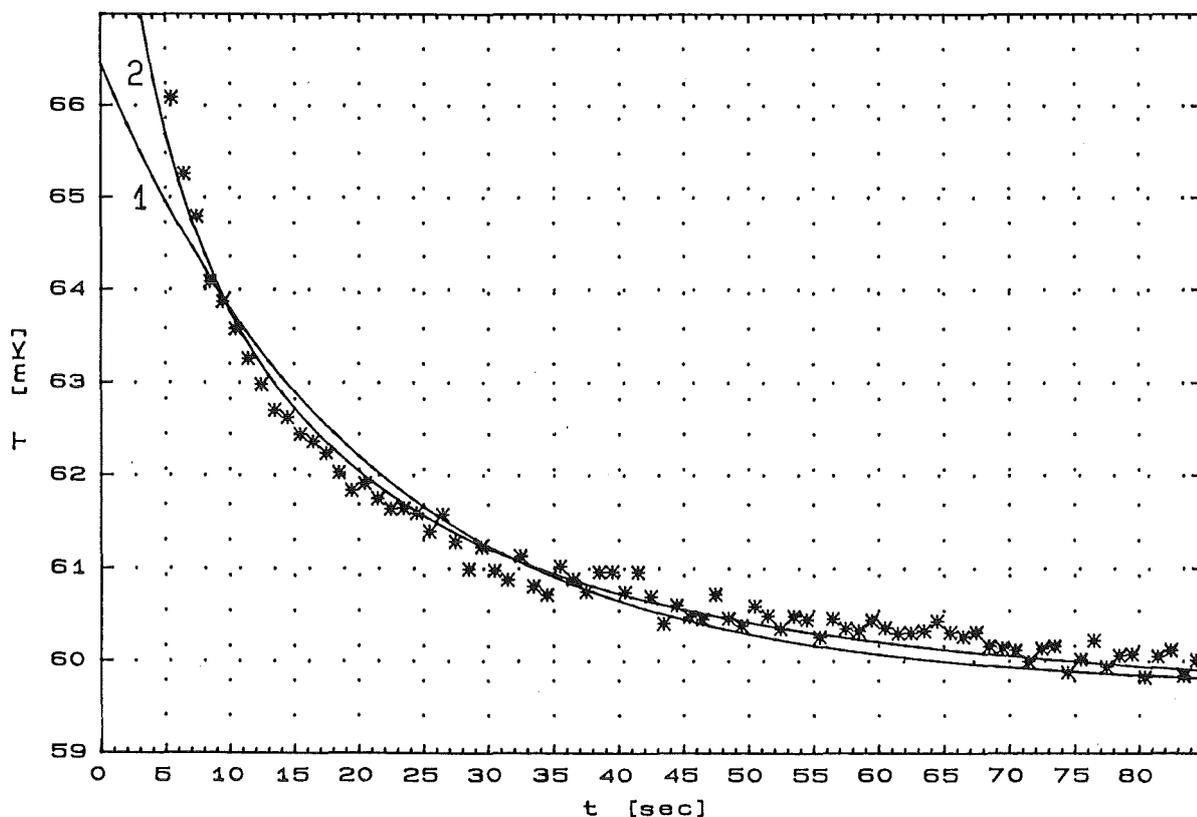


Abbildung IV.8:

Temperaturkurve bei 11,2 Tesla mit zwei Fitfunktionen. Der Temperaturabfall ist fast nur durch innere Relaxationsprozesse bedingt.

Exponentialfunktion mit konstanter Drift ($T(t) = T_0 + a \cdot t + \Delta T \cdot \exp(-t/t_0)$), die steilere Kurve (2) ist eine Funktion der Form $T(t) = T_0 + a \cdot t + \Delta T \cdot \exp(-\sqrt{t/t_0})$; sie beschreibt die Meßwerte deutlich besser. Für t_0 ergibt sich ca. 6 sec, während die einfache Exponentialfunktion eine Zeitkonstante von ca. 20 sec besitzt. Die Relaxation der Kernspins mit $\exp(-\sqrt{t/t_0})$ wurde auch bei NMR-Messungen bereits unterhalb von 4 K entdeckt, dort aber mit viel kürzeren Zeitkonstanten [Imai 1988/].

Bei tiefen Temperaturen hängt die Zeitkonstante t_0 nicht stark von der Temperatur ab. Abb. IV.9 zeigt die durch Fits bestimmten t_0 -Werte bei verschiedenen Temperaturen. Der Wert, den man für t_0 erhält, hängt aber von der unteren Grenze des Fitbereichs ab, je größer der Abstand zwischen Heizpuls und Beginn des Fitbereichs, desto länger wird t_0 . Das heißt, daß die Meßpunkte auch durch die Funktion $\exp(-\sqrt{t/t_0})$ nicht korrekt beschrieben werden können. Die gemessenen Temperaturkurven fallen besonders bei sehr tiefen Temperaturen noch langsamer als die Fitfunktion ab. Die stärkere Variation von t_0 bei tiefen Temperaturen spricht dafür, daß dort der τ_2 -Effekt, der durch schlechte Wärmeleitung der Probe entsteht, überlagert ist.

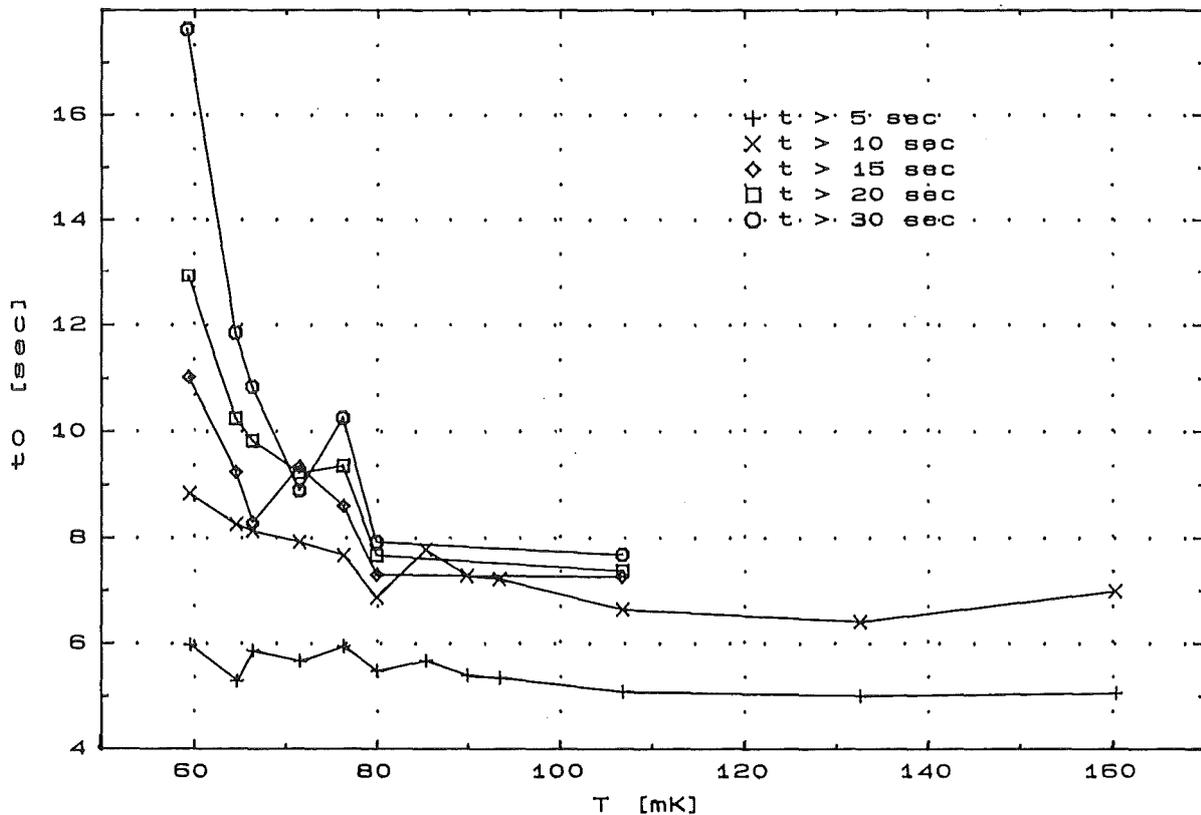


Abbildung IV.9:

t_0 -Werte der Funktion $\exp(-\sqrt{t/t_0})$ bei verschiedenen Temperaturen und mit unterschiedlichen Fitbereichen.

Im Magnetfeld kann ein entsprechender Prozeß auch mit Flußschläuchen als Relaxationszentren ablaufen. Die Kerne in den Flußschläuchen relaxieren mit der Hilfe von Quasiteilchen wesentlich schneller als die Kerne außerhalb der Flußschläuche. Von konventionellen Supraleitern ist dieses Verhalten bekannt /Parks 1969/. In diesem Fall sollte die Relaxationszeit mit sinkendem Magnetfeld rasch anwachsen, dies ist aber an den Temperaturkurven nicht zu erkennen. Auch die bei NMR-Messungen festgestellte Probenabhängigkeit dieses Relaxationsprozesses /Imai 1988/ spricht eher für magnetische Momente als Relaxationszentren..

Möglicherweise lassen sich bessere Ergebnisse erzielen, wenn bei der Auswertung zusätzlich eine $e^{-\sqrt{t}}$ -Funktion gefittet wird. Dieser Fit enthält dann aber so viele freie Parameter, daß es schwierig sein dürfte, dies automatisch durchzuführen.

6. Spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen

a) Nukleare spezifische Wärme

Die nukleare spezifische Wärme rührt von der Energieaufspaltung zwischen den verschiedenen Orientierungen des Atomkerns her. Diese Energieaufspaltung kann durch das magnetische Moment des Kerns in einem internen oder externen Magnetfeld oder durch ein Quadrupolmoment in einem internen elektrischen Feldgradienten verursacht sein. Da alle gleichartigen Kerne das gleiche Energieschema besitzen, ergibt sich eine Schottkyanomalie. Für N äquidistante Niveaus gleicher Entartung im Abstand E hat sie die Form:

$$(IV.1) \quad C = R \cdot \beta^2 \frac{\sum_{j=1}^{N-1} j e^{-j\beta} \sum_{i=0}^{N-1} (j-i)e^{-i\beta}}{\left(\sum_{i=0}^{N-1} e^{-i\beta}\right)^2} \quad \text{mit } \beta = \frac{E}{k_B T}, R = \text{Gaskonstante}$$

Dieser Fall gilt, wenn die Aufspaltung durch die magnetische oder elektrische Wechselwirkung alleine verursacht wird, sonst sind die Energieabstände nicht konstant. (Bei Quadrupolaufspaltung und ganzzahligem Kernspin ist die Entartung nicht gleich). Gleichung IV.1 skaliert mit E/T , d.h. auf einer T/E -Skala hängt die Form der Anomalie nur noch von der Zahl der Niveaus ab, insbesondere ergibt sich immer der gleiche Maximumwert, der auch für die Schottkyanomalie

der Atomkerne im Bereich der Gaskonstanten R liegt und damit meist viel größer ist als alle anderen Beiträge zur spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen.

Die Energieaufspaltung E/k_B ist jedoch meist noch deutlicher kleiner als die kleinste Temperatur, die im Experiment erreicht wird, so daß nur der $1/T^2$ Abfall beobachtbar ist, der sich für $E_g = (N-1)E \ll k_B T$ ergibt:

$$(IV.2) \quad C \approx \frac{R}{12} \cdot \beta^2 \cdot (N^2 - 1) = \frac{R}{12} \cdot \frac{E_g^2}{k_B^2 T^2} \frac{N+1}{N-1}$$

In Abb. IV.10 sind die Meßergebnisse unterhalb etwa 270 mK als $C \cdot T^2$ gegen T^3 aufgetragen, so daß der Koeffizient α des $1/T^2$ -Terms als Achsenabschnitt ablesbar ist, während ein linearer Term γT an einer endlichen Steigung für $T \rightarrow 0$ erkennbar ist.

Keine der Meßkurven läßt sich in dieser Darstellung über einen größeren Temperaturbereich durch eine Gerade beschreiben. Die Messungen im Magnetfeld verlaufen aber bei tiefen Temperaturen relativ flach und zeigen nur eine geringe Krümmung, so daß der Achsenabschnitt ablesbar ist. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 1a eingetragen. Die Punkte bei den tiefsten

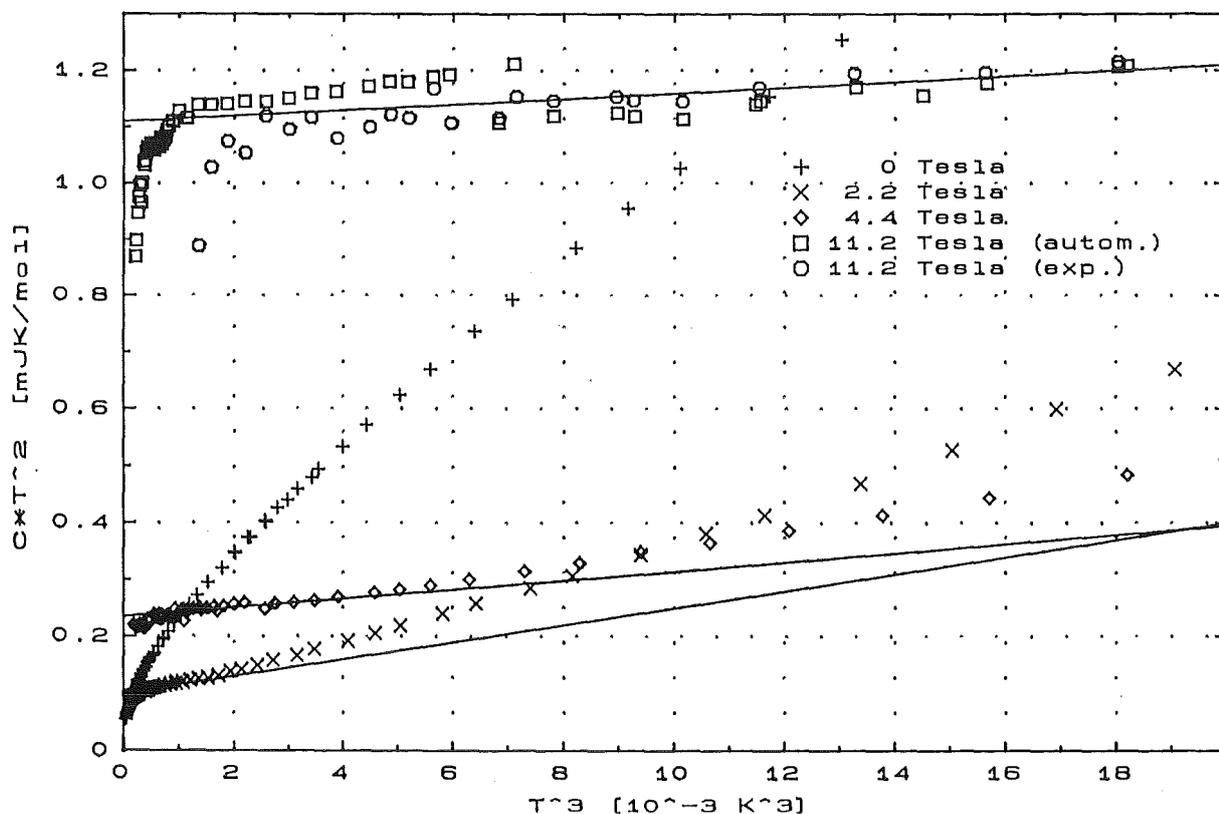


Abbildung IV 10:

Spezifische Wärme unterhalb von 270 mK in der Auftragung $C T^2$ gegen T^3 .

B [T]	α [$\mu\text{JK} / \text{mol}$]
0	44 (?)
2,2 (1,95)	100
4,4	235
11,2	1110

B [T]	α [$\mu\text{JK} / \text{mol}$]
0	54 (?)
2	100
4	210
8	826

Tabelle 1 a,b: Koeffizient $\alpha(B)$ der nuklearen spezifischen Wärme bei den eigenen Messungen (a, rechts) und aus /Caspary 1989a/ (b, links)

Temperaturen wurden dabei außer acht gelassen, da sie wegen des oben beschriebenen τ_2 -Effektes vermutlich zu tief liegen. (Auf die Frage einer für $T \rightarrow 0$ verbleibenden endlichen Steigung wird in Abschnitt IV.6b eingegangen, die Extrapolation des Achsenabschnitts wird davon nur wenig beeinflusst.)

Die Messung ohne äußeres Feld wird bei tiefen Temperaturen zunehmend steiler, der Achsenabschnitt kann in diesem Diagramm daher nicht zuverlässig extrapoliert werden. Da bereits in Abb. IV.2 ein etwa zu \sqrt{T} proportionales Verhalten zu erkennen ist, wurden die Daten in Abb. 11a als $C \cdot T^2$ gegen $T^{2,5}$ aufgetragen. In dieser Darstellung ergibt sich tatsächlich eine Gerade, der zu \sqrt{T} proportionale Term setzt sich offenbar auch bei tieferen Temperaturen fort. In Abb. IV.11b, die den Tiefsttemperaturbereich noch einmal vergrößert zeigt, ist jedoch zu erkennen, daß sich bei ca. 65 mK die Steigung dieser Geraden ändert; für die Extrapolation auf den Achsenabschnitt α wurde der Bereich unterhalb von 65 mK benutzt.

Die nukleare spezifische Wärme im Nullfeld setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen; der erste wird vom Quadrupolmoment der Kupferkerne verursacht. Vom Cu gibt es zwei natürliche Isotope (^{63}Cu und ^{65}Cu , $I=3/2$ $Q=-2,11 \cdot 10^{-24}$ cm^2 bzw. $-1,95 \cdot 10^{-24}$ cm^2) und zwei mögliche Plätze im Gitter (Kette und Ebene). Bei NQR-Messungen findet man daher vier von Kupferkernen stammende Linien, aus deren Frequenzen sich die entsprechenden Energieaufspaltungen bestimmen lassen (z.B. /Lütgemeier 1987/). Einsetzen in Formel IV.2 liefert $\alpha_{\text{Cu}} \approx 11,3$ $\mu\text{JK}/\text{mol}$ (mol = mol $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$).

Weitere Beiträge quadrupolaren Ursprungs können nur von Barium kommen, das allerdings nur zum Teil aus Isotopen mit nuklearem Quadrupolmoment

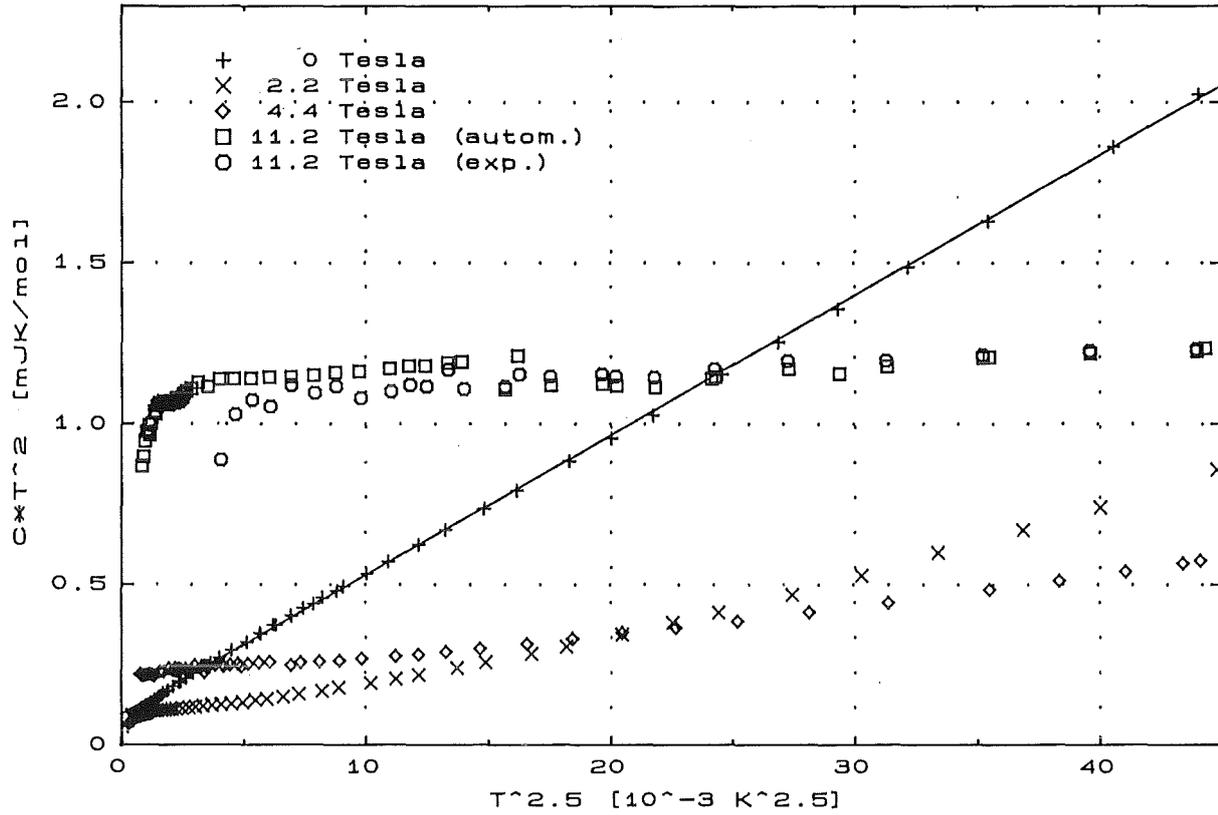


Abbildung IV.11a:

Spezifische Wärme unterhalb von 290 mK in der Auftragung CT^2 gegen $T^{2.5}$.

