

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
**Technik und Umwelt**

**Wissenschaftliche Berichte**  
**FZKA 5628**

**Thermische Ausdehnung  
von supraleitenden  
Fullerid- und Borcarbid-  
Verbindungen**

**G. J. Burkhart**

**Institut für Nukleare Festkörperphysik**

**August 1995**

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**  
**Technik und Umwelt**  
**Wissenschaftliche Berichte**  
**FZKA 5628**

**Thermische Ausdehnung von supraleitenden  
Fullerid- und Borcarbid-Verbindungen**

***Georg Jürgen Burkhart***

**Institut für Nukleare Festkörperphysik**

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**  
**1995**

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

# Thermische Ausdehnung von supraleitenden Fullerid- und Borcarbid-Verbindungen

Die Untersuchung der thermischen Ausdehnung von Festkörpern mit Hilfe eines kapazitiven Dilatometers stellt eine hochempfindliche Methode ( $\Delta L/L \sim 10^{-8}-10^{-10}$ ) zum Nachweis und zur Analyse thermodynamischer Phasenübergänge dar. Für die extrem luftempfindlichen Fulleride wurde ein Schutzgas-betriebenes Dilatometer konzipiert und damit für ausgewählte polykristalline Proben von Fulleriden ( $Rb_3C_{60}$ ,  $K_3C_{60}$ ) und Borcarbiden ( $YNi_2B_2C$ ,  $LuNi_2B_2C$ ) die thermische Längenausdehnung im Temperaturbereich 5-320K bestimmt. Schwerpunkt der Arbeit bildet die quantitative Auswertung der Unstetigkeit im thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\Delta\alpha$  mit Einsetzen der Supraleitung. Als Grundlage einer weitergehenden Interpretation verknüpft die Ehrenfest-Relation am Phasenübergang zur Supraleitung die Unstetigkeit im thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\Delta\alpha$  mit der Abhängigkeit der kritischen Temperatur vom hydrostatischen Druck  $dT_c/dp$  und dem Sprung in der spezifischen Wärme  $\Delta c_p/T_c$ .

Für die Verbindungen  $Rb_3C_{60}$  und  $K_3C_{60}$  erlaubt die Ehrenfest-Relation mit Hilfe der gemessenen Werte für  $\Delta\alpha$  eine Bestimmung der Sprünge in der spezifischen Wärme. Man erhält für  $Rb_3C_{60}$  unter Verwendung der publizierten Ergebnisse für  $dT_c/dp$  einen Wert von  $\Delta c_p/T_c \sim 75$  mJ/molK<sup>2</sup> und für  $K_3C_{60}$  einen Wert von  $\Delta c_p/T_c \sim 64$  mJ/molK<sup>2</sup>. Eine direkte Analyse der spezifischen Wärme für  $K_3C_{60}$  liefert nahezu den gleichen Wert und sichert damit die Anwendbarkeit der Ehrenfest-Relation auf die Fulleride. Die mit Hilfe der Zustandsdichte  $N(E_F)$  und des McMillan-Parameters  $\lambda$  theoretisch berechneten Werte für  $\Delta c_p/T_c$  überschätzen die experimentell bestimmten Werte um einen Faktor 1.5-2 und reflektieren damit die Unsicherheit bezüglich der bisher experimentell nicht unmittelbar zugänglichen Größen  $N(E_F)$  und  $\lambda$ .

Die Anwendung der Ehrenfest-Relation auf die Verbindungen  $YNi_2B_2C$  und  $LuNi_2B_2C$  der Substanzklasse der Borcarbide gestattet eine Überprüfung der experimentell bestimmten Variation der kritischen Temperatur mit angelegtem hydrostatischen Druck. Auf der Basis der gemessenen Werte für  $\Delta\alpha$  ergibt sich unter Verwendung der bekannten Sprünge in der spezifischen Wärme für  $YNi_2B_2C$   $dT_c/dp \sim -0.132$  K/GPa und für  $LuNi_2B_2C$   $dT_c/dp \sim -0.270$  K/GPa. Im Rahmen der Fehlerangaben stimmt für  $YNi_2B_2C$  der über die Ehrenfest-Relation bestimmte Wert von  $dT_c/dp$  mit dem experimentell ermittelten überein ( $dT_c/dp \sim -0.09$  K/GPa). Für  $LuNi_2B_2C$  ergibt sich eine Diskrepanz der entsprechenden Werte für  $dT_c/dp$  sogar bezüglich des Vorzeichens ( $dT_c/dp \sim 0.18$  K/GPa). Diese Unstimmigkeit bleibt zu klären und hängt möglicherweise mit einer Textur der im Dilatometer untersuchten Probe zusammen.

# Thermal Expansion of Superconducting Fulleride and Borocarbide Compounds

In order to detect and analyze thermodynamic phase transitions, the investigation of the thermal expansion via capacitance dilatometry is a powerful experimental technique, due to the extremely high resolution ( $\Delta L/L \sim 10^{-8}$ - $10^{-10}$ ). With respect to the air sensitivity of the fullerides a dilatometer operating under inert atmosphere was designed and the thermal expansion of polycrystalline fulleride ( $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ ,  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ ) and borocarbide ( $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ,  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ) compounds was determined in the temperature range 5-320K. Most effort was focused on a quantitative evaluation of the discontinuity in the thermal expansivity  $\alpha$  at the superconducting transition. The results are discussed in the context of the Ehrenfest relation, which connects the jump in the thermal expansivity  $\Delta\alpha$  with the pressure dependence of the superconducting transition temperature  $dT_c/dp$  and the jump in the specific heat  $\Delta c_p/T_c$  at the superconducting transition.

For  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  and  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  the jump in the specific heat can be derived via the Ehrenfest relation using the results of the thermal expansion measurements and the well-known pressure dependence of the superconducting transition temperature. The derived values for  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  and  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  are  $\Delta c_p/T_c \sim 75$  mJ/molK<sup>2</sup> and  $\Delta c_p/T_c \sim 64$  mJ/molK<sup>2</sup>, respectively. The directly measured specific heat jump of  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  gives approximately the same value of  $\Delta c_p/T_c$ , and, therefore, the use of the Ehrenfest relation on fullerides is justified. The specific heat jumps  $\Delta c_p/T_c$ , determined from theoretically derived values of the density of states at the Fermi level  $N(E_F)$  and the McMillan-parameter  $\lambda$ , exceed the experimental results by a factor of 1.5-2. This finding reflects the uncertainty concerning the superconducting parameters  $N(E_F)$  and  $\lambda$ .

For the borocarbide compounds  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  and  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  the Ehrenfest relation is used to check the experimental results for  $dT_c/dp$ . Knowing the jumps in the thermal expansivity  $\Delta\alpha$  and in the specific heat  $\Delta c_p/T_c$ , the Ehrenfest relation gives the values  $dT_c/dp \sim -0.132$  K/GPa and  $dT_c/dp \sim -0.270$  K/GPa for the hydrostatic pressure dependence of the superconducting temperature in  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  and  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ , respectively. For  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  the pressure dependence of the superconducting transition temperature derived by the Ehrenfest relation is in good agreement with the directly obtained value ( $dT_c/dp \sim -0.09$  K/GPa). On the other hand, the comparison of the values for  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  shows a large difference even for the sign ( $dT_c/dp \sim 0.18$  K/GPa). A textured sample is discussed as a possible explanation of this disagreement.

# Gliederung

<b>I. Einleitung.....</b>	<b>3</b>
<b>II. Grundlegende Zusammenhänge.....</b>	<b>5</b>
1. Thermische Ausdehnung.....	5
2. Ehrenfest-Relation.....	6
3. Kritische Temperatur $T_c$ .....	8
4. Spezifische Wärme $\Delta c_p$ .....	9
<b>III. Meßprinzip und Meßverfahren des Dilatometers.....</b>	<b>10</b>
1. Meßprinzip.....	10
2. Aufbau.....	12
3. Besonderheiten des Meßverfahrens.....	13
<b>IV. Probenherstellung und Charakterisierung.....</b>	<b>16</b>
1. Fulleride.....	16
a. Eigenschaften der Fulleride.....	16
Phasendiagramme.....	16
Strukturelle Daten.....	19
Physikalische Eigenschaften.....	21
b. Präparation polykristalliner Fulleride.....	22
c. Probencharakterisierung.....	24
Röntgenstrukturanalyse.....	24
Analyse der magnetischen Suszeptibilität.....	28
d. Reaktivität der Fulleride.....	34
e. Präparation einkristalliner Fulleride.....	37
Experimentelle Ansätze und Grenzen.....	37
Herstellung von $C_{60}$ -Einkristallen.....	38
Nachdotieren der $C_{60}$ -Einkristalle.....	42
2. Borcarbide.....	46
a. Eigenschaften der Borcarbide.....	46
Strukturelle Daten.....	46
Physikalische Eigenschaften.....	47
b. Probencharakterisierung.....	48
Röntgenstrukturanalyse.....	48
Analyse der magnetischen Suszeptibilität.....	49

<b>V. Ergebnisse und Interpretation der Dilatometer-Messungen.....</b>	<b>51</b>
1. Fulleride ( $A_3C_{60}$ ; A=Rb,K).....	51
a. Thermischer Ausdehnungskoeffizient bei $T_c$ .....	53
Ergebnisse für $Rb_3C_{60}$ und $K_3C_{60}$ .....	53
Bestimmung von $\Delta c_p/T_c$ mit Hilfe der Ehrenfest-Relation.....	56
Theoretische Vorhersage von $\Delta c_p/T_c$ im Rahmen der BCS-Theorie.....	57
b. Thermische Ausdehnung im Temperaturbereich 10-300K.....	59
Vergleich der Ergebnisse für $Rb_3C_{60}$ und $K_3C_{60}$ .....	59
2. Borcarbide ( $ANi_2B_2C$ ; A=Y,Lu).....	67
a. Thermischer Ausdehnungskoeffizient bei $T_c$ .....	67
Ergebnisse für $YNi_2B_2C$ und $LuNi_2B_2C$ .....	67
Bestimmung von $dT_c/dp$ mit Hilfe der Ehrenfest-Relation.....	70
Ergebnisse für $dT_c/dp$ aus $T_c$ -Messungen unter Druck.....	71
b. Thermische Ausdehnung im Temperaturbereich 10-300K.....	74
Vergleich der Ergebnisse für $YNi_2B_2C$ und $LuNi_2B_2C$ .....	74
<b>VI. Zusammenfassung.....</b>	<b>76</b>
<b>Anhang.....</b>	<b>78</b>
A. Thermische Ausdehnung von $Rb_1C_{60}$ .....	78
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>81</b>

# I. Einleitung

Seit ihrer Entdeckung im Jahr 1985 [KRO 85] gilt ein stetig wachsendes Interesse den physikalischen Eigenschaften der als Fullerene bezeichneten, schalenförmig geschlossenen Kohlenstoffcluster. Bereits im Jahr 1991 wurde in Alkalimetall-dotierten Fullerenen (Fulleride) der Stöchiometrie  $A_3C_{60}$  ( $A=Rb,K$ ) ein Übergang in den supraleitenden Zustand bei  $T_c \sim 18K$  für  $K_3C_{60}$  [HEB 91] bez.  $T_c \sim 28K$  für  $Rb_3C_{60}$  [HOL 91a] beobachtet. In vielen daraufhin synthetisierten Alkalimetall- und Erdalkalimetall-dotierten Fullerenen zeigte sich Supraleitung mit einer kritischen Temperatur bis zu  $T_c \sim 33K$ . Mit dieser Entdeckung konzentrierten sich zahlreiche experimentelle Untersuchungen auf eine Analyse der supraleitenden Kenngrößen mit dem Ziel, die Ursachen für die ungewöhnlich hohen kritischen Temperaturen in diesen molekularen Festkörpern zu klären. Dabei stellt die chemische Reaktivität dieser Substanzen allerdings ein erhebliches Problem dar, so daß bis heute eine Analyse von thermodynamischen Größen wie spezifischer Wärme und thermischer Ausdehnung am Phasenübergang zur Supraleitung zum Teil noch aussteht.

Als neue Klasse von Supraleitern mit kritischen Temperaturen bis  $T_c \sim 16.6K$  für  $LuNi_2B_2C$  haben sich die im Jahr 1994 entdeckten Borcarbide  $LnNi_2B_2C$  ( $Ln$ : Yttrium und Seltene Erden) herausgestellt [CAV 94]. Für magnetische  $Ln$ -Atome wird experimentell eine Koexistenz von Magnetismus und Supraleitung beobachtet [EIS 94][GRI 94]. Nicht zuletzt aus diesem Grund gilt ein zunehmendes Interesse den supraleitenden Eigenschaften dieser schichtartig aufgebauten Verbindungen.

Als zentrale Aufgabe widmet sich die vorliegende Arbeit einer Untersuchung der thermischen Ausdehnung ausgewählter Fulleride und Borcarbide am Phasenübergang zur Supraleitung. Weder für Fulleride, noch für Borcarbide sind entsprechende Messungen bisher durchgeführt worden. Insbesondere für den Fall der Fulleride bestand dazu keine Möglichkeit, da bislang keine Schutzgasbetriebene Meßapparatur zur Verfügung stand.

Für den Phasenübergang zur Supraleitung stellt die Ehrenfest-Relation einen fundamentalen Zusammenhang zwischen den thermodynamischen Größen der thermischen Ausdehnung, der spezifischen Wärme und der hydrostatischen Druckabhängigkeit von  $T_c$  her. In Kombination mit der Ehrenfest-Relation liefert eine Messung der thermischen Ausdehnung daher wertvolle physikalische Informationen:

► Mit Kenntnis aller genannten physikalischen Größen kann die allgemein für Phasenübergänge 2.Ordnung abgeleitete Ehrenfest-Relation überprüft werden, um damit die thermodynamische Beschreibung des Phasenüberganges zur Supraleitung für die jeweilige Substanzklasse abzusichern. Entsprechende Untersuchungen an A-15-Verbindungen und Chevrel-Phasen belegen, daß a priori nicht von einer uneingeschränkten Anwendbarkeit der Ehrenfest-Relation auszugehen ist [GIB 80][TOY 88][MEI 91].

► Darüberhinaus kann mit Hilfe der Ehrenfest-Relation der Sprung in der spezifischen Wärme bei der kritischen Temperatur bzw. die hydrostatische Druckabhängigkeit der kritischen Temperatur jeweils mit Kenntnis der zwei anderen Größen abgeleitet werden. Dieser Möglichkeit kommt besondere Bedeutung zu, wenn eine der thermodynamischen Größen noch nicht gemessen wurde oder experimentell nur schwer zugänglich ist:

So konnte für die Fulleride bislang nur an  $K_3C_{60}$  der Sprung in der spezifischen Wärme bestimmt werden. Neben der chemischen Reaktivität der Fulleride erschwert die bei der kritischen Temperatur bereits ungewöhnlich große spezifischen Wärme dieser molekularen Festkörper die Auflösung des Sprunges in der spezifischen Wärme [RAM 92]. Die deutliche Abnahme der kritischen Temperatur mit steigendem hydrostatischen Druck ist dagegen experimentell problemlos zu bestimmen [SPA 92]. Demgegenüber zeigen die Borcarbide nur eine geringe Verschiebung der kritischen Temperatur mit Anlegen eines hydrostatischen Druckes, wodurch eine direkte Analyse der hydrostatischen Druckabhängigkeit von  $T_c$  in diesen Verbindungen erheblich erschwert wird [MUR 94][SCH 94][ALL 95b].

Aufgrund der Reaktivität der in dieser Arbeit untersuchten Fulleride gegenüber  $H_2O$  und  $O_2$  muß nicht nur während der Präparation und der Charakterisierung, sondern auch im Laufe der Dilatometer-Messungen ein entsprechender Schutz der Proben sichergestellt sein.

Zu diesem Zweck wurde ein Dilatometer entwickelt, das einen Umgang mit den Proben unter Schutzgas-Atmosphäre gewährleistet.

Das im Rahmen dieser Arbeit konstruierte hochauflösende SQUID-Magnetometer zur Bestimmung der Suszeptibilität ist ebenfalls für eine Analyse luftempfindlicher Substanzen vorgesehen.

In Kapitel II. wird im Rahmen der Ehrenfest-Relation auf die Verknüpfung der thermischen Ausdehnung mit weiteren thermodynamischen Größen eingegangen und deren Zusammenhang mit mikroskopischen Kenngrößen der Supraleitung diskutiert.

Die chemische Reaktivität der Fulleride stellt erhebliche experimentelle Ansprüche an das Dilatometer-Meßverfahren. Um einen Einblick in die Meßmethodik zu geben, wird der Aufbau des Dilatometers als Schutzgas-betriebene Meßanlage und der Ablauf des Meßverfahrens in Kapitel III. vorgestellt.

Bei der Interpretation der thermischen Ausdehnung kommt der Probenqualität eine wesentliche Bedeutung zu, da die im Rahmen der Ehrenfest-Relation ermittelten Sprünge im thermischen Ausdehnungskoeffizienten direkt mit dem Anteil der supraleitenden Phase an der Probe skalieren. Aus diesem Grund beschäftigt sich Kapitel IV. ausführlich mit der Probenpräparation, sowie mit den Methoden zur Charakterisierung der Probenqualität. Darüberhinaus wird in diesem Kapitel die Reaktivität der Fulleride analysiert, und Ergebnisse aus Versuchen zur Präparation einkristalliner Fulleride vorgestellt.

In Kapitel V. folgt eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse aus Dilatometer-Messungen an Fulleriden ( $A_3C_{60}$ ;  $A=Rb,K$ ) und Borcarbiden ( $ANi_2B_2C$ ;  $A=Y,Lu$ ) am Phasenübergang zur Supraleitung, sowie für den Verlauf der thermischen Ausdehnung im Temperaturbereich 4-300K.

Als Zusammenfassung gibt Kapitel VI. einen Überblick über die apparativen Entwicklungen und die experimentellen Ergebnisse der in dieser Arbeit untersuchten Fullerid- und Borcarbide-Verbindungen.

## II. Grundlegende Zusammenhänge

### II.1. Thermische Ausdehnung

Die thermische Ausdehnung eines Festkörpers beruht im wesentlichen auf der Anharmonizität des zugrundeliegenden Gitterpotentials: Lenkt man zwei benachbarte Gitterpositionen um  $\Delta L$  aus, so sind die resultierenden anziehenden Kräfte stets kleiner als die abstoßenden Kräfte bei entsprechender Annäherung um  $\Delta L$ .

Zahlreiche thermisch bedingte *Veränderungen* in den mikroskopischen Eigenschaften eines Festkörpers, wie strukturelle Umwandlungen oder elektronische (z.B. Supraleitung) und magnetische (z.B. Ferromagnetismus) Phasenübergänge wirken sich auf dessen thermische Ausdehnung aus [BAR 80]. So läßt sich für Phasenübergänge 1.Ordnung ein Sprung in der Länge  $L(T)$ , sowie für Phasenübergänge 2.Ordnung ein Sprung im thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha(T)$  nachweisen:

$$\alpha(T) = \frac{1}{L(T)} \frac{dL(T)}{dT} \quad (2.1)$$

Prinzipiell ermöglicht eine experimentelle Untersuchung der thermischen Ausdehnung keine Analyse der mikroskopischen Bindungskräfte, da sie im Detail auf einer komplizierten räumlichen Wechselwirkung verschiedener Gitterkräfte mit attraktiven und repulsiven Komponenten beruht.

Beschränkt man sich auf die Untersuchung von Phasenübergängen, so geben die Messungen der thermischen Ausdehnung keine unmittelbare Auskunft über die physikalischen Ursachen der beobachteten Anomalien. Mit Hilfe ergänzender Meßmethoden, wie Magnetometrie und Röntgenstrukturanalyse ist eine Entscheidung bezüglich struktureller, elektronischer oder magnetischer Ursachen für die in der thermischen Ausdehnung beobachteten Phasenübergänge möglich. Die Kombination eines hochauflösenden Dilatometers mit einem Magnetometer schafft daher eine ausgezeichnete experimentelle Basis für das Studium von Phasenübergängen in Festkörpern.

Die in dieser Arbeit analysierten Phasenübergänge in der thermischen Ausdehnung beruhen im einzelnen auf vollkommen unterschiedlichen physikalischen Ursachen:

► Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der thermischen Ausdehnung am Phasenübergang zur Supraleitung (Kap. V.1.a. / V.2.a.). Bedingt durch das Einsetzen der Supraleitung zeigt sich im thermischen Ausdehnungskoeffizient eine Unstetigkeit, wie sie im Rahmen der thermodynamischen Beschreibung für Phasenübergänge 2.Ordnung zu erwarten ist. Ursache hierfür ist der Übergang des elektronischen Systems in den supraleitenden Zustand.