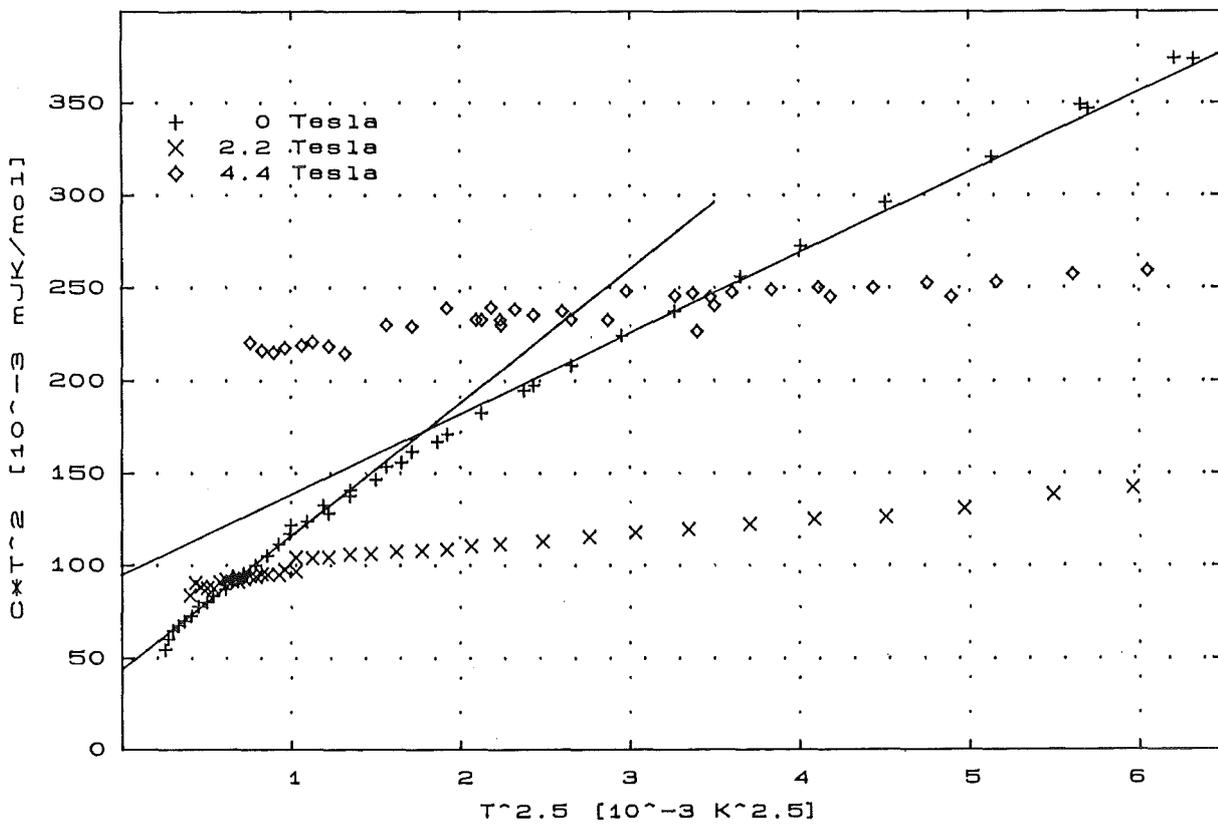


Abbildung IV.11b: Ausschnitt aus IV.11a

besteht. (6,6% ^{135}Ba , $I=3/2$; $Q=0,17 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$, 11,2% ^{137}Ba , $I=3/2$, $Q=0,28 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$); alle anderen natürlichen Isotope in YBaCuO haben Spin 0 oder $1/2$ und somit kein Quadrupolmoment. Der Beitrag des Bariums kann aber dennoch relativ groß sein, da große Atome meist einen großen Sternheimerfaktor besitzen. Der Sternheimerfaktor gibt die Verstärkung des Feldgradienten des Kristallfeldes durch die inneren Elektronen des Atoms am Kernort an und kann Werte bis ca. 100 erreichen. Für die meisten Seltenen-Erd-Metalle, die dem Barium im Periodensystem folgen, liegt der Sternheimerfaktor zwischen -70 und -80 /Lucken 1969/.

Mößbauermessungen an Gadolinium, das den Platz des Bariums einzunehmen schien, deuteten darauf hin, daß tatsächlich am Kernort des Gadoliniums bzw. Bariums ein sehr großer Feldgradient vorhanden ist. Trotz des geringen Gehalts an Bariumkernen mit Quadrupolmoment wurde daher in /Caspary 1989 a,b / ein Beitrag von über $5 \mu\text{JK/mol}$ abgeschätzt. Weitere Messungen ließen allerdings Zweifel aufkommen, ob das Gadolinium wirklich die Bariumplätze besetzte /Czjzek 1991/.

Berechnungen der Feldgradienten aller Gitterplätze in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, /Ambrosch-Draxl 1989, Yu 1991/ die für alle Sauerstoffplätze und die Kupferplätze in den Ketten in beiden Fällen gut mit den experimentellen Werten übereinstimmende Ergebnisse lieferten, sagten für ^{135}Ba eine Energieaufspaltung von $h \cdot 17,5 \text{ MHz}$ voraus, was zu einem vernachlässigbar kleinen Beitrag des Bariums zur nuklearen spezifischen Wärme führen würde. Bei diesen Rechnungen war man jedoch unter anderem davon ausgegangen, daß keine Sauerstoffstellen in den Ketten vorhanden sind, die aber möglicherweise einen großen Einfluß haben könnten.

Wegen des geringen Anteils an Bariumkernen mit Quadrupolmoment ist es sehr schwierig, die Energieaufspaltung mit NQR-Messungen experimentell zu bestimmen. Dennoch wurde ein Versuch unternommen, die Aufspaltung an einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Probe mit angereichertem ^{135}Ba zu messen /Lütgemeier 1990/. Man suchte den Frequenzbereich zwischen 15 und 32 MHz durch und fand dabei eine Bariumresonanz bei 26,4 MHz mit großem Asymmetrieparameter, wie von der Theorie vorhergesagt. Die Intensität dieser Linie entsprach jedoch nur einem Teil des ^{135}Ba -Gehalts der Probe.

Ein weiterer Versuch, Information über den Feldgradienten am Ba-Platz zu gewinnen, wurde durch Messung der gestörten Winkelkorrelation von γ -Quanten unternommen /Tröger 1990/. Dazu wurde eine $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Probe mit dem instabilen Isotop ^{133}Ba angereichert. Dieses zerfällt durch Einfang eines

Elektrons in ^{133}Cs in einem angeregten Zustand; unter Aussendung von zwei γ -Quanten geht dieses dann in den Grundzustand über. Zwischen den beiden γ -Quanten besteht eine Winkelkorrelation, die aber durch die Präzession des Cs-Kerns im angeregten Zwischenzustand (81 keV, $I=5/2$) gestört wird; die Präzessionsfrequenz wird durch Quadrupolmoment und elektrischen Feldgradient bestimmt. Die Autoren meinen, daß rund 85% der angeregten Cäsiumkerne mit 12,7 MHz präzedieren und der Rest bei höheren Frequenzen zu finden sein sollte. Leider ist das Quadrupolmoment des angeregten Cäsiumzustands nicht bekannt; falls es extrem klein ist, könnte der Feldgradient trotzdem sehr groß sein.

Die Situation ist hier leider völlig unklar, und eine zusätzliche Komplikation besteht darin, daß die Ergebnisse von Sauerstoffgehalt und -verteilung in den Proben abhängen könnten. Weitere Messungen sind angekündigt, liegen aber bis jetzt noch nicht vor. Geht man von dem in /Lütgemeier 1990 / angegebenen Wert von 26,4 MHz für die Quadrupolaufspaltung der ^{135}Ba -Kerne aus, erhielte man einen Gesamtbeitrag des Bariums zur nuklearen spezifischen Wärme von $\alpha_{\text{Ba}} \approx 2,47 \mu\text{JK/mol}$. Ein deutlich größerer Beitrag des Bariums ist zwar nicht auszuschließen, es ist aber nicht möglich, den gesamten fehlenden Teil von über 30 $\mu\text{JK/mol}$ auf diese Weise zu erklären; dieser muß durch Zeemanaufspaltung der Kernniveaus in einem internen Magnetfeld entstehen. Aufgrund der Häufigkeit der einzelnen Isotope und deren magnetischem Moment ist hierzu nur vom Kupfer ein nennenswerter Beitrag zu erwarten. Ein großes inneres Magnetfeld am Gitterplatz eines anderen Elements wäre auch wenig plausibel.

Aus Suszeptibilitätsmessungen an diesem Kristall (Kapitel IV.1) ist die Curiekonstante bekannt. Unter der Annahme, daß der Paramagnetismus von ungepaarten Elektronen herrührt, läßt sich deren Konzentration zu 0,09 je Formeleinheit berechnen (bzw. 0,12 bei Berücksichtigung des Untergrundes durch antiferromagnetische und supraleitende Fluktuationen, siehe Kap. IV.1). Für den Fall, daß diese ungepaarten Elektronen am Kupfer lokalisiert sind, d.h. 3% (4%) der Kupferatome ein ungepaartes Elektron besitzen und als Cu^{2+} in der $3d^9$ -Konfiguration vorliegen, läßt sich aus /Freeman 1965/ ein internes Magnetfeld von 12,2 T am Kernort dieser Atome entnehmen. Daraus ergäbe sich ein Beitrag zur nuklearen spezifischen Wärme von $\alpha_{\text{mag}} \approx 44,8(59,7) \mu\text{JK/mol}$.

Die Summe dieser drei Beiträge $\alpha = 58,6(73,5)$ ist nicht mehr mit den Meßwerten vereinbar, woraus zu schließen ist, daß insbesondere der letzte Wert zu groß ist. Die Annahme, daß alle ungepaarten Elektronen vollständig am Cu lokalisiert sind, ist vermutlich nicht gerechtfertigt. Aber selbst dann, wenn man davon ausgeht, daß sich alle ungepaarten Spins in d-Orbitalen des Kupfers befinden, ist der

abgeschätzte Zeemanbeitrag möglicherweise zu groß. Die 3d-Niveaus des Kupfers im $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ überlappen nämlich stark mit den 2p-Niveaus der benachbarten Sauerstoffatome, so daß sich die lokalisierten Spins zum Teil auch auf den Sauerstoff übertragen sollten.

Es muß außerdem betont werden, daß die absolute Größe des $1/T^2$ -Koeffizienten im Nullfeld mit einiger Unsicherheit behaftet ist, da die Extrapolation nur auf den Meßdaten unterhalb von 65 mK beruht und das \sqrt{T} -Verhalten gerade in diesem Bereich offensichtlich weniger gut erfüllt ist.

Zum Vergleich mit den in Tabelle 1b angegebenen Resultaten von Caspary et al. /Caspary 1989 a/ ist folgendes zu sagen: Der dort gefundene Wert von 54 $\mu\text{JK/mol}$ war selbst unter der Annahme, daß alle paramagnetischen Momente am Cu lokalisiert sind, nicht zu erklären, da in dieser Probe aufgrund der Curiekonstanten nur ca. 1,4% Cu^{2+} -Ionen enthalten sein sollten. Es wurden aber nur Daten oberhalb von ca. 80 mK benutzt. Ohne die Meßpunkte unterhalb von 80 mK würden die hier gezeigten Daten sogar ein noch größeres α vermuten lassen. Zudem wurde die \sqrt{T} -Abhängigkeit des Untergrundes unter dem $1/T^2$ -Term nicht berücksichtigt, sondern ein linearer Term angenommen; die Extrapolationsgerade wurde also durch eine gekrümmte Meßkurve gelegt. Außerdem könnte die Curiekonstante wegen des temperaturabhängigen Untergrundes in der Suszeptibilität von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ fehlerhaft sein (vgl. Kap. IV.1).

Bei den Messungen im Magnetfeld wird die Bestimmung der nuklearen spezifischen Wärme eindeutiger, und es ergibt sich eine gute Übereinstimmung zu den Ergebnissen von Caspary et al. Bei kleinen Magnetfeldern konkurrieren äußeres Magnetfeld, elektrischer Feldgradient und ggfs. inneres Magnetfeld. Wie die spezifische Wärme in diesem Bereich genau verlaufen sollte, ist schwer zu berechnen, da dies von den Winkeln zwischen den einzelnen Größen abhängt. Abb. IV.12a zeigt die Aufspaltung der Energieniveaus für den Fall, daß das elektrische Feld, der elektrische Feldgradient und das äußere Magnetfeld parallel sind und kein inneres Magnetfeld vorhanden ist.

Für große Magnetfelder sollte sich schließlich eine Abhängigkeit $\alpha \sim B^2$ ergeben. In Abb. 12b ist $\sqrt{\alpha}$ gegen B aufgetragen und diese asymptotische Gerade eingezeichnet, an die sich die Meßpunkte annähern sollten. Gerade bei den größten Feldern ergeben sich aber Abweichungen, bei Caspary et al. nach oben, bei den eigenen Messungen nach unten. Die nukleare spezifische Wärme bei 11,2 Tesla hätte bereits bei $\sim 10,5$ Tesla erreicht werden sollen. Folgende Effekte können hier eine Rolle spielen. Das Feld wurde bereits ca. 1,5 Tage vor Beginn der Messung eingeschaltet und könnte bis zur Messung bereits wieder etwas abgesunken sein. Nach

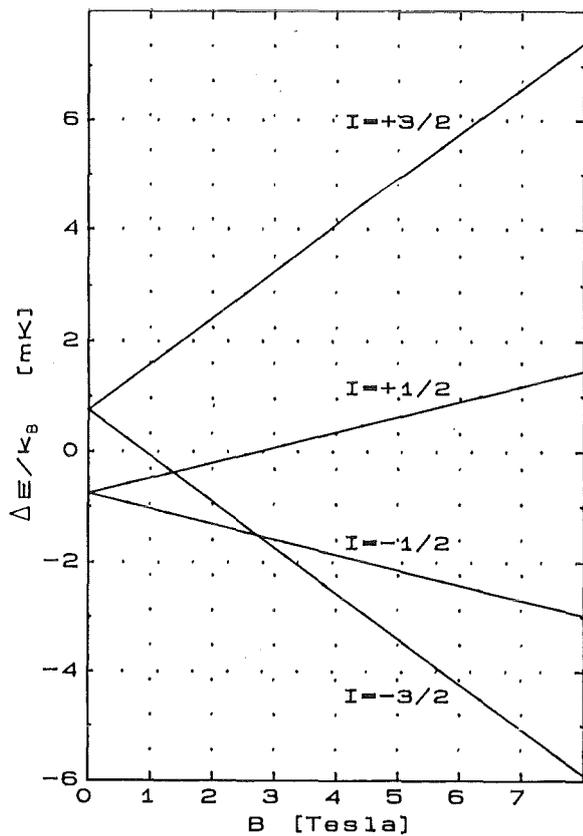


Abbildung IV.12a:

Niveaufspaltung der Kupferkerne in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ (Zahlenwerte für ^{63}Cu in einer CuO_2 -Ebene, elektrische und magnetische Quantisierungsachse parallel).

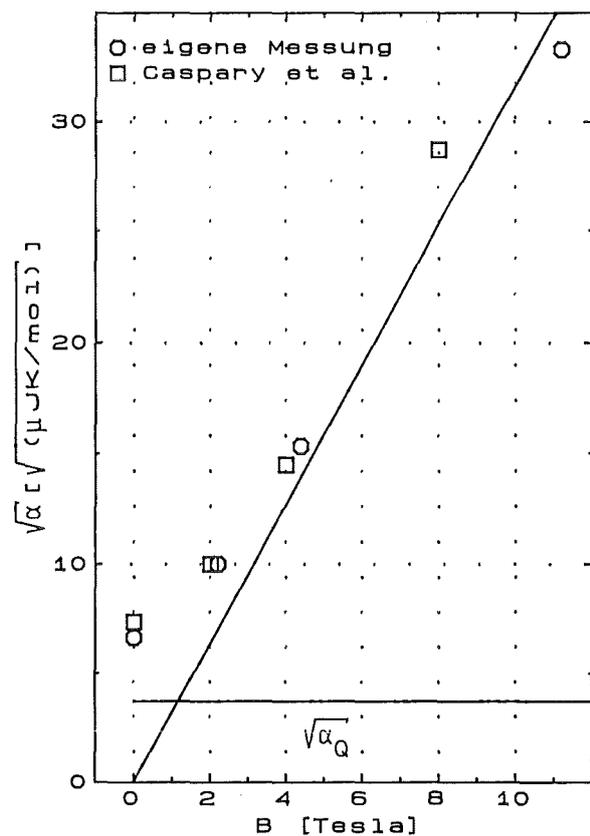


Abbildung IV.12b:

Gemessene nukleare Terme und Daten aus /Caspary 1989a/ in der Auftragung $\sqrt{\alpha}$ gegen B sowie der berechnete quadrupolare Beitrag und die für große Magnetfelder zu erwartende asymptotische Gerade.

Herstellerangaben kann dies aber höchstens $0,5\% = 56 \text{ mT}$ in 48 h ausmachen. Die Probe befindet sich trotz aller gegenteiliger Bemühungen möglicherweise nicht exakt am Ort des maximalen Feldes und hat zudem noch eine Ausdehnung in Richtung des Feldes. Die partielle Feldverdrängung durch den Supraleiter sollte gerade bei so großen Feldern völlig vernachlässigbar sein. Der größte Teil der Diskrepanz dürfte aber mit den in Kapitel IV.5 beschriebenen Schwierigkeiten zusammenhängen, die durch die lange Relaxationszeit der Kernspins entstehen. Ein Einfluß einer möglichen Magnetfeldabhängigkeit des Thermometers kann gerade angesichts des großen Feldes natürlich ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

b) Hinweis auf lineare Terme

In der Antragung von Abb. IV.10 läßt sich ein linearer Term als Gerade mit endlicher Steigung erkennen. Die Kurven sind zwar gekrümmt, man hat aber den Eindruck, daß sie in die Achse $T=0$ mit endlicher Steigung einmünden würden. Interpretiert man dieses Verhalten als einen unter der nuklearen spezifischen Wärme verborgenen linearen Term, ließen sich ungefähr die in Tabelle 2 angegebenen γ -Werte ablesen. Im Gegensatz zu anderen spezifischen Wärmemessungen, die aber alle bei höheren Temperaturen durchgeführt wurden, sinkt γ hier mit wachsendem Feld ab. Es muß jedoch nochmals betont werden, daß diese Werte sehr unsicher sind, da sie zum einen aus gekrümmten Kurven gewonnen wurden und zum anderen die Messung der spezifischen Wärme bei tiefsten Temperaturen durch die lange Relaxationszeit der Kernspins erschwert war. Bei den Magnetfeldmessungen von Caspary et al. war in dieser Antragung im Rahmen der Meßgenauigkeit kein linearer Term zu erkennen.

B [T]	γ [mJ/mol K ²]
0	0 (\sqrt{T}) (Caspary: $\gamma \approx 20$)
2,2 (1,95)	$\approx 15(?)$
4,4	$\approx 8(?)$
11,25	$\approx 5(?)$

Tabelle 2:

Lineare Terme bei tiefen Temperaturen, die nach Abb. IV.10 unter dem nuklearen Beitrag zur spezifischen Wärme verborgen sein könnten.

7. Gitterbeitrag zur spezifischen Wärme

Die spezifische Wärme (Abb. IV.5) wird oberhalb von etwa 5 K zunehmend vom Gitterbeitrag dominiert. Der Gitterbeitrag selbst scheint nicht vom Magnetfeld abzuhängen, oberhalb von 10 K sind die Unterschiede zwischen den Messungen bei verschiedenen Feldern nahezu verschwunden. Bei tiefen Temperaturen sollte die spezifische Wärme gemäß der Debye-Theorie zu T^3 proportional sein,

dieses Verhalten ist jedoch nur unterhalb von $\Theta_D/100$ bis $\Theta_D/50$ zu erwarten, d.h. für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ unterhalb von 4-8 K. In diesem Bereich sind die Zusatzbeiträge zu spezifischen Wärmen nicht zu vernachlässigen. Oberhalb von 4-8 K treten Abweichungen vom T^3 -Verhalten auf, die für nicht zu große Temperaturen mit den ungeraden Potenzen $T^5, T^7 \dots$ beschreibbar sein sollten.

Der T^5 -Term wurde mitberücksichtigt, um den Fitbereich nach oben ausdehnen zu können, auf weitere Terme wurde jedoch verzichtet, da der Fit sonst an Aussagekraft verliert. Abb. IV.13 zeigt den Gitterbeitrag zur spezifischen Wärme nach Fisher et al. geteilt durch T^3 , so daß die Abweichungen vom T^3 -Verhalten deutlich zu erkennen sind. In der Nähe des Maximums bei 23 K müssen Beiträge höherer Ordnung wichtig sein, so daß der Fitbereich auf deutlich kleinere Temperaturen beschränkt bleiben sollte. Um die Zusatzbeiträge, die unterhalb 10 K sichtbar werden, mitzubersichtigen, wurde ein \sqrt{T} -Term in den Fit miteinbezogen, da dies wegen des Verlaufs der spezifischen Wärme bei tieferen Temperaturen naheliegend war.

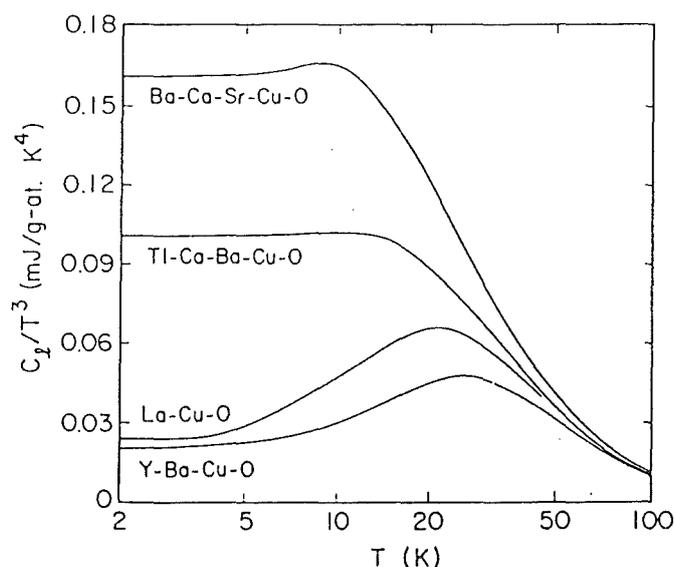


Abbildung IV.13:

Gitterbeitrag zur spezifischen Wärme verschiedener Hochtemperatursupraleiter geteilt durch T^3 nach /Fisher 1988/.

Mit einem Fitbereich von 3 K bis 15 K ergeben sich für die Funktion $\varepsilon\sqrt{T} + \beta \cdot T^3 + \delta T^5$ folgende Koeffizienten:

$$\varepsilon = 39,5 \frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^{3/2}}, \quad \beta = 3,2 \times 10^{-1} \frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^4}, \quad \delta = 8,84 \times 10^{-4} \frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^6}$$

Aus dem T^3 -Koeffizienten β läßt sich die Debye-Temperatur berechnen. Es gilt:

$$(IV.3) \quad \Theta_D^3 = \frac{12\pi^4}{5} \times \frac{R}{\beta} \approx \frac{1944000}{\beta} \frac{mJ}{K \times g \text{ at}}$$

In guter Übereinstimmung mit Werten anderer Messungen ergibt sich $\Theta = 429$ K. Die Zuverlässigkeit des Fits kann durch Variation des Bereichs getestet werden; ϵ variiert um weniger als 3%, β weniger als 2%, wenn die untere Grenze zwischen 2 und 8 K oder die obere Grenze zwischen 10 und 15,5 verändert wird. Oberhalb von 16 K führt der Einfluß von Termen höherer Ordnung zu einer drastischen Änderung der Koeffizienten, unterhalb von 2 K scheint die bei $\sim 0,8$ K sichtbare Anomalie den Fit zu beeinflussen. Mit anderen Fitfunktionen statt des $\epsilon \cdot \sqrt{T}$ -Terms (α/T^2 oder γT) wurde eine wesentlich stärkere Abhängigkeit von den Bereichsgrenzen festgestellt. Man kann also davon ausgehen, daß sich der \sqrt{T} -Term erwartungsgemäß zu höheren Temperaturen fortsetzt, zumal der Koeffizient ϵ sehr gut zu dem Wert paßt, der sich bei tiefen Temperaturen abschätzen läßt, selbst wenn der Fitbereich erst bei 8 K beginnt.

8. Zusatzbeitrag zur spezifischen Wärme

a) Nähere Beschreibung des Zusatzbeitrags

Da der Gitterbeitrag und der Beitrag der nuklearen spezifischen Wärme zufriedenstellend erklärbar und beschreibbar sind, ist es möglich, diese abzuziehen, um den unerklärten Zusatzbeitrag über einen weiten Temperaturbereich alleine beobachten zu können. Abb. IV.14 zeigt die Daten, nachdem die in Kapitel IV.6a und IV.7 angegebenen Terme $\alpha(B)/T^2$, βT^3 und δT^5 abgezogen wurden. In den Temperaturbereichen, in denen einer dieser Terme dominant ist, ist eine stärkere Streuung der Meßpunkte natürlich unvermeidbar. Der Abfall oberhalb von 16 K ist darauf zurückzuführen, daß die Beschreibung des Gitterbeitrags durch die angegebenen Terme bei höheren Temperaturen nicht mehr gültig ist. Das \sqrt{T} -artige Verhalten bei der Nullfeldmessung ist, wie bereits vermutet, bis zu 15 K sichtbar; eine etwas kleinere Potenz, z.B. $\epsilon \cdot T^{0,45}$ ($\epsilon = 41,6$ mJ/mol K^{1,45}) wie eingezeichnet, scheint am besten zu passen.

Die Abweichung vom $T^{0,45}$ -Verhalten bei tiefen Temperaturen deutete sich bereits bei der Bestimmung des nuklearen Beitrags in Abb. IV.11b an. Ihre genaue Form hängt von der Größe des abgezogenen nuklearen Beitrags ab. Es ist jedoch

nicht möglich, einen so großen $1/T^2$ -Beitrag abzuziehen, daß diese Abweichung ganz verschwindet, am unteren Ende des Temperaturbereiches ergäben sich dann bereits negative spezifische Wärmen. Außerdem kann die spezifische Wärme nicht beliebig schnell absinken, da sie sich aus der Faltung der Zustandsdichte mit der Temperaturableitung der Besetzungsfunktion (z.B. einer Schottkyfunktion) ergibt. Wenn die Zustandsdichte bei kleinen Energien abrupt abbricht, findet man ein thermisch aktiviertes Verhalten in der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen. Bei einer Untersuchung der zu einzelnen Meßpunkten in diesem Bereich gehörenden Temperaturkurven wurden keine Hinweise auf mögliche Probleme bei der Messung oder der Auswertung gefunden.

Das Verhalten des Zusatzbeitrags im Magnetfeld ist sehr überraschend. Unterhalb einer magnetfeldabhängigen Grenztemperatur ergibt sich ein Potenzgesetz $C \sim T^p$ mit einem offenbar magnetfeldunabhängigen Exponenten $p \approx 1,67 \pm 0,1$; die Nähe zur rationalen Zahl $5/3$ mag Zufall sein. Ein Schottky-artiges Verhalten, das für Messungen im Magnetfeld von vielen Autoren postuliert wird, kann sicher ausgeschlossen werden. Über einen so großen Temperaturbereich wäre das in diesem Fall zu erwartende thermisch aktivierte Verhalten klar zu unterscheiden.

Auch an den in Kapitel IV.6b vermuteten linearen Termen muß nun gezweifelt werden, allerdings wären diese Terme erst bei den kleinsten eingezeichneten Meßwerten erkennbar, wo die Streuung (wegen des Abzugs des großen nuklearen Beitrags) bereits groß ist. Die Werte bei den tiefsten Temperaturen wurden aus diesem Grunde ohnehin weggelassen. Ein nur geringfügig geänderter nuklearer Beitrag könnte im untersten Temperaturbereich außerdem bereits ein anderes Bild ergeben. Eine Auftragung der ursprünglichen Daten als CT^2 gegen $T^{3,67}$ konnte den Sachverhalt auch nicht klären. Bei tiefsten Temperaturen findet man zwar eine Abweichung von der zu erwartenden Geraden, sie ist aber zu klein, um als signifikant bezeichnet werden zu können.

Ein weiterer interessanter Punkt ist die Verschiebung des T^p -Beitrags mit dem Magnetfeld. Wenn die Wechselwirkung der magnetischen Momente mit dem Magnetfeld dominiert, sollte sich die spezifische Wärme proportional zum Feld verschieben, d.h. die Temperatur, bei der ein bestimmter Wert erreicht ist, sollte zum Feld proportional sein: $T(C,B) \sim B$; dies ist sicher nicht erfüllt. Stattdessen könnte man versuchen, das Verhalten mit einem Gesetz der Form $T(C,B) \sim B^q$ zu beschreiben. Zwischen der 2- und der 4-Tesla-Messung wird das geforderte Gesetz mit $q \approx 0,67$ erfüllt, während sich zwischen der 4- und der 11-Tesla-Messung $q \approx 0,60$ ergibt. Ein derartiges Verhalten wurde bereits in Kapitel IV.2 angedeutet. Alternativ kann man dies auch durch eine Magnetfeldabhängigkeit des

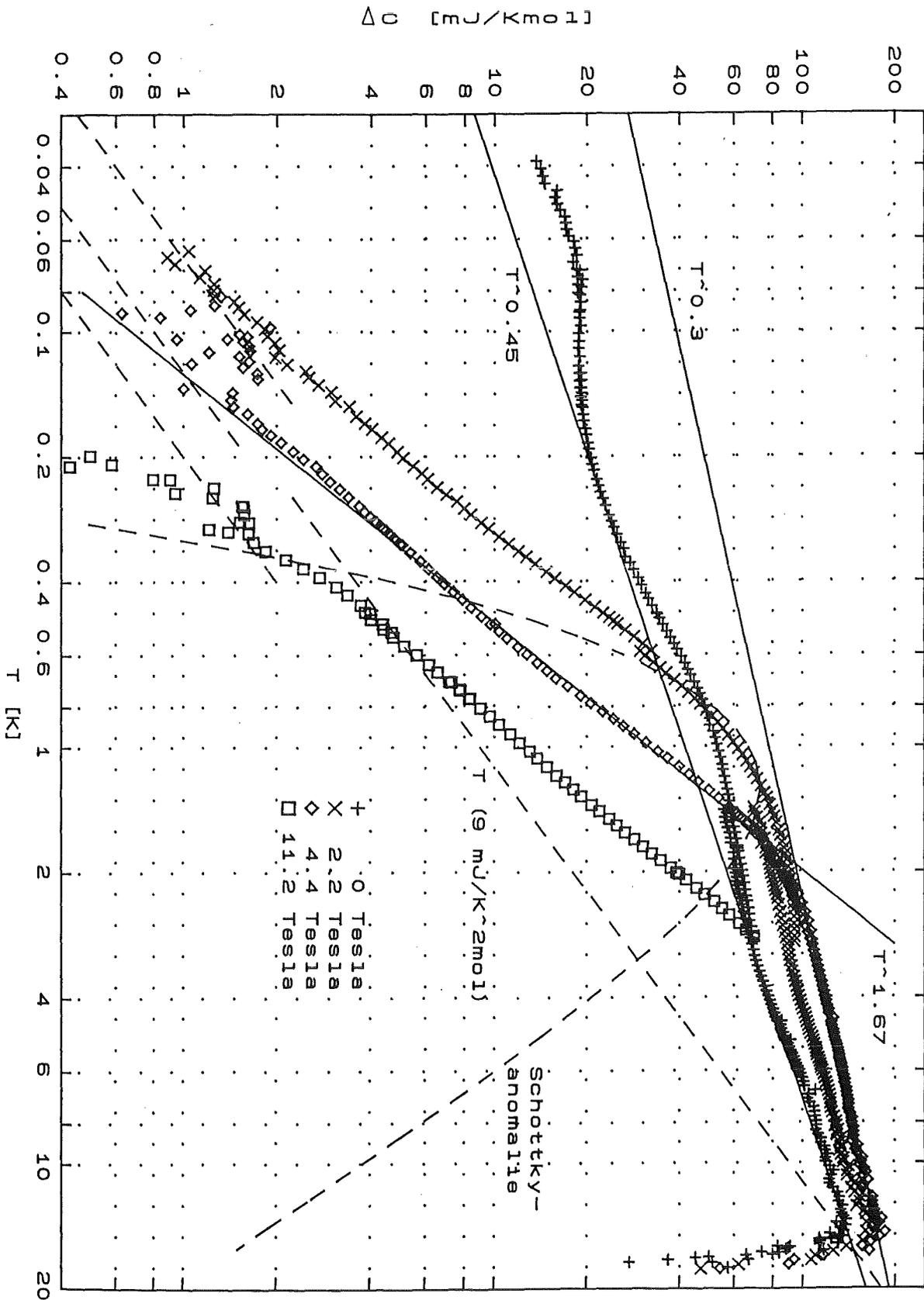


Abbildung IV.14:

Spezifische Wärme von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ nach Abzug des nuklearen Terms und des Gitterbeitrags (ab 1,4 K auch Daten von R. Ahrens). Die in Kapitel IV.6b erwogenen linearen Terme, die Obergrenze für einen linearen Term bei höheren Temperaturen (Kap. V.6), sowie eine Schottkyanomalie (0,02 Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen pro Formeleinheit mit $E = 2 \mu_B 2,2 \text{ T}$) sind gestrichelt eingezeichnet.

Vorfaktors ausdrücken: $C = A(B) T^p$. Zwischen der 4- und der 11-Tesla-Messung ergibt sich gerade $A(B) \sim B^{-1}$, zwischen der 2- und der 4-Tesla-Messung $A(B) \sim B^{-1,1}$.

Die Grenztemperatur T_{gr} , bis zu der dieses Verhalten gilt, liegt für die 2-Tesla-Messung bei etwa 1 K, für die 4-Tesla-Messung knapp unter 2 K. Für die 11-Tesla-Messung kann man einen Wert zwischen 4 und 5 K erwarten, die spezifische Wärme bei höheren Temperaturen konnte aber nicht mit einem so großen Feld gemessen werden. Die Grenztemperatur entspricht etwa gerade der Temperatur, bei der das Maximum einer Schottkyanomalie liegen sollte, die von mit dem äußeren Feld wechselwirkenden lokalisierten Elektronenspins herrührt ($k_B T \approx 0,416 \cdot g \cdot \mu_B \cdot B$, $T \approx 1,15$ K für $B = 2$ Tesla).

Oberhalb von T_{gr} sind die Änderungen der spezifischen Wärme mit dem Magnetfeld vergleichsweise gering. Von der 0- zur 4-Tesla-Messung vergrößert sich die spezifische Wärme bei 3 K um ca. 50%. Beschreibt man das Verhalten auch hier mit einem Potenzgesetz, so verkleinert sich gleichzeitig der Exponent von 0,45 auf etwa 0,3. Bei etwa 45 K würden sich die Kurven kreuzen. Die Zustandsdichte oberhalb von $E \approx 2,2 \cdot k_B \cdot T_{gr}$ wird also offenbar auf der Energieskala nur etwas "zusammengeschoben". Bemerkenswert ist, daß dies auch für Zustände gilt, deren Energieaufspaltung ohne Feld bereits viel größer ist als $k_B \cdot T_{gr}$. Bei einer Überlagerung unabhängiger Schottkyanomalien mit Energieaufspaltungen $E_i \pm g \cdot \mu \cdot B$ wäre dies nicht der Fall.

b) Entropie des Zusatzbeitrags

Abb. IV.15 zeigt die Meßdaten in der Form C/T gegen T aufgetragen. Die Fläche unter den einzelnen Kurven entspricht der Entropie S , die in dem Zusatzbeitrag enthalten ist:

$$S = \int C/T dT$$

Führt man diese Integration numerisch von $T \sim 0$ bis 15 K durch, erhält man die in Tabelle 3 angegebenen Werte. Bei der 2-Tesla-Messung wurde im Überlappbereich zwischen der eigenen und der Ahrenschen Messung gemittelt. Der Bereich unterhalb der niedrigsten Meßtemperatur wurde vernachlässigt, der Wert für die 0-Tesla-Messung ist daher noch etwas größer.

Für den Fall, daß der Zusatzbeitrag durch die Ausrichtung lokalisierter Elektronenspins verursacht wird, erwartet man eine Gesamtentropie von $S_g = n \cdot R \cdot \ln 2$, wobei n die Zahl der Spins pro Formeleinheit $YBa_2Cu_3O_7$

B	S [J/K·mol]
0 T	0,323
2 T	0,327
4 T	0,326

Tabelle 3: Entropie des Zusatzterms zwischen 0 und 15 K

darstellt. Diese Spins müßten bei einer Suszeptibilitätsmessung in Form eines paramagnetischen Beitrags sichtbar sein. Mit dem aus der Curie-Konstanten abgeschätzten Wert für n (0,09 Spins pro Formeleinheit) erhält man $S_g \approx 0,52$ J/K·mol. Dies paßt sehr gut zu den Werten aus der spezifischen Wärme, wonach bis 15 K etwa 63% der Gesamtentropie sichtbar sind. Bei anderen spezifischen Wärmemessungen wird beim Vergleich mit der Curie-Konstanten oft ein großes Entropiedefizit festgestellt. Dies ist vermutlich aber auf die Tatsache zurückzuführen, daß die Integration über ein kleineres Temperaturintervall

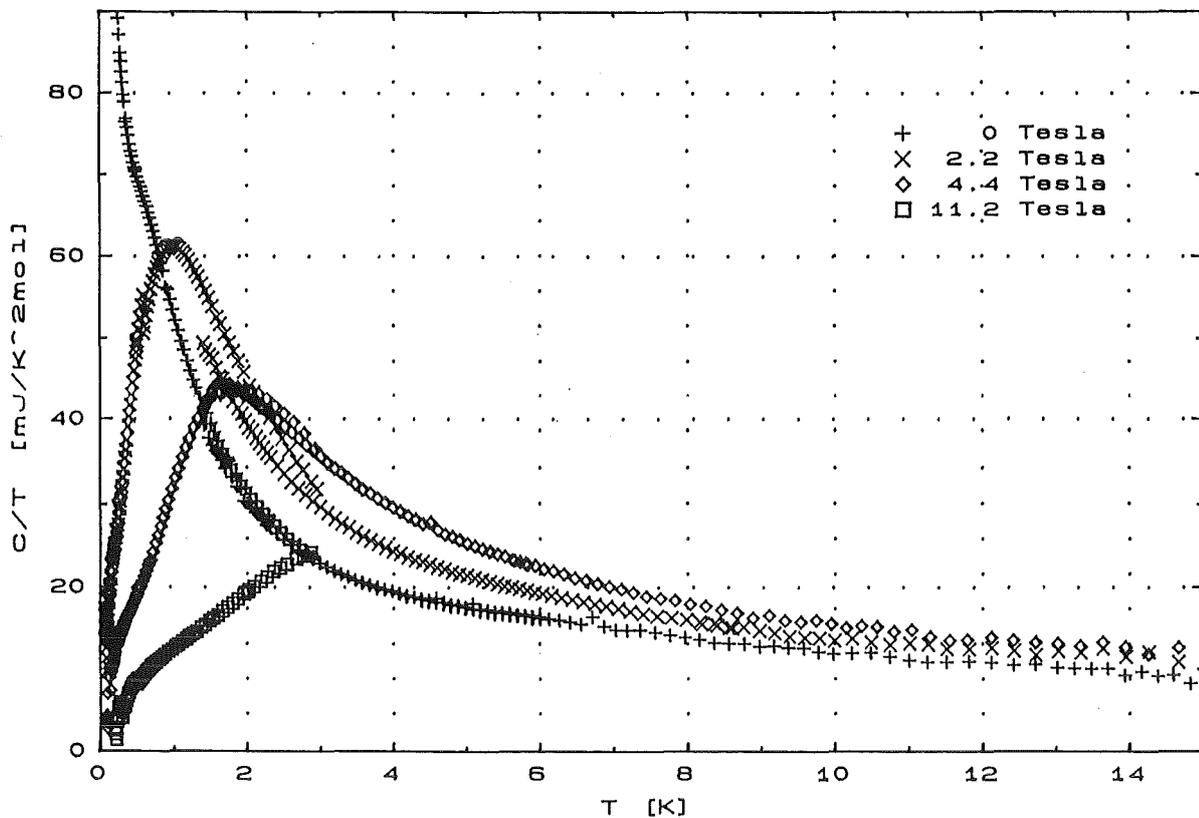


Abbildung IV.15:

Auftragung der Daten aus IV.14 als C/T gegen T zur Bestimmung der Entropie des Zusatzbeitrags.

durchgeführt wurde. Wenn man davon ausgeht, daß sich das Verhalten des Zusatzbeitrags $C \sim T^{0,45}$ bei $B = 0$ Tesla zu höheren Temperaturen fortsetzt, wird die aus der Curie-Konstanten abgeschätzte Gesamtentropie erst bei etwa 50 K erreicht.

In diesem Zusammenhang sei noch auf ein Verfahren von N.E. Phillips / Phillips 1990 / hingewiesen, bei dem der Anteil von "intrinsischen" Cu^{2+} -Momenten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben durch die Integration der Entropie einer Schottky-ähnlichen Anomalie bestimmt wird, die ihr Maximum in einem Feld von 7 Tesla etwa bei 4 K hat. Die Gesamtzahl der Momente wird wie hier aus der Curie-Konstanten bestimmt, und der fehlende Teil soll von Fremdphasen stammen. Nach den hier gezeigten Daten ist eine Unterscheidung zwischen intrinsischen Momenten und Fremdphasenanteil mit Hilfe der spezifischen Wärme nicht möglich.

V. DISKUSSION DES ZUSATZBEITRAGS ZUR SPEZIFISCHEN WÄRME VON $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

An $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ wurden bereits viele spezifische Wärmemessungen durchgeführt, zum Teil auch bei tiefsten Temperaturen ($T < 1$ Kelvin), die meisten allerdings nicht im Magnetfeld. Es wird generell ein Zusatzbeitrag zur spezifischen Wärme gefunden, der in seiner Form bei verschiedenen Autoren meist ähnlich ist, dessen Größe aber typisch innerhalb einer Dekade variiert. Abb. V.1 zeigt einige solcher Messungen. Von den Autoren wird dieser Zusatzbeitrag häufig als linearer Term interpretiert, obwohl an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ noch niemand eine lineare spezifische Wärme über einen hinreichend großen Temperaturbereich gemessen hat. Diese Interpretation der Daten wird inzwischen von vielen als unangemessen angesehen, ist aber immer noch weit verbreitet. Als Ursache hierfür sind zum einen die Vorhersagen einiger Theorien, z.B. RVB, anzusehen, die die Existenz linearer

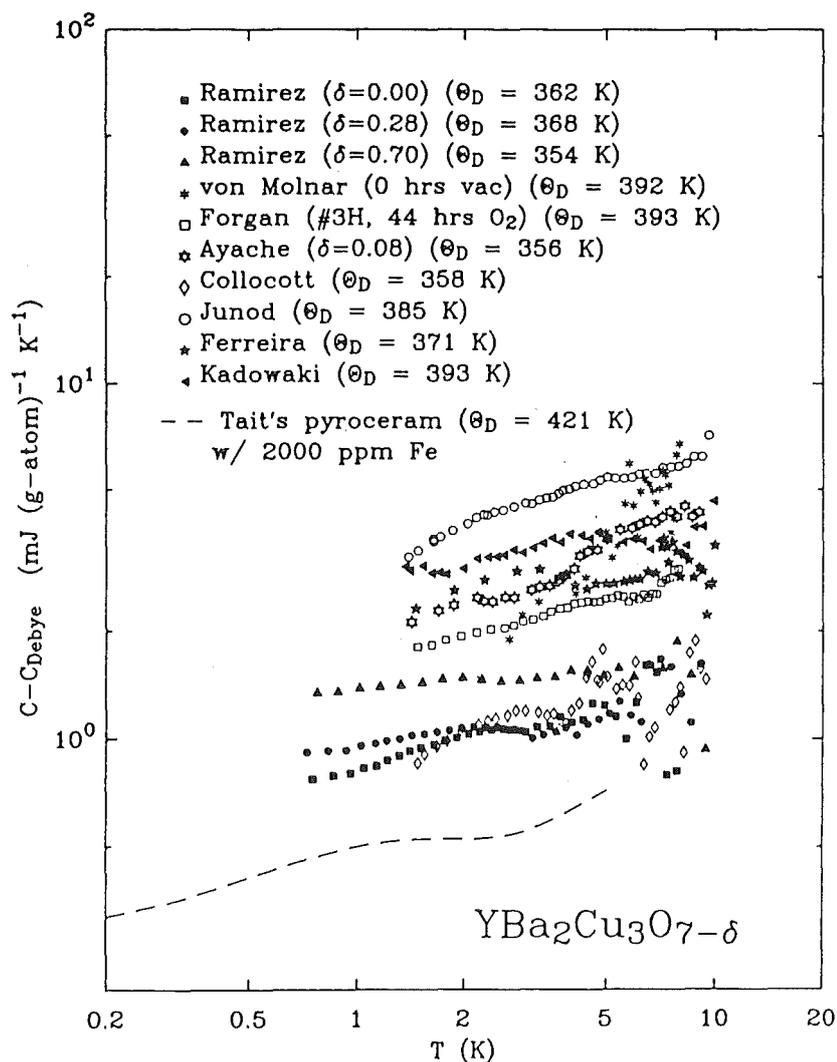


Abbildung V.1:

Zusatzbeitrag zur spezifischen Wärme bei verschiedenen Autoren nach /Fischer 1988/.

Terme in Hochtemperatursupraleitern gefordert haben, zum anderen aber auch die Gewohnheiten vieler Experimentatoren, ihre Daten in Form eines linearen Terms, eines Gitterbeitrages und ggfs. einer Schottkyanomalie zu interpretieren, was bei den meisten Stoffen bei tiefen Temperaturen auch gerechtfertigt ist. Häufig werden die Daten von vornherein als C/T gegen T^2 aufgetragen, wodurch die Existenz eines linearen Terms suggeriert werden kann, selbst wenn bei der neutraleren doppellogarithmischen Auftragung keinerlei Anzeichen für ein solches Verhalten erkennbar sind. Abb. V.2 a-c zeigt ein Beispiel für die Suggestivkraft verschiedener Auftragungen.