► Der Orientierungs-Ordnungs-Phasenübergang der  $C_{60}$ -Moleküle in kristallinem  $C_{60}$  [AXE 94] kann ebenfalls in Fullerid-Proben mit Anteilen von undotiertem  $C_{60}$  ( $\alpha$ - $C_{60}$ ) nachgewiesen werden, und führt als Phasenübergang 1.Ordnung zu einem Sprung in der Probenlänge (Kap. V.1.b). Dieses Phänomen hängt ursächlich mit dem molekularen Kristallaufbau zusammen, wobei eine Änderung in der (dynamischen) Fehlordnung der  $C_{60}$ -Moleküle eine Veränderung der Gitterparameter induziert.

► Dem strukturellen Phasenübergang in  $Rb_1C_{60}$  liegt eine Umwandlung einer kubisch-flächenzentrierten Hochtemperaturphase in eine orthorhombische Tieftemperaturphase zugrunde [ZHU 93][STE 94]. Als Folge der unterschiedlichen Struktur der beiden Phasen ändert sich das Volumen der Probe während dieses Phasenüberganges 1.Ordnung (Anhang A).

Im Verlauf einer Dilatometer-Messung bestimmt man die absolute Längenänderung der jeweiligen Probe als Funktion der Temperatur und berechnet daraus den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha(T)$  (Gl.2.1).

Im Fall einer kubischen Kristallstruktur, wie sie für die untersuchten Fulleride vorliegt, ist die thermische Ausdehnung isotrop, d.h. die 3 orthogonalen Komponenten des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_i(T)$  sind identisch und entsprechen dem gemessenen Wert des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha(T)$  für polykristalline Proben. Für den Volumen-Ausdehnungskoeffizient  $\beta = 1/V \cdot dV/dT$  gilt dann  $\beta(T) = \Sigma \alpha_i(T) = 3\alpha(T)$ .

Für die tetragonale Struktur der Borcarbide besitzt die thermische Ausdehnung anisotrope Eigenschaften, so daß man bei der Interpretation des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha(T)$  eine Unterscheidung treffen muß.

An einkristallinen Proben erlaubt eine Messung der linearen thermischen Ausdehnung entlang der kristallographischen Achsen eine direkte Bestimmung der jeweiligen zum Volumen-Ausdehnungskoeffizienten  $\beta(T)$  beitragenden Komponente  $\alpha_i(T)$ .

Im Gegensatz dazu entspricht der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient für polykristalline Proben einem *Mittelwert* der einzelnen Komponenten  $\alpha_i(T)$ , falls keine Textur in der Probe vorliegt.

Unabhängig davon läßt sich für die in dieser Arbeit untersuchten polykristallinen Fullerid- und Borcarbid-Proben eine Analyse der thermischen Ausdehnung mit Hilfe der Ehrenfest-Relation durchführen, da für eine Auswertung jeweils die *hydrostatische* Druckabhängigkeit der kritischen Temperatur  $dT_c/dp$  verwendet wird.

## II.2. Ehrenfest-Relation

Der Ehrenfest-Relation kommt bei der Analyse der thermischen Ausdehnung am Phasenübergang zur Supraleitung eine zentrale Bedeutung zu, da sie einen Zusammenhang der zu erwartenden Unstetigkeit im thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\Delta\alpha$  bei  $T_c$  mit zwei weiteren thermodynamischen Größen herstellt, der Abhängigkeit der kritischen Temperatur vom hydrostatischen Druck  $dT_c/dp$  und dem Sprung in der spezifischen Wärme beim Übergang zur Supraleitung  $\Delta c_p$ . Es gilt:

$$\frac{dT_c}{dp} = 3V_{mol}T_c \frac{\Delta\alpha}{\Delta c_p} \quad (2.2)$$

Die Ehrenfest-Relation [EHR 33] stellt eine allgemeine thermodynamische Beschreibung für Phasenübergänge 2. Ordnung dar und ist in diesem Zusammenhang eine äquivalente Formulierung zur Clausius-Clapeyron-Gleichung für Phasenübergänge 1. Ordnung ( $V_{mol}$ : Molvolumen).

Da der Sprung in der spezifischen Wärme  $\Delta c_p = c_{SL} - c_{NL}$  stets positiv ist, bestimmt das Vorzeichen für den Sprung im thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\Delta\alpha = \alpha_{SL} - \alpha_{NL}$ , ob die kritische Temperatur mit Anlegen eines hydrostatischen Druckes steigt oder fällt. Dieser direkte Zusammenhang zeigt sich anschaulich in der relativen Längenänderung bei  $T_c$ , wie Abbildung 2.1 zeigt.

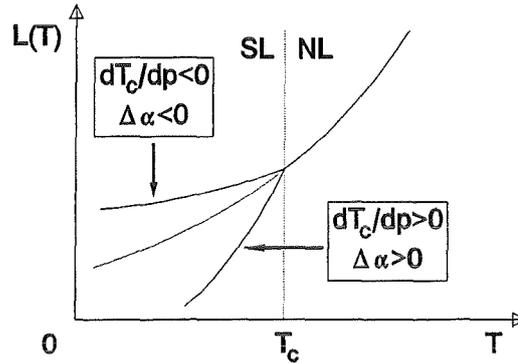


Abb. 2.1: Alternative Einflüsse der Supraleitung auf die gemessene Probenlänge  $L(T)$

Mit Einsetzen der Supraleitung wird für einen negativen Wert der Druckabhängigkeit von  $T_c$  das Volumen größer, als man für das entsprechende metallische System erwarten dürfte. Diese Beobachtung kann als Druck im Inneren der Probe aufgrund der Supraleitung interpretiert werden, so daß im Rahmen dieser Vorstellung mit Anlegen eines (dem inneren Druck entgegenwirkenden) äußeren Druckes an die Probe unmittelbar ein sinkendes  $T_c$  erklärt werden kann. Eine analoge Betrachtung positiver  $dT_c/dp$ -Werte erklärt die schnellere Abnahme des Volumens im supraleitenden System gegenüber dem entsprechenden metallischen System.

Die Untersuchung der thermischen Ausdehnung am Phasenübergang zur Supraleitung in Verbindung mit der Ehrenfest-Relation ermöglicht einen indirekten Zugang zu den Größen  $dT_c/dp$  bzw.  $\Delta c_p$ . Da sowohl  $\Delta c_p$  als auch  $dT_c/dp$  wesentliche Informationen über mikroskopische Kenngrößen in bezug auf die Supraleitung enthalten, kommt einer Bestimmung dieser Größen eine besondere Bedeutung zu.

Hierzu bieten die im Rahmen der BCS-Theorie [BCS 57] bzw. Eliashberg-Theorie [ELI 60] abgeleiteten theoretischen Zusammenhänge einen prinzipiellen Einblick in die Verbindung mikroskopischer Kenngrößen der Supraleitung mit den genannten thermodynamischen Größen. Da die Supraleitung für beide in dieser Arbeit untersuchten Substanzklassen vermutlich auf einer "schwachen bis mittleren" Elektron-Phonon-Kopplung basiert (McMillan-Parameter  $\lambda$ :  $\lambda \sim 0.6-3.3$  für Fulleride [GUN 93][MAZ 93b];  $\lambda \sim 0.4-2.6$  für Borcarbide [PIK 94][MOV 94]), scheint eine Diskussion im Rahmen der BCS-Theorie mit Korrekturen bezüglich des McMillan-Parameters  $\lambda$

angemessen. Entsprechende theoretische Ausdrücke lassen sich aus numerischen Näherungslösungen innerhalb der Eliashberg-Theorie ableiten.

### II.3. Kritische Temperatur $T_c$

Im Rahmen der BCS-Theorie ergibt sich für die kritische Temperatur eines Supraleiters als Funktion der Debye-Temperatur  $\Theta_D$ , der Stärke der Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $V$  und der elektronischen Zustandsdichte bei der Fermienergie  $N(E_F)$  folgender Ausdruck:

$$T_c^{BCS} \approx 1.14 \Theta_D e^{-\frac{1}{N(E_F)V}} \quad (2.3)$$

Diese Bestimmungsgleichung für  $T_c$  gilt allerdings nur für eine Kopplungsstärke  $\lambda = N(E_F)V \ll 1$ , also für "schwache Kopplung" [BCS 57]. Im Rahmen der Eliashberg-Theorie entspricht  $\lambda$  einem Parameter (McMillan-Parameter), der die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung im Supraleiter beschreibt. Die McMillan-Formel (2.4) [MCM 68] bestimmt als Näherungslösung die kritische Temperatur innerhalb der Eliashberg-Theorie und besitzt eine analoge Struktur zu Gleichung 2.3. Abgesehen von einem zusätzlichen Parameter  $\mu^*$ , der der effektiven Coulomb-Abstoßung der Elektronen Rechnung trägt, gehen in diese Gleichung ebenfalls die Substanz-spezifischen elektronischen ( $N(E_F)$ ) und phononischen Eigenschaften ( $\langle \Theta_{\log} \rangle$ ) ein:

$$T_c \approx \frac{\langle \Theta_{\log} \rangle}{1.2} e^{-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}} \quad (2.4)$$

Im Fall der Fulleride läßt sich nachweisen, daß  $N(E_F)$  mit anwachsendem Gitterparameter nahezu *linear steigt*. Damit erklärt sich in der Reihe der verschiedenen Alkalimetall-dotierten Fulleride ( $A_1B_2C_{60}$ ,  $A_3C_{60}$ ; A,B = K,Rb,Cs) die steigende kritische Temperatur  $T_c$  mit größerem Gitterparameter [LIE 94]. Für die Fulleride ist daher eine Reduzierung der elektronischen Zustandsdichte  $N(E_F)$  maßgeblich für das Absinken von  $T_c$  mit Anlegen eines hydrostatischen Druckes [SPA 92].

Für die Borcarbide liefern Bandstruktur-Rechnungen eine Spitze für die elektronische Zustandsdichte in der Nähe der Fermikante [PIK 94]. Mit Ausnahme des Systems  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  zeigen alle  $dT_c/dp$ -Messungen an Borcarbiden  $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$  (Ln: Seltene Erden) ein Absinken der kritischen Temperatur zu hohen Drücken hin, wobei zum Teil die kritische Temperatur mit Anlegen des Druckes zunächst steigt [ALL 95b][SCH 94][MUR 94]. In den entsprechenden Publikationen wird vermutet, daß die elektronische Zustandsdichte an der Fermikante  $N(E_F)$  mit steigendem Druck ein Maximum durchläuft und sich damit der beobachtete  $T_c(p)$ -Verlauf erklärt.

Für  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  gestalten sich bisherige Messungen der hydrostatischen Druckabhängigkeit von  $T_c$  widersprüchlich; es wurde mit steigendem Druck sowohl ein Ansteigen wie auch ein Absinken von  $T_c$  beobachtet [SCH 94][MUR 94].

#### II.4. Spezifische Wärme $\Delta c_p$

Die BCS-Theorie leitet für den zu erwartenden Sprung in der spezifischen Wärme  $\Delta c_p$  als Funktion der Sommerfeldkonstante  $\gamma$  folgenden Zusammenhang ab:

$$\Delta c_p^{BCS} = 1.43\gamma T_c \quad \text{mit } \gamma = \frac{2}{3}\pi^2 k_B^2 N(E_F) \quad (2.5)$$

Für den Fall starker Elektron-Phonon-Kopplung ergibt sich eine bezüglich  $\lambda$  modifizierte Gleichung [KRE 87]:

$$\Delta c_p = \Delta c_p^{BCS} (1 + \lambda + O(\lambda^2)) \quad (2.6)$$

Mit Kenntnis von  $\Delta c_p$  und des McMillan-Parameters  $\lambda$  kann man direkt auf die elektronische Zustandsdichte bei der Fermienergie  $N(E_F)$  schließen. Diese Größe erlaubt dann eine weitergehende Analyse der mit der Supraleitung in Zusammenhang stehenden Kenngrößen (z.B.  $T_c$ , Energielücke  $\Delta$ ) und metallischer Eigenschaften (z.B. Debye-Abschirmlänge  $\lambda_D$ ).

Die elektronische Zustandsdichte  $N(E_F)$  sowie die Elektron-Phonon-Kopplung  $\lambda$  können über theoretische Berechnungen der elektronischen Bandstruktur und der Gitterdynamik [GUN 93][SAT 92] bestimmt werden. Als experimentell direkt zugängliche Größe erlaubt  $\Delta c_p$  einen unmittelbaren Vergleich mit den theoretisch gewonnenen Werten. Aufgrund des zusätzlichen Parameters  $\mu^*$ , der selbst wieder von  $N(E_F)$  abhängt, bietet die beobachtete kritische Temperatur diese Möglichkeit nur eingeschränkt.

Für die Fulleride erfolgten bislang mehrere theoretische Berechnungen für  $N(E_F)$  und  $\lambda$ , wobei die gemessenen Werte für  $\Delta c_p$  gegenüber den theoretisch vorhergesagten deutlich kleiner sind (siehe Kap. V.1.a).

Entsprechende Vergleichsmöglichkeiten für die erst kürzlich entdeckten Borcarbide fehlen aufgrund noch ausstehender theoretischer Untersuchungen.

### III. Meßprinzip und Meßverfahren des Dilatometers

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Apparatur zur Untersuchung der thermischen Ausdehnung unter Schutzgas-Atmosphäre erweitert die Anwendbarkeit dieses Meßverfahrens auch auf chemisch reaktive Substanzen.

Dieses Meßgerät basiert im wesentlichen auf dem Konzept des von C.Meingast am Institut für Technische Physik aufgebauten Dilatometers. Ohne daher auf die meßtechnischen Details einer kapazitiv gemessenen Längenänderung einzugehen, steht eine Diskussion spezifischer Merkmale des neu konstruierten Gerätes im Vordergrund. Ein detaillierter Einblick in die Meßtechnik findet sich in der Anleitung der Präzisionsmeßbrücke zur Kapazitätsmessung [EIC 1].

Die kapazitive Messung einer Längenänderung stellt funktionell ein direktes und einfaches Meßprinzip dar, und übertrifft mit einer Auflösung von  $\Delta L \sim 0.1-0.01 \text{ \AA}$  alle anderen experimentellen Verfahren (z.B. Röntgenbeugung, Optische Interferometrie) [BAR 80]. Speziell für die Anwendung in dieser Arbeit läßt sich zeigen (Kap. V.2.a), daß bei der Untersuchung von supraleitenden Verbindungen am Phasenübergang zur Supraleitung noch ein Sprung im thermischen Ausdehnungskoeffizient von ca.  $\Delta\alpha \sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ 1/K}$  nachzuweisen ist. Die meßbare absolute Längenänderung beträgt  $\Delta L \sim 0.01 \text{ \AA}$ .

#### III.1. Meßprinzip

In Abbildung 3.1 ist das zugrundeliegende Meßprinzip zur Messung der thermischen Ausdehnung dargestellt.

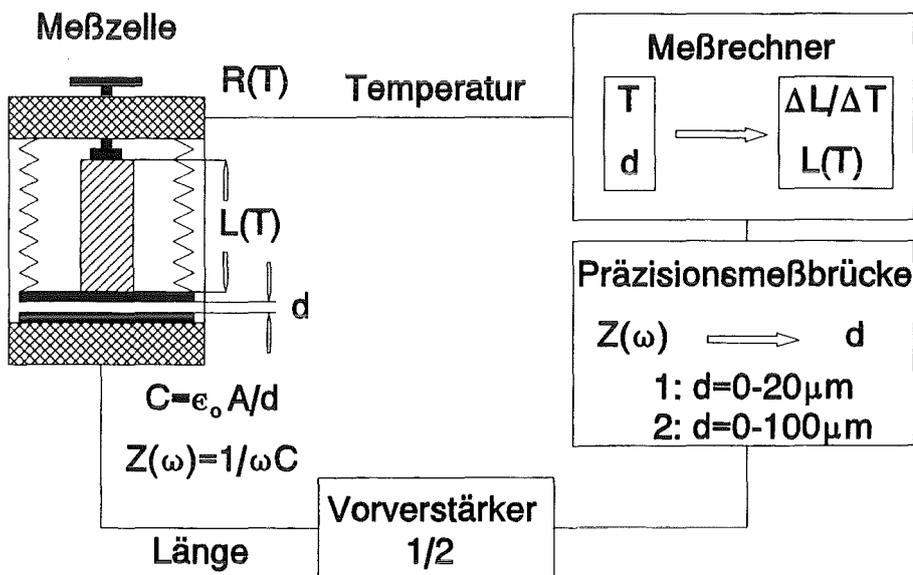


Abb. 3.1: Meßprinzip des Dilatometers

Die thermische Ausdehnung der Probe wird indirekt über die Kapazitätsänderung der zueinander beweglichen Kondensatorplatten ermittelt. Für die Qualität des meßtechnischen Verfahrens ist eine *linearisierte* elektronische Umwandlung des gemessenen Blindwiderstandes  $Z(\omega)$  in den physikalisch interessierenden Plattenabstand  $d$  entscheidend. Dabei kommt den Vorverstärkern eine entscheidende Bedeutung zu, denn sie bestimmen letztendlich den dynamischen Bereich der Elektronik.

Andererseits bestimmen die Vorverstärker auch die Auflösung in der thermischen Längenänderung: Je kleiner der Kondensatorplatten-Abstand wird, desto größer wird die relative Änderung der Kapazität für eine Änderung  $\Delta d$  des Plattenabstandes. Da die Längenänderung der Probe indirekt über eine Änderung der Plattenkapazität bestimmt wird, steigt die auflösbare Längenänderung mit geringerem Plattenabstand.

Da die Vorverstärker nur einen begrenzten dynamischen Bereich besitzen, muß die Probe für den jeweiligen Vorverstärker innerhalb des vorgegebenen Bereiches für den Plattenabstand mit Hilfe einer Präzisionsschraube justiert werden. So beträgt der theoretische Meßbereich, angegeben als Funktion des Plattenabstandes für den Vorverstärker 1  $d=0-20\mu\text{m}$  und für den Vorverstärker 2  $d=0-100\mu\text{m}$ . Zudem verringert sich der effektiv zu Messungen nutzbare Plattenabstand aufgrund des zu erreichenden minimalen Plattenabstandes von ca.  $5\mu\text{m}$ ; die Platten "berühren" sich dann und es kommt zu einem Kurzschluß. Diese Gesichtspunkte haben weitreichende Konsequenzen:

► Für die in der Glove-Box zu justierenden luftempfindlichen Fullerid-Proben ließ sich eine Voreinstellung der Kondensatorplatten beim Probeneinbau auf Abstände  $5\mu\text{m} < d < 20\mu\text{m}$  nicht realisieren. Die Messungen an Fulleriden fanden daher ausschließlich mit dem Vorverstärker 2 statt, für den das Dilatometer eine maximal mögliche Auflösung von  $\Delta L \sim 0.05\text{\AA}$  besitzt.

► Für die Borcarbide entfällt diese Schwierigkeit beim Einbau der Proben, so daß zu deren Untersuchung der Vorverstärker 1 mit einer höheren Auflösung ( $\Delta L \sim 0.01\text{\AA}$ ) verwendet werden konnte.

Der primär über die Präzisionsmeßbrücke bestimmte Plattenabstand  $d(T)$  muß mit Hilfe einer Kalibrierung in die absolute Längenänderung der Probe  $L(T)$  umgewandelt werden. Dazu ist eine Korrektur bezüglich der thermischen Ausdehnung der Cu-Meßzelle  $L^{\text{Cu}}(T)$  zu berücksichtigen ( $\Delta d(T) = \Delta L(T) - \Delta L^{\text{Cu}}(T)$ ). Zu diesem Zweck fanden entsprechende Kalibrier-Messungen mit einer Cu-Probe statt, deren thermische Ausdehnung präzise bekannt ist [KRÖ 76].

Als geeichte  $R(T)$ -Widerstände sind je ein Platin-Widerstand (PT) und ein Carbon-Glass-Widerstand (CG) [LAK 94] im Cu-Gehäuse der Meßzelle eingegossen; sie bestimmen die Temperatur in der Meßzelle im Bereich 5-320K. Zur Auswertung wird die gemessene Temperatur jeweils über 0.1K gemittelt.

Die Berechnung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha(T)$  erfolgt durch Bildung des Differentialquotienten für aufeinanderfolgende Meßdaten  $(T_i, d_i)$  und  $(T_{i+1} = T_i + 0.1\text{K}, d_{i+1})$ , wobei für je fünf bezüglich der Temperatur benachbarte Werte  $\alpha_i$  (Temperaturintervall 0.5K) eine Lagrange-Interpolation stattfindet.