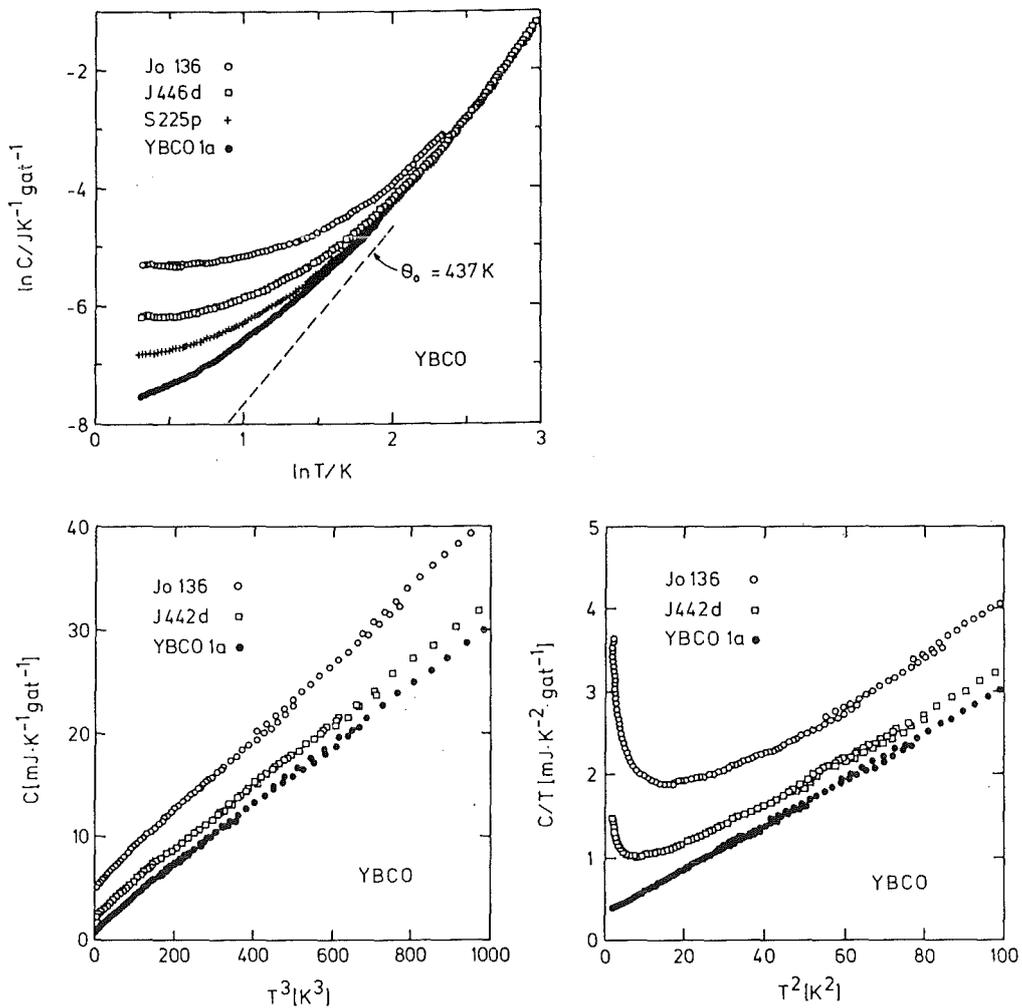


Abbildung V.2 a-c:

Spezifische Wärme mehrerer $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Proben nach /Eckert 1989/ in verschiedenen Auftragungen, entnommen aus /Junod 1990a/.

1. Erklärung des Zusatzterms durch Fremdphasen

Viele Autoren sehen den schwach temperaturabhängigen Term in der spezifischen Wärme als einen extrinsischen Beitrag an, d.h. als den Beitrag einer Verunreinigung mit einem fremden Stoff. (Das Zustandekommen dieses Terms ist dann allerdings keineswegs leichter zu erklären.) Für viele Proben, besonders aus der Anfangszeit der Hochtemperatursupraleitungs-Forschung, trifft diese Interpretation für einen Teil des Zusatzbeitrages sicherlich zu. Inzwischen erscheint es aber sehr unwahrscheinlich, daß dies für den gesamten Zusatzterm generell gilt.

Besonders BaCuO_{2+x} erscheint vielen als ein geeigneter Kandidat für die gesuchte Fremdphase. Diese Substanz zeigt bei tiefen Temperaturen eine hohe und je nach Sauerstoffgehalt auch über einen breiten Temperaturbereich verteilte und strukturarme spezifische Wärme /Kuentzler 1988/, die auf den ersten Blick auch ähnlich wie der Zusatzterm in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ vom Magnetfeld abhängt / Sasaki 1988 /. Konkrete Versuche, den vermuteten Beitrag des BaCuO_{2+x} abzuziehen, stoßen jedoch auf große Schwierigkeiten und sprechen eher gegen diese Hypothese / Ahrens 1988, 1990 /. Man könnte diese allerdings noch auf den unklaren Sauerstoffgehalt zurückführen, von dem die spezifische Wärme des BaCuO_{2+x} stark abhängt. In einem Fall konnte BaCuO_{2+x} mit hohem Sauerstoffgehalt ausgeschlossen werden / Reeves 1989 /, da es durch Ramanstreuung nachgewiesen werden kann, gerade die sauerstoffreiche Form weist aber die hohe und breit verteilte spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen auf. Andere mögliche Verunreinigungen erscheinen aufgrund ihrer spezifischen Wärme weniger geeignet, den Zusatzterm in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zu erklären.

Es gibt aber auch eine Reihe allgemeiner Argumente, die gegen eine Erklärung durch Fremdphasen sprechen:

- ▶ Trotz erheblicher Fortschritte bei der Probenpräparation in den letzten Jahren ist es bisher noch niemandem gelungen, eine $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ -Probe herzustellen, die frei ist von Zusatzbeiträgen zur spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen.
- ▶ Ähnliche Zusatzterme treten auch in anderen Hochtemperatursupraleitern auf, die nicht alle die gleichen Fremdphasen aufweisen können wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$.
- ▶ Gerade in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, das die gleichen Fremdphasen enthalten sollte, tritt der Zusatzterm hingegen nicht unbedingt auf oder ist zumindest wesentlich kleiner / Junod 1990 /.

- ▶ Der Zusatzterm kann durch die Erzeugung von Unordnung im Kristall, z.B. durch Neutronenbestrahlung / Aleksashin 1988 / oder durch Einbau von Fremdionen / Junod 1990a; Loram 1990a; Nakazawa 1991 / vergrößert werden. Die Konzentration von Fremdphasen wird zumindest bei der Neutronenbestrahlung aber sicherlich nicht geändert.
- ▶ Wie bereits oben erwähnt, relaxieren die Kupferkernspins bei tiefen Temperaturen mit einem $e^{-\sqrt{t/t_0}}$ -Gesetz. Noch deutlicher als in der spezifischen Wärme ist dies bei NMR-Messungen zu erkennen / Imai 1988 /. Die Erklärung dieses Verhaltens mit einem Relaxationsprozeß über lokalisierte paramagnetische Momente impliziert, daß sich diese Relaxationszentren in der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Matrix selbst befinden und über den gesamten Kristall verteilt sind. Wenn sie in Ausscheidungen konzentriert wären, würde man kein ausgeprägtes $e^{-\sqrt{t/t_0}}$ -Verhalten mehr erwarten, da dort dann fast alle Kernspins ein Relaxationszentrum in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft haben. Außerdem mißt man im Magnetfeld fast den gesamten nuklearen Beitrag zur spezifischen Wärme, was dann ebenfalls nicht zu erwarten wäre. Es ist naheliegend, daß es sich um die gleichen magnetischen Momente handelt, die bei hohen Temperaturen durch ihren Curie-Beitrag zur Suszeptibilität und bei tiefen Temperaturen durch die magnetfeldabhängige spezifische Wärme sichtbar sind.
- ▶ Die in Abb. V.1 demonstrierte universelle Form des Zusatzterms, $C(T) \sim T^\alpha$ mit $\alpha \leq 0,5$ spricht ebenfalls gegen eine extrinsische Ursache. Im Fall einer Überlagerung von Beiträgen verschiedener Fremdphasen sollte sich kein so einheitliches Verhalten ergeben. Auch falls BaCuO_{2+x} die Hauptursache ist, sollte die Form der spezifischen Wärme stärker variieren, da sie dann stark vom Sauerstoffgehalt x des BaCuO_{2+x} abhängt / Ahrens 1988,1990, Kuentzler 1988 /.

Dieses Argument bekommt zusätzliches Gewicht, wenn man die oben vorgestellte Nullfeldmessung mit den Daten von Lasjaunias et al. /Lasjaunias 1988/ (Abb. V.3) vergleicht. Trotz verschiedener Herstellungsverfahren ist die Übereinstimmung nicht nur qualitativ sondern sogar quantitativ verblüffend gut. Die Meßkurven verlaufen fast parallel, wobei die eigenen Meßwerte ca. 5-10% größer sind. Der hier untersuchte Einkristall wurde in einem Al_2O_3 -Tiegel aus der Schmelze gezogen und ist daher mit Aluminium verunreinigt, während die Probe von Lasjaunias aus mehreren kleinen Einkristallen bestand, die durch einen Mineralisationsprozeß hergestellt wurden. Derartige Proben sind zwar weitgehend frei von Aluminium, enthalten aber Einschlüsse bestimmter Fremdphasen, besonders die sogenannte "grüne Phase", Y_2BaCuO_5 . Lasjaunias meint, daß diese Substanz für die Anomalie bei ca. 0,8 K verantwortlich sein könnte, die er von

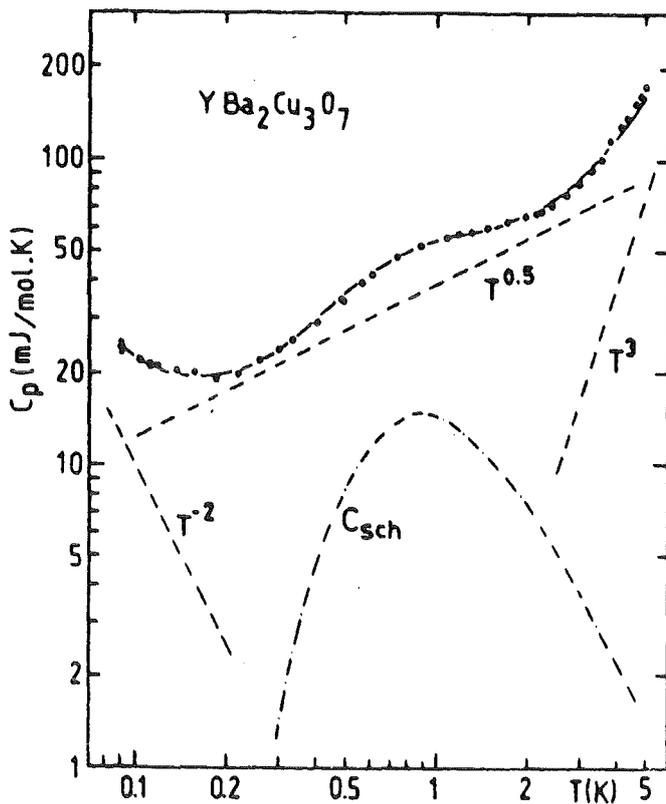


Abbildung V.3:

Spezifische Wärme von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ -Einkristallen nach /Lasjaunias 1988/. Die gestrichelten Linien sind Fits mit T^{-2} , $T^{0.5}$, T^3 und einer Schottkyfunktion.

dem \sqrt{T} -artigen Verhalten unterscheidet. Die Anomalie scheint eher ein Bestandteil des Zusatzterms* zu sein, es ist aber wenig sinnvoll, über dessen "Feinstruktur" zu diskutieren, solange der grobe Verlauf, $C \sim T^\alpha$, noch unverstanden ist. Einen zu diesen beiden Messungen fast parallelen Verlauf der spezifischen Wärme zeigen auch drei von vier polykristallinen Proben (Abb. V.4), die P. Gutmiedl untersucht hat /Gutmiedl 1988/. Lediglich die Größe des Beitrags ist bei den einzelnen Proben um einen Faktor 2 bis 5 kleiner.

Abb. V.5 zeigt neueste noch nicht veröffentlichte Messungen von R. Caspary /Caspary 1991/ an einem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ -Polykristall. Der Zusatzterm in der Messung ohne Magnetfeld läßt sich wieder sehr gut mit $\Delta C \sim T^{0,45}$ beschreiben, allerdings fehlt hier die Anomalie bei 0,8 K. Die spezifische Wärme im Magnetfeld ist bei tiefen Temperaturen wieder proportional zu $T^{5/3}$. Der Zusatzbeitrag ist insgesamt um einen Faktor $\sim 2,5$ kleiner als bei den vorgestellten Messungen.

*. Inzwischen gibt es Hinweise, daß die Anomalie auch durch adsorbierten molekularen Sauerstoff verursacht worden sein könnte.

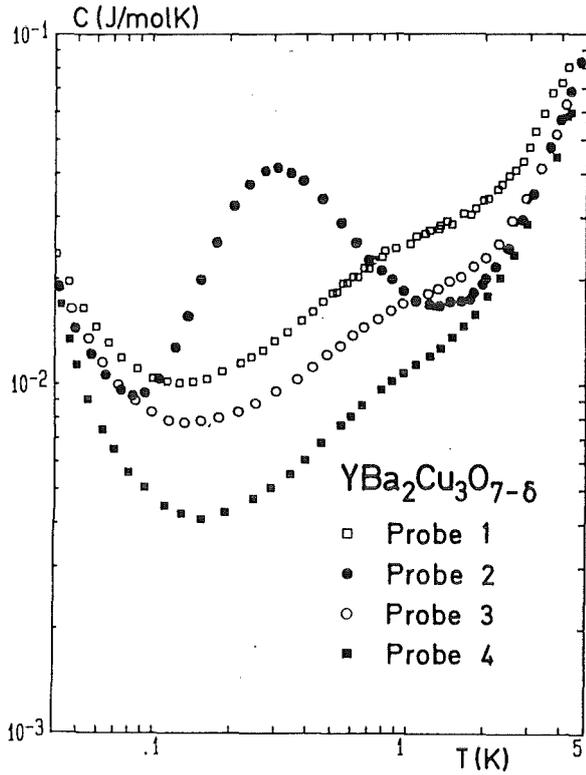


Abbildung V.4:
Spezifische Wärme von vier $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -
Polykristallen nach /Gutsmiedl 1988/.

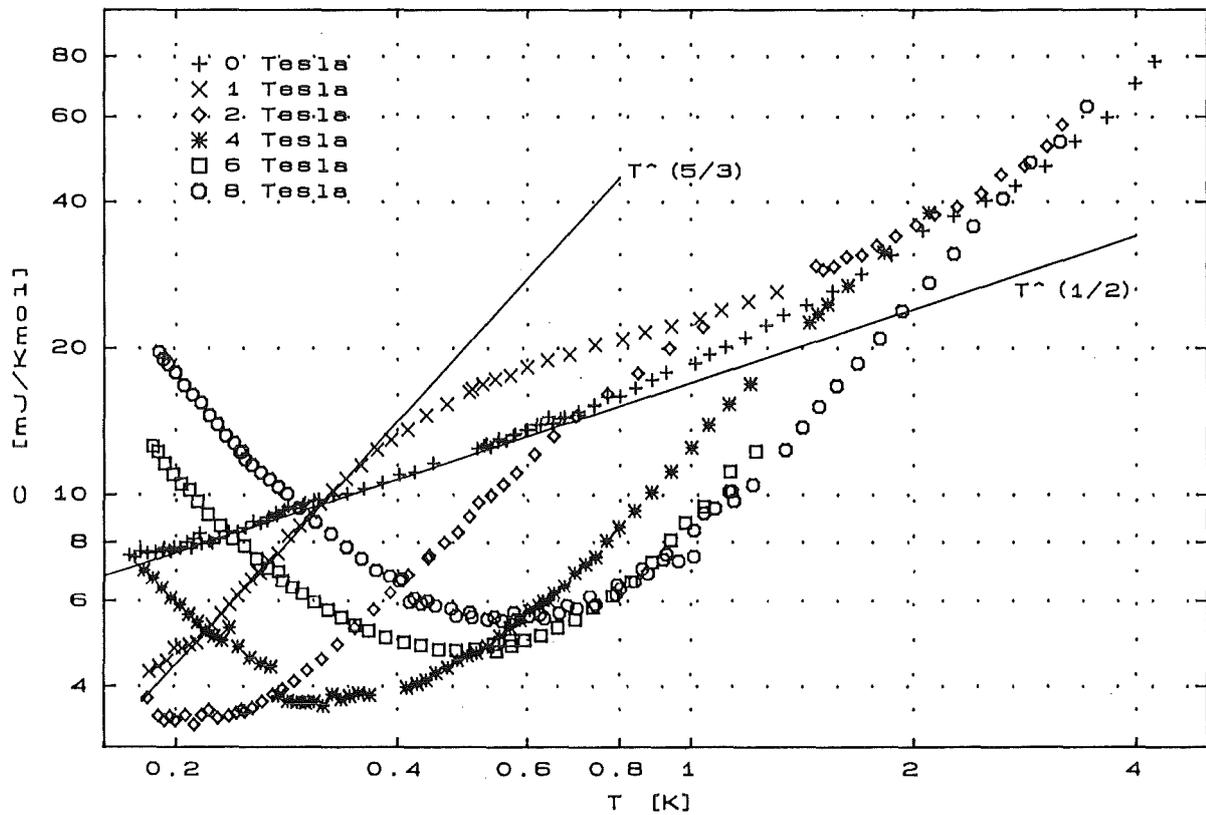


Abbildung V.5:
Spezifische Wärme eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Polykristalls in verschiedenen Magnetfeldern nach /Caspary 1991/.

Qualitative Übereinstimmung besteht auch zu den Messungen der spezifischen Wärme, die von Goll et al. /Goll 1991/ an 4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einkristallen und einem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Film zwischen 70 mK und 2 K durchgeführt wurden. Der Zusatzterm konnte bei den Messungen ohne Magnetfeld durch ein Potenzgesetz mit einem Exponenten $\alpha \leq 1$ beschrieben werden, dessen Wert aber, wie auch die Größe des Vorfaktors, von Probe zu Probe variierte. In einem Magnetfeld von 3 Tesla wuchs der Exponent α , mit einer Ausnahme, auf einen Wert zwischen 1,5 und 1,8. Eine Steigerung des Feldes auf 6 Tesla ließ den Exponenten fast unverändert, während der Vorfaktor stark reduziert wurde.

Es muß bezweifelt werden, daß der Zusatzterm zur spezifischen Wärme im wesentlichen ein Beitrag von Fremdphasen ist. Dennoch muß es sich nicht um einen intrinsischen Beitrag handeln in dem Sinn, daß er auch in einem idealen Einkristall auftreten würde. Viele der hier erwähnten Argumente deuten darauf hin, daß er etwas mit der Unordnung im Kristall zu tun hat.

2. Zwei-Niveau-Tunnelsysteme als Ursache

In stark ungeordneten Systemen, den amorphen Festkörpern, findet man ebenfalls einen Zusatzbeitrag zur spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen, der aber etwa linear mit der Temperatur variiert ($C \sim T^n$, $1 \leq n \leq 1,3$). Die Tunnelsysteme, die nach dem Tunnelmodell / Anderson 1972 / dafür verantwortlich sind, zeigen sich auch in anderen charakteristischen Eigenschaften. Tatsächlich wurde bei Vibrating-Reed-Messungen der für amorphe Festkörper typische Temperaturverlauf von Schallgeschwindigkeit und -dämpfung gemessen / Golding 1987, Nunez Regueiro 1988 /, in der Wärmeleitfähigkeit fand man häufig eine quadratische Temperaturabhängigkeit / Graebner 1988, Freeman 1987, Bernasconi 1988, Uher 1990 /, die durch Streuung von Phononen an Tunnelsystemen erklärt werden kann, und bereits in Kapitel IV.2 sind Nachheizeffekte erwähnt worden, wie sie für Gläser typisch sind / Sahling 1988 /.

Aus einigen dieser Messungen läßt sich die Zustandsdichte der Tunnelsysteme abschätzen, wobei sich herausstellt, daß nur ein kleiner Teil der zusätzlichen spezifischen Wärme mit Tunnelsystemen erklärbar ist (z.B. /Nunez Regueiro 1988/). Nach einer genaueren Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit verschiedener Hochtemperatursupraleiter / Sparn 1990 / muß man davon ausgehen, daß der quadratische Term in der Wärmeleitfähigkeit auch nicht von Tunnelsystemen verursacht wird. Aufgrund der Abhängigkeit des Terms vom Magnetfeld, der Korngröße und anderer Argumente wird dort die Streuung von Phononen an ungepaarten

Ladungsträgern als Ursache angenommen. Für deren Existenz spricht der lineare Term in der Wärmeleitfähigkeit, der bei den meisten Messungen bei tiefsten Temperaturen erkennbar ist / z.B. Sparn 1988, 1990; Salce 1988 /.

Um die zusätzliche spezifische Wärme mit Tunnelsystemen erklären zu können, wäre eine viel größere Zustandsdichte nötig als in den meisten amorphen Festkörpern. Bei einer kristallinen Substanz wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ ist dies nicht plausibel. Die klassischen Tunnelsysteme sind außerdem nicht magnetisch, sie entstehen durch strukturelle Defekte, die für einzelne Atome oder Atomgruppen ein Doppelmuldenpotential erzeugen. Die starke Magnetfeldabhängigkeit des Zusatzterms schließt diese Erklärung also aus.

3. Spinglasverhalten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$

Eine breit verteilte magnetfeldabhängige spezifische Wärme findet man in Spingläsern. Die Ähnlichkeit des Zusatzterms in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ zur spezifischen Wärme von Spingläsern wurde bereits festgestellt / Caspary 1988 und 1989 /. Zu konventionellen Spingläsern, wie CuMn oder $(\text{La},\text{Gd})\text{Al}_2$, bestehen jedoch auch signifikante Unterschiede. Ohne Magnetfeld findet man dort bei tiefen Temperaturen einen linearen Term in der spezifischen Wärme / z.B. Trainor 1974 /. Bei Spingläsern mit ferrömagnetisch gekoppelten Spins ist häufig die Anregung von Spinwellen möglich, die zu einem $T^{3/2}$ -Term in der spezifischen Wärme führen /Coey 1977, Thomson 1981/. Ein Term, der etwa zu \sqrt{T} proportional ist, wäre aber für ein Spinglas sehr ungewöhnlich. Daß dies ein signifikanter Unterschied ist, wird deutlicher, wenn man das Verhalten der Zustandsdichte $D(E)$ für $E \rightarrow 0$ bzw. $E \rightarrow E_F$ betrachtet: in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ wird sie singulär $D(E) \sim E^{a-1}$, während ein linearer Term eine konstante Zustandsdichte bedeutet. (Wenn die Zustandsdichte für $T \rightarrow 0$ einem Potenzgesetz folgt, $D(E) \sim E^n$ mit $n > -1$, gilt für die spezifische Wärme ein Potenzgesetz mit einem um eins größeren Exponenten, $C(T) \sim T^{n+1}$).