### III.2. Aufbau

Neben der prinzipiellen Auswertung der gewonnenen Meßdaten ist der Aufbau des Dilatometers für das grundsätzliche Verständnis der Funktionsweise von Interesse. In Abbildung 3.2 sind alle wesentlichen Merkmale des vakuumdichten Meßbechers sowie dessen Einbau im  $^4\text{He}$ -Durchfluß-Kryostaten schematisch dargestellt.

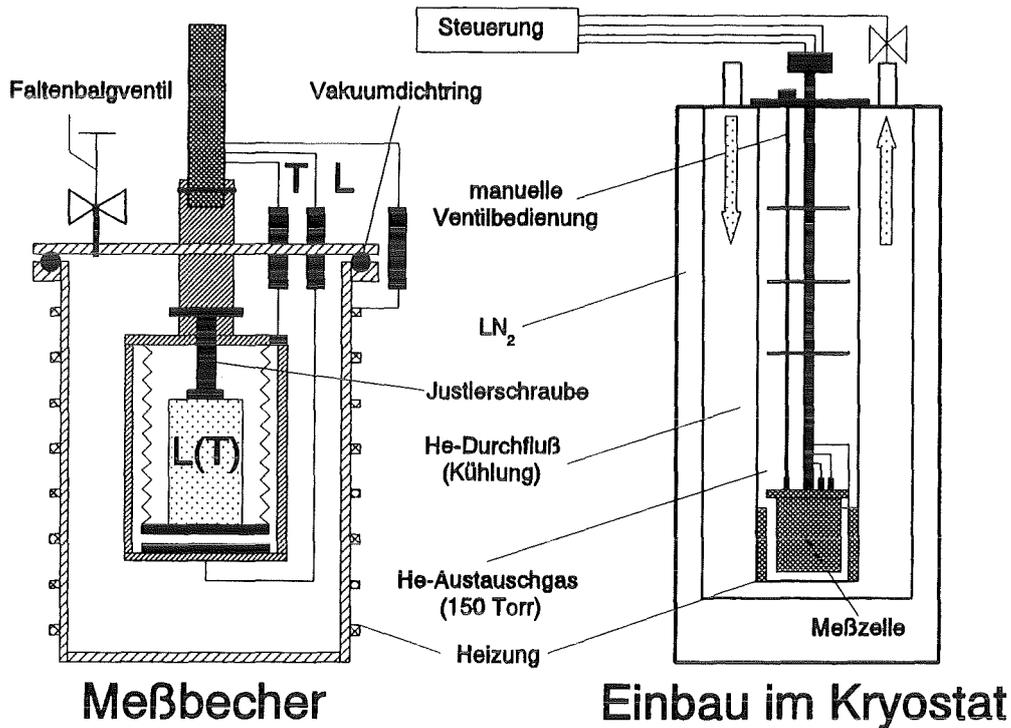


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau des Dilatometers

Für den Einbau der luftempfindlichen Proben in der Glove-Box kann der Meßbecher vom Gestänge des Kryostateneinsatzes gelöst werden. Alle nötigen elektrischen Durchführungen in den Meßbecher für die Temperatursensoren sowie für den kapazitiven Wegaufnehmer sind steckbar. Das Bedienungsgestänge für das auf dem Meßbecher angebrachte Faltenbalgventil ist ebenfalls abzunehmen.

Der Meßbecher besteht aus einem Kopplungselement, das alle elektrischen Durchführungen trägt und als Verbindung der Meßzelle zum tragenden Gestänge des Kryostateneinsatzes dient. Eine Abdeckung der Meßzelle mit einem Zylinder, der über einen Viton-Dichtring an das Kopplungselement angepreßt wird, stellt die Dichtung des Meßbechers sicher.

Die Notwendigkeit einer Dichtung des Meßbechers beruht auf dem Transfer des Meßbechers nach dem Einbau der luftempfindlichen Proben in der Glove-Box zum Dilatometer, in dem der Meßbecher anschließend evakuiert wird. Im Meßbecher liegt damit während des Transportes ein leichter Argon-Überdruck, bedingt durch die Argon-Atmosphäre der Glove-Box vor. Um die elektrischen Durchführungen auf ihre Dichtigkeit hin zu prüfen, wurde das Kopplungselement mit einem He-

Lecksuchgerät auf seine He-Leckrate getestet, und erfüllt diesbezüglich die Ansprüche einer Hochvakuumanlage.

Der Kryostateinsatz mit montiertem Meßbecher wird zur Messung in einem  $^4\text{He}$ -Durchflußkryostaten eingebaut. Neben dem über ein Dosierventil gesteuerten He-Durchfluß zur Kühlung des Rezipienten stehen zwei verschiedene Heizsysteme zur Verfügung; eine im Kryostat montierte Heizung und ein auf den Meßbecher gewickelter Heizleiter. Das Meßprogramm steuert die Regelung der Temperatur im zugänglichen Temperaturbereich der Meßzelle (ca. 5-320K) mit Hilfe dieser Regelglieder.

### III.3. Besonderheiten des Meßverfahrens

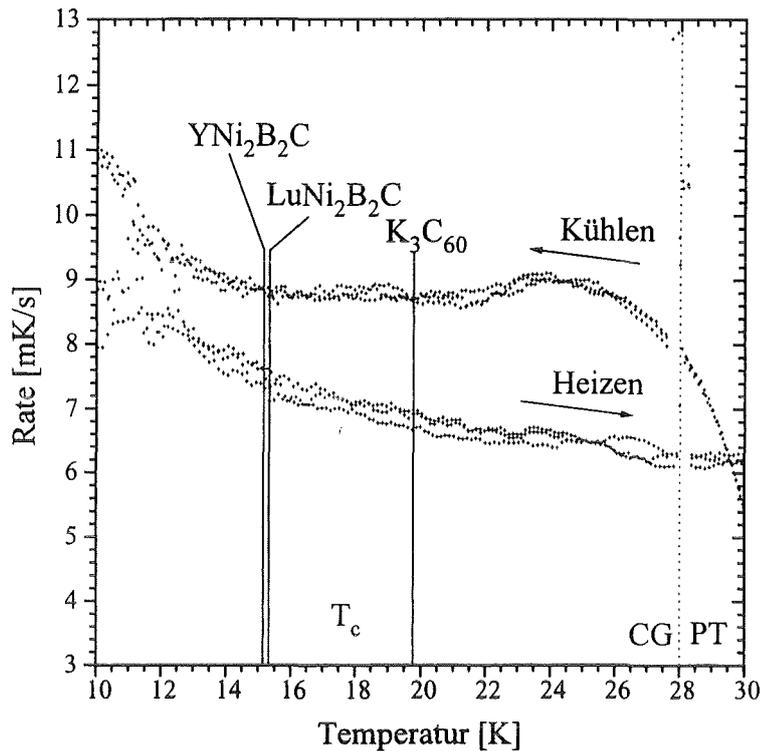
Die am Zylinder des Meßbechers in Wicklungen eines Isothan-Widerstandsdrahtes aufgebrachte Heizung bietet in Verbindung mit der He-Durchflußkühlung ein *stabiles* Regelsystem für Temperaturen in der Meßzelle unterhalb  $T=40\text{K}$ . Alle in dieser Arbeit untersuchten supraleitenden Substanzen besitzen eine kritische Temperatur  $T_c < 40\text{K}$ , so daß der Temperaturregelung in diesem Temperaturbereich eine besondere Bedeutung zukommt.

Da die Messung der thermischen Ausdehnung dynamisch erfolgt, d.h. die Länge der Probe mit kontinuierlich variierender Temperatur analysiert wird, führen thermische Schwankungen zu Fluktuationen in der Meßgröße  $d$ . Bei Regelung der Temperatur in Verbindung mit der im Kryostaten angebrachten Heizung kommt es unterhalb  $T=30\text{K}$  zu erheblichen Regelschwingungen der Temperatur. Infolge dieser Regelschwingungen ergeben sich Heiz- und Kühlratenfluktuationen bis ca.  $100\text{ mK/s}$ .

Für Messungen der thermischen Ausdehnung unterhalb  $T \sim 40\text{K}$  ist daher zur Temperaturregelung die Heizung am Meßbecher verwendet worden.

Für die Messungen der thermischen Ausdehnung bei  $T_c$  wurde folgendes Meßprogramm angewandt: Nach einmaligem Abkühlen auf ca.  $10\text{K}$  fand ein mehrfaches thermisches Zyklen der Proben zwischen  $T=10\text{K}$  und  $T=30\text{K}$  ( $\text{K}_3\text{C}_{60}$ ,  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ,  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ), bzw.  $T=10\text{K}$  und  $T=40\text{K}$  ( $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ ) mit Hilfe der Heizung am Meßbecher statt, bevor der Kryostat auf Zimmertemperatur erwärmt wurde. In Abbildung 3.3 sind jeweils drei Heiz- und Kühlkurven eines Meßzyklus für den Temperaturbereich 10-30K dargestellt. Wie sich experimentell zeigt, reduziert diese Regelung das thermisch bedingte Rauschen in der Meßgröße  $d$  deutlich gegenüber der Regelung mit Hilfe der Kryostatheizung. In Verbindung mit speziell eingestellten Regelparametern für die Kühlung und Heizung kann eine stabile Regelung der Temperatur und damit eine nahezu kontinuierlich variierende Heiz- und Kühlrate sichergestellt werden.

Eine Hysterese der gemessenen Probenlänge zeigt sich besonders im Bereich thermischer Umkehrpunkte und ist ebenfalls eine Folge der dynamischen Meßmethode. Um einen eventuellen systematischen Einfluß der thermischen Zyklen auf die gemessene thermische Ausdehnung im Verlauf der Messungen auszuschließen, fand eine Kalibrierung der apparativen thermischen Ausdehnung mit dem gleichen Meßprogramm statt.



**Abb. 3.3:** Kühl- und Heizraten der thermischen Zyklen zwischen  $T=10\text{K}$  und  $T=30\text{K}$  mit  $^4\text{He}$ -Durchfluß-Kühlung und Heizung am Meßbecher

Darüberhinaus bietet eine wiederholte Messung der thermischen Ausdehnung bei  $T_c$  im Laufe eines Meßzyklus die Möglichkeit eine entsprechende Anzahl von Werten  $\Delta\alpha$  auszuwerten, um damit den experimentellen Fehler einzugrenzen. So erlauben im konkreten Fall der Fulleride jeweils 10 Messungen pro Meßzyklus eine Eingrenzung der Fehler für  $\Delta\alpha$  trotz der verhältnismäßig stark fluktuierenden Meßdaten (siehe Kap. V.1.a).

Die Untersuchung der thermischen Ausdehnung von luftempfindlichen Verbindungen stellt besondere Anforderungen an das gesamte Meßverfahren.

Da der Einbau der Probe nicht mehr unmittelbar "vor Ort" stattfinden kann, sondern in der Glove-Box vorgenommen werden muß, ist es unumgänglich, die zur Justierung der Probe in der Meßzelle nötige Meßbrücke auch an der Glove-Box verfügbar zu haben. Zu diesem Zweck wurde ein weiteres elektronisches Weglängenmeßgerät an der Glove-Box installiert, das mit Hilfe genormter Kondensatoren [EIC 2] auf die Präzisionsmeßbrücke des Dilatometers kalibriert werden mußte.

Der Meßbecher kann komplett in die Glove-Box eingeschleust werden und erlaubt zusammen mit der außerhalb der Glove-Box positionierten Meßbrücke eine Justierung der Probe.

Die in Quarzglasampullen eingeschmolzenen Proben wurden im Laufe der Justierung maximal 30 Minuten der Argon-Schutzgas-Atmosphäre in der Glove-Box ausgesetzt. Der Spurengas-Gehalt der Argon-Atmosphäre ist mit Hilfe von  $\text{O}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Monitoren kontrolliert worden und betrug beim offenen Umgang mit Fulleriden stets weniger als 1 ppm  $\text{O}_2$  und 0.1 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ .

Der unter Argon-Atmosphäre verschlossene Meßbecher wird zur Meßanlage des Dilatometer transferiert und am Gestänge des Kryostateinsatzes befestigt. Nach Einbau in den Kryostaten ist es

zunächst notwendig, das Argon-Schutzgas im Meßbecher durch He-Schutzgas zu ersetzen, um den thermischen Kontakt der Probe zum Kältereservoir sicherzustellen. Der Rezipient muß während des Gasaustausches mehrmals mit einer Vorvakuumpumpe bis auf Feinvakuum evakuiert werden. Anschließend erfolgt bei geöffnetem Faltenbalgventil ein mehrmaliges Fluten des Rezipienten mit He-Gas (He 6.0, Linde AG; Spurengasanalyse:  $O_2 < 0.5 \text{ ppm}$  /  $H_2O < 0.5 \text{ ppm}$ ). Alle Messungen fanden bei einem Druck des He-Austauschgas im Rezipienten von ca. 150 Torr statt.

Die Qualität des beschriebenen Meßverfahrens für reaktive Substanzen wird in Kapitel IV.3.a. eingehend am Beispiel einer  $Rb_3C_{60}$ -Probe analysiert.

Im Überblick zeigt Abbildung 3.4 den schematischen Ablauf zum Einbau luftempfindlicher Proben im Dilatometer, unter Berücksichtigung der realisierbaren Schutzgas-Qualität.

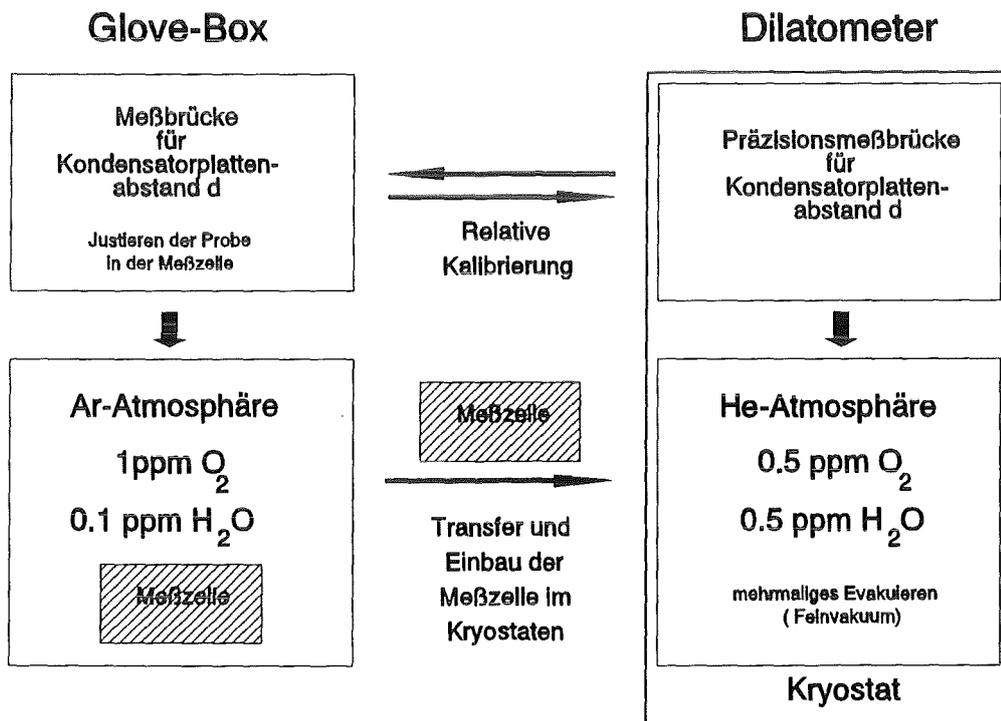


Abb. 3.4: Probeneinbau luftempfindlicher Proben im Dilatometer

## IV. Probenherstellung und Charakterisierung

### IV.1. Fulleride

Obwohl die vorliegende Arbeit sich in erster Linie mit den physikalischen Eigenschaften der supraleitenden Phasen  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  und  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  beschäftigt, bleibt es unumgänglich, sich mit den anderen Phasen dieser Alkalimetall-dotierten Fullerene auseinanderzusetzen. Da während der Präparation verschiedene Phasen koexistieren, erhält man praktisch immer zusätzliche Fremdphasen neben der angestrebten Phase. Eine Diskussion der Phasendiagramme der K- und Rb-dotierten Fullerene zeigt, inwieweit in diesen Systemen die Ausbildung von Phasenmischungen begünstigt wird.

Die Neigung der Fulleride zu Mehrphasigkeit erschwert nicht nur die Herstellung einphasiger polykristalliner Proben. Vielmehr zeigen die Versuche,  $\text{C}_{60}$ -Kristalle mit Alkalimetallen nachträglich zu dotieren, daß die Ausbildung verschiedener Phasen zusammen mit den experimentell realisierbaren Rahmenbedingungen die Präparation von einkristallinen  $\text{A}_3\text{C}_{60}$ -Proben ( $\text{A}=\text{K},\text{Rb}$ ) vereitelt.

Um diese Beobachtung zu verstehen, muß allerdings auch der unterschiedliche strukturelle Aufbau der verschiedenen Phasen berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wird im folgenden kurz auf die grundlegenden strukturellen Eigenschaften der einzelnen Phasen eingegangen.

Mit Kenntnis der Struktur erlaubt die Röntgenstrukturanalyse den Anteil einzelner Phasen an einer Probe qualitativ festzustellen. Außerdem wurde mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers das magnetische Verhalten der Proben untersucht, um den Anteil der supraleitenden Phase  $\text{A}_3\text{C}_{60}$  abschätzen zu können. Wie sich gezeigt hat, können auch die Messungen der thermischen Ausdehnung in begrenztem Umfang Auskunft über den Anteil von undotiertem  $\text{C}_{60}$  ( $\alpha\text{-C}_{60}$ ) an den Proben geben (vgl. Kap. V.1.b).

Ein wesentlicher Gesichtspunkt bei der Diskussion der Probencharakterisierung mit Hilfe der genannten Methoden wird die Genauigkeit sein, mit der Fremdphasen nachzuweisen sind. Eine quantitative Analyse der thermischen Ausdehnung in den supraleitenden Phasen hängt entscheidend davon ab, innerhalb welcher Grenzen eine Bestimmung der Fremdphasen-Anteile für die untersuchten Proben möglich ist.

Darüberhinaus wird in diesem Rahmen exemplarisch an einer  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ -Probe die Eignung des Dilatometers zur Messung luftempfindlicher Substanzen nachgewiesen.

#### IV.1.a. Eigenschaften der Fulleride

##### Phasendiagramme

In den Abbildungen 4.1 und 4.2 sind die (T,x)-Phasendiagramme der Rb- und K-dotierten Fullerene in ihren relevanten Merkmalen dargestellt. Systematische Studien zur Klärung der Phasendiagramme sind von Poirier et al. [POI 93][POI 94] (Photoemissionsspektroskopie) und Fischer et al. [FIS 93] (Röntgenstrukturanalyse) durchgeführt worden; detaillierte Angaben finden sich in diesen Arbeiten.

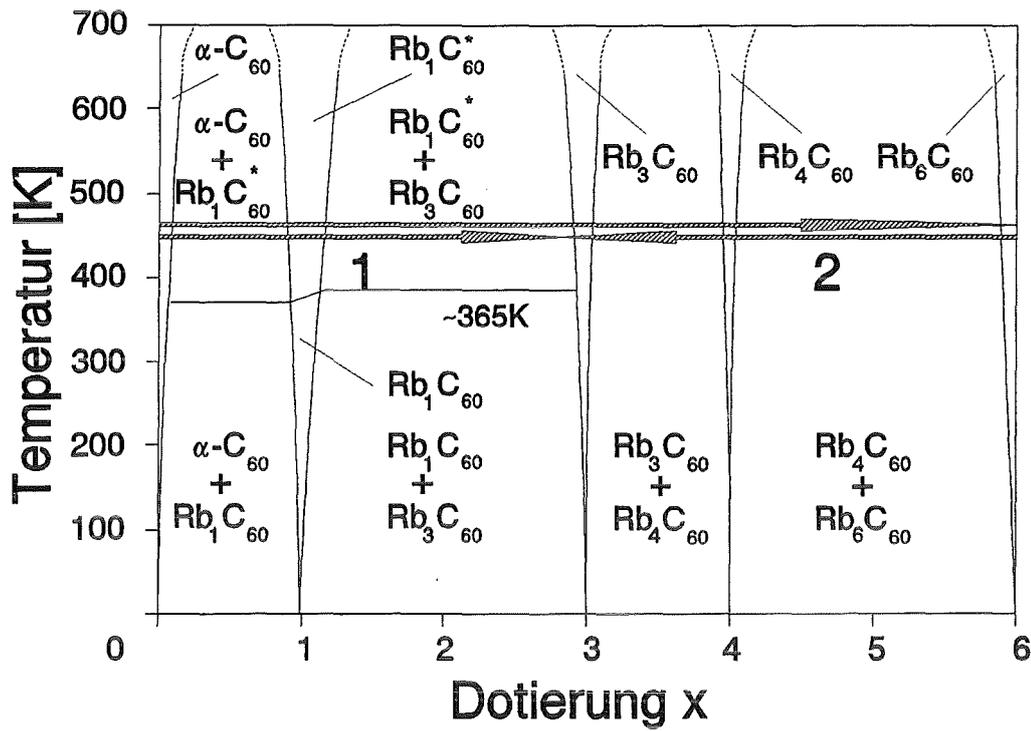


Abb. 4.1:  $(T,x)$ -Phasendiagramm des Rubidium-dotierten Systems  $Rb_xC_{60}$

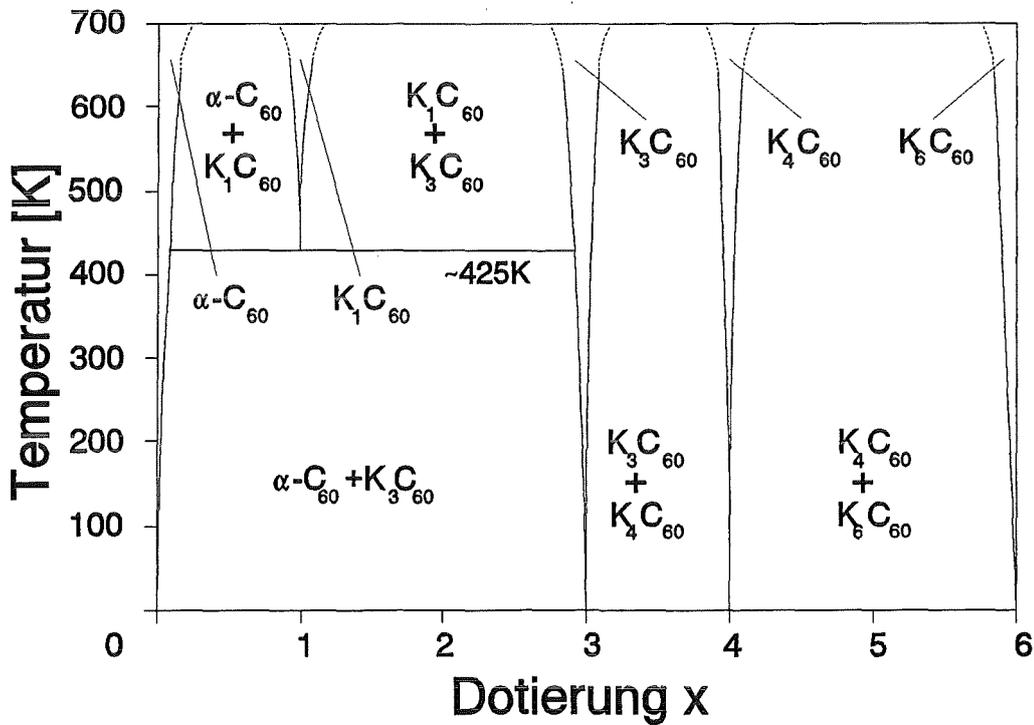


Abb. 4.2:  $(T,x)$ -Phasendiagramm des Kalium-dotierten Systems  $K_xC_{60}$

Die maximal mögliche Dotierung in den Fullerenen beträgt 6 Alkalimetall-Atome pro  $C_{60}$ -Molekül. Innerhalb dieses Dotierungsbereiches kann man bei Raumtemperatur für das Rb-dotierte System 5 und für das K-dotierte System 4 verschiedene stabile Phasen nachweisen ( $\alpha$ - $C_{60}$ ,  $Rb_1C_{60}$ ,  $A_3C_{60}$ ,  $A_4C_{60}$ ,  $A_6C_{60}$ ;  $A=Rb,K$ ).

Wie den Phasendiagrammen zu entnehmen ist, bilden sich reine Phasen nur in einem sehr schmalen Dotierungsbereich. Über die Phasenbreite  $\epsilon$ , innerhalb der sich reine Phasen  $A_{x+\epsilon}C_{60}$  ( $x=1,3,4,6$ ) ausbilden, liegen experimentell keine Ergebnisse vor. Ausgehend von sehr kleinen Werten für  $\epsilon$  bezeichnet man die reinen Phasen als "line phases". Für jede nominelle Dotierung außerhalb dieser Dotierungsbereiche bilden sich in stöchiometrischer Zusammensetzung die benachbarten Phasen zu niedrigerer und höherer Dotierung hin.

Die mit  $\alpha$ - $C_{60}$  bezeichnete Phase entspricht von ihren physikalischen Eigenschaften der reinen  $C_{60}$ -Phase, enthält aber einen geringen Anteil statistisch verteilter Alkalimetall-Ionen [FIS 93] (siehe Kap. V.1.b.).

Betrachtet man die Stabilität der Phasen als Funktion der Temperatur, so nimmt die  $A_1C_{60}$ -Phase offensichtlich eine Sonderstellung ein. Die bei hohen Temperaturen in beiden Systemen stabile Phase scheint im K-dotierten System unterhalb  $T \sim 425K$  nicht mehr zu existieren, denn trotz gleichwertiger Präparationsbedingungen der untersuchten Proben konnte nur im Rb-dotierten System eine bei Raumtemperatur *stabile*  $Rb_1C_{60}$ -Phase nachgewiesen werden.

Diese Asymmetrie in den Phasendiagrammen beider Systeme bezüglich der Existenz einer (meta)stabilen  $A_1C_{60}$ -Phase scheint mittlerweile geklärt. Im Zuge extremer Präparationsbedingungen (Schockkühlen nach der Herstellung der Proben bei hohen Temperaturen) liegen bei Raumtemperatur gleichwertige strukturelle Modifikationen der  $Rb_1C_{60}$ - und  $K_1C_{60}$ -Phase vor [LIT 95]. Es bilden sich also nur unter deutlich vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernten Präparationsbedingungen bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften vergleichbare  $A_1C_{60}$ -Phasen. Unter Präparationsbedingungen, die dem thermodynamischen Gleichgewicht näherkommen, zerfällt die  $K_1C_{60}$ -Phase schneller, da bei den experimentell realisierten Kühlraten der Zerfallsprozeß des  $K_1C_{60}$  nicht zu unterdrücken ist. Diese Interpretation legt die Vermutung nahe, daß die im experimentellen Rahmen festgestellte Stabilität der  $Rb_1C_{60}$ -Phase möglicherweise auf einer erheblich langsameren Dynamik des prinzipiell identischen Zerfallsmechanismus wie in  $K_1C_{60}$  beruht. In diesem Sinne wären dann beide  $A_1C_{60}$ -Phasen bei Raumtemperatur als metastabil zu bezeichnen.

Tatsächlich kann man experimentell eine fortschreitende Phasenseparation der nach der Präparation noch vorhandenen  $K_1C_{60}$ -Phase in  $\alpha$ - $C_{60}$  und  $K_3C_{60}$  nachweisen [BUR 94][MEH 95], währenddessen ein analoger Zerfallsprozeß für Proben der Stöchiometrie  $Rb_xC_{60}$   $0 < x < 3$  nicht zu beobachten ist.

Auch wenn die  $A_1C_{60}$ -Phasen ( $A=Rb,K$ ) vermutlich metastabil sind, bleibt die erheblich größere Stabilität der  $Rb_1C_{60}$ -Phase im Vergleich zur  $K_1C_{60}$ -Phase von grundsätzlicher Bedeutung für die Proben-Präparation: Für Rb-dotierte Proben im Dotierungsbereich  $x < 3$  läßt sich neben  $Rb_3C_{60}$  *ausschließlich*  $Rb_1C_{60}$  nachweisen, wohingegen sich in K-dotierten Proben des gleichen Dotierungsbereiches neben  $K_3C_{60}$  vorzugsweise  $\alpha$ - $C_{60}$  mit nur *geringen* Anteilen  $K_1C_{60}$  bildet.

Aufgrund der sehr schmalen Bereiche von Dotierungen, in denen reine Phasen gebildet werden, in Kombination mit der Stabilität und Koexistenz der benachbarten Phasen, bilden sich im Laufe der Präparation praktisch immer mehrphasige Proben. Diese Tatsache beruht auf den Besonderheiten der Phasendiagramme in Verbindung mit den zu realisierenden Präparationsbedingungen. Zur Herstellung einphasiger Fullerid-Proben ist eine exakte stöchiometrische Einwaage vorzugeben *und während der Präparation aufrecht zu erhalten*.

Noch größere prinzipielle Bedeutung kommt der Phasenvielfalt der Fulleride zu, wenn man versucht C<sub>60</sub>-Einkristalle mit Rubidium oder Kalium zu dotieren. Der Prozeß einer nachträglichen Dotierung von C<sub>60</sub>-Einkristallen zu A<sub>x</sub>C<sub>60</sub> verläuft, je nach präparativen Randbedingungen *horizontal* im Phasendiagramm.

Entsprechende Reaktionswege sind im Phasendiagramm für Rubidium-dotierte Fullerene skizziert und werden im Detail in Kapitel IV.1.e. analysiert.

### Strukturelle Daten

Die Kenntnis der Struktur erlaubt prinzipiell, jede Phase mittels Röntgenstrukturanalyse zu identifizieren, und ist daher eine wesentliche Voraussetzung zur Analyse der Probenzusammensetzung.

In den Tabellen 4.1 und 4.2 sind die entsprechenden strukturellen Daten der einzelnen Phasen für Rb- und K-dotierte Fulleride zusammengefaßt. Vollständige Strukturvorschläge finden sich jeweils in den angegebenen Veröffentlichungen.

**Tab 4.1:** *Strukturdaten für Rubidium-dotierte Fullerene*

Phase	Symmetrie	Gitterparameter	Molvolumen <sup>1</sup>	Referenz
$\alpha$ -C <sub>60</sub> T ≥ 260K	kubisch flächenzentriert	a = b = c = 14.17 Å	V <sub>mol</sub> = 428.41 cm <sup>3</sup>	[ZHO 92a]
Rb <sub>1</sub> C <sub>60</sub> T > 365K	kubisch flächenzentriert	a = b = c = 14.08 Å	V <sub>mol</sub> = 420.30 cm <sup>3</sup>	[ZHU 93]
Rb <sub>1</sub> C <sub>60</sub> T < 365K	orthorhombisch	a = 9.138 Å b = 10.107 Å c = 14.233 Å	V <sub>mol</sub> = 395.87 cm <sup>3</sup>	[STE 94]
Rb <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	kubisch flächenzentriert	a = b = c = 14.42 Å	V <sub>mol</sub> = 451.49 cm <sup>3</sup>	[ZHO 92a]

<sup>1</sup>Mit Hilfe der kristallographischen Dichte bestimmtes Molvolumen

$\text{Rb}_4\text{C}_{60}$	tetragonal raumzentriert	$a=b=11.94\text{\AA}$ $c=11.02\text{\AA}$	$V_{\text{mol}}=473.12\text{cm}^3$	[FLE 91]
$\text{Rb}_6\text{C}_{60}$	kubisch raumzentriert	$a=b=c=11.54\text{\AA}$	$V_{\text{mol}}=462.81\text{cm}^3$	[ZHO 92a]

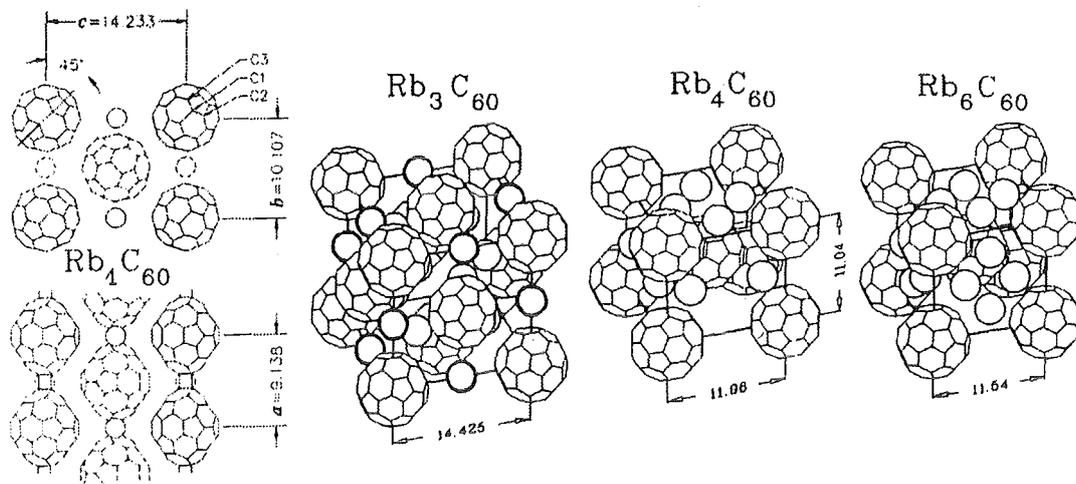
**Tab. 4.2:** Strukturdaten für Kalium-dotierte Fullerene

Phase	Symmetrie	Gitterparameter	Molvolumen <sup>1</sup>	Referenz
$\alpha\text{-C}_{60}$ $T \geq 260\text{K}$	kubisch flächenzentriert	$a=b=c=14.17\text{\AA}$	$V_{\text{mol}}=428.41\text{cm}^3$	[ZHO 92a]
$\text{K}_3\text{C}_{60}$	kubisch flächenzentriert	$a=b=c=14.24\text{\AA}$	$V_{\text{mol}}=434.79\text{cm}^3$	[ZHO 92a]
$\text{K}_4\text{C}_{60}$	tetragonal raumzentriert	$a=b=11.84\text{\AA}$ $c=10.75\text{\AA}$	$V_{\text{mol}}=453.83\text{cm}^3$	[ZHO 92a]
$\text{K}_6\text{C}_{60}$	kubisch raumzentriert	$a=b=c=11.34\text{\AA}$	$V_{\text{mol}}=439.16\text{cm}^3$	[ZHO 92a]

Komplette Strukturvorschläge können der jeweils angegebenen Referenz entnommen werden und bilden die Grundlage der für Cu-K $_{\alpha}$  Strahlung berechneten theoretischen Röntgendiffraktogramme.

Nicht alle Phasen bilden eine kubische Struktur aus und besitzen damit isotrope Eigenschaften bezüglich der hier interessierenden physikalischen Größen. So kristallisiert  $\text{Rb}_4\text{C}_{60}$  und  $\text{K}_4\text{C}_{60}$  in einer tetragonalen Struktur und  $\text{Rb}_1\text{C}_{60}$  ( $T < 90^\circ\text{C}$ ) unter Ausbildung kovalent gebundener  $\text{C}_{60}$ -Ketten, die strukturell im Rahmen einer orthorhombischen Elementarzelle beschrieben werden. Eine anschauliche Darstellung der verschiedenen Phasen gibt Abbildung 4.3.

Darüberhinaus gibt die strukturelle Verwandtschaft der einzelnen Phasen untereinander einen grundsätzlichen Hinweis, ob während einer sukzessiven Ausbildung der einzelnen Phasen im Laufe der Alkalimetall-Dotierung von  $\text{C}_{60}$ -Einkristallen überhaupt mit einem Erhalt einer einheitlichen Kristallorientierung gerechnet werden kann. Die Tatsache, daß sich die Molvolumina für die einzelnen Phasen erheblich unterscheiden, wie zum Beispiel für das Rb-dotierte System bis zu 20%, führt zu Komplikationen bei der nachträglichen Dotierung von  $\text{C}_{60}$ -Einkristallen. Die Kristalle zerbrechen im Verlauf der Dotierung aufgrund zu großer innerer Spannungen (siehe Kap. IV.1.e).



**Abb. 4.3:** Geometrische Darstellung der verschiedenen Fullerid-Phasen am Beispiel der Rubidium-dotierten Fullerene.

### Physikalische Eigenschaften

Alle präparativen und experimentellen Schwierigkeiten im Umgang mit Fulleriden beruhen auf ihrer chemischen Reaktivität gegenüber  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$ . Jede experimentelle Untersuchung an Fulleriden muß daher im Vakuum oder unter Schutzgas ( $\text{He}/\text{Ar}$ ) stattfinden. Die Herstellung ist an Schutzgasbetriebene Präparationskammern ("Glove-Box") gebunden. Ausgenommen die  $\text{Rb}_1\text{C}_{60}$ -Phase, deren offensichtliche Luftunempfindlichkeit bis heute nicht verstanden ist, wird die Reaktivität der Fulleride mit zunehmender Dotierung größer. So zersetzen sich  $\text{Rb}_6\text{C}_{60}$ -Proben an Luft innerhalb weniger Minuten zu einer Phase augenscheinlich wässriger Konsistenz. Für den im einzelnen komplexen chemischen Zersetzungsprozeß konnte im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesen werden, daß die Alkalimetall-Konzentration der Proben sukzessive durch oberflächliche Bildung von Hydroxidmonohydrat-Verbindungen ( $\text{A}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$ ;  $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$ ) reduziert wird (siehe Kap. IV.1.d.).

Die verschiedenen Phasen der Fulleride zeigen eine erstaunliche Variation der elektronischen Eigenschaften. Ausgehend vom Isolator  $\text{C}_{60}$  mit einem spezifischen Widerstand von ca.  $10^{14}\Omega\text{cm}$  [MOR 91], beobachtet man mit zunehmender Dotierung zunächst metallisches Verhalten ( $\text{A}_3\text{C}_{60}$ ) und schließlich wieder isolierende elektronische Eigenschaften ( $\text{A}_4\text{C}_{60}$ ,  $\text{A}_6\text{C}_{60}$ ). Eine Ausnahme bildet auch hier die  $\text{A}_1\text{C}_{60}$ -Phase, die bedingt durch ihre Struktur eindimensionale metallische Eigenschaften zu besitzen scheint [BOM 94].

Darüberhinaus werden die metallischen Phasen  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  und  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  bei vergleichsweise hohen Temperaturen von 29-30K [HOL 91a] bzw. 19-20K [HOL 91b] supraleitend.

Die Variation der elektronischen Leitfähigkeit kann im Modell unabhängiger Elektronen als allmähliche Füllung des Leitungsbandes in Folge der zusätzlich in das System eingebrachten Elektronen durch die Alkalimetall-Atome erklärt werden. Die experimentell nachgewiesenen isolierenden Eigenschaften in  $\text{A}_4\text{C}_{60}$  widersprechen allerdings der Voraussage eines metallischen Charakters. Eine ausführliche Diskussion dieser Problematik findet sich in einem Artikel von Weaver et al. [WEA 94].

Die supraleitenden  $\text{A}_3\text{C}_{60}$ -Phasen sind extreme Typ-II Supraleiter mit einem Ginzburg-Landau Parameter  $\kappa = \lambda_L / \xi_{GL} > 100$ . So ergibt sich aus verschiedenen Meßmethoden ( $\mu\text{SR}$ , NMR) für beide Phasen eine London-Eindringtiefe  $\lambda_L$  im Bereich 4000-6000Å [UEM 91][TYC 92]. Demgegenüber beträgt die Ginzburg-Landau Kohärenzlänge  $\xi_{GL}$  nur etwa 30-50Å [HOL 92][HOU 94a][BAE 94].

Die mittlerweile umfassend studierten supraleitenden Eigenschaften lassen eine widerspruchsfreie Beschreibung im Rahmen der BCS-Theorie zu. Unklarheit herrscht allerdings noch über die Stärke der zugrundeliegenden Elektron-Phonon Kopplung ( $\lambda \sim 0.6-3.3$ ) [GUN 93][MAZ 93b].

Die erstaunlich hohe kritische Temperatur in diesen Phasen kann mit den ungewöhnlichen Eigenschaften dieser molekularen Festkörper erklärt werden. Eine hohe Zustandsdichte bei der Fermienergie  $N(E_F)$  aufgrund schmaler Leitungsbänder in Verbindung mit einer Kopplung der Elektronen an hochenergetische intramolekulare Phononen erklärt auf der Basis der BCS-Theorie die beobachtete kritische Temperatur [RIE 94].

Eine ausführliche Zusammenfassung der experimentellen Daten zur Supraleitung in  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  und  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  bietet ein Artikel von Ramirez [RAM 94].