Das Verhalten im Magnetfeld ist ebenfalls anders. Bei den meisten Spingläsern bleibt der lineare Term erhalten, lediglich der Vorfaktor sinkt mit wachsendem Feld ab / z.B. Bredl 1978, Fogle 1983 /. In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ verschwindet die Zustandsdichte des Zusatzterms für $E \rightarrow 0$ bzw. $E \rightarrow E_F$, auch bereits bei beliebig kleinen Magnetfeldern, wenn das zwischen 2 und 11 Tesla beobachtete Verhalten generell gilt ($D(E) \sim E^{2/3}$, wenn $C(T) \sim T^{5/3}$ für $T \rightarrow 0$).

Es gibt auch Spingläser, bei denen sich das Tieftemperaturverhalten im Magnetfeld qualitativ ändert. Bei $(\text{Eu},\text{Sr})\text{S}$ beispielsweise findet man bei kleinen Feldern ein Potenzgesetz in der spezifischen Wärme ($C \sim T^n$ mit $n = 1$ für $B = 0$) mit

einem mit dem Magnetfeld kontinuierlich wachsenden Exponenten / von Löhneysen 1985 /. Bei größeren Feldern geht das Potenzgesetz in ein thermisch aktiviertes Verhalten über. Die durch das Magnetfeld erzeugte Energieaufspaltung wird in diesem Fall größer als die Breite der Verteilung von Kopplungsenergien.

Eine Änderung des Exponenten im Magnetfeld, wobei der Exponent aber nicht von der Größe des Magnetfeldes abhängt, ist jedoch sehr ungewöhnlich.

4. Eindimensional gekoppelte Spins in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$

Eine interessante Idee, das ungewöhnliche Verhalten des Zusatztermes zu erklären, wurde von J. Baak et al. / Brom 1990, Baak 1989, Baak 1990 / zur Diskussion gestellt. Ausgehend von der auffälligen Ähnlichkeit zur spezifischen Wärme eindimensionaler Leiter bei tiefen Temperaturen, insbesondere zu TCNQ-Verbindungen (Tetracyanoquinodimethan) / z.B. Azevedo 1977 /, schlagen sie ein speziell für diese Substanzen entwickeltes Modell / Bulaevskii 1972 / zur Erklärung vor. In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ bieten sich die Cu-O-Ketten für eine Beschreibung durch dieses Modell an.

Das Modell geht von einer Kette von Spins aus, die von Elektronen stammen, die durch starke Coulombabstoßung bei $T=0$ lokalisiert sind (Mott-Lokalisierung). Wie im Hubbard-Modell erhält man eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen benachbarten Spins, die Kopplungskonstanten J_m sollen aber durch die starke Unordnung in der Kette verteilt sein. Folgender Hamiltonoperator stellt den Ausgangspunkt dar:

$$(V.1) \quad H = \sum_m (2 J_m S_m^x S_{m+1}^x - g \mu_B B S_m^z)$$

Außer durch Coulombabstoßung könnten die Elektronen aber auch durch die Unordnung in der Kette lokalisiert sein (Anderson-Lokalisierung). Es läßt sich sogar zeigen, daß in einem eindimensionalen System bereits eine infinitesimale Unordnung zu einem Metall-Isolator-Übergang, d.h. zu lokalisierten Elektronenzuständen bei $T=0$, führt / Mott 1961, Borland 1963 oder Skalentheorie, z.B. Lee 1985 /.

Die Entstehung einer singulären Zustandsdichte in diesem System läßt sich nach Bulaevskii folgendermaßen verstehen: Die stärker gekoppelten Spins orientieren sich zwar mit abnehmender Temperatur zueinander und verlieren dabei an Entropie, in einer Kette treten aber immer wieder Stellen auf, an denen die Kopplung sehr schwach ist. Die Kette zerfällt so in viele einzelne Segmente, die sich

fast unabhängig voneinander orientieren können; viele dieser Segmente tragen einen Nettospin. Die Länge der Segmente wächst zwar mit abnehmender Temperatur, in einem eindimensionalen System divergiert aber die Zustandsdichte. Es wurde auch von anderen Autoren gezeigt, daß die Zustandsdichte in einem solchen System singular ist. Es genügt bereits, daß die Spins die Kettenplätze zufällig besetzen und die Wechselwirkung zwischen ihnen exponentiell vom Abstand abhängt /Theodorou 1977, 1979 /.

Die genaue Form der Zustandsdichte läßt sich nach Bulaevskii nicht berechnen, da die Renormalisierung einer temperaturabhängigen Zustandsdichte $\rho_0(E,T)$ zu einer effektiven Zustandsdichte $\rho(E)$ nicht allgemein durchgeführt werden kann. Die Zustandsdichte soll die Form $\rho(E) = A \cdot k_B^{-1} \cdot (E/k_B)^{\alpha_B}$ haben, wobei die Parameter A und α_B aus experimentellen Daten bestimmt werden müssen. Bei bekannter Zustandsdichte lassen sich dann mit diesem Modell die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der spezifischen Wärme und der Suszeptibilität (bei $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ aber unterhalb T_c nicht meßbar) berechnen, ohne weitere freie Parameter anzupassen.

Baak et al. wenden dieses Modell nicht nur auf die eigenen Messungen der spezifischen Wärme, sondern auch auf die Daten anderer Autoren an. Sie zeigen, daß sich der Zusatzterm in den Nullfeldmessungen mit diesen zwei Parametern gut fitten läßt und daraus die spezifische Wärme bei verschiedenen Magnetfeldern berechnet werden kann. Abb. V.6a zeigt ein Beispiel mit Daten von Phillips et al. /Phillips 1987 /. Auch die bereits erwähnten Daten von Caspary et al. /Caspary 1989 / lassen sich mit diesem Modell beschreiben. Abb. V.6b zeigt die spezifische Wärme im Nullfeld nach Abzug des nuklearen und phononischen Beitrags. Baak et al. weisen darauf hin, daß sich die Anpassung verbessert, wenn man von einem kleineren nuklearen Beitrag ausgeht, wodurch auch die Diskrepanz zu dem theoretisch erwarteten Wert verringert würde (vergl. Kap. IV.6a).

Der Zusatzterm ist bei den Messungen von Caspary et al. nur etwa ein Zehntel so groß wie bei den in Kap. IV vorgestellten Messungen. Es ist generell festzustellen, daß der Zusatzterm in Polykristallen deutlich kleiner ist als in Einkristallen. Ein Zusammenhang zur unterschiedlichen Sauerstoffbeladung ist naheliegend und kann als weiteres Argument für das Modell von Bulaevskii aufgefaßt werden. Ein Anwachsen des Zusatzbeitrags mit sinkender Sauerstoffbeladung wurde schon häufig beobachtet / z.B. Ayache 1987, Fischer 1988; Nakazawa 1991 /, oft wird der Zusatzbeitrag aber als Überlagerung eines linearen Terms und anderer Beiträge interpretiert / Collocott 1990 /. Nakasawa et al erwähnen, daß der Zusatzterm bei Sauerstoffkonzentrationen, bei denen die Leer-

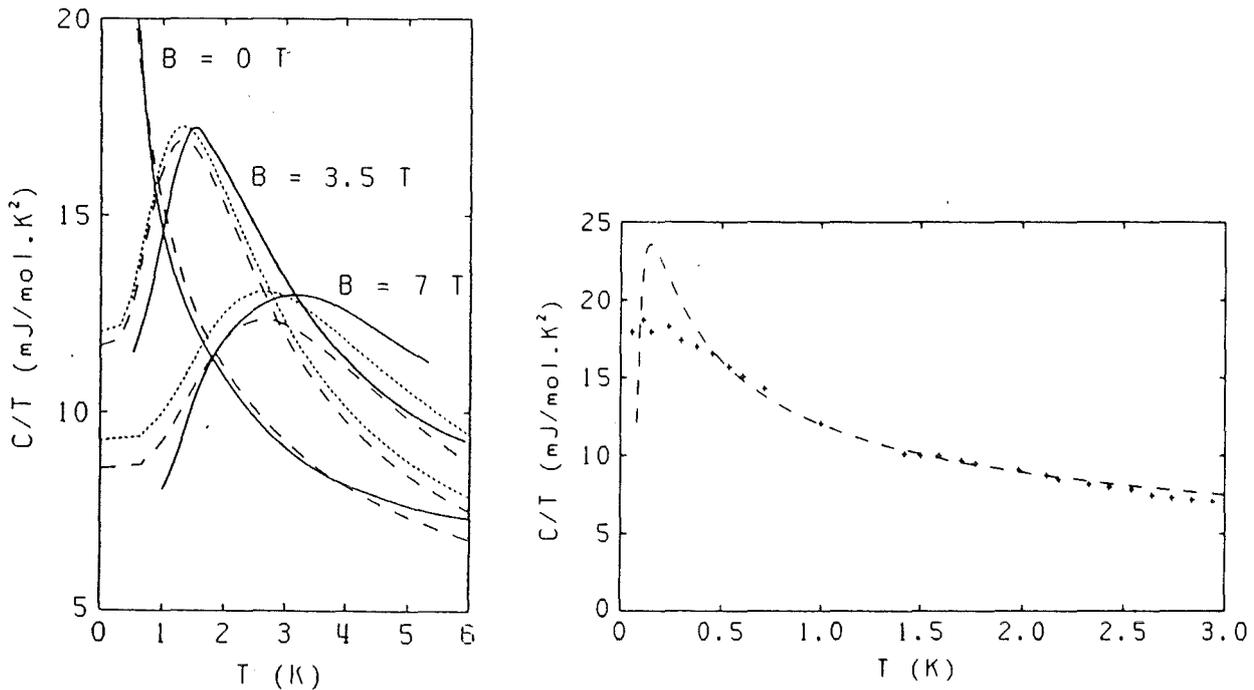


Abbildung V.6a,b:

Zusatzterm in der spezifischen Wärme von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ und mit dem Bulaevskii-Modell bestimmte Kurven (gestrichelt) nach /Baak 1990/.

a) (links) Daten aus /Phillips 1987/

b) (rechts) Daten aus /Caspary 1989a/

stellen in den Ketten ordnen können, besonders klein ist. Ein Hinweis auf eine mit sinkendem Sauerstoffgehalt wachsende Zahl von lokalisierten Momenten in den Cu-O-Ketten wurde bei NQR-Messungen gefunden /Mihaly 1988/.

Beim Vergleich der Angaben über den Sauerstoffgehalt, besonders bei älteren Arbeiten, ist jedoch große Vorsicht geboten, wenn dazu die Gitterkonstante in c-Richtung herangezogen wurde. Die Abhängigkeit der c-Gitterkonstanten durchläuft zwischen $\delta=0,05$ und $\delta=0,1$ ein Minimum /Rusiecki 1990/. Caspary et al. geben für den Sauerstoffgehalt $\delta \approx 0,15$ an, also etwa den gleichen Wert wie bei dem hier verwendeten Einkristall, der Sauerstoffgehalt könnte bei gleicher c-Gitterkonstante aber ebenso nahe $\delta=0$ liegen. Diese Einschränkung gilt auch für die Untersuchung von Gutmiedl /Gutmiedl 1988/, der keine Abhängigkeit des Zusatzterms vom Sauerstoffgehalt feststellen konnte.

Es gibt jedoch auch ein starkes Gegenargument gegen die Anwendbarkeit des Modells von Bulaevskii: Nach Bulaevskii kann die Singularität in der Zustandsdichte nur in eindimensionalen Systemen auftreten, der Zusatzterm läßt sich aber auch in Hochtemperatursupraleitern beobachten, die keine Ketten besitzen. Abb. V.7 zeigt eine Messung von Gutmiedl an supraleitendem $(\text{LaSr})_2\text{CuO}_4$, bei der ein \sqrt{T} -Beitrag zwischen 0,1 und 1 Kelvin dominant ist /Gutmiedl 1987,

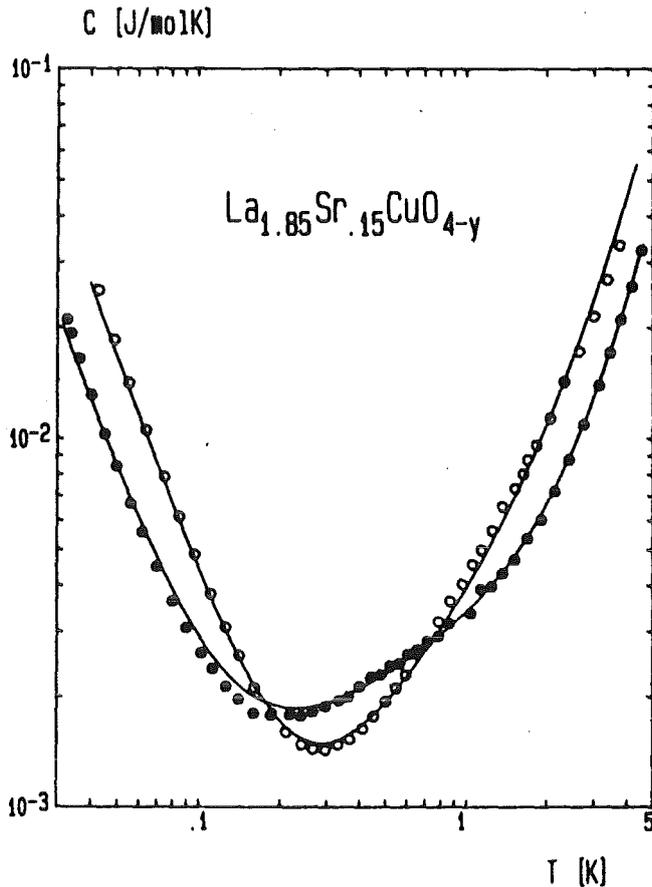


Abbildung V.7:

Spezifische Wärme von $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ nach /Gutsmiedl 1987/ (gefüllte Kreise: supraleitend, ungefüllte Kreise: halbleitend durch Sauerstoffentzug).

1988 /. In der durch Sauerstoffentzug halbleitend gemachten Verbindung und in La_2CuO_4 ist dieser Term nicht vorhanden. Zwar zeigen viele andere Messungen an $(\text{LaSr})_2\text{CuO}_4$ keinen solchen Beitrag, es ist jedoch denkbar, daß er wie in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ von vielen Autoren, die nach einem linearen Term gesucht haben, übersehen wurde.

Anstatt das Verfahren von Baak et al. auch auf die vorliegenden magnetfeldabhängigen Messungen anzuwenden, erscheint es sinnvoller, zunächst die Vorhersage des Bulaevskii-Modells für den Grenzfall $k_B T \ll g \mu_B B$ zu prüfen; bei anderen Messungen wurden nämlich im Magnetfeld keine dazu ausreichend tiefe Temperaturen erreicht. Nach Bulaevskii soll ein linearer Term von folgender Größe auftreten (Gl. V.3), wobei die Konstanten $A \times N$ und $\alpha_B (= 1 - \alpha)$ mit Hilfe von Gl. V.4 aus der Nullfeldmessung bestimmt werden können /Bulaevskii 1972/:

$$(V.3) \quad C(T, B) = \gamma_B(B) \times T = \frac{n^2}{3} A \cdot N \cdot k_B \cdot \left(\frac{k_B}{g \mu_B B} \right)^{\alpha_B} \times T, \quad k_B T \ll g \mu_B B$$

$$(V.4) \quad C(T, B=0) = 2 \cdot (1 - 2^{\alpha_B - 1}) \cdot \Gamma(3 - \alpha_B) \cdot \zeta(2 - \alpha_B) \cdot A \cdot N \cdot k_B \times T^{1 - \alpha_B}$$

B [Tesla]	Y [mJ/mol K ²]
2,2	38,5
4,4	26,3
11,2	15,7

Tabelle 4: Lineare Terme nach dem Bulaevskii-Modell für $k_B T \ll g \cdot \mu_B \cdot B$

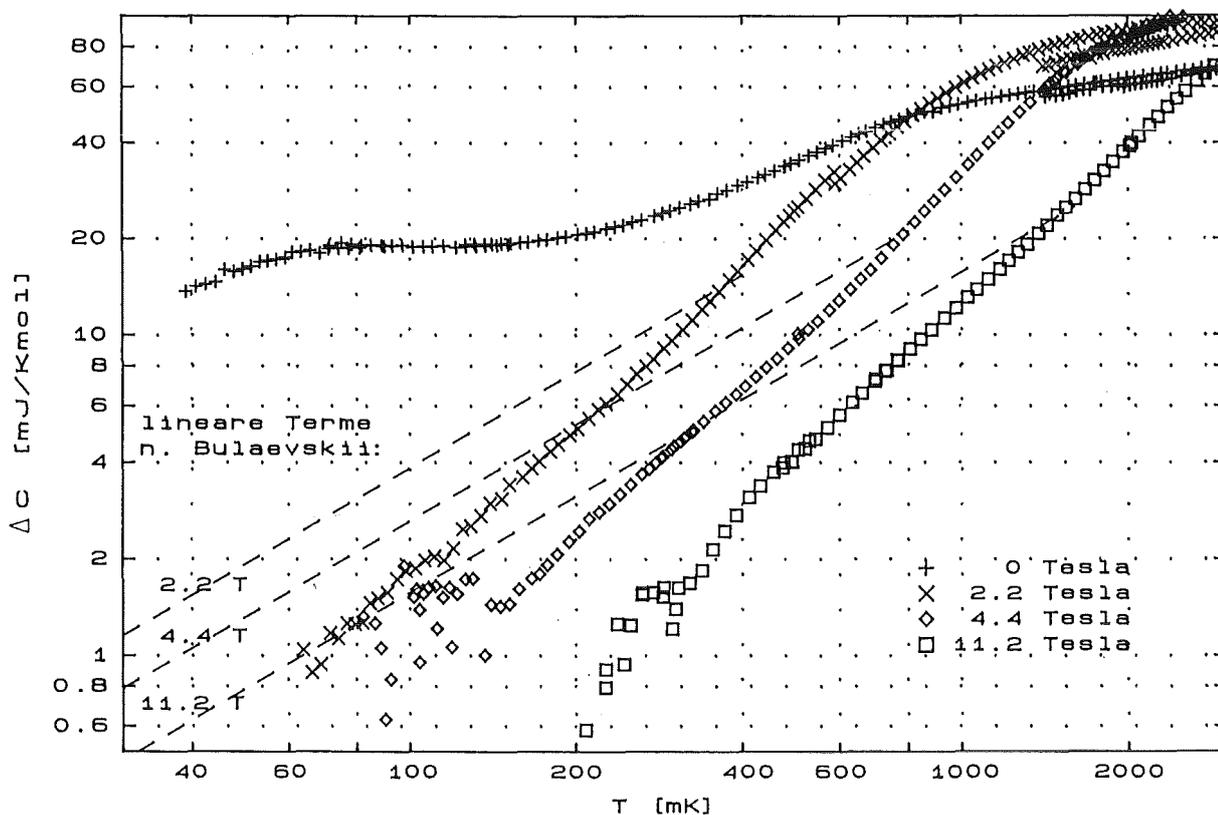


Abbildung V.8:

Zusatzterm in der spezifischen Wärme von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ mit den, nach dem Bulaevskii-Modell für die entsprechenden Felder berechneten, linearen Termen (gestrichelt).

Diese Terme (Tabelle 4) sind für die entsprechenden Feldstärken in Abb. V.8 eingetragen und mit den Meßergebnissen klar im Widerspruch. Dies deutete sich auch bereits in Abb. V.6a an, die nach dem Modell berechnete spezifische Wärme wird im Magnetfeld bei tiefen Temperaturen linear, während die Meßergebnisse

keinerlei Tendenz dazu zeigen. Die Magnetfeldabhängigkeit der linearen Terme, die sich in der Darstellung $C \cdot T^2$ gegen T^3 (Abb. IV.10, vgl. Kap. IV.6b) angedeutet haben, würde zwar grob zu der vorhergesagten Abhängigkeit $\chi_B(B) \sim B^{-\alpha} B$ passen, sie sind jedoch deutlich kleiner.

Schließlich sei noch ein weiteres Modell erwähnt, das für eindimensionale leitfähige Systeme wie die TCNQ-Verbindungen entwickelt wurde, das ECP-Modell (exchange-coupled pair model) /Clark 1979 /. Es liefert insbesondere für den Grenzfall kleiner Temperaturen bzw. großer Magnetfelder qualitativ die gleichen Resultate. Die von diesem Modell vorhergesagten linearen Terme im Magnetfeld sind etwas kleiner, aber immer noch zu groß, um mit den Meßergebnissen verträglich zu sein.

5. Durch Unordnung lokalisierte Elektronen

a) Ähnlichkeiten zu dotierten Halbleitern (Si:P)

Eine weitere Klasse von Substanzen, die bei tiefen Temperaturen einen Beitrag zur spezifischen Wärme $C \sim T^\alpha$ mit $\alpha < 1$ aufweisen, sind dotierte Halbleiter in der Nähe des Metall-Isolator-Übergangs. Phosphordotiertes Silizium ist eine der am häufigsten untersuchten Substanzen dieser Klasse. Abb. V.9 zeigt diesen Zusatzbeitrag für drei Phosphordotierungen in der Nähe des Metall-Isolator-Übergangs, der Beitrag des Gitters und ein linearer Term wurden abgezogen /Lakner 1989 /. Der Zusatzbeitrag ist auch in metallischem Si:P noch nachweisbar und verschwindet erst, wenn die Dotierung weit über der kritischen Dotierung des Metall-Isolator-Übergangs liegt. Er wird von wechselwirkenden Spins lokalisierter Elektronen verursacht. Für die Existenz lokalisierter Elektronen, auch im metallischen Bereich, gibt es inzwischen sehr viele Belege /z.B. Ue 1971; Quirt 1973; Kobayashi 1979; Lakner 1989; von Löhneysen 1990a,b/.

Der Metall-Isolator-Übergang im Si:P weist sowohl Merkmale eines Mott-Übergangs als auch eines Anderson-Übergangs auf /von Löhneysen 1990a/. Nach Mott / Mott 1990 / herrscht zumindest im Fall von kompensiertem Si:P der Aspekt des Anderson-Übergangs vor, auch wenn es sich nicht um einen Anderson-Übergang im ursprünglichen Sinn handelt, der den durch Unordnung verursachten Übergang eines Metalls zum Isolator beschreibt / Anderson 1958 /.

Auch den Metall-Isolator-Übergang in $(\text{LaSr})_2\text{CuO}_4$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ durch Strontium- bzw. Sauerstoffdotierung sieht Mott als Anderson-Übergang an und weist auf die Ähnlichkeit zu dotiertem Silizium hin / Mott 1990 /. Auf die Ähnlich-

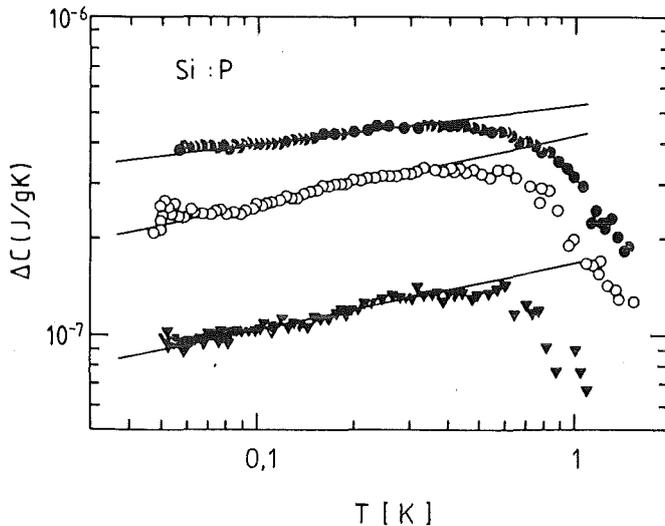


Abbildung V.9:

Zusatzterm in der spezifischen Wärme von Si:P mit Dotierungen in der Nähe des Metall-Isolator-Übergangs nach /Lackner 1989/ ($n = 1,8 \cdot 10^{18}$; $3 \cdot 10^{18}$ und $4,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $n_c \approx 3,74 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

keit mancher physikalischer Eigenschaften zu dotierten Halbleitern wird auch in /Rice 1990/ hingewiesen.

Eine interessante Frage ist, ob die zusätzliche spezifische Wärme von Si:P im Magnetfeld ein ähnliches, charakteristisches Potenzverhalten zeigt wie die von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$. Die bisher durchgeführten Messungen /Kobayashi 1979; Lakner 1989; v. Löhneysen 1990 a,b/ lassen keine eindeutige Entscheidung zu. Nach Meinung der Experimentatoren entsteht eine (verbreiterte) Schottkyanomalie. Dies ist aber auch nicht anders zu erwarten, wenn man die Verteilungen der Kopplungsenergien zwischen den Spins vergleicht. In Si:P ist das obere Ende der Verteilung offenbar bereits bei etwa 1 Kelvin erreicht (siehe Abb. V.9), während die Verteilung in dem verwendeten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ -Kristall mindestens bis 15 Kelvin und wahrscheinlich noch weit darüber hinaus reicht. Eine Schottkyanomalie muß entstehen, wenn die Energieaufspaltung durch das Magnetfeld wesentlich größer ist als die typische Kopplungsenergie. Wenn überhaupt, kann das in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ beobachtete $T^{5/3}$ -Verhalten also nur in kleinen Magnetfeldern ($g \mu_B B/k_B \ll 1$ Kelvin bzw. $B \ll 0,7$ Tesla) und bei ausreichend tiefen Temperaturen ($T \ll g \mu_B B/k_B$) erwartet werden. Bei sehr tiefen Temperaturen erschwert der nukleare Beitrag zur spezifischen Wärme die Beobachtung dieses Verhaltens zusätzlich. In Abb. V.10 ist die spezifische Wärme von Si:P im Magnetfeld dargestellt. Man hat den Eindruck, daß der Abfall bei tiefen Temperaturen für die Magnetfelder 1,5 und besonders 0,7 Tesla durch ein Potenzgesetz mit einem Exponenten in der Nähe von $5/3$ besser beschrieben werden kann als durch eine Schottkyfunktion, obwohl die oben gestellte Bedingung bereits nicht mehr erfüllt ist. Auch das Verhalten oberhalb des Knicks ähnelt zumindest bei 0,4 und 0,7 Tesla dem des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ (vergl. Abb. IV.14).

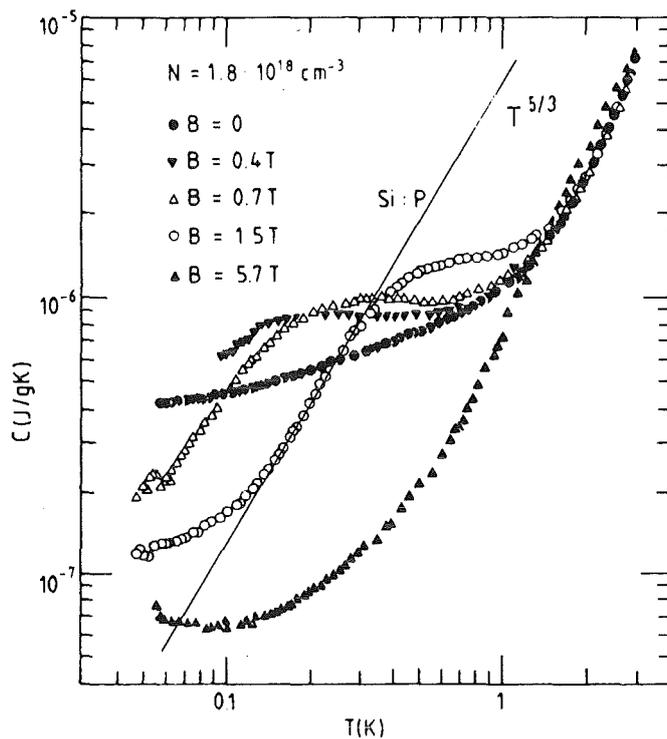


Abbildung V.10:

Spezifische Wärme von Si:P im Magnetfeld nach /Lakner 1989/ und eine $T^{5/3}$ -Funktion.

Die Temperaturabhängigkeit ändert sich nur wenig, während der Absolutwert der spezifischen Wärme mit dem Feld langsam anwächst. Der Knick selbst liegt allerdings etwas tiefer als dies für die gleichen Felder bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ zu erwarten wäre.

Die Verschiebung des Abfalls der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen mit dem Magnetfeld scheint sich bei Si:P anders zu verhalten als bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$. Im Einklang mit der Annahme einer Überlagerung von magnetfeldinduzierten Schottkyanomalien ist die Verschiebung zwischen den Messungen bei 0,7 und 1,5 Tesla durch $T(C,B) \sim B$ beschreibbar (bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ $T(C,B) \sim B^{0,6} - B^{0,67}$, vgl. Kap. IV.8a). Zwischen den Messungen bei 0,4 und 0,7 Tesla deutet sich aber eine wesentlich kleinere Verschiebung an.

b) Weitere Argumente für Anderson-lokalisierte Elektronen

Wie bereits erwähnt, wächst der Zusatzterm in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ und auch in anderen Hochtemperatursupraleitern, wenn die Unordnung im Kristall vergrößert wird, gleichgültig, ob dies durch Sauerstoffentzug, Neutronenbestrahlung oder Einbau von Fremdionen geschieht. Die Vermutung, daß der Zusatzterm, der durch Zinkdotierung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ entsteht, die gleiche Ursache hat wie der bereits in undotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ vorhandene, wird von Loram et al. / Loram 1990 / geäußert. Sie interpretieren ihre spezifischen Wärmedaten mit einem bei

tiefen Temperaturen \sqrt{T} -artigem Term, der bereits in undotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ vorhanden ist und bei Zinkdotierung wächst, ohne seine Form zu ändern.

Aleksashin et al. haben $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ und $\text{La}_{1.83}\text{Sr}_{0.17}\text{CuO}_{4-y}$ bei 80 K mit schnellen Neutronen bestrahlt /Aleksashin 1988/. Mit Röntgen- und Neutronenstreuung wurde festgestellt, daß bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ dadurch hauptsächlich die Besetzung der Sauerstoffplätze geändert wurde. Der spezifische Widerstand im normalleitenden Zustand stieg bei beiden Verbindungen exponentiell mit dem Neutronenfluß an. Dies ist nach Meinung der Autoren ein Hinweis auf Lokalisierungseffekte. Mit erhöhter Streuung der Leitungselektronen an Defekten allein ist dies nicht zu erklären, da der Widerstand dann zumindest bei kleinem Fluß wie die Zahl der Defekte linear anwachsen sollte. Gleichzeitig wuchs der Curiebeitrag in der Suszeptibilität linear mit dem Neutronenfluß. Bei hoher Dosis wurde im Widerstand das für "variable-range-hopping" lokalisierter Ladungsträger typische $\exp[(T/T_0)^{-1/4}]$ -Gesetz beobachtet.

Amorphe Isolatoren und normalleitende amorphe Metalle zeigen bei tiefen Temperaturen im allgemeinen einen linearen Term, die gesputterten amorphen Supraleiter, $\text{Zr}_{76}\text{Ni}_{24}$, $\text{Zr}_{65}\text{Ag}_{35}$, $\text{Zr}_{76}\text{Cu}_{24}$ und $\text{Zr}_{76}\text{Pt}_{24}$ jedoch nicht (Abb. V.11). Im supraleitenden Zustand findet man dort einen spezifischen Wärmebeitrag $C \sim T^\alpha$, $\alpha \approx 0,55$, der durch Wärmebehandlung verkleinert werden kann, wobei sich die Potenz α gleichzeitig dem Wert 1 nähert / Ravex 1981 a und b, Lasjaunias

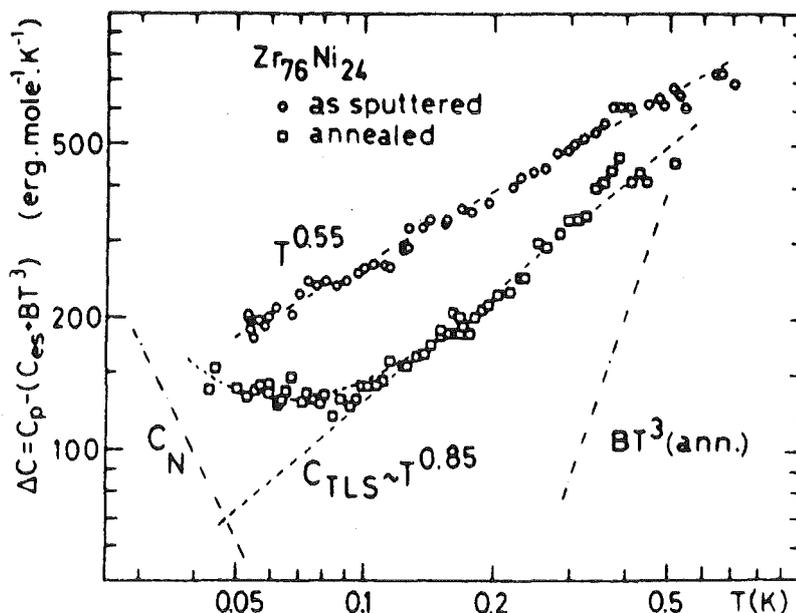


Abbildung V.11:

Zusatzterm in der spezifischen Wärme von gesputtertem $\text{Zr}_{76}\text{Ni}_{24}$ nach /Lasjaunias 1984/, vor und nach einer Wärmebehandlung.

1984 /. Dieses Verhalten wurde, soweit bekannt, bisher nur an gesputterten Proben entdeckt, denen eine größere Unordnung zugeschrieben wird als den Proben, die durch Abschrecken aus der Schmelze hergestellt wurden / Lasjaunias 1984 /. Durch die Wärmebehandlung wird die Unordnung wieder verringert und es erscheint plausibel, daß dabei auch die Tendenz zur Lokalisierung von Ladungsträgern abnimmt. Das gleiche Verhalten zeigt auch Si:P, wenn man im metallischen Bereich die Dotierung weiter erhöht / Lakner 1989 /. Eine hohe Dichte delokalisierte normaleitender Elektronen verhindert offenbar das Auftreten dieses Terms.

Junod gibt eine Reihe weiterer Substanzen, unter anderem auch konventionelle Supraleiter wie NbN_{1-x} , an, die einen unverstandenen zusätzlichen Beitrag zur spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen zeigen, und vermutet eine gemeinsame Ursache, die etwas mit Defekten und mit lokalisierten Ladungsträgern zu tun hat /Junod 1990 a/.

Folgende Vermutung erscheint naheliegend: Es könnte sich um Elektronen (bzw. Ladungsträger) handeln, die durch Unordnung lokalisiert sind. Diese Elektronen sind dann nicht (wie in konventionellen Spingläsern) in einem bestimmten Molekül- oder Atomorbital, sondern in einem größeren Bereich lokalisiert. Ihre Wellenfunktionen überlappen miteinander, so daß sie stark und offenbar in spezifischer Weise miteinander wechselwirken. Sie treten aber nur in Erscheinung, wenn die Dichte der Leitungselektronen gering ist, oder die Leitungselektronen in den supraleitenden Zustand kondensiert sind.

Es wäre verständlich, daß sie in Hochtemperatursupraleitern besonders stark auftreten, da es sich um sehr komplizierte Strukturen handelt, die in einem hohen Maß zu Unordnung neigen. Es besteht außerdem eine starke Tendenz zu Lokalisierungseffekten, es läßt sich meist sogar leicht ein Metall-Isolator-Übergang erzeugen.

Maß muß jedoch erwähnen, daß dieser Erklärungsversuch auch Schwierigkeiten bei der Interpretation der Meßdaten aufwirft. Bei der nuklearen spezifischen Wärme ohne äußeres Magnetfeld wurde ein relativ großer Zeemann-Beitrag vermutet, der mit lokalisierten Momenten am Kupfer erklärt wurde. Ob er sich auch mit stärker delokalisierten Momenten erklären ließe, ist fraglich. Die Größe der nuklearen spezifischen Wärme sowie der Beitrag des Bariums waren jedoch unsicher, so daß dies nicht als starkes Gegenargument angesehen werden kann. Außerdem könnten zusätzlich auch lokalisierte Momente am Kupfer vorhanden sein.

Eine Verteilung von inneren Magnetfeldern sollte bei NQR- oder NMR-Messungen in Form einer entsprechenden Linienbreite erkennbar sein. Die Dynamik der lokalisierten Momente könnte dabei jedoch eine Rolle spielen ("motional narrowing").

c) Modell von Bhatt und Lee für Si:P

Es gibt mehrere Modelle, mit denen versucht wird, das Tieftemperaturverhalten von Si:P zu beschreiben, von denen aber bislang keines allgemein anerkannt ist. Ein sehr erfolgreiches Modell, das möglicherweise auch auf andere Substanzen übertragen werden kann, stammt von Bhatt und Lee /Bhatt 1982, 1986, 1988/ und soll hier kurz erläutert werden: Ausgangspunkt sind stochastisch im Raum verteilte Spin-1/2-Teilchen, die antiferromagnetisch über eine abstandsabhängige Kopplungskonstante $J(r)$ miteinander wechselwirken:

$$H = \frac{1}{2} \sum J(r_i - r_j) \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$$

$J(|r|)$ soll exponentiell mit dem Abstand abfallen. Durch diesen Ansatz wird ein System von lokalisierten Elektronen repräsentiert, die durch Austauschwechselwirkung koppeln und deren mittlerer Abstand größer ist als die Lokalisierungs-länge der Wellenfunktionen. Beide Werte müssen groß gegen die Gitterkonstanten des Wirtsgitters sein, so daß dieses als Kontinuum betrachtet werden kann. In nicht zu stark dotiertem Si:P ist dies erfüllt.

Dieses Problem läßt sich mit vielen Spins nicht exakt lösen. Bhatt und Lee machen die Näherung, daß die Spins mit abnehmender Temperatur paarweise in Singulettzuständen kondensieren, jedoch nicht einfach jeder mit seinem nächsten Nachbarn, wie in frühen Versuchen, dieses Problem zu lösen /Sonder 1960/, sondern nach einem speziellen Renormalisierungsschema: Zunächst wird das Spinpaar ausgesucht, das die größte Kopplungskonstante J_{\max} besitzt. Bei der Temperatur J_{\max}/k_B soll dieses Paar in den Singulettzustand übergehen. Die Polarisierbarkeit dieses Singulett-paares wird aber näherungsweise weiter berücksichtigt, indem Kopplungskonstanten zwischen Spins in der Nachbarschaft dieses Paares renormalisiert werden, bevor das Paar aus dem System entfernt wird. Mit dem nun um zwei Spins kleineren System wird in gleicher Weise fortgefahren, bis fast alle Spins in Singulettzustände kondensiert sind, wobei die Temperatur immer weiter erniedrigt wird.

Für die Berechtigung, die Kopplungskonstanten in dieser Weise hierarchisch zu ordnen, gibt es folgende Begründung: Wegen der statistischen Verteilung der Spins gehorchen die Abstände zu den nächsten Nachbarn eines Spins einer Poisson-Verteilung. Der Erwartungswert für den Abstand zum zweitnächsten Nachbarn ist daher bereits merklich größer als der zum nächsten Nachbarn. Der Unterschied in der Kopplungskonstanten ist noch größer, da sie exponentiell vom Abstand abhängt. Der durch die Vernachlässigung der Spins, die mit ihrem nächsten freien Nachbarn in einen Singulettzustand kondensiert sind, gemachte Fehler wird durch die Renormalisierung teilweise wieder korrigiert. Die Renormalisierung ist wesentlich, denn mit einem Vorgänger dieses Modells /Rosso 1980/ ohne Renormalisierung konnte keine quantitative Übereinstimmung zu den experimentellen Daten erzielt werden.

Das beschriebene Verfahren wurde mit 10.000 Spins in einem Großrechner implementiert /Bhatt 1982/. Es wurde gezeigt, daß das Ergebnis qualitativ nicht davon abhängt, ob das System ein-, zwei- oder dreidimensional ist. Mit nur einem freien Parameter konnten die Abweichungen vom Curie-Weiß-Gesetz, Magnetisierungsmessungen und spezifische Wärmemessungen an Si:P beschrieben werden /Andres 1981, Sarachik 1986, Paalanen 1988/; auch bis dahin unverstandene ESR-Resultate ließen sich mit diesem Modell erklären /Murayama 1984, Sachdev 1986, Bhatt 1986/.

Für die spezifische Wärme ohne Magnetfeld ergab sich näherungsweise ein Potenzgesetz $C \sim T^\alpha$ mit einem Exponenten α , der schwach von der Dotierung abhing. Für Dotierungen unterhalb, aber in der Nähe des Metall-Isolator-Übergangs war α etwa 0,4, was auch dem in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ gemessenen Wert sehr nahekommt. Unklar ist, ob die bei Si:P beobachtete Abhängigkeit des Exponenten α von der Dotierung korrekt beschrieben werden kann; bei sehr geringer Dotierung wurden nämlich sogar negative Werte für α beobachtet /Lackner 1989; von Löhneysen 1990 a/.

Die Theorie von Bhatt und Lee war ursprünglich nicht für den metallischen Dotierungsbereich von Si:P konzipiert. Motiviert durch die experimentellen Ergebnisse, wurde sie inzwischen in Form eines Zwei-Flüssigkeiten-Modells, Fermiflüssigkeit und lokalisierte Elektronen, auch auf den metallischen Bereich mit nicht zu großer Dotierung ausgedehnt /Bhatt 1988/. Die Entstehung lokalisierter Elektronen im metallischen Bereich wird in /Milovanovic 1989/ theoretisch begründet. Der in diesem "ungeordneten Anderson-Hubbard-Modell" verwendete Hamilton-Operator entspricht dem in verschiedenen Abwandlungen zur Beschrei-

bung der Hochtemperatursupraleiter häufig verwendeten Hubbard-Hamilton-Operator mit platzabhängigen Parametern t und ϵ :

$$H = - \sum_{i \neq j, \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{i,\sigma} (\epsilon_i - \mu) n_{i\sigma}$$

Es ist in zweierlei Hinsicht wichtig zu klären, ob die spezifische Wärme im Magnetfeld von Si:P in der Nähe des Metall-Isolator-Übergangs bei kleinen Temperaturen tatsächlich durch ein Potenzgesetz mit einem Exponenten von etwa 5/3 beschrieben werden kann, und ob die Theorie von Bhatt und Lee dieses Verhalten erklären kann. (Diese Frage wird zur Zeit von C. May untersucht /May 1991/.) Zum einen könnte dies einen wichtigen Test für die Anwendbarkeit der Theorie darstellen; zum anderen könnte geklärt werden, ob die beobachtete Ähnlichkeit der spezifischen Wärme von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und Si:P eine tiefere Ursache hat oder eher zufällig ist.

Eine weitere interessante Frage ist, warum sich klassische Spingläser anders verhalten. Bhatt führt folgende Gründe dafür an /Bhatt 1986/: Zum einen sind bei Spin-1/2-Systemen Quantenfluktuationen von größerer Bedeutung als bei Systemen mit größerem Spin; bei klassischen Spingläsern handelt es sich aber um Systeme mit größerem Spin. Zum anderen ist die Verteilung der Kopplungskonstanten in Si:P breiter.

Ein weiterer Unterschied ist, daß die magnetischen Momente in klassischen Spingläsern stärker lokalisiert sind als die Dotierungselektronen in Si:P (Bohrradius ca. 15 Å), die Dichte der Momente ist aber in der Regel größer, so daß die Gitterkonstante eine Rolle spielt.

6. Obergrenze für einen verborgenen linearen Term

Es ist zwar bisher noch nicht gelungen, einen intrinsischen linearen Term in der spezifischen Wärme nachzuweisen, und auch in den hier vorgestellten Messungen ist kein solcher Beitrag zu erkennen, es gibt aber trotzdem Gründe, von der Existenz eines solchen Terms auszugehen. Insbesondere der lineare Term in der Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen weist darauf hin /Sparn 1988, Uher 1990/. Sparn hat u.a. durch die Magnetfeldabhängigkeit dieses Terms gezeigt, daß die Annahme freier Ladungsträger die plausibelste Erklärung ist /Sparn 1990/.

Die kleinste Obergrenze für den linearen Term in der spezifischen Wärme im Nullfeld erhält man bei hohen Temperaturen, da der Zusatzbeitrag langsamer wächst und der Gitterbeitrag bis etwa 15 K sehr gut abgezogen werden kann. Wenn die gesamte spezifische Wärme bei 15 K durch einen linearen Term verursacht würde, erhielte man $\gamma \approx 9 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$ (siehe Abb. IV.14). Dieser Fall erscheint jedoch unrealistisch, so daß man von $\gamma \ll 9 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$ ausgehen kann; dieser Wert ist aber ohnehin deutlich größer als die kleinsten Obergrenzen für γ , die man bisher für Polykristalle gefunden hat. Wenn man genaue Messungen an einem guten Polykristall nach dieser Methode auswertet, wäre es aber eventuell möglich, wesentlich kleinere Werte zu erhalten, da dort der Zusatzbeitrag erheblich geringer ist.