#### IV.1.b. Präparation polykristalliner Fulleride

Die Präparation der Proben fand prinzipiell nach dem in Abbildung 4.4 wiedergegebenen Verfahren statt (Alkalimetalle: Johnson Matthey GmbH;  $\text{C}_{60}$ : Hoechst AG). Dabei sind folgende Besonderheiten zu beachten:

► Aufgrund der extremen Reaktivität der Alkalimetalle muß jeder offene Präparationsschritt, wie z.B. die stöchiometrische Einwaage der Komponenten und das Pressen der Proben, in der Glove-Box erfolgen. Die Probenqualität hängt damit empfindlich von der Qualität der Schutzgas-Atmosphäre in der Glove-Box ab. Es hat sich experimentell erwiesen, daß Verunreinigungswerte von 0.1ppm  $\text{H}_2\text{O}$  und 1ppm  $\text{O}_2$  in Ar-Atmosphäre zufriedenstellende Präparationsbedingungen für die  $\text{A}_3\text{C}_{60}$ -Phasen (A=Rb,K) darstellen. Die Proben sind dennoch so empfindlich auf den verbleibenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt, daß sie selbst in der Glove-Box versiegelt aufbewahrt werden müssen, um sich nicht chemisch zu zersetzen.

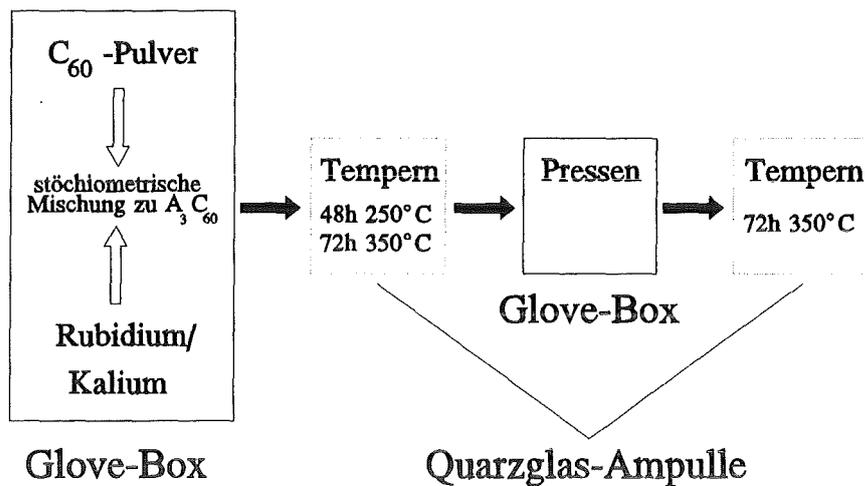


Abb. 4.4: Verfahren zur Herstellung polykristalliner  $A_3C_{60}$ -Proben ( $A=K,Rb$ )

► Um die Proben außerhalb der Glove-Box zu tempern, müssen sie in Quarzglasampullen unter Vakuum ( $<10^{-2}$  mbar) eingeschmolzen werden. Bedingt durch den hohen Dampfdruck der Alkalimetalle selbst bei relativ geringen Temperaturen von 300-400°C, läßt es sich nicht vermeiden, daß ein nicht näher zu bestimmender Anteil der stöchiometrischen Alkalimetall-Einwaage die Oberfläche der Quarzglasampulle korrodiert. Die von der Temperatur, der Geometrie der Quarzampulle und der absoluten Menge der Alkalimetall-Einwaage abhängende Korrosion stellt einen praktisch unbestimmbaren Verlustkanal dar, der eine stöchiometrische Dotierung prinzipiell erschwert.

Dieses Problem läßt sich einschränken, wenn zunächst unter Überschußzugabe der Alkalimetalle die  $A_6C_{60}$ -Phase präpariert und in einem weiteren Schritt zur Bildung von  $A_3C_{60}$  eine stöchiometrische Einwaage  $C_{60}$  beigegeben wird [FIS 93]. Davon unberührt bleibt die Schwierigkeit, eine exakte stöchiometrische Dotierung zu erreichen.

In dieser Arbeit fand eine Präparation der  $A_3C_{60}$ -Proben ( $A=Rb,K$ ) ausschließlich auf die in Abbildung 4.3 dargestellte Methode statt.

Im Ergebnis hat man also bei der Herstellung der  $A_3C_{60}$ -Proben damit zu rechnen, daß sich (mindestens) eine weitere Phase neben der angestrebten  $A_3C_{60}$ -Phase bildet. Das heißt konkret für eine Dotierung  $x$ :

$Rb_xC_{60}$ -Proben:	$x < 3$ : $(\alpha-C_{60}), Rb_1C_{60}, Rb_3C_{60}$	$x > 3$ : $Rb_3C_{60}, Rb_4C_{60}$
$K_xC_{60}$ -Proben:	$x < 3$ : $\alpha-C_{60}, (K_1C_{60}), K_3C_{60}$	$x > 3$ : $K_3C_{60}, K_4C_{60}$

Vergleicht man die erzielte Probenqualität für  $A_3C_{60}$ -Proben bisheriger Publikationen, so charakterisiert ein Anteil von 5-10% Fremdphase bereits die experimentell zu erreichende Phasenreinheit.

Die drei in dieser Arbeit vorgestellten Proben wurden alle nach der beschriebenen Methode präpariert. Dennoch besteht ein qualitativer Unterschied bezüglich des zur Dotierung verwendeten  $C_{60}$ -Pulvers.

Für eine  $Rb_3C_{60}$ -Probe (Probe 4) ist  $C_{60}$ -Pulver verwendet worden, das über chromatographische Trennung gewonnen wurde. Dieses  $C_{60}$ -Pulver enthält ca. 1% Lösungsmittelrückstände (z.B. Toluol). Mit Hilfe dieser von B. Renker zur Verfügung gestellten Probe erfolgt eine Analyse des Dilatometer-Meßverfahrens für luftempfindliche Proben.

Für die in Kapitel V. bezüglich der thermischen Ausdehnung untersuchten Proben (Proben 5-1,5-2) ist *sublimiertes*<sup>2</sup>  $C_{60}$ -Pulver verwendet worden.

#### IV.1.c. Probencharakterisierung

Aufgrund der präparativ bedingten Unsicherheit bezüglich der Probenzusammensetzung kommt der Probencharakterisierung eine grundsätzliche Bedeutung zu. Im folgenden wird daher im Detail auf die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse an Pulverproben und die Analyse der magnetischen Eigenschaften mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers eingegangen.

Zudem erlaubt die Analyse der Proben vor und nach den Dilatometer-Messungen letztlich den Nachweis für die Eignung des Geräts zur Untersuchung luftempfindlicher Substanzen. Auch auf diesen Gesichtspunkt wird in der Diskussion der zur Probencharakterisierung eingesetzten Meßmethoden eingegangen.

#### Röntgenstrukturanalyse

Nach Abschluß der Präparation und unmittelbar vor den Dilatometer-Messungen wurde an allen Proben eine Pulver-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (STOE-Pulverdiffraktometer: Cu- $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Für die Zielsetzung, den Anteil an Fremdphasen in den Proben zu bestimmen, ist nicht allein die Auflösung dieser Anlage bzw. der Methode an sich entscheidend. Wie sich im Laufe zahlreicher Messungen an Fullerenen herausgestellt hat, läßt sich die Phasenreinheit der K-dotierten Proben tatsächlich nur auf 5-10% genau ermitteln. Dabei begrenzen die strukturellen Eigenschaften der einzelnen Phasen die zu erzielende Genauigkeit und nicht die apparative Auflösung der Anlage (1-3%).

In Abbildung 4.5 und 4.6 sind die theoretisch aus den Strukturvorschlägen (siehe Referenz Tab. 4.1/4.2) berechneten Röntgenpulverdiffraktogramme aller Phasen der Rb- und K-dotierten Fulleride im Vergleich dargestellt, die für die Probenpräparation relevant sind. Es fallen zunächst zwei charakteristische Eigenschaften dieser Systeme auf:

---

<sup>2</sup>Mit Hilfe der Sublimation kann das im Laufe des Herstellungsprozesses (chromatographische Trennung) mit Lösungsmittel verunreinigtes  $C_{60}$ -Pulver gereinigt werden. Der Restgehalt an Lösungsmittel beträgt weniger als 0.1% und das so gewonnene Pulver ist feinkörniger.

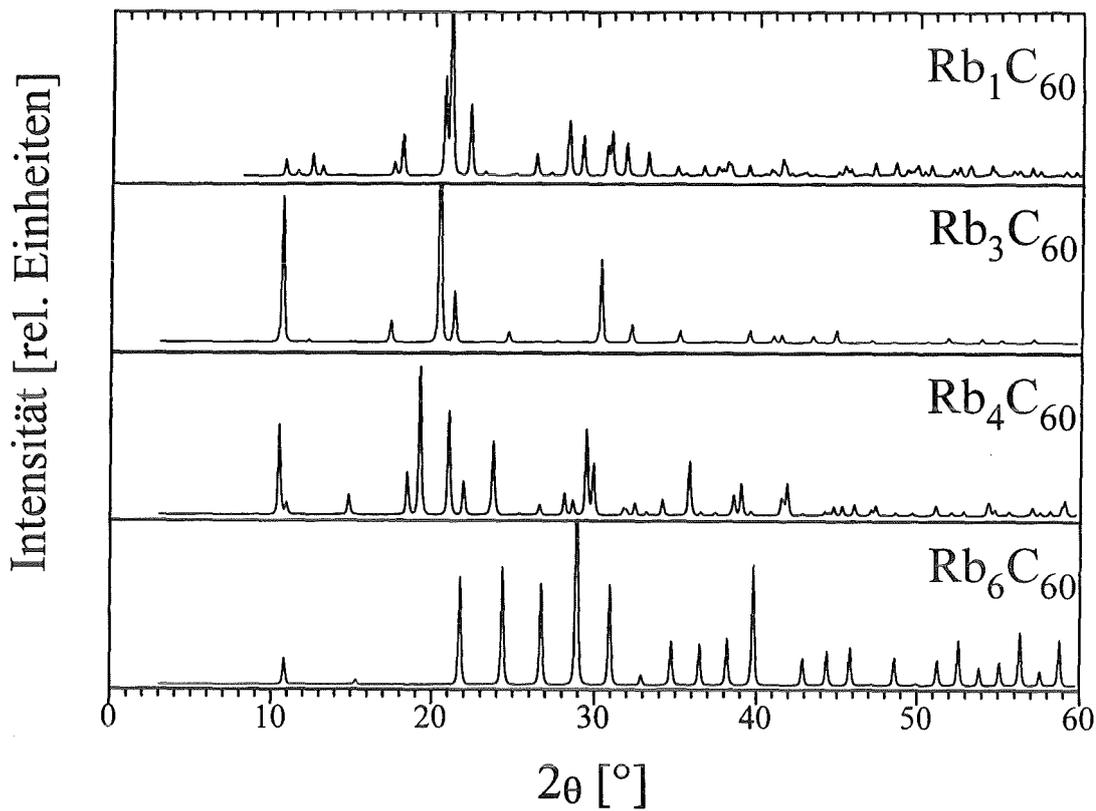


Abb. 4.5: Berechnete Pulverdiffraktogramme der Rubidium-Fulleride für  $Cu-K_\alpha$  Strahlung

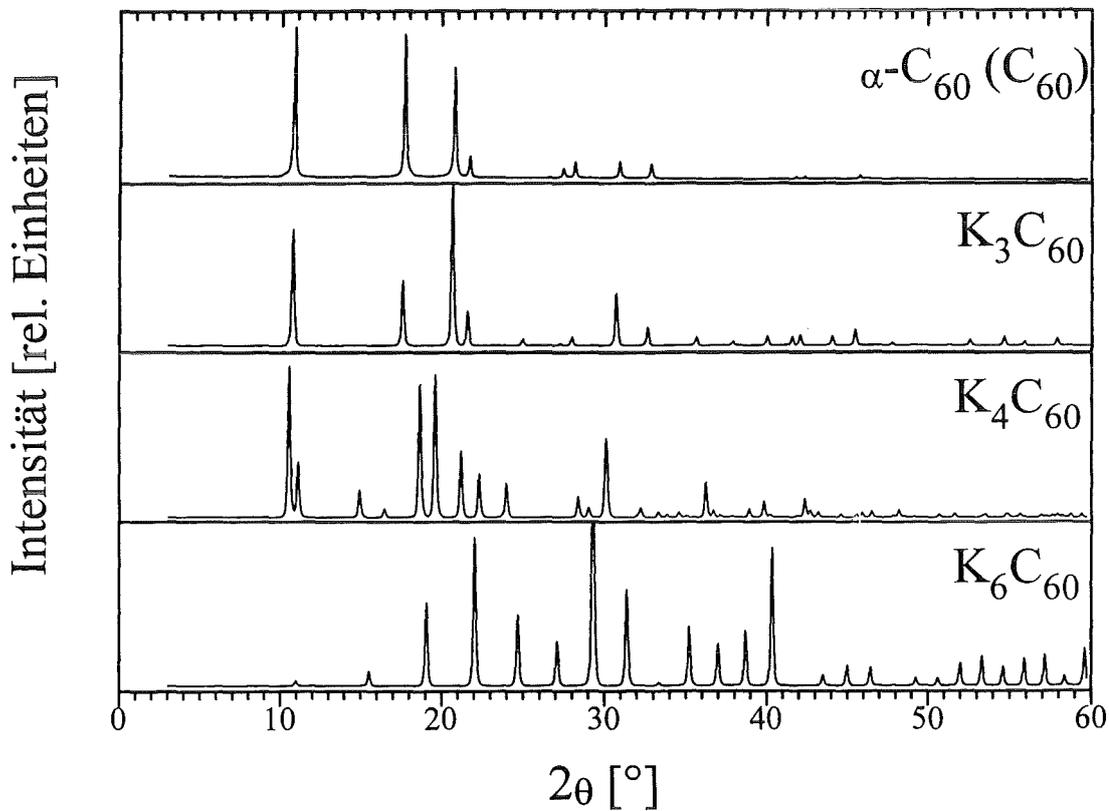


Abb. 4.6: Berechnete Pulverdiffraktogramme der Kalium-Fulleride und  $\alpha-C_{60}$  für  $Cu-K_\alpha$  Strahlung

► Bedingt durch die hohe Symmetrie der Strukturen zeigen die Phasen  $\alpha$ -C<sub>60</sub> (C<sub>60</sub>) und A<sub>3</sub>C<sub>60</sub> nur wenige intensive Röntgenstrukturreflexe für kleine Winkel ( $2\theta < 40^\circ$ ). Als Konsequenz der molekularen Fehlordnung der C<sub>60</sub>-Moleküle beobachtet man eine starke Reduzierung der Reflex-Intensität zu höheren Streuwinkeln  $2\theta$  hin.

► Insbesondere im System der K-dotierten Fullereine fallen die nahezu identischen Reflex-Lagen der Phasen  $\alpha$ -C<sub>60</sub> und K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> für  $2\theta < 25^\circ$  auf. Beide Phasen unterscheiden sich im wesentlichen nur in der relativen Intensität der jeweiligen Reflexe zueinander. Beobachtet man in  $\alpha$ -C<sub>60</sub> bei  $2\theta = 10.84^\circ$  (111-Reflex) maximale Intensität, so zeigt K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> den intensivsten Reflex bei  $2\theta = 20.40^\circ$  (311-Reflex). Die Reflex-Lagen beider Phasen weichen erst für große Streuwinkel  $2\theta$  signifikant voneinander ab, besitzen dann allerdings nur mehr geringe Intensität.

Im Unterschied zum K-dotierten System sind die stabilen Phasen des Rb-dotierten Systems leicht anhand ihrer Pulverdiffraktogramme zu unterscheiden.

Für eine Analyse der Probenzusammensetzung mittels Röntgenstrukturanalyse ergeben sich daraus, je nach Dotierungsgrad  $x = 3 + \delta$  der angestrebten A<sub>3</sub>C<sub>60</sub>-Proben (A = K, Rb) folgende Konsequenzen:

► Für den Fall einer überdotierten Probe ( $\delta > 0$ ) lassen sich die A<sub>3</sub>C<sub>60</sub>- und A<sub>4</sub>C<sub>60</sub>-Phasen (A = K, Rb) eindeutig mit Hilfe der Röntgendiffraktogramme identifizieren. Im Rahmen der apparativen Auflösung der Anlage kann der Anteil der einzelnen Phasen bestimmt werden.

► Für unterdotierte Proben ( $\delta < 0$ ) hat man nach K-dotiertem bzw. Rb-dotiertem System zu unterscheiden.

Im Gegensatz zu Rb-dotierten Proben, deren Phasenzusammensetzung aus Rb<sub>1</sub>C<sub>60</sub> und Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub> aufgrund eindeutig zuzuordnender Röntgendiffraktogramme bestimmt werden kann, ist eine Analyse der K-dotierten Proben problematisch. Aus der Röntgenstrukturanalyse kann aufgrund der Ähnlichkeit der Strukturen von  $\alpha$ -C<sub>60</sub> und K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> nicht eindeutig auf die Zusammensetzung geschlossen werden.

Selbst der Versuch, das gemessene Röntgendiffraktogramm einer K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>-Probe mathematisch mit Hilfe einer Rietveld-Verfeinerung an den berechneten Strukturvorschlag anzupassen, um aus der Qualität der Anpassung auf mögliche Anteile an  $\alpha$ -C<sub>60</sub> zu schließen, führt nicht zum Erfolg<sup>3</sup>.

---

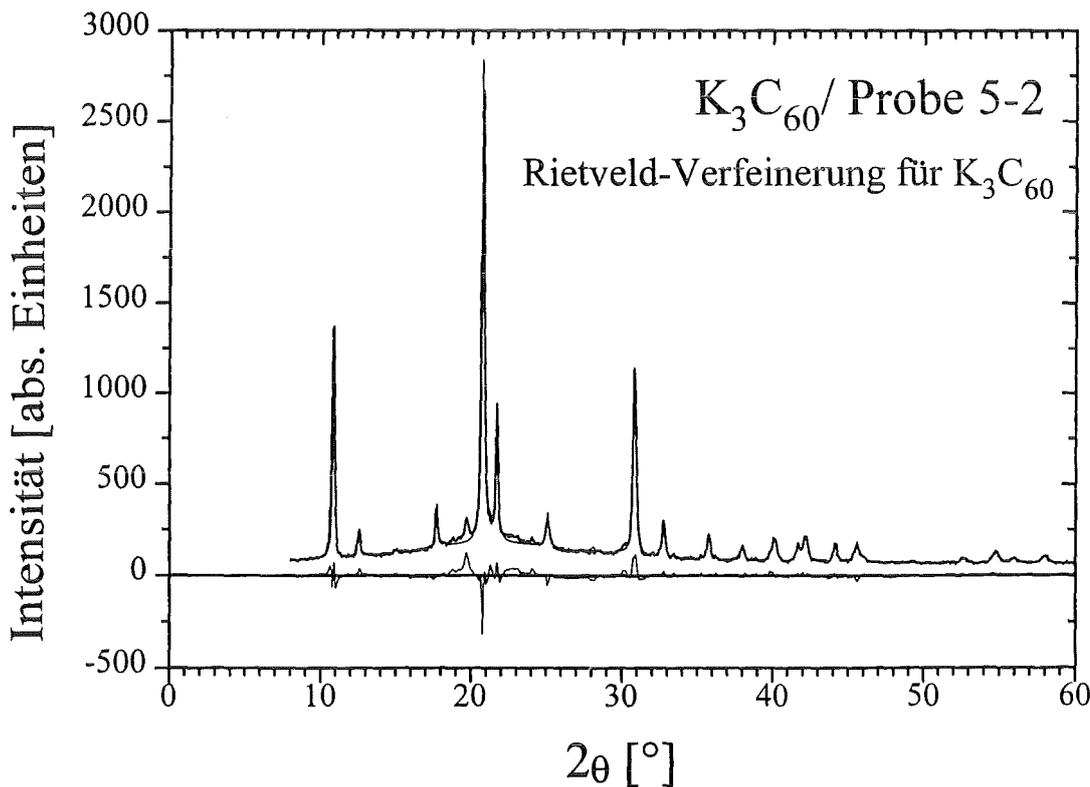
<sup>3</sup> Im Detail benötigt eine Rietveld-Analyse als wesentlichen Parameter die Streuwinkel der Reflexe, wobei jeder Reflex mit seiner Intensität gewichtet beiträgt. Eine Rietveld-Strukturverfeinerung kann sich für ein Phasengemisch aus  $\alpha$ -C<sub>60</sub> und K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> nur auf 3 intensive Reflexe stützen. Da im Laufe einer Rietveld-Verfeinerung des gemessenen Röntgendiffraktogrammes neben strukturellen Parametern der untersuchten Substanz(en) auch zahlreiche gerätespezifische Variablen anzupassen sind, liefert dieses Verfahren in diesem Fall kein aussagekräftiges Ergebnis, da 3 unabhängigen Meßgrößen mehr als 20 zu bestimmende Parameter gegenüberstehen.