Entsprechende Überlegungen lassen sich auch für die Messungen im Magnetfeld anstellen, die Obergrenzen für den linearen Term bei 15 K sind in Tabelle 5 eingetragen.

B [Tesla]	γ_{max} [mJ/k ² mol]
0	9
2,2	11,5
4,4	12,5

Tabelle 5: Obergrenze für den linearen Term bei 15 K

Theoretisch erwartet man ein Anwachsen eines linearen Terms mit dem Magnetfeld, da Cooperpaare aufgebrochen werden. In der Wärmeleitung wurde dieser Effekt beobachtet /Sparn 1990/. Für einen Typ-II-Supraleiter sollte der magnetfeldinduzierte Term bei kleinen Feldern etwa folgenden Wert haben:

$$\gamma \times T \approx \gamma_N \times T \times B/B_{c2}$$

wobei $\gamma_N \times T$ die elektronische spezifische Wärme im normalleitenden Zustand ist /Parks 1969, Forgan 1988/. Sie ist in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ nicht direkt meßbar, da die

spezifische Wärme oberhalb von T_c vom Gitterbeitrag dominiert wird. Nach Junod /Junod 1990 a/ kann ein Wert zwischen 20 und 35 mJ/K²mol als realistisch angesehen werden. Mit $B_{c2c} \approx 33$ Tesla (B_{c2} in c-Richtung) erhält man:

$$\gamma \approx 0,6 - 1 \text{ mJ/K}^2\text{T mol} \times B$$

Bei der 11-Tesla-Messung wäre dies gerade noch erkennbar. Wenn das Magnetfeld wie hier jedoch in der a,b-Ebene liegt, ist mit einem sehr viel kleineren Beitrag zu rechnen, da B_{c2ab} viel größer ist als B_{c2c} . Es ist aber nicht sicher, ob ein magnetfeld-induzierter linearer Term in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ überhaupt unterhalb von 1 K noch beobachtbar ist, da die minimale elektronische Anregungsenergie in einem Flußschlauch zu groß sein könnte /Forgan 1988/.

VI. ZUSAMMENFASSUNG

1. Aufbau und Test der Apparatur

Es wurde eine Apparatur zur Messung der spezifischen Wärme an kleinen Probenmengen in einem Top-loading-Mischkryostaten aufgebaut. Nach einer Vergleichsmessung mit der Puls- und der Relaxationsmethode wurde die Pulsmethode als Meßverfahren gewählt. Mit geeigneten Proben sind Messungen im Temperaturbereich von 30 mK bis 3 K möglich, wobei Magnetfelder bis zu 12 Tesla angelegt werden können. Die Steuerung der Messung, sowie die anschließende Auswertung der Daten wurde mit Hilfe eines Rechners weitgehend automatisiert.

Zwei Testmessungen wurden ohne Magnetfeld an unterschiedlich schweren Kupferproben durchgeführt, wodurch indirekt der Beitrag der Addenda bestimmt wurde. Eine Testmessung an Kupfer fand im Magnetfeld statt. Die Ergebnisse stimmten gut mit den Literaturwerten überein. Der lineare Term in der spezifischen Wärme von Kupfer wurde mit einer Genauigkeit von etwa 1% reproduziert.

2. Spezifische Wärme von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Die spezifische Wärme eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einkristalls wurde bei Temperaturen von 38 mK bis 3 K und in Magnetfeldern bis zu 11,2 Tesla untersucht.

Im Magnetfeld wurden nukleare Beiträge zur spezifischen Wärme gemessen, die mit den erwarteten Werten im Einklang waren. Bei der Messung ohne Magnetfeld ist oberhalb von 38 mK keine sichere Bestimmung des nuklearen Anteils in der spezifischen Wärme möglich. Der vermutete nukleare Term ist erklärbar, wenn man von Zeeman-Beiträgen ausgeht, die durch lokalisierte magnetische Momente verursacht werden. In großen Magnetfeldern und bei tiefen Temperaturen wurde ein nicht exponentieller Relaxationsprozess entdeckt, der vermutlich auf die schlechte Kopplung der Kernspins an die übrigen Anregungen der Probe zurückzuführen ist.

Besondere Aufmerksamkeit wurde dem sogenannten Zusatzterm in der spezifischen Wärme gewidmet, der in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und anderen Hochtemperatursupraleitern auftritt. Im Einklang mit anderen Messungen wurde eine charakteristische Temperaturabhängigkeit festgestellt, die grob durch $C \sim T^{\alpha}$ mit

$\alpha \leq 0,5$ (hier $\alpha \approx 0,45$) beschrieben werden kann. Es ist anzunehmen, daß sich dieser Term von unter 40 mK bis über 15 K erstreckt.

Der Zusatzterm zeigt eine ungewöhnliche Magnetfeldabhängigkeit. Oberhalb einer etwa zum Feld proportionalen Grenztemperatur ändert sich die spezifische Wärme vergleichsweise wenig, während sie unterhalb dieser Temperatur durch ein Potenzgesetz mit einem Exponenten von etwa $5/3$ beschreibbar ist. Der Exponent selbst scheint unabhängig von der Größe des Magnetfeldes zu sein. Die von vielen Autoren postulierte Ausbildung einer Schottkyanomalie im Magnetfeld wurde nicht beobachtet.

Die Annahme, daß der Zusatzbeitrag von Fremdphasen stammt, ist nicht plausibel. Nach Baak et al. läßt sich das Verhalten des Zusatzterms mit einem Modell von Bulaevskii beschreiben. Die Meßergebnisse widersprechen aber den von diesem Modell vorhergesagten linearen Termen bei tiefen Temperaturen im Magnetfeld.

Ähnliche Zusatzbeiträge sind in der spezifischen Wärme von phosphordotiertem Silizium am Metall-Isolator-Übergang und bei amorphen Supraleitern zu finden. Es wurde die Vermutung geäußert, daß der Zusatzbeitrag von durch Unordnung lokalisierten Ladungsträgern verursacht wird, die nicht an der Supraleitung teilnehmen und in spezifischer Weise miteinander wechselwirken. Als Beispiel wurde ein von Bhatt et al. für Si:P entwickeltes Modell vorgestellt. Es bleibt zu prüfen, ob die beobachteten Ähnlichkeiten zu Si:P und amorphen Supraleitern eine tiefere Ursache haben, und gegebenenfalls, ob das Modell von Bhatt et al. die Magnetfeldabhängigkeit der spezifischen Wärme beschreiben kann.

VII. ANHANG

Verbesserte τ_2 -Effektkorrektur

τ_2 -Effekte entstehen, wenn ein Teil der auf der Probenplattform befindlichen Wärmekapazität über einen Wärmewiderstand angekoppelt ist. Der Temperaturverlauf nach dem Heizpuls läßt sich dann nicht mehr durch eine Exponentialfunktion beschreiben, sondern nur durch eine Überlagerung von mehreren Exponentialfunktionen mit verschiedenen Zeitkonstanten (im einfachsten hier betrachteten Fall 2 Zeitkonstanten: τ_1, τ_2). Wenn der Temperaturverlauf ausreichend genau bekannt ist, können daran alle nötigen Parameter bestimmt werden, um die korrekte Wärmekapazität zu berechnen. Im allgemeinen machen jedoch mangelnde Temperatur- oder Zeitauflösung oder Störungen im Temperaturverlauf diese Vorgehensweise unmöglich, so daß man auf Korrekturverfahren angewiesen ist. In diesem Kapitel soll gezeigt werden, daß bei der üblichen Equal-Area-Methode ein Fehler gemacht wird, der von der gleichen Größenordnung ist wie die Korrektur selbst. Außerdem wird eine verbesserte τ_2 -Korrektur angegeben, die berechnet werden kann, ohne daß zusätzliche Parameter bestimmt werden müssen.

Da die Probe im allgemeinen die größte Wärmekapazität besitzt, ist ihre Ankopplung in diesem Zusammenhang besonders wichtig. Besonders bei tiefen Temperaturen ist der Wärmewiderstand zwischen Probe und Probenplattform durch das Auftreten von Kapitzwiderständen oft nicht vernachlässigbar. Zur Vereinfachung wird in diesem Kapitel angenommen, daß der Heizer und das Thermometer ohne Wärmewiderstände an die Probenplattform gekoppelt sind (Abb. VII.1).

Nach einem Heizpuls der Energie Q ist die Probenplattform zunächst wärmer als es bei einem sofortigen Temperatúrausgleich mit der Probe der Fall wäre (Abb. VII.2). Durch die Überhitzung der Probenplattform fließt eine Wärmemenge Q_2 zusätzlich an das Wärmebad ab, so daß der nach Abklingen der τ_2 -Effekte extrapolierte Temperatursprung ΔT_0 zu klein ausfällt. Dieser Fehler kann durch die sogenannte Equal-Area-Methode ausgeglichen werden. Sie beruht auf der Tatsache, daß einer Fläche zwischen der gemessenen Temperaturkurve und der Gleichgewichtstemperatur der Probenplattform eine zu- oder abgeflossene Wärmemenge entspricht (Abb. VII.2). Der Fläche unter der zur Extrapolation benutzten Fitfunktion entspricht die "regulär" an das Wärmebad abgeflossene Wärmemenge Q_1 , während der Fläche zwischen der tatsächlichen Temperaturkurve und der Fitfunktion die zusätzlich abgeflossene Wärmemenge Q_2 entspricht. Der Quotient $f = Q_2/Q_1$ läßt sich also durch Integration der Meßkurve und der Fitfunktion

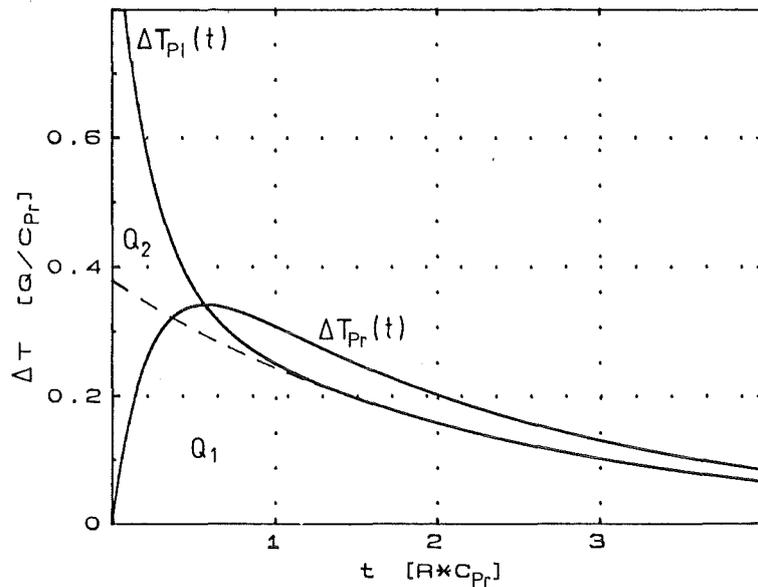
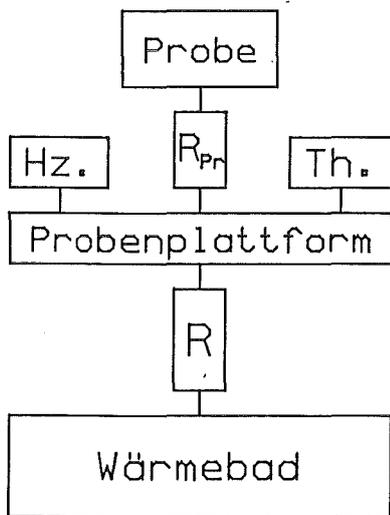


Abbildung VII.1 (links):

Vereinfachte Anordnung von Wärmewiderständen.

Abbildung VII.2 (rechts):

Temperaturkurve der Probenplattform ($\Delta T_{Pl}(t)$) und der Probe ($\Delta T_{Pr}(t)$) nach einem Heizpuls mit der Energie Q bei $t=0$ für den Fall $C_{Pr}/C_{Pl}=1$ und $R_{Pr}/R=0,5$ ($\Rightarrow f \approx 0,158$, $\gamma \approx 2,64$, $\kappa \approx 1,14$). Die Fitfunktion für die Auswertung ist gestrichelt eingezeichnet.

bestimmen. Der Temperatursprung, der sich ergeben hätte, wenn Q_2 nicht vorzeitig abgeflossen wäre, ergibt sich zu:

$$(VII.1) \quad \Delta T'_0 = \Delta T'_0 (1 + f), \quad f = Q_2 / Q_1$$

Der vergrößerte Temperatursprung $\Delta T'_0$ kann auch graphisch bestimmt werden, indem die Fitfunktion extrapoliert wird bis ihr Integral eine der Wärmemenge Q_2 entsprechende Fläche zusätzlich enthält. Es ist üblich, dieses Korrekturverfahren anzuwenden, wenn τ_2 -Effekte beobachtet werden.

Mit dem Auftreten eines τ_2 -Effektes ist jedoch noch ein zusätzlicher Fehler verbunden, der im allgemeinen nicht berücksichtigt wird. Der Teil der Wärmekapazität, der die Wärme nach dem Heizpuls nur verzögert aufnimmt, gibt sie auch nur verzögert wieder ab. In dem hier betrachteten vereinfachten Fall ist die Probe in der Abkühlphase nach dem Abklingen des τ_2 -Effektes wegen des Wärmewiderstandes R_{Pr} immer etwas wärmer als die Probenplattform (Abb. VII.1 und VII.2).

Da nur die Temperatur der Probenplattform gemessen und extrapoliert wird, ist der resultierende Temperatursprung $\Delta T'_0$ also zu klein. Den korrekten Temperatursprung erhält man durch einen zusätzlichen Korrekturfaktor κ :

$$(VII.2) \quad \Delta T''_0 = \kappa \times \Delta T'_0 = \kappa \times (1 + f) \times \Delta T_0$$

Durch eine einfache Abschätzung ist erkennbar, daß dieser Fehler von der gleichen Größenordnung ist wie der, der durch den üblicherweise korrigierten τ_2 -Effekt entsteht. Falls die Wärmekapazität der Addenda (C_{Ad}) sehr viel kleiner als die der Probe (C_{Pr}) ist, gilt:

$$1 + f = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \approx 1 + \frac{R_{Pr}}{R_{Pl}} \quad ; \quad C_{Ad} \ll C_{Pr}$$

Der Korrekturfaktor κ wird vor allem durch das Verhältnis zwischen der Temperaturerhöhung der Probe ($\Delta T_{Pr}(t)$) und der Probenplattform ($\Delta T_{Pl}(t)$) nach Abklingen des τ_2 -Effektes bestimmt. In der Näherung vernachlässigbar kleiner Wärmekapazität der Addenda muß die Temperatur der Probe statt die der Probenplattform extrapoliert werden. Man erhält in diesem Fall ebenfalls:

$$\kappa \approx \frac{\Delta T_{Pr}(t \gg \tau_2)}{\Delta T_{Pr}(t \gg \tau_2)} \approx 1 + \frac{R_{Pr}}{R_{Pr}} \quad ; \quad C_{Ad} \ll C_{Pr}$$

Um ein genaueres Resultat zu erhalten, muß das Differentialgleichungssystem (Gl. VII.3 und VII.4) betrachtet werden, das sich durch die Bilanz der zu- und abfließenden Wärmemengen ergibt:

$$(VII.3) \quad - \frac{d\Delta T_{Pr}(t)}{dt} = \frac{1}{R_{Pr} \times C_{Pr}} (\Delta T_{Pr} - \Delta T_{Pl})$$

$$(VII.4) \quad - \frac{d\Delta T_{Pl}(t)}{dt} = \frac{1}{R_{Pl} \times C_{Ad}} \times \Delta T_{Pl} + \frac{1}{R_{Pr} \times C_{Ad}} (\Delta T_{Pl} - \Delta T_{Pr})$$

Durch Einsetzen des folgenden Ansatzes (Gl. VII.5 und VII.6) erhält man im nicht entarteten Fall ($\tau_1 \neq \tau_2$) für die Koeffizienten ein Gleichungssystem mit vier Gleichungen (Gl. VII.7 - 10). Ohne Einschränkung der Allgemeinheit soll τ_2 die kürzere Zeitkonstante sein, die den τ_2 -Effekt beschreibt.

$$(VII.5) \quad \Delta T_{Pr}(t) = A_{Pr} \times e^{-t/\tau_1} + B_{Pr} \times e^{-t/\tau_2}$$

$$(VII.6) \quad \Delta T_{Pl}(t) = A_{Pl} \times e^{-t/\tau_1} + B_{Pl} \times e^{-t/\tau_2}$$

$$(VII.7) \quad \frac{A_{Pr}}{\tau_1} = \frac{A_{Pr} - A_{Pl}}{R_{Pr} \times C_{Pr}}$$

$$(VII.8) \quad \frac{B_{Pr}}{\tau_2} = \frac{B_{Pr} - B_{Pl}}{R_{Pr} \times C_{Pr}}$$

$$(VII.9) \quad \frac{A_{Pl}}{\tau_1} = \frac{A_{Pl}}{R_{Pl} \times C_{Ad}} + \frac{A_{Pl} - A_{Pr}}{R_{Pr} \times C_{Ad}}$$

$$(VII.10) \quad \frac{B_{Pl}}{\tau_2} = \frac{B_{Pl}}{R_{Pl} \times C_{Ad}} + \frac{B_{Pl} - B_{Pr}}{R_{Pr} \times C_{Ad}}$$

Zusammen mit den Anfangsbedingungen (Gl. VII.11 und VII.12) lassen sich die Koeffizienten bestimmen:

$$(VII.11) \quad \Delta T_{Pr}(0) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad A_{Pr} = -B_{Pr}$$

$$(VII.12) \quad \Delta T_{Pl}(0) = A_{Pl} + B_{Pl} = Q / C_{Ad}$$

Die Berechnung der einzelnen Koeffizienten ist jedoch nicht nötig und auch nicht sinnvoll, da im allgemeinen nicht alle auftretenden Größen unabhängig voneinander und mit hinreichender Genauigkeit aus der gemessenen Temperaturkurve bestimmt werden können. Um den gesuchten Korrekturfaktor κ zu bestimmen, muß dieser als Funktion von geeigneten Parametern ausgedrückt werden, die im Experiment leicht zugänglich sind. Wenn eine τ_2 -Effektkorrektur nötig ist, wird der Parameter f durch die entsprechende Integration der Temperaturkurve ohnehin bestimmt:

$$(VII.13) \quad f = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{v_2 \times B_{Pl}}{v_1 \times A_{Pl}}$$

Die im allgemeinen bekannte Wärmekapazität der Addenda (C_{Ad}) spielt bei dieser Korrektur ebenfalls eine Rolle. Sie wird durch den folgenden Parameter ausgedrückt:

$$(VII.14) \quad \gamma := \frac{C_{gem}}{C_{ad}} = \kappa \times (1+f) \times \frac{C_{ges}}{C_{ad}}$$

C_{gem} ist hierbei die ohne Korrekturen gemessene Wärmekapazität, C_{ges} ist die Wärmekapazität, die sich mit den Korrekturen des Temperatursprungs ergibt:

$$(VII.15) \quad C_{gem} = \frac{Q}{\Delta T_o}$$

$$(VII.16) \quad C_{ges} = \frac{Q}{\Delta T_o''} = \frac{C_{gem}}{\kappa \times (1+f)} = C_{Pr} + C_{Ad}$$

Mit Gl. VII.12, VII.15 und $\Delta T_o = A_{Pl}$ läßt sich Gleichung VII.14 schreiben als:

$$(VII.17) \quad \gamma = \frac{A_{Pl} + B_{Pl}}{A_{Pl}}$$

Unter Verwendung von Gleichung VII.7,8,11 und 17 sowie der Abkürzung $\alpha = A_{Pr}/A_{Pl}$ läßt sich nun Gleichung VII.13 umformen:

$$(VII.18) \quad f = \frac{(\alpha - 1) \times (\gamma - 1)}{\alpha + \gamma - 1}$$

Für große γ bzw. vernachlässigbare Wärmekapazität der Addenda ist der Parameter α identisch mit dem gesuchten Korrekturfaktor κ . In Übereinstimmung mit obiger Abschätzung ergibt sich:

$$(VII.19) \quad \alpha = 1 + \frac{\gamma \cdot f}{\gamma - (1+f)} \approx 1+f \quad \text{für } \gamma \gg 1+f$$

Bei nicht vernachlässigbarer Wärmekapazität der Addenda darf aber nicht der Temperaturabfall der Probe extrapoliert werden, sondern ein mit den Wärmekapazitäten gewichtetes Mittel zwischen den Temperaturen der Probe und der Probenplattform nach Abklingen der τ_2 -Effekte:

$$(VII.20) \quad \kappa = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{C_{Pr} \times \Delta T_{Pr}(t) + C_{Pl} \times \Delta T_{Pl}(t)}{(C_{Pr} + C_{Pl}) \times \Delta T_{Pl}(t)}$$

$$\kappa = \frac{C_{Pr} \times A_{Pr} + C_{Ad} \times A_{Pl}}{C_{ges} \times A_{Pl}} = \frac{\left(\frac{C_{gem}}{(1+f) \times \kappa} - C_{Ad} \right) \times \alpha + C_{Ad}}{\frac{C_{gem}}{(1+f) \times \kappa}}$$

Auflösen nach κ und Einsetzen von Gleichung VII.16 und 19 ergibt das Endergebnis:

$$(VII.21) \quad \kappa = (1+f) \times \frac{\gamma - 1}{\gamma - 1 + f^2}$$

Die anfangs durchgeführte grobe Abschätzung $\kappa \approx 1+f$ ist also auch unabhängig von der Wärmekapazität der Addenda in erster Ordnung in f richtig. Im Normalfall ($C_{Pr} > C_{Ad}$, $f < 1$) kann daher die übliche τ_2 -Effektkorrektur in guter Näherung einfach verdoppelt werden. Mit einer numerisch simulierten Temperaturkurve (Abb. VII.2), die nach dem beschriebenen Verfahren ausgewertet wurde, konnte bestätigt werden, daß der Korrekturfaktor $\kappa \times (1+f)$ zum richtigen Ergebnis führt.

Gleichung VII.21 ist auch dann gültig, wenn nicht die ganze Probe, sondern ein beliebiger Teil der auf der Probenplattform befindlichen Wärmekapazität mit einer festen Zeitkonstante an die übrige Wärmekapazität gekoppelt ist. (Dies könnte beispielsweise der nukleare Beitrag zur Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen sein). In der Rechnung (bzw. bei γ in Gl. VII.21) sind lediglich die Wärmekapazitäten C_{Pr} und C_{Ad} durch den verzögert und den sofort ankoppelnden Teil der Gesamtwärmekapazität zu ersetzen.