So hat sich für die in Kapitel V. diskutierte  $K_3C_{60}$ -Probe (Probe 5-2) im Rahmen einer Rietveld-Analyse kein Hinweis auf eine Verunreinigung mit  $\alpha-C_{60}$  ergeben. In der Abbildung 4.7 ist das Ergebnis einer Rietveld-Verfeinerung dargestellt. Aus dem Differenzdiagramm der gemessenen Röntgenstrukturreflexe und der berechneten Intensitäten für das theoretische Strukturmodell lassen sich keine systematischen Abweichungen nachweisen, die auf eine Verunreinigung mit  $\alpha-C_{60}$  hinweisen.

Dennoch konnte für diese Probe im Laufe der Dilatometer-Messungen der Orientierungs-Ordnungs-Phasenübergang in  $\alpha-C_{60}$  beobachtet werden. Aus einem Vergleich mit der relativen Längenänderung in reinem  $C_{60}$  für diesen Phasenübergang 1. Ordnung erhält man als Abschätzung einen Anteil von ca. 7%  $\alpha-C_{60}$  an der Probe (siehe Kap V.1.b.).

Die Röntgenstrukturanalyse ist daher bezüglich ihrer Nachweisgrenze von Fremdphasen für unterdotierte  $K_3C_{60}$ -Proben deutlich eingeschränkt.

Auch für beide im Rahmen dieser Arbeit untersuchten  $Rb_3C_{60}$ -Proben konnte keine weitere Fremdphase mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden. Abgesehen von möglichen amorphen Verunreinigungen liegt die Nachweisgrenze möglicher Fremdphasen in diesen Proben allerdings im Rahmen der apparativen Auflösung (1-3%).

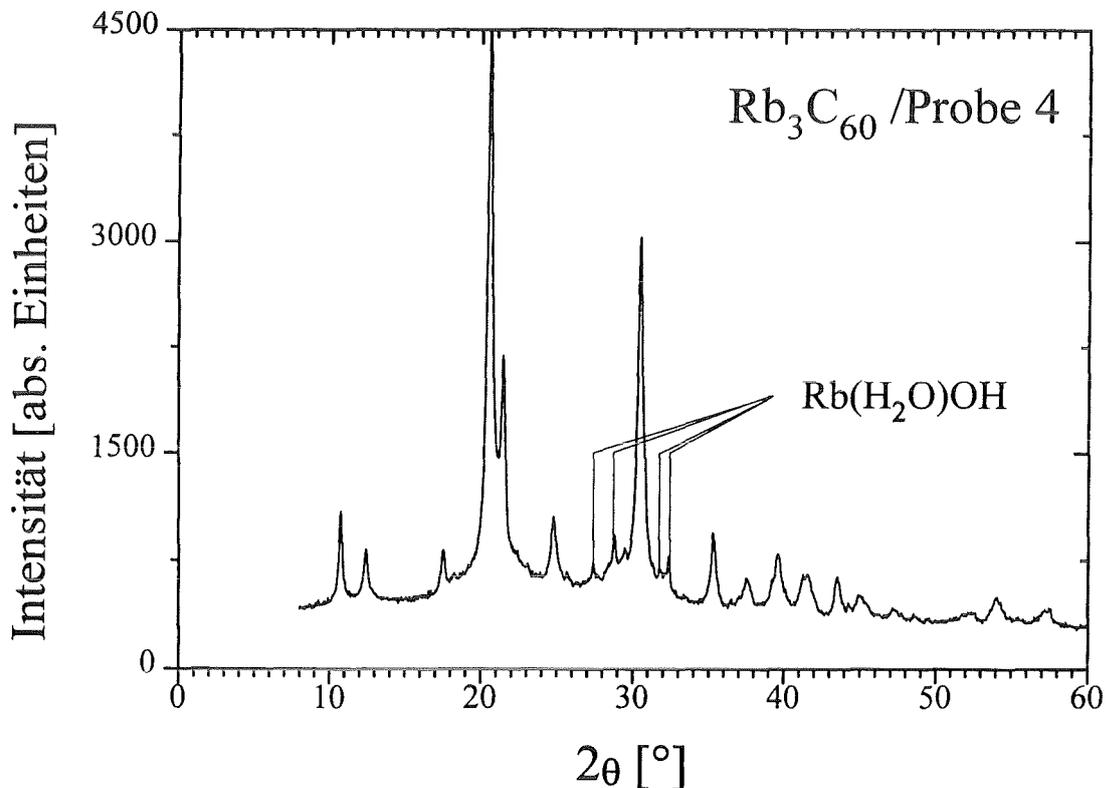


**Abb. 4.7:** Pulver-Strukturverfeinerung für die bezüglich der thermischen Ausdehnung untersuchte  $K_3C_{60}$ -Probe mit einem zugrundegelegten  $K_3C_{60}$ -Strukturvorschlag aus [ZHO 92a].

### Qualität des dilatometrischen Meßverfahrens für luftempfindliche Proben:

Abschließend zeigt Abbildung 4.8 das Pulverdiffraktogramm einer  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ -Probe (Probe 4) nach Messung der thermischen Ausdehnung. Das Diffraktogramm zeigt die kristalline Struktur von  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  und belegt damit die Stabilität der Probe im Laufe des Probentransfers und der Messungen im Dilatometer.

Auf die in Abbildung 4.8 gekennzeichneten Reflexe wird in Kapitel IV.1.d. detailliert eingegangen. Diese Reflexe sind ein Hinweis auf die extreme Empfindlichkeit der Proben gegenüber  $\text{H}_2\text{O}$ . Selbst der Restgehalt an  $\text{H}_2\text{O}$  in der Schutzgas-Atmosphäre der Glove-Box und des Dilatometer-Kryostaten führt zu einer nachweisbaren Reaktion mit Rb-Ionen zu (kristallinem)  $\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$ . Aus einem Vergleich der intensivsten Reflexe für  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  und  $\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$  läßt sich der Anteil von  $\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$  an der Probe auf wenige Prozent ( $< 3\%$ ) abschätzen. Die Probenqualität bleibt nahezu unverändert.



**Abb. 4.8:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  (Probe 4) nach Messung der thermischen Ausdehnung

### Analyse der magnetischen Suszeptibilität

Alle Messungen fanden mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers statt, das als ergänzende Meßmethode im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurde. Das Gerät entspricht in seinem grundlegenden Aufbau einem von T.Auerswald aufgebauten Magnetometer [AUE 90] am Physikalischen Institut der Universität Karlsruhe (Prof. von Löhneysen) und basiert auf einer Entwicklung von Prof. H.Claus. Die

charakteristischen Eigenschaften dieses Gerätes sind in einer Gerätebeschreibung zusammengefaßt [BUR 93].

Mit diesem Gerät wurden nach der Präparation und unmittelbar vor dem Einbau in das Dilatometer die supraleitenden Eigenschaften der Proben untersucht. Zu diesem Zweck mußten die Proben in luftdichte Behälter eingeschlossen werden, deren intrinsische magnetische Eigenschaften zu vernachlässigen sind, die aber dennoch einen thermischen Kontakt der Probe zum He-Austauschgas im SQUID-Rezipienten sicherstellen (Kupfer- oder Aluminium-Gefäße).

Die Änderung im magnetischen Moment der Proben bei der kritischen Temperatur  $T_c$  ist auf zwei verschiedene Arten untersucht worden. Um das supraleitende Abschirmverhalten der Probe zu analysieren, fand nach Abkühlen der Probe auf LHe-Temperatur ohne angelegtes Magnetfeld eine Messung des magnetischen Momentes im Magnetfeld bei kontinuierlicher Heizung auf  $T > T_c$  statt (ZFC-Messung, Shielding-Signal  $\chi_{SH}$ ).

Nach anschließendem Abkühlen der Probe im Magnetfeld wurde beim Erwärmen auf  $T > T_c$  im unveränderten Magnetfeld der Meißner-Effekt der Probe untersucht (FC-Messung, Meißner-Signal  $\chi_M$ ).

Die speziell für die verwendete zylindrische Probengeometrie der Proben-Pellets durchgeführten Kalibrier-Messungen (Kalibrierfaktoren  $\Omega_i$ ) zusammen mit den entsprechenden Entmagnetisierungsfaktoren  $N_i$  erlauben eine Berechnung der Suszeptibilität  $\chi(T)$  der Proben aus dem gemessenen magnetische Moment  $m(T) = M(T) \cdot V$  mit Hilfe folgender Gleichung (SI-Einheiten):

$$\chi(T) = \frac{\frac{\Omega}{V} \Delta m(T)}{-H_a - \frac{\Omega}{V} N \Delta m(T)} \quad \text{mit } \Delta m(T) = m(T_0) - m(T) \quad (4.1)$$

Dabei entspricht  $m(T_0)$  als frei gewählter Bezugswert dem magnetischen Moment bei einer Temperatur  $T_0 > T_c$  und definiert damit die Suszeptibilität  $\chi \equiv 0$  im normalleitenden Zustand.  $H_a$  bezeichnet das zur Messung angelegte Magnetfeld.

Neben der etwa bis auf 5% genauen Kalibrierung des Gerätes, stellt das zum Teil nicht mehr exakt zu bestimmende Probenvolumen  $V$  im Laufe zahlreicher Transferaktionen die Hauptfehlerquelle der Messungen dar (bis ca. 20%).

Für die in Kapitel V. untersuchte  $Rb_3C_{60}$ -Probe (Probe 5-1) und  $K_3C_{60}$ -Probe (Probe 5-2) sind die FC- und ZFC-Messungen der Suszeptibilität  $\chi(T)$  in den Abbildungen 4.9 und 4.10 dargestellt.

Die Messungen fanden bei einem angelegten Magnetfeld  $H_a \sim 101$  A/m (1.27 Oe) für  $Rb_3C_{60}$  und  $H_a \sim 46$  A/m (0.58 Oe) für  $K_3C_{60}$  statt.

Der in den verschiedenen Messungen eingetragene Fehlerbalken veranschaulicht die Genauigkeit, mit der die Suszeptibilität aus den SQUID-Messungen ermittelt werden kann. Maßgeblichen Einfluß darauf haben neben den geometrieabhängigen Eichfaktoren auch die indirekt über die Masse mit Hilfe der kristallographischen Dichte bestimmten Volumina der Proben.

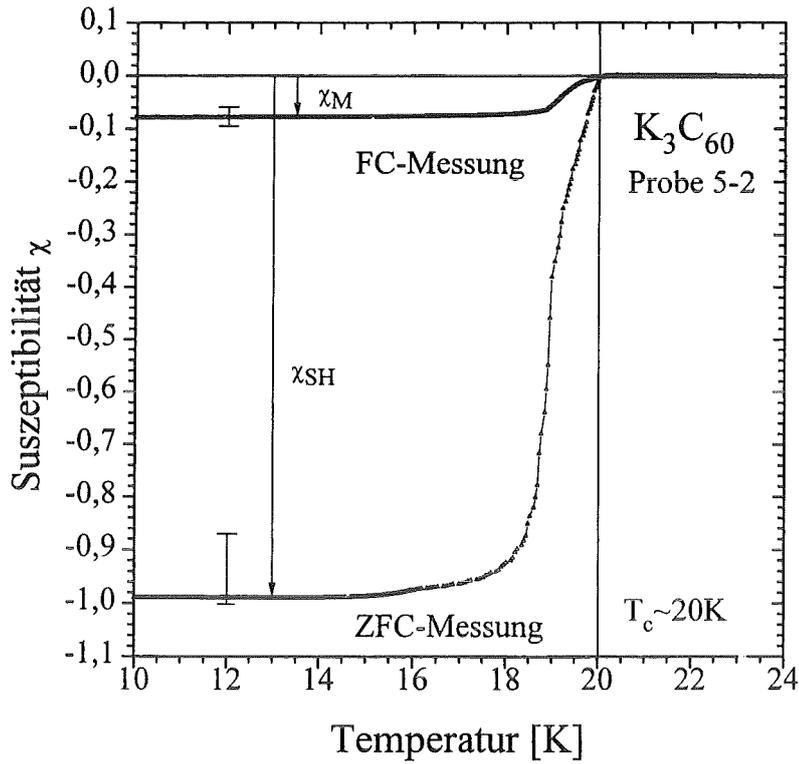


Abb. 4.9: Volumen-Suszeptibilität von  $K_3C_{60}$  (Probe 5-2)

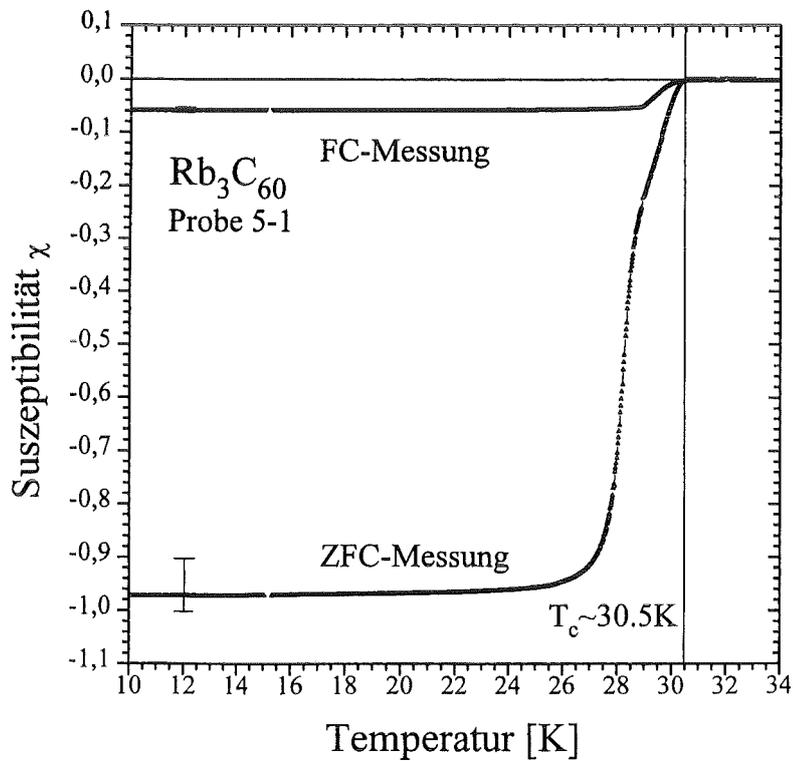


Abb. 4.10: Volumen-Suszeptibilität von  $Rb_3C_{60}$  (Probe 5-1)

Aus der Untersuchung der Suszeptibilität ergeben sich folgende Ergebnisse und Konsequenzen:

► Die  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ -Probe zeigt ein Einsetzen der Supraleitung bei  $T_c \sim 30.5\text{K}$ , während man für die  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ -Probe eine Sprungtemperatur von  $T_c \sim 20\text{K}$  beobachtet. Die Sprungtemperatur selbst kann für Fulleride nicht als Maß für die Qualität der Proben herangezogen werden, da die supraleitende Phase  $\text{A}_3\text{C}_{60}$  aufgrund ihrer geringen Phasenbreite  $\epsilon$  (Abb. 4.1) bezüglich ihrer kritischen Temperatur nur geringfügig auf Abweichungen von der Soll-Stöchiometrie reagiert. So beobachten Faigel et al. [FAI 95] in der Minoritätsphase  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  einer nominellen  $\text{K}_1\text{C}_{60}$ -Probe ein nur um 3K reduziertes  $T_c$  gegenüber einer  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ -Probe.

► Sowohl die  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ -Probe, wie auch die  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ -Probe zeigen mit  $\chi_{\text{SH}} \sim -0.97$  (Fehlerbalken:  $-0.90/-1$ ) bzw.  $\chi_{\text{SH}} \sim -0.99$  ( $-0.87/-1$ ) ein nahezu ideales supraleitendes Abschirmverhalten. Demgegenüber beträgt der Anteil des Volumens, der bedingt durch den Meißner-Effekt Magnetfeld-frei vorliegt, nur etwa  $7(\pm 1)\%$  für  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  bzw.  $8(\pm 2)\%$  für  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ . Aufgrund der Flußverankerung in diesen Typ-II Supraleitern ist das Meißner-Signal  $\chi_{\text{M}}$  im Vergleich zum Shielding-Signal  $\chi_{\text{SH}}$  erheblich kleiner. Da die Werte  $\chi_{\text{SH}}$  und  $\chi_{\text{M}}$  den supraleitenden Volumenanteil an den Proben nur *eingrenzen*, kann für die Fullerid-Proben keine quantitative Aussage über den Anteil der supraleitenden Phase  $\text{A}_3\text{C}_{60}$  ( $\text{A}=\text{Rb},\text{K}$ ) gemacht werden.

Einerseits definiert  $\chi_{\text{M}}$  für diese Proben nur eine untere Grenze für das supraleitende Volumen, da ein Typ-II Supraleiter auch dann supraleitende Eigenschaften besitzt, wenn ein äußeres Magnetfeld nicht vollständig aus dem Probenvolumen verdrängt wird.

Andererseits gibt das Abschirmverhalten supraleitender Körner (granulare Probe) primär Auskunft über die physikalischen Eigenschaften der Korn-Oberflächen. Eine ideal supraleitende Oberfläche (Durchmesser der Körner  $d \gg \lambda_L$ ) erzeugt unabhängig von den physikalischen Eigenschaften des Kornvolumens (Isolator wie Supraleiter) bei gleicher Geometrie ein identisches Abschirmsignal  $\chi_{\text{SH}}$ . Für granulare Fullerid-Proben mit nachweislich inhomogenen Körnern liefert das Abschirmverhalten daher nur eine obere Grenze für den Anteil der supraleitenden Phase an der Probe.

► Betrachtet man die ZFC-Messungen in den Abbildungen 4.9 und 4.10, so fällt für beide Proben am 1.5-2.5K breiten (10%-90% Signaländerung) Phasenübergang zur Supraleitung ein deutlicher Knick in  $\chi(T)$  unterhalb  $T_c$  auf. An dieses abknickende Verhalten der ZFC-Messung zu höheren Temperaturen ist eine einsetzende Änderung in der Suszeptibilität der FC-Messung gekoppelt. Dieses Verhalten wird auf die Granularität der Proben zurückgeführt und ist mit Hilfe von AC-Suszeptibilitätsmessungen eingehend untersucht worden [BAE 94]:

Das im Zuge einer ZFC-Messung angelegte Magnetfeld kann im supraleitenden Zustand über supraleitende Ströme *in* und *zwischen* den Körnern einer granularen Probe entsprechend  $\chi_{\text{SH}}$  aus dem Probenvolumen abgeschirmt werden. Mit steigender Temperatur wird zunächst die kritische Temperatur  $T_{j_c} < T_c$  für Abschirmströme  $j$  zwischen den Körnern überschritten, so daß in der Folge Bereiche zwischen den Körnern das äußere Magnetfeld eindringen lassen. Das effektiv vom Magnetfeld abgeschirmte Volumen der Probe sinkt und das diamagnetische Verhalten der Probe wird reduziert. Die Abschirmung des Magnetfeldes im Volumen der Körner bleibt dabei noch erhalten. Sie verschwindet erst bei der kritischen Temperatur  $T_c$ .

Der beschriebene Übergang von intergranularem zu intragranularem Abschirmverhalten erzeugt den Knick in der Suszeptibilität der ZFC-Messung und der FC-Messung.

► In diesem Zusammenhang läßt sich auch der qualitative Unterschied in den Suszeptibilitäts-Messungen an den Proben 5-1 und der in Abbildung 4.11 gezeigten Messung an Probe 4 verständlich machen.

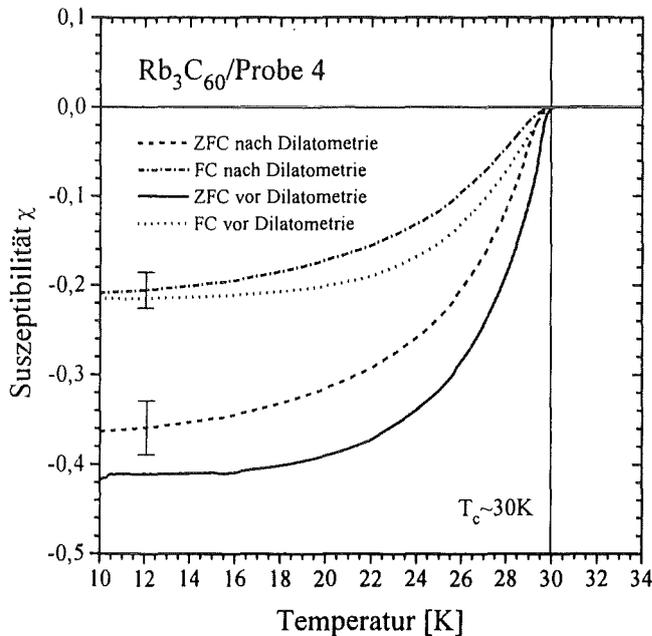
Die Suszeptibilität  $\chi(T)$  zeigt in der ZFC-Messung für Probe 4 keinerlei Hinweis auf intergranulare Abschirmströme und legt daher die Vermutung nahe, daß es in dieser granularen Probe zu keiner Kopplung zwischen einzelnen Körnern kommt. Außerdem zeigt diese Probe ein deutlich kleineres Shielding-Signal  $\chi_{SH}$ , aber ein größeres Meißner-Signal  $\chi_M$ . Tatsächlich zeigen beide Proben auf der Basis der Dilatometer-Messungen eine *nahezu vergleichbare Qualität* bezüglich des Volumenanteiles an  $Rb_3C_{60}$ .