Voraussetzung für die Gültigkeit von Gleichung VII.21 ist allerdings, daß das Thermometer die Temperatur der Probenplattform verzögerungsfrei anzeigt. Wenn das Thermometer eine nicht vernachlässigbare Reaktionszeit besitzt, sollte

diese Korrektur aber erst recht durchgeführt werden, da der durch den τ_2 -Effekt entstandene Fehler dann ohnehin unterschätzt wird.

Der beschriebene zusätzliche Fehler entsteht prinzipiell auch dann, wenn ein τ_2 -Effekt mit einer Verteilung von Zeitkonstanten auftritt, wie es bei einer schlecht wärmeleitenden Probe oder der in Kapitel IV beschriebenen nuklearen spezifischen Wärme von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ der Fall ist. Vermutlich ist der in Gleichung VII.21 angegebene Korrekturfaktor auch dann noch in erster Ordnung korrekt, dies müßte aber erst durch eine entsprechende Rechnung gezeigt werden.

Bei den beschriebenen Meßergebnissen wurde der zusätzliche Korrekturfaktor noch nicht berücksichtigt. Für die Messungen am Kupfer würde sich eine Absenkung der Meßwerte um bis zu 3,5% bei tiefen Temperaturen ergeben, wodurch die Übereinstimmung mit den Literaturwerten noch etwas verbessert würde.

VIII. LITERATURVERZEICHNIS

- Abragam 1961: A. Abragam, Principles of Nuclear Magnetism, Oxford Univ. Press, New York (1961)
- Ahrens 1988: R. Ahrens, T. Wolf, H. Wühl, H. Rietschel, H. Schmidt und F. Steglich, Physica C 153-155, 1008 (1988)
- Ahrens 1989: R. Ahrens, unveröffentlicht
- Ahrens 1990: R. Ahrens, Dissertation, Universität Karlsruhe 1990
R. Ahrens, private Mitteilungen
- Albert 1982: K. Albert, H. von Löhneysen, W. Sander und H.J. Schink, Cryogenics 22(8), 417 (1982)
- Aleksashin 1988: B.A. Aleksashin, I.F. Berger, S.V. Verkhovskii, V.I. Voronin, B.N. Goshchitskii, S.A. Davydov, A.E. Karkin, V.L. Kozhevnikov, A.V. Mirmelshtein, K.N. Mikhalyov, V.D. Parkhomenko und S.M. Cheshnitskii, Physica C 153-155, 339 (1988)
- Ambrosch-Draxl 1989: C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha und K. Schwarz, Physica C 162-164, S. 1353 (1989), J. Phys. Condensed Matter 1, 4491 (1989)
- Anderson 1958: P.W. Anderson, Phys. Rev. 109, 1492 (1958)
- Anderson 1970: A.C. Anderson und R.E. Peterson, Cryogenics, Okt. 1970, S. 430
- Anderson 1972: P.W. Anderson, B.I. Halperin und C.M. Varma, Philos. Mag. 25, 1 (1972)
- Anderson 1987: P.W. Anderson, Science 235, 1196 (1987)
- Andres 1981: K. Andres, R.N. Bhatt, P. Goalwin, T.M. Rice und R.E. Walstedt, Phys. Rev. B 24, Nr. 1, 244 (1981)
- Ayache 1987: C. Ayache, B. Barbara, E. Bonjour, P. Burlet, R. Calemczuk, M. Conach, M.J.G.M. Jurgens, J.Y. Henry und J. Rossat-Mignod, Physica 148 B, 305 (1987)

- Azevedo 1977: L.J. Azevedo und W.G. Clark, Phys. Rev. B **16**, Nr. 7, 3252 (1977)
- Baak 1989: J. Baak, H.B. Brom, M.J.V. Menken und A.A. Menovsky, Physica C **162-164**, 500 (1989)
- Baak 1990: J. Baak, C.J. Muller, H.B. Brom, M.J.V. Menken, K. Kadowaki und A.A. Menovsky, Physica C **168**, 363 (1990)
- Bernasconi 1988: A. Bernasconi, E. Felder, F. Hulliger, H.R. Ott, Z. Fisk, F. Greuter und C. Schueler, Physica C **153-155**, 1034 (1988)
- Bhatt 1982: R.N. Bhatt und P.A. Lee, Phys. Rev. Lett. **48**, Nr. 5, 344 (1982)
- Bhatt 1986: R.N. Bhatt, Physica Scripta T **14**, 7 (1986)
- Bhatt 1988: R.N. Bhatt, M.A. Paalanen und S. Sachdev; J. Physique Colloque C **8**, Nr. 12, Tome 49, 1179 (1988)
- Bobran 1989: K. Bobran, Z. Phys. B - Condensed Matter **75**, 507 (1989)
- Borland 1963: R.E. Borland, Royal Soc. London Ser. A **274**, 529 (1963)
- Bosch 1986: W.A. Bosch, F. Mathu, H.C. Meijer und R.W. Willekers, Cryogenics **26**, Januar 1986, S. 3
- Bredl 1978: C.D. Bredl, F. Steglich, H. von Löhneysen und K. Matho, Journal de Physique, Colloque C **6**, Nr. 8, 925 (1978)
- Brom 1989: H.B. Brom, J. Baak, A.A. Monovsky und M.J.V. Menken, Synthetic Metals **29F**, 641 (1989)
- BTI 1000: Biomagnetic Technologies Inc., Model 1000
- Bulaevskii 1972: L.N. Bulaevskii, A.V. Zvarykina, Yu. S. Karimov, R.B. Lyubovskii und I.F. Shchegolev, Soviet Physics, JETP, Vol. **35**, Nr. 2, 384 (1972)
- Carcia 1982: P.F. Carcia, A. Ferretti und A. Suna, J. Appl. Phys. **53(7)**, 5282 (1982)
- Carcia 1983: P.F. Carcia, A. Suna und W.D. Childers, J. Appl. Phys. **54(10)**, 6002 (1983)

- Caspary 1988: R. Caspary, C.D. Bredl, H. Spille, M. Winkelmann, F. Steglich, H. Schmidt, T. Wolf und R. Flükiger, *Physica C* **153-155**, 876 (1988)
- Caspary 1989 a: R. Caspary, M. Winkelmann und F. Steglich, *Z. Phys. B - Condensed Matter* **77**, 41 (1989)
- Caspary 1989 b: R. Caspary, M. Winkelmann und F. Steglich, *Physica C* **162-164**, 474 (1989)
- Caspary 1991: R. Caspary, private Mitteilungen
- Clark 1979: W.G. Clark und L.C. Tippie, *Phys. Rev. B* **20**, Nr. 7, 2914 (1979)
- Coey 1977: J.M.D. Coey, S. von Molnar und R.J. Gambino, *Solid State Comm.* **24**, 167 (1977)
- Collocott 1990: S.J. Collocott, R. Driver und E.R. Vance, *Phys. Rev. B* **41**, Nr. 10, 6329 (1990)
- Cotts 1981: E.J. Cotts und A.C. Anderson, *J. Low Temperature Physics* **43(5/6)**, 437 (1981)
- Czjzek 1991: G. Czjzek, private Mitteilung
- Demetron: Gesellschaft für Elektronik-Werkstoffe m.b.H., Leipziger Str. 10, D-6450 Hanau
- Doi 1984: H. Doi, Y. Narahara, Y. Oda und H. Nagano, *Proceedings LT17, Karlsruhe*, Ed.: U. Eckern, A. Schmid, W. Weber, H. Wühl, North-Holland, Amsterdam (1984), S. 405
- Eckert 1989: D. Eckert, Ph. D. thesis, University of Geneva (1989)
- Fischer 1988: H.E. Fischer, S.K. Watson und D.G. Chill, *Comments on Condensed Matter Physics*, Vol. 14, Nr. 2, 65 (1988)
- Fisher 1988: R.A. Fisher, S. Kim, S.E. Lacy, N.E. Phillips, D.E. Morris, A.G. Markelz, J.Y.T. Wei und D.S. Ginley, *Phys. Rev. B* **38**, Nr. 16, 11942 (1988)
- Fogle 1973: W.E. Fogle, J.D. Boyer, R.A. Fisher und N.E. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **50**, Nr. 22, 1815 (1983)

- Forgan 1988: E.M. Forgan, C. Gibbs, C. Greaves, C.E. Gough, F. Wellhöfer, S. Sutton und J.S. Abell, *J. Phys. F* **18**, L9 (1988)
- Freeman 1965: A.J. Freeman und R.E. Watson in "Magnetism IIa", G.T. Rado und H. Suhl, Academic Press, New York (1965)
- Freeman 1987: J.J. Freeman, T.A. Freeman, D.M. Ginsberg, J. Chen und A. Zangvil, *Phys. Rev. B* **36**, Nr. 16, S. 8786 (1987)
- Fukuyama 1988: H. Fukuyama, Y. Hasegawa und Y. Suzumura, *Physica C* **153-155**, 1630 (1988)
- Geserich 1990: Prof. Dr. Geserich, Universität Karlsruhe, Institut für Technische Physik, private Mitteilungen
- Golding 1987: B. Golding, N.O. Birge, W.H. Haemmerle, R.J. Cava und E. Rietman, *Phys. Rev. B* **36**, Nr. 10, 5606 (1987)
- Goll 1991: G. Goll, U. Paschen und H. v. Löhneysen, *Physica C* **177**, 351 (1991)
- Graebner 1988: J.E. Graebner, L.F. Schneemeyer, R.J. Cava, J.V. Waszczak und E.A. Rietman, Metal Research Society Fall Meeting 1987, Symp. Proc. Vol. 99 (MRS, Pittsburgh 1988), S. 745
- Gutsmiedl 1987: P. Gutsmiedl, G. Wolff und K. Andres, *Phys. Rev. B* **36**, Nr. 7, 4043 (1987)
- Gutsmiedl 1988: P. Gutsmiedl, Dissertation, Technische Universität München (1988)
- Halder 1983: N.C. Halder, *Electrocomponent Science and Technology* **11**, 21 (1983)
- Hedderich 1991: R. Hedderich, zur Zeit: Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Hochfeld-Magnetlabor, Grenoble Cedex, Av. des Martyrs, private Mitteilungen
- Ho 1963: J.C. Ho, H.R. O'Neal und N.E. Phillips, *Rev. Sci. Instr.* **34(7)**, 782 (1963)
- Imai 1988: T. Imai, T. Shimizu, T. Tsuda, H. Yasuoka, T. Takabatake, Y. Nakazawa und M. Ishikawa, *J. Phys. Society, Japan*, Vol. **57**, Nr. 5, 1771 (1988)

- Inokuma 1984: T. Inokuma, Y. Taketa und M. Haradome,
JEE Transactions on Components, Hybrids, and
Manufacturing Technology 7(2), 166 (1984)
- Junod 1990 a: A. Junod in "Physical Properties of High Temperature
Superconductors II", S. 13, Ed.: D.M. Ginsberg, World
Scientific Publ. (1990)
- Junod 1990 b: A. Junod, D. Eckert, T. Graf, E. Kaldis, J. Karpinski,
S. Rusiecki, D. Sanchez, G. Triscone und J. Muller, Physica
C 168, 47 (1990)
- Kabovy 1986: A. Kabovy, J. Phys. D: Appl. Phys. 19, 2171 (1986)
- Kitazawa 1990: K. Kitazawa, T. Matsushita, Nakamura, Y. Tomioka, N.
Motohira, T. Tamura, T. Hasegawa, K. Kishio, I. Tanaka
und H. Kojima, Proc. Int. Conf. on Supercond., Januar 1990,
Bangalore (Indien)
- Kittel 1988: Ch. Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik",
7. Auflage, Oldenbourg Verlag, München, Wien 1988
- Kobayashi 1979: N. Kobayashi, S. Ikehata, S. Kobayashi und W. Sasaki, Solid
State Comm., Vol. 32, 1147 (1979)
- Koppetzki 1983: N. Koppetzki, Cryogenics, Oktober 1983, S. 559
- Krusin-Elbaum 1988: L. Krusin-Elbaum, A.P. Malozemoff, Y. Yeshurun,
D.C. Cronemeyer, F. Holtzberg, Physica C 153-155, 1469
(1988)
- Kuentzler 1988: R. Kuentzler, Y. Dossmann, S. Vilminot und S. el Hadigui,
Solid State Commun. 65, Nr. 12, 1529 (1988).
- Kusy 1976: A. Kusy, Thin Solid Films 37, 281 (1976)
- Kusy 1988: A. Kusy und E. Listkiewicz, Solid-State Electronics 31(5),
821 (1988)
- Lake Shore: Lake Shore Cryotronics Inc., 64 East Walnut Street,
Westerville, Ohio 43081, USA
- Lakner 1989: M. Lakner und H. von Löhneysen, Phys. Rev. Lett. 63, Nr. 6,
648 (1989)

- Lasjaunias 1974: J.C. Lasjaunias, A. Ravex, O. Laborde und O. Bethoux, *Physica* **126 B**, 126 (1984)
- Lasjaunias 1988: J.C. Lasjaunias, H. Noel, J.C. Levet, M. Potel und P. Gougeon, *Physics Letters A* **129**, Nr. 3, 185 (1988)
- Lee 1985: P.A. Lee und T.V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57**, Nr. 2, 287 (1985)
- Lee 1989: W.C. Lee, A. Klemm und D.C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1012 (1989)
- Lee 1990: W.C. Lee und D.C. Johnston, *Phys. Rev. B* **41**, 1904 (1990)
- Li 1986: Q. Li, C.H. Watson, R.G. Goodrich, D.G. Haase und H. Lukefahr, *Cryogenics* **26**, August/September 1986, S. 467
- Loram 1990: J.W. Loram, K.A. Mirza und P.F. Freeman, *Physica C* **171**, 243 (1990)
- Lounasmaa 1974: O.V. Lounasmaa, "Experimental Principles and Methods Below 1K", Academic Press: London, New York 1974
- Love 1987: M.S. Love und A.C. Anderson, *Rev. Sci. Instr.* **58(6)**, 1113 (1987)
- Lucken 1969: E.A.C. Lucken, "Nuclear Quadrupole Coupling Constants", Academic Press, London, New York, 1969
- Lütgemeier 1987: H. Lütgemeier und M.W. Piper, *Solid State Comm.* **64**, Nr. 2, 267 (1987)
- Lütgemeier 1990: H. Lütgemeier, V. Florentiev und A. Yakubovski, wird veröffentlicht in: "Electronic Properties of High-T_c-Superconductors and Related Compounds", Springer-Verlag, Berlin, Proc. of Conf. at Kirchberg
- May 1991: C. May und P. Fulde, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart, noch nicht veröffentlicht
- Meisel 1989: M.W. Meisel, G.R. Stewart und E.D. Adams, *Cryogenics* **29**, Dezember 1989, S. 1168
- Mihaly 1988: L. Mihaly, I. Furo, S. Pekker, P. Banki, E. Lippmaa, V. Miidel, E. Joon und I. Heinmaa, *Physica C* **153-155**, 87 (1988)

- Milovanovic 1989: M. Milovanovic, S. Sachder und R.N. Bhatt, Phys. Rev. Lett. **63**, Nr. 1, 82 (1989)
- Mott 1961: N.F. Mott und W.D. Twose, Adv. Phys. **10**, S. 107 (1961)
- Mott 1990: "Metal-Insulator Transitions", 2nd Edition, Ed.: N.F. Mott, Publ.: Taylor und Francis, London, New York, Philadelphia (1990)
- Murayama 1984: C.T. Murayama, W.G. Clark und S. Sanny, Phys. Rev. B **29**, 6063 (1984)
- Nakazawa 1991: Y. Nakazawa, J. Takeya und M. Ishikawa, Physica C **174**, 155 (1991)
- Nunez Regueiro 1988: M. Nunez Regueiro, P. Esquinazi, M.A. Izbizky, C. Duran, D. Castello, J. Luzuriaga und G. Nieva, Physica C **153-155**, 1016 (1988)
- Paalanen 1988: M.A. Paalanen, J.E. Graebner, R.N. Bhatt und S. Sachdev, Phys. Rev. Lett. **61**, Nr. 5, 597 (1988)
- Parks 1969: R.D. Parks, "Superconductivity", Marcel Dekker Inc., (1969)
- Phillips 1987: N.E. Phillips, R.A. Fisher, S.E. Lacy, C. Marcenat, J.A. Olsen, W.K. Ham, A.M. Stacy, J.E. Gordon und M.L. Tan, Physica B **148**, 360 (1987)
- Phillips 1990: N.E. Phillips, R.A. Fisher, J.E. Gordon, S. Kim und A.M. Stacy, Phys. Rev. Lett. **65**, Nr. 3, 357 (1990)
- Pierce 1982: J.W. Pierce, D.W. Kutty und J.R. Larry, Solid State Technology, Oktober 1982, S. 85
Proceedings of European Hybrid Microelectronics Conference 1981
- Pike 1977: G.E. Pike und C.H. Seager, J. Appl. Phys. **48(12)**, 5152 (1977)
- Quirt 1973: J.D. Quirt und J.R. Marko, Phys. Rev. B **7**, Nr. 8, 3842 (1973)
- Ravex 1981 a: A. Ravex, J.C. Lasjaunias und O. Bethoux, Physica **107 B**, 395 (1981)
- Ravex 1981 b: A. Ravex, J.C. Lasjaunias und O. Bethoux, Physica **107 B**, 397 (1981)

- Reeves 1989: M.E. Reeves, S.E. Strupp, T.A. Friedmann, F. Slakey, D.M. Ginsberg und M.V. Klein, Phys. Rev. B **40**, Nr. 7, 4573 (1989)
- Reinders 1987: P.H.P. Reinders, M. Springford, P. Hilton, N. Kerley und N. Killoran, Proc. 18. Int. Conf. on Low Temperature Physics, Kyoto (1987), Jap. J. Appl. Phys., Vol. 26 (1987), Suppl. 26-3
- Rice 1990: T.M. Rice, J. Less Comm. Met. **164 und 165**, 1439 (1990)
- Richardson 1988: R.C. Richardson und E.N. Smith, "Experimental Techniques in Condensed Matter Physics at Low Temperatures", Addison-Wesley Publishing Comp., Inc. 1988
- Rorschach 1964: H.E. Rorschach, jr., Physica **30**, 38 (1964)
- Rosso 1980: M. Rosso, Phys. Rev. Lett. **44**, 23, 1541 (1980)
- Rusiecki 1990: S. Rusiecki, B. Bucher, E. Kaldis, E. Jilek, J. Karpinski, C. Rossel, B. Pümpin, H. Keller, W. Kündig, T. Krekels und G. van Tendeloo, J. Less Common Metals **164 und 165**, 31 (1990)
- Sachdev 1986: S. Sachdev und R.N. Bhatt, Phys. Rev. B **34**, 4838 (1986)
- Sahling 1988: A. Sahling und S. Sahling, Modern Physics Letters B, Vol. 2, Nr. 11 und 12, 1327 (1988)
- Salce 1988: B. Salce, R. Calemczuk, C. Ayache, E. Bonjour, J.Y. Henry, M. Raki, L. Forro, M. Conach, A.F. Khoder, B. Barbara, P. Burlet, M.J.M. Jurgens und J. Rossat-Mignod, Physica C **153-155**, 1014 (1988)
- Sarachik 1986: M.P. Sarachik, A. Roy, M. Turner, M. Levy, D. He, L.L. Isaacs und R.N. Bhatt, Phys. Rev. B **34**, Nr. 1, 387 (1986)
- Sasaki 1988: T. Sasaki, O. Nakatsu, N. Kobayashi, A. Tokowa, M. Kikuchi, A. Liu, K. Hiraga, Y. Syono und Y. Muto, Physica C **156**, 395 (1988)
- Shklovskii 1984: B.L. Shklovskii und A.L. Efros, "Electronic Processes in Doped Semiconductors", Springer-Verlag Berlin (1984)
- Smith 1980: D.P.H. Smith und J.C. Anderson, Thin Solid Films **71**, 79 (1980)

- Sonder 1960: E. Sonder und H.C. Schweinler, Phys. Rev. **117**, 1216 (1960)
- Sparn 1988: G. Sparn, W. Schiebeling, M. Lang, R. Held, U. Gottwick, F. Steglich und H. Rietschel, Physica C **153-155**, 1010 (1988)
- Sparn 1990: G. Sparn, Dissertation, TH Darmstadt (1990)
- Späth 1973: H. Späth, "Algorithmen für elementare Ausgleichsmodelle", Ed.: K. Becker-Berke und R. Herschel, Oldenbourg Verlag, München, Wien 1973
- Späth 1974: H. Späth, "Algorithmen für multivariable Ausgleichsmodelle", Ed.: K. Becker-Berke und R. Herschel, Oldenbourg Verlag, München, Wien 1974
- Stewart 1990: Prof. Dr. G.R. Stewart, Universität Augsburg, private Mitteilung
- Stupp 1989: S.E. Stupp und D.M. Ginsberg, Physica C **158**, 299 (1989)
- Theodorou 1977: G. Theodorou, Phys. Rev. B **16**, Nr. 5, 2254 (1977)
- Theodorou 1979: G. Theodorou und M.H. Cohen, Phys. Rev. B **19**, Nr. 3, 1561 (1979)
- Thomson 1981: J.O. Thomson und J.R. Thomson, J. Phys. F: Metal Physics **11**, 247 (1981)
- Trainor 1974: R.J. Trainor, jr. und D.C. McCollum, Phys. Rev. B **9**, Nr. 5, 2145 (1974)
- Tröger 1990: W. Tröger, P. Vulliet, J.P. Senateur, F. Weiss, T. Butz und A. Lerf, Hyperfine Interactions **61**, 1151 (1990)
- Ue 1971: H. Ue und S. Maekawa, Phys. Rev. **3**, Nr. 12, 4232 (1971)
- Uher 1990: C. Uher, J. Superconductivity, Vol. 3, Nr. 4, 337 (1990)
- Vacryflux: NbTi-Drähte mit CuNi-Matrix, \varnothing 60 μ m, Typ Vacryflux 5001SKN 0,9/0,06 von Vakuumschmelze Hanau
- von Löhneysen 1985: H. von Löhneysen, R. van den Berg, G.V. Lecomte und W. Zinn, Phys. Rev. B **31**, Nr. 5, 2920 (1985)
- von Löhneysen 1990 a: H. von Löhneysen in "Festkörperprobleme 30", Ed.: U. Rössler, Vieweg und Sohn, Braunschweig / Wiesbaden, S. 95

- von Löhneysen 1990 b: H. von Löhneysen und M. Lakner, Physica B **165** und **166**,
285 (1990)
- Wolf 1989: T. Wolf, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für
Technische Physik, private Mitteilung
- Yu 1991: J. Yu, A.J. Freeman, R. Podloucky, P. Herzig und
P. Weinberger, Phys. Rev. B **43**, Nr. 1, 532 (1991)
- Zou 1988: Z. Zou und P.W. Anderson, Phys. Rev. B **37**, Nr. 1, 627 (1988)