Mit Kenntnis der bereits in Kapitel IV.1.b. erwähnten verschiedenen Qualität des zur Präparation verwendeten  $C_{60}$ -Pulvers läßt sich das unterschiedliche Verhalten der Suszeptibilität plausibel machen. In den Proben 5-1 und 5-2 scheint die Verwendung sublimierten  $C_{60}$ -Pulvers eine Kopplung der Körner zu bewirken, wohingegen die im Vergleich dazu größeren Körner der Probe 4 offensichtlich keine intergranulare Kopplung besitzen.

Als Folge der fehlenden intergranularen Abschirmströme reduziert sich das Shielding-Signal in Probe 4 gegenüber Probe 5-1.

Qualität des dilatometrischen Meßverfahrens für luftempfindliche Proben:

Abbildung 4.11 zeigt die vor und nach den Dilatometer-Messungen bestimmte Suszeptibilität der Probe 4.



**Abb. 4.11:** Vergleich der Volumen-Suszeptibilität  $\chi$  für  $Rb_3C_{60}$  (Probe 4) vor und nach den Dilatometer-Messungen.

Beide Messungen fanden in einem äußeren Feld  $H_a \sim 100$  A/m (1.26 Oe) statt. Zudem wurde für beide Messungen die gleiche Heizrate verwendet, um thermische Effekte in einem Vergleich der Suszeptibilitäten auszuschließen.

Ein Vergleich der ermittelten Suszeptibilität kommt zu folgendem Ergebnis:

► Das Meißner-Signal beträgt vor den Dilatometer-Messungen  $\chi_M \sim -0.22$  und bleibt nach den Dilatometer-Messungen nahezu unverändert mit  $\chi_M \sim -0.21 \pm 0.02$ . Im Gegensatz dazu nimmt das Shielding-Signal von  $\chi_{SH} \sim -0.41$  um ca. 12% ab auf  $\chi_{SH} \sim -0.36 \pm 0.03$ .

► Betrachtet man den temperaturabhängigen Verlauf der Suszeptibilität (ZFC- und FC-Messung), so fällt der um weitere 2K verbreiterte Phasenübergang zur Supraleitung nach den Dilatometer-Messungen gegenüber dem bereits 8K breiten Phasenübergang vor den Dilatometer-Messungen auf.

Um aus diesen Unterschieden auf die Art der Veränderung in der Probenqualität schließen zu können, muß die physikalische Ursache bekannt sein. Im Detail wird darauf im nächsten Kapitel eingegangen.

Im Ergebnis kann man nachweisen, daß die Rb-Ionen dieser reaktiven Verbindungen selbst mit geringen Spuren von  $H_2O$  an der Probenoberfläche reagieren, so daß zu Beginn dieser Reaktion eine Verringerung der Rubidium-Konzentration innerhalb einer Oberflächenschicht der Probe einsetzt. Die qualitativ größte Beeinträchtigung erfährt damit die Oberfläche der Probe, wobei das Volumen der Probe von diesem Prozeß zunächst unberührt bleibt. In diesem einfachen Bild erklärt sich prinzipiell das nach der Dilatometer-Messung kleinere Shielding-Signal  $\chi_{SH}$  gegenüber dem nahezu unveränderten Meißner-Signal  $\chi_M$ . Aufgrund der mit diesem Prozeß verbundenen Inhomogenität der oberflächlichen Rubidium-Konzentration variieren in diesem räumlichen Bereich auch die supraleitenden Kenngrößen der  $Rb_3C_{60}$ -Phase und verbreitern mit Einsetzen der chemischen Reaktion den Phasenübergang zur Supraleitung.

In Verbindung mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse für Probe 4 bestätigt die Analyse der Suszeptibilität die Funktionstüchtigkeit des Schutzgas-betriebenen Dilatometers für reaktive Substanzen. Die feststellbare Degradation der Probenqualität für  $A_3C_{60}$ -Proben hält sich nach mehrmaligem Transfer zwischen der Glove-Box und den zur Probencharakterisierung benutzten Meßgeräten, sowie den Messungen im Dilatometer wie gezeigt mit max. 5-10% in einem akzeptablen Rahmen.

Der nicht vollständig ausgeschlossene Kontakt der Proben zu  $H_2O$  setzt dieser Meßmethodik aber auch klare Grenzen. Es hat sich gezeigt, daß die extrem reaktiven  $A_6C_{60}$ -Proben so stark chemisch umsetzen, daß eine Untersuchung dieser Proben im Dilatometer nicht ohne zusätzliche Vorkehrungen zum Schutz der Proben möglich ist.

#### IV.1.d. Reaktivität der Fulleride

Im Laufe der Beschreibung von Fulleriden wurde bereits mehrmals auf deren chemische Reaktivität hingewiesen, die einen experimentellen Umgang mit diesen Substanzen erheblich kompliziert. Obwohl sich schon bei der Entdeckung dieser Substanzen deren chemische Instabilität im Kontakt mit Luft zeigte, gibt es bisher nur wenige Hinweise auf die Art der zugrundeliegenden chemischen Zersetzungsprozesse.

Zunächst fällt experimentell die zunehmende Empfindlichkeit der einzelnen Phasen mit zunehmender Alkalimetall-Dotierung gegenüber Luft auf, wobei die Kalium-dotierten Fullerene tendenziell chemisch stabiler sind, als die Rubidium-dotierten Fullerene.

Für den ausgeprägten Zersetzungsprozeß von  $\text{Rb}_6\text{C}_{60}$  konnte im Laufe einer sukzessiven Reaktion mit geringen Anteilen an  $\text{H}_2\text{O}$  in Schutzgas-Atmosphäre (Helium und Argon) ein chemischer Reaktionsweg analysiert werden. Im folgenden findet eine Beschreibung der entsprechenden experimentellen Ergebnisse statt.

Neben dieser offensichtlich bevorzugten chemischen Reaktion mit dem  $\text{H}_2\text{O}$ -Restgehalt der Schutzgas-Atmosphäre bei ebenso vorhandenem Spurengas  $\text{O}_2$ , basiert die Zersetzung in einer  $\text{O}_2$ -Atmosphäre auf einem völlig anderen Reaktionsweg. Wie Snyder et al. [SNY 94] nachweisen, zerfallen Alkalimetall-dotierte Fullerene in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre unter Bildung von  $\text{A}_2\text{CO}_3$  ( $\text{A}=\text{Rb},\text{K}$ ). Unabhängig davon beobachten sie allerdings auch eine sukzessive Verringerung der Rubidium-Konzentration der Proben im Laufe der Reaktion unter anteiliger Ausbildung der verschiedenen stabilen  $\text{A}_x\text{C}_{60}$ -Phasen ( $x=4,3,1$ ).

In Abbildung 4.12 sind die Röntgendiffraktogramme einer von B. Renker präparierten  $\text{Rb}_6\text{C}_{60}$ -Probe für verschiedene Reaktionsstadien dargestellt.

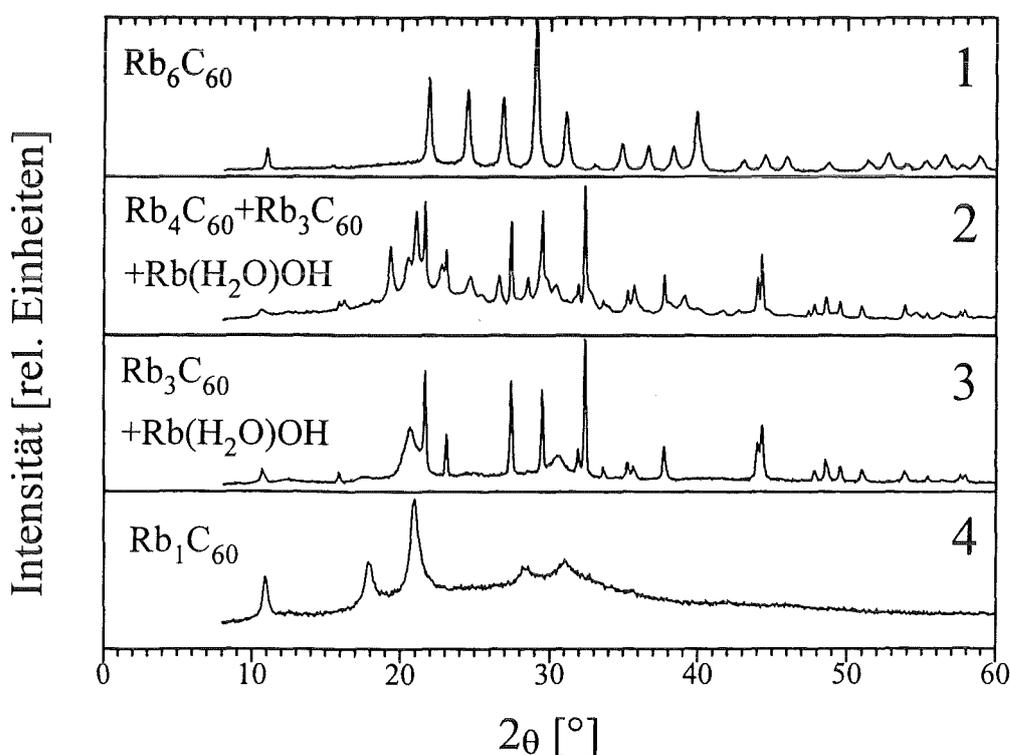
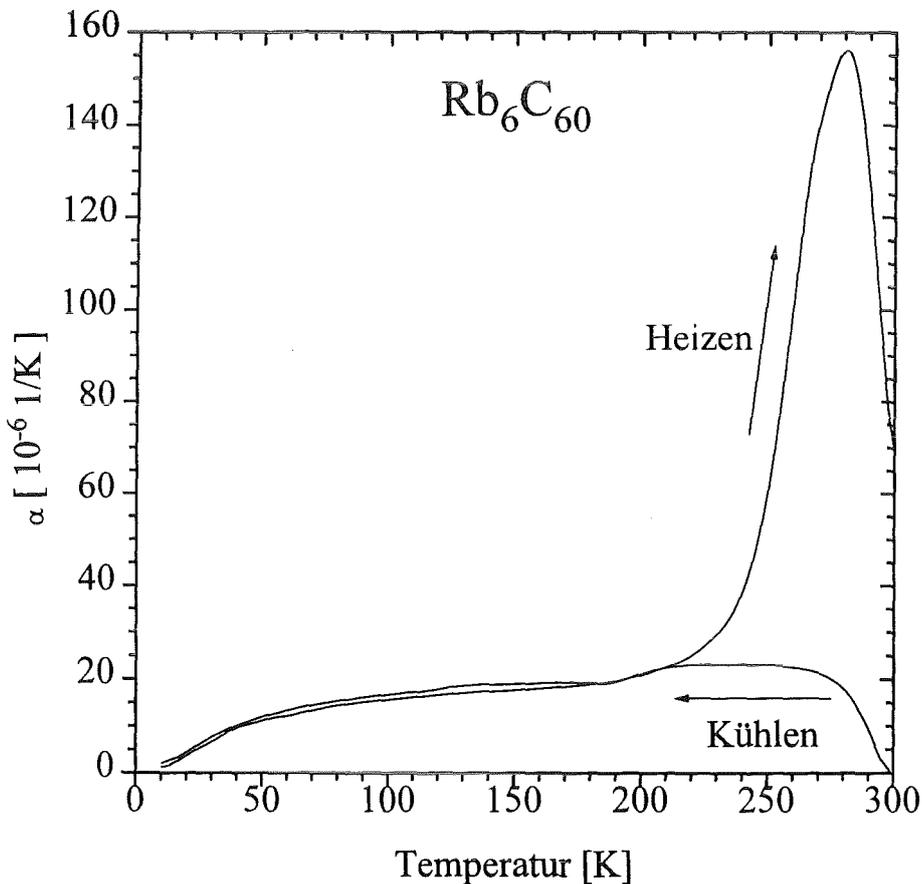


Abb. 4.12: Röntgendiffraktogramme verschiedener Zerfallsstadien einer  $\text{Rb}_6\text{C}_{60}$ -Probe

Im einzelnen beschreiben die bezeichneten Röntgenstrukturen folgende Stadien der Probe:

- (1) Phasenreine  $\text{Rb}_6\text{C}_{60}$ -Probe direkt nach der Präparation
- (2) Analyse dieser Probe nach Durchführung der Dilatometer-Messungen (He-Schutzgas)
- (3) Analyse dieser Probe nach anschließender mehrtägiger Lagerung in der Glove-Box mit Kontakt zur Schutzgas-Atmosphäre (Ar-Schutzgas)
- (4) Analyse nach mehrstündiger Luftexposition der Probe

Eine sorgfältige Analyse der Röntgenreflexe ergibt zusammen mit dem in Abbildung 4.13 dargestellten thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha(T)$  dieser  $\text{Rb}_6\text{C}_{60}$ -Probe eine eindeutige Interpretation des chemischen Zersetzungsprozesses für Fulleride im Kontakt mit Restgas-Konzentrationen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  im ppm-Bereich.



**Abb. 4.13:** Thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha(T)$  einer  $\text{Rb}_6\text{C}_{60}$ -Probe für einen Meßzyklus im Temperaturbereich 4-300K. Die Probe zeigt im Laufe der Messung eine irreversible Längenausdehnung  $\Delta L/L_0 \sim 0.7\%$ .

Es ergibt sich folgendes Bild:

Die Qualität der nahezu phasenreinen  $\text{Rb}_6\text{C}_{60}$ -Probe verändert sich im Laufe der Dilatometer-Messungen grundlegend im Vergleich zu der im Detail bereits in Kapitel IV.1.c. vorgestellten  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ -Probe. Im Röntgendiffraktogramm 2 läßt sich nach den Dilatometer-Messungen keine kristalline  $\text{Rb}_6\text{C}_{60}$ -Phase mehr nachweisen, wohl aber Reflexe der  $\text{Rb}_4\text{C}_{60}$ - und  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ -Phase zusammen mit einer zunächst unbekannt Phase, die sich durch sehr scharfe Reflexe und damit wohldefinierte Kristallinität auszeichnet. Demzufolge reduziert sich durch Diffusion im Laufe der chemischen Zersetzung die Rb-Konzentration im Volumen der Probe.

Einen wesentlichen Anhaltspunkt auf den chemischen Reaktionspartner des Rubidium gibt die Messung der thermischen Ausdehnung, wie sie Abbildung 4.13 zeigt. Der auffällige Unterschied in der thermischen Ausdehnung beim Abkühlen und Aufwärmen der Probe kann folgendermaßen erklärt werden:

Vor dem Abkühlen des Kryostaten adsorbiert die Probe auf der Oberfläche Wasserdampf, der mit sinkender Temperatur ausfriert und damit eine chemische Reaktion zunehmend einschränkt. Bei einer Temperatur von ca.  $T \sim 220\text{K}$  kommt die Reaktion zum Stillstand, wie der bezüglich Abkühlen und Heizen identische thermische Ausdehnungskoeffizient vermuten läßt.

Beim Aufwärmen des Kryostaten setzt die thermisch aktivierte Reaktion bei  $T \sim 220\text{K}$  wieder ein und führt im vorliegenden Fall zu einer relativen Längenausdehnung der Probe um ca.  $\Delta L/L_0 \sim 0.7\%$  bis zu Raumtemperatur.

Die mehrtägige Lagerung der chemisch angegriffenen Probe in der Glove-Box in Kontakt mit der Schutzgas-Atmosphäre führt zu einer weiteren chemischen Zersetzung.

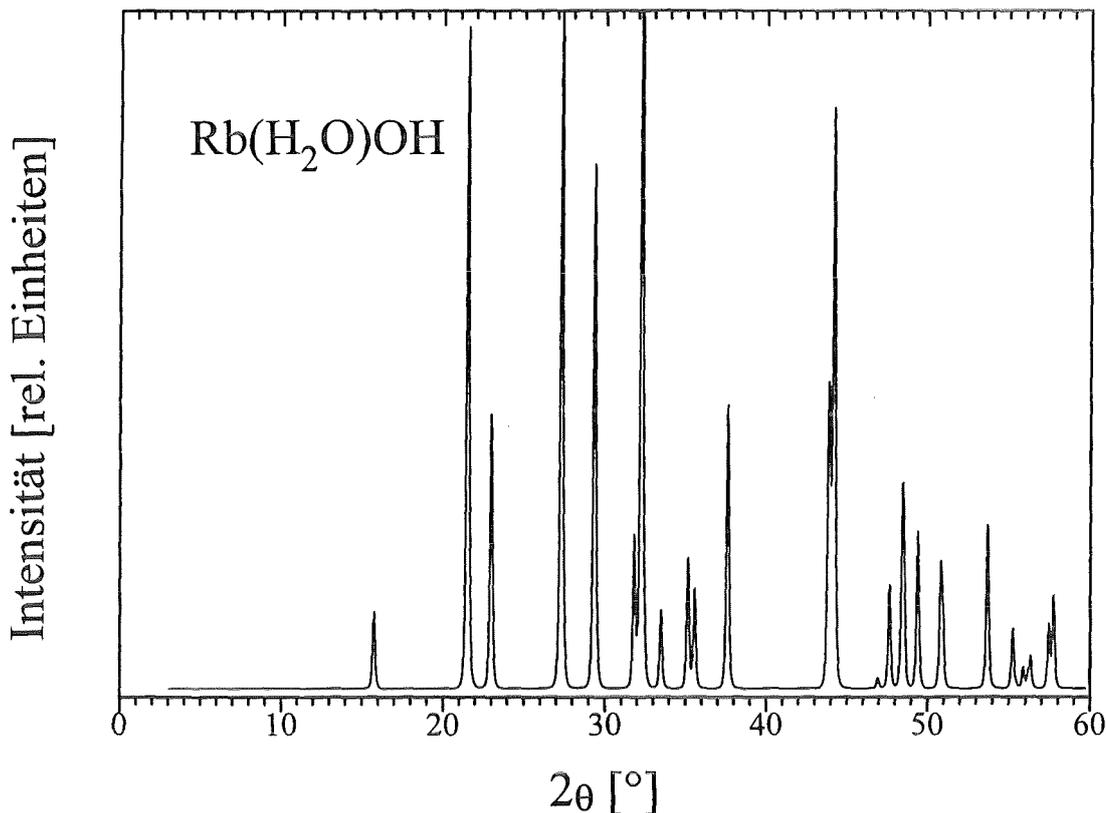
Eine fortschreitende chemische Reaktion bedingt durch einmalige  $\text{H}_2\text{O}$ -Kontamination kann ausgeschlossen werden, da ein versiegelter Teil der Probe ein nicht veränderliches Röntgendiffraktogramm zeigt.

Die im Röntgendiffraktogramm 3 deutlich hervortretenden Reflexe konnten *alle* der Rubidium-Hydroxidmonohydrat-Verbindung  $\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$  zugeordnet werden. Die strukturellen und physikalischen Eigenschaften der  $\text{A}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$ -Verbindungen ( $\text{A}=\text{Rb},\text{K}$ ) sind einer Arbeit von Jacobs et al. [JAC 84] zu entnehmen. Das dem Strukturvorschlag dieser Arbeit zugrundeliegende, theoretisch berechnete Röntgendiffraktogramm für  $\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$  findet sich in Abbildung 4.14.

Die Bildung der Verbindung  $\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$  erfolgt über die flüssige Phase und zeigt daher ausgeprägte kristalline Qualität, was sich auch in den sehr scharfen Röntgenstrukturreflexen ausdrückt. Dies ist zudem ein Indiz dafür, daß diese Verbindung an der Oberfläche der Proben gebildet wird.

In der Konsequenz muß sich ein Gradient in der Rubidium-Konzentration über das Volumen der Probe entwickeln, und damit zu stark inhomogenen physikalischen Eigenschaften der Probe führen, was sich unmittelbar in der Breite der Röntgenreflexe für die noch vorhandene  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ -Phase ausdrückt.

Wie die Röntgendiffraktogramme zeigen, scheint die  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ -Phase gegenüber der chemischen Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}$  verhältnismäßig stabil zu sein.



**Abb. 4.14:** Berechnetes Röntgendiffraktogramm für  $\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$  nach einem Strukturvorschlag von Jacobs et al. [JAC 84]

Nach weiterer mehrstündiger Luftexposition lassen sich in der augenscheinlich stark hygroskopischen Probe bezüglich ihres Röntgendiffraktogrammes nur mehr wenige sehr breite Reflexe auf einem erhöhten amorphen Untergrund nachweisen. Sie können aufgrund ihrer Lage eindeutig als  $\text{Rb}_1\text{C}_{60}$ -Reflexe indiziert werden und zeigen die Stabilität dieser Phase gegenüber einer chemischen Zersetzung. Dieser Befund stützt darüberhinaus die Vorstellung, daß allein die  $\text{Rb}_1\text{C}_{60}$ -Phase luftunempfindlich ist. Die Verbindung  $\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$  löst sich vermutlich in der gebildeten flüssigen Phase auf.

#### IV.1.e. Präparation einkristalliner Fulleride

##### Experimentelle Ansätze und Grenzen

Parallel zu der Herstellung und Untersuchung polykristalliner  $\text{A}_3\text{C}_{60}$ -Pulverproben ( $\text{A} = \text{Rb}, \text{K}$ ) wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, einkristalline Fulleride zu präparieren. Mehrere Arbeitsgruppen stellten bisher Messungen an nachträglich dotierten  $\text{C}_{60}$ -Einkristallen vor, unter der Annahme, daß diese Fullerid-Proben einkristalline Qualität besitzen [XIA 93][SCH 93][HOU 94a][HOU 94b]. Allerdings fehlt diesen Arbeiten der experimentelle Nachweis für die Einkristallinität der zugrundegelegten Proben. Neben der Qualität der Kristalle bleibt auch die stöchiometrische Zusammensetzung der Probe dabei im Unklaren. Ein Nachweis, ob auf dem Weg einer nachträg-

lichen Dotierung von  $C_{60}$ -Einkristallen einkristalline Fulleride präpariert werden können, steht bislang aus.

Als Grundlage für die Dotierungsversuche mußten zunächst  $C_{60}$ -Einkristalle hergestellt werden. Die Ergebnisse sind nachfolgend kurz zusammengefaßt. Neben dem Versuch  $C_{60}$ -Kristalle nachträglich mit elementaren Alkalimetallen zu dotieren, wurde als Alternative die Kosublimation von  $C_{60}$  und Alkalimetall-haltiger Legierungen ( $ASb$ ,  $A_3Sb$ ;  $A=Rb,K$ ) verfolgt. Beide Verfahren beruhen auf unterschiedlichen Vorstellungen des Dotierungsprozesses:

Bei der nachträglichen Dotierung der  $C_{60}$ -Kristalle erhofft man, die in die Gasphase überführten Alkalimetall-Atome mittels Diffusion in den  $C_{60}$ -Kristallen homogen zu verteilen und dabei deren einkristallinen Eigenschaften im Zuge der mikroskopischen Umstrukturierung nicht zu zerstören. Die unbekannt Diffusionsraten der Alkalimetall-Atome in den  $C_{60}$ -Kristallen zusammen mit der Stabilität strukturell verschiedener  $A_xC_{60}$ -Phasen, sowie die Existenz von Mischungslücken zwischen den verschiedenen reinen Phasen stellen dieses Verfahren grundsätzlich in Frage.

Die Vorstellung einer Kosublimation von  $C_{60}$  mit einer geeigneten Alkalimetall-Legierung umgeht die Problematik der Diffusion einer mobilen Phase in einer festen Phase. Unter Verwendung der Alkalimetall-Legierungen  $ASb$  bzw.  $A_3Sb$  ( $A=Rb,K$ ) läßt sich der Dampfdruck beider Komponenten  $C_{60}$  und Rubidium bzw. Kalium für Temperaturen angleichen, die oberhalb der Sublimationstemperatur von reinem  $C_{60}$  liegen [MAN 65][GER 69][DOR 61][SCH 85]. Dabei bleibt völlig offen, ob und welche stabile Phasen sich bei den entsprechend zu wählenden Temperaturen aus den einzelnen Komponenten bilden.

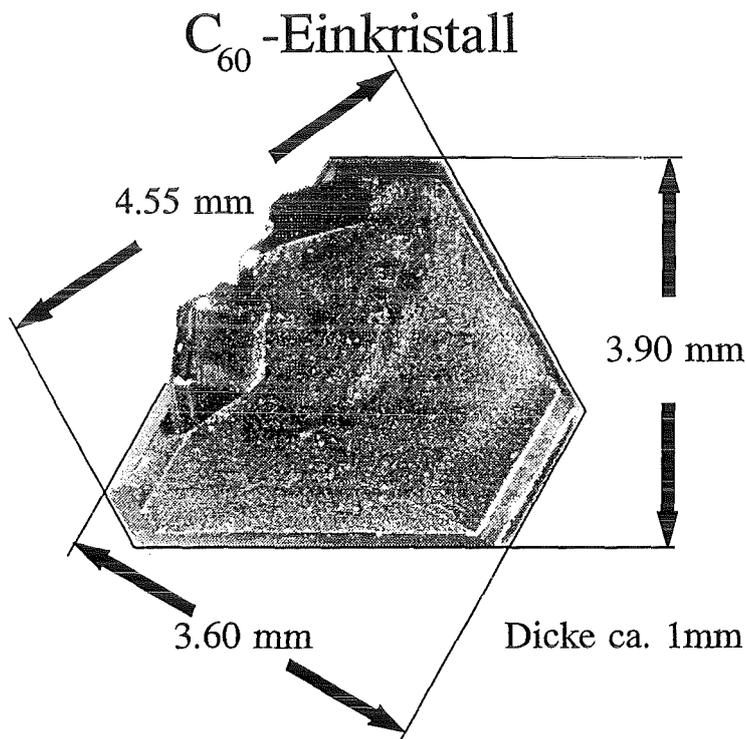
Es fanden mehrere Versuche statt, um die experimentellen Rahmenbedingungen einer Kosublimation von  $C_{60}$  und  $K_3Sb$  zu untersuchen. Mit Hilfe des bereits für die  $C_{60}$ -Einkristallzucht optimierten Doppelgradientenofens (siehe nächster Absatz) wurden bei verschiedenen absoluten Temperaturen, aber gleichen Temperaturgradienten die beiden pulverförmigen Substanzen mehrere Tage getempert. Es hat sich gezeigt, daß die in diesen Versuchen gewählten Präparationsbedingungen offensichtlich nicht *beide* erwünschten Reaktionspartner  $K$  und  $C_{60}$  in die gasförmige Phase bringen. Aufgrund der erforderlichen systematischen und damit langwierigen Variation der Präparationsbedingungen konnten diese Versuche im Rahmen dieser Arbeit nicht weitergeführt werden. Die Kosublimation stellt möglicherweise eine aussichtsreiche Alternative für die Präparation einkristalliner Fulleride dar, da der im folgenden diskutierte Ansatz über die Nachdotierung von  $C_{60}$ -Einkristallen fundamentalen Einschränkungen unterliegt.

### Herstellung von $C_{60}$ -Einkristallen

Die Präparation der  $C_{60}$ -Kristalle basiert auf der von Haluska et al. [HAL 93] vorgeschlagenen Methode. Zunächst findet eine mehrmalige Sublimation des  $C_{60}$ -Pulvers statt, um mögliche Verunreinigungen (Lösungsmittelrückstände, Wasser, Sauerstoff) des Ausgangsmaterials zu reduzieren. Das so vorbehandelte Material wird unter Hochvakuum mehrere Tage in einem speziell dafür konstruierten Rohrofeneinsatz mit zwei Heizpatronen und gekoppelten Temperaturreglern einem

*Doppel-Temperaturgradienten* ausgesetzt. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Verfahrensschritte findet sich in der Arbeit von Haluska et al..

Im Laufe mehrerer Ansätze konnten auf diese Art zahlreiche Einkristalle mit einem Gewicht bis zu ca. 23 mg hergestellt werden. Sie zählen zu den größten  $C_{60}$ -Einkristallen, die derzeit zu experimentellen Untersuchungen zur Verfügung stehen. Eine Mikroskop-Aufnahme einer dieser Kristalle ist in Abbildung 4.15 dargestellt.



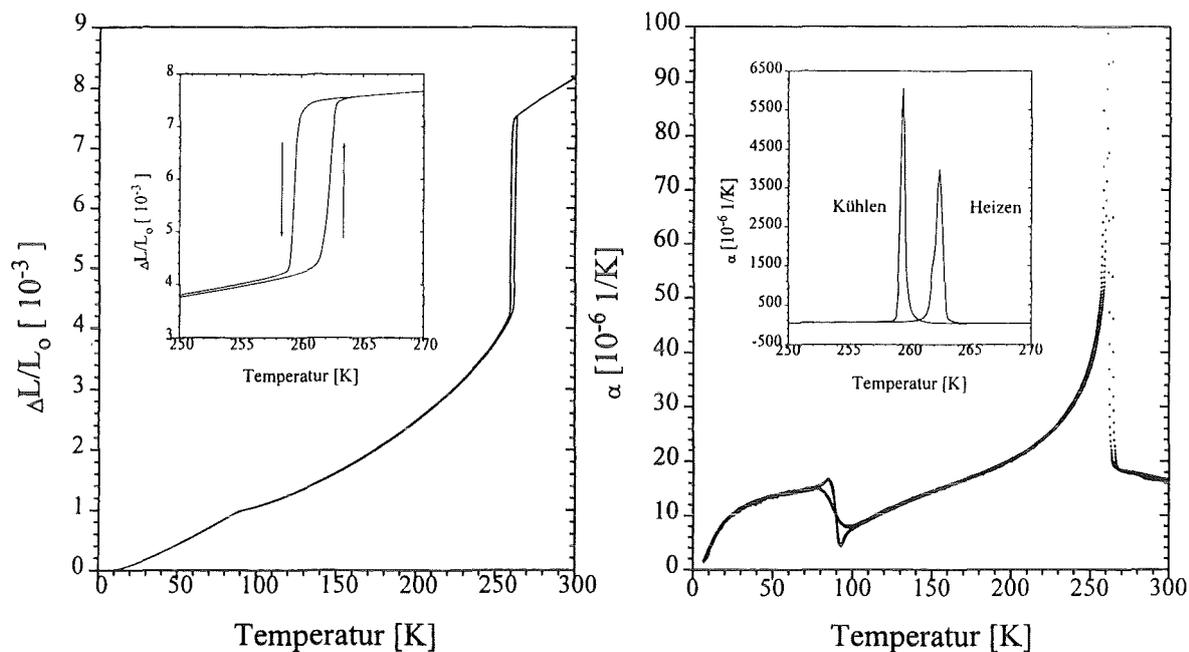
**Abb. 4.15:** Mikroskop-Aufnahme eines  $C_{60}$ -Einkristalls

Dieser Kristall ist abgesehen von den aufgewachsenen Kristalliten plättchenförmig und zeigt makroskopisch an allen Kanten  $120^\circ$ -Winkel, die darauf hinweisen, daß die Oberfläche in Aufsicht mikroskopisch der (111)-Richtung im kubischen Kristallgitter von  $C_{60}$  entspricht (dreizählige Symmetrie).

An diesem Kristall fanden die in Abbildung 4.16 dargestellten Messungen der thermischen Ausdehnung statt, um die Qualität des Kristalles indirekt über die Qualität des Orientierungs-Ordnungs-Phasenüberganges bei  $T^* \sim 261K$  zu prüfen. Die sehr kleine Halbwertsbreite des Phasenüberganges von  $\Delta T \sim 0.5-1K$  zeigt im Unterschied zur Halbwertsbreite in polykristallinem  $C_{60}$  (ca. 20K) die einkristalline Qualität, da sich darin die Homogenität der Nächsten-Nachbar-Umgebung

widerspiegelt [AXE 94]. Mit zunehmender Reinheit der  $C_{60}$ -Kristalle steigt die kritische Temperatur  $T^*$  des Phasenüberganges bis ca.  $T^* \sim 261\text{K}$  [AXE 94], so daß die beobachteten Werte  $T^* \sim 259\text{-}263\text{K}$  ebenfalls die Qualität der  $C_{60}$ -Einkristalle belegen.

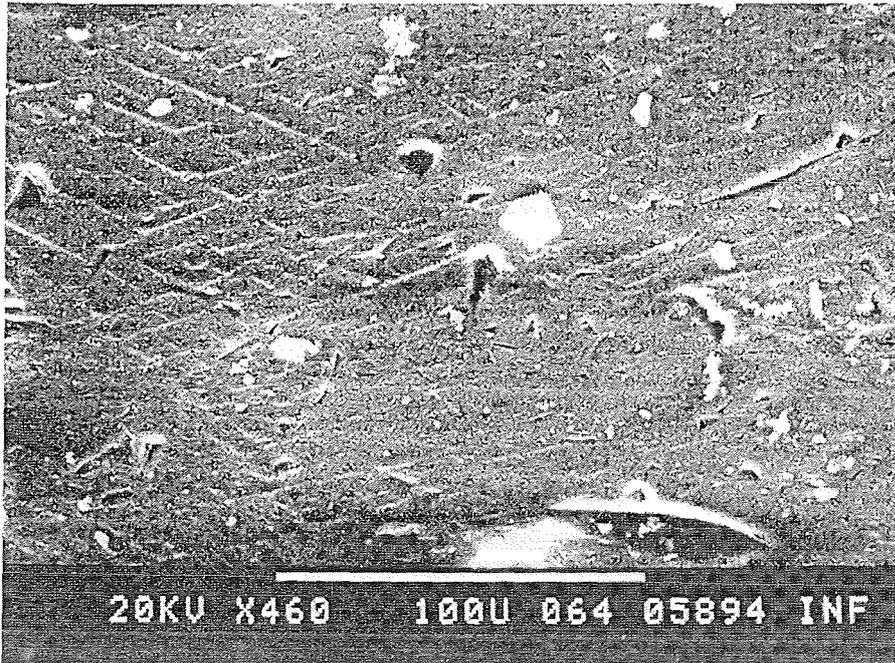
Der gemessene Sprung  $\Delta L/L_0 \sim 3.4 \cdot 10^{-3}$  für den Phasenübergang dient als Referenz für die Analyse der  $\alpha$ - $C_{60}$ -Verunreinigung in Kapitel V.1.b.



**Abb. 4.16:** Messung der thermischen Ausdehnung und Analyse des thermischen Ausdehnungskoeffizienten an dem in Abbildung 4.15 gezeigten  $C_{60}$ -Einkristall

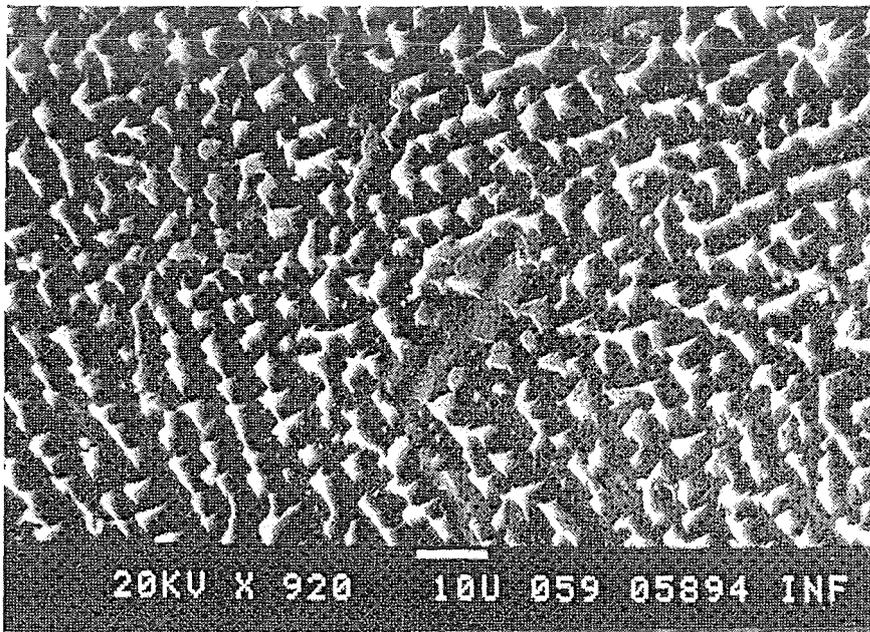
An verschiedenen  $C_{60}$ -Kristallen wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM), sowie eines Rasterkraftmikroskops (AFM) die Oberfläche untersucht, um in einem Vergleich mit Aufnahmen an nachträglich dotierten Kristallen eventuelle oberflächliche Veränderungen zu studieren. Verschiedene Untersuchungen der Morphologie von  $C_{60}$ -Einkristallen zeigen bedingt durch die präparativen Rahmenbedingungen die Ausbildung zahlreicher verschiedener Oberflächenstrukturen [HAL 93][VER 93][LI 92].

Als anschauliches Beispiel, daß die oberflächliche Struktur nicht eindeutig auf die mikroskopische Struktur schließen läßt, sind im folgenden verschiedene REM-Aufnahmen von Kristalloberflächen dargestellt (Abbildungen 4.17-4.19).



**Abb. 4.17:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer Kristalloberfläche

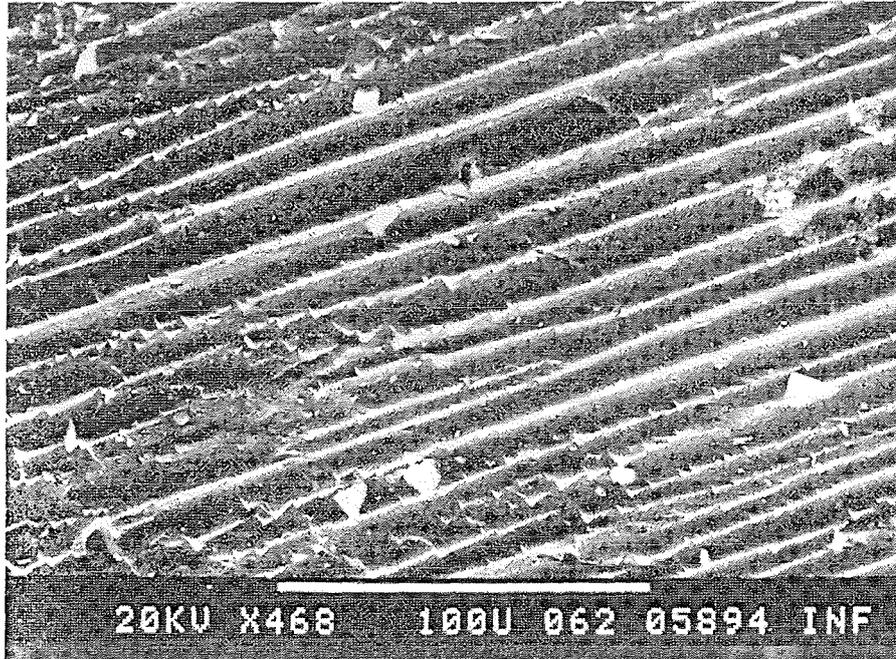
Nur in Abbildung 4.17 lassen sich  $120^\circ$ -verkippte Strukturen im Oberflächenprofil beobachten, die auf eine (111)-Oberfläche hinweisen. In den Abbildungen 4.18 und 4.19 erlauben die Wachstumsstrukturen keinen Einblick in die mikroskopische Kristallstruktur der Oberfläche.



**Abb. 4.18:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer Kristalloberfläche

Die in den Abbildungen 4.18 und 4.19 auffallenden dreieckigen Strukturen entsprechen aufgewachsenen Kristalliten mit einer Höhe bis zu  $1\mu\text{m}$  [ULM 94].

Offensichtlich variieren die Kristallisationsbedingungen an der Oberfläche sehr stark, da sich die Kristallite einerseits unregelmäßig (Abb.4.18), aber auch mit ausgeprägter Vorzugsrichtung in "Kämmen" (Abb.4.19) an verschiedenen Stellen des gleichen Kristalls anordnen. Eine analoge makroskopische Struktur stellen Erosionsrillen in Kalkgestein dar.



**Abb. 4.19:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer Kristalloberfläche

Für die an Luft gelagerten  $\text{C}_{60}$ -Einkristalle konnte mit Hilfe von Rutherford-Rückstreuung eine maximale Verunreinigung von einem Atom Sauerstoff pro hundert Moleküle  $\text{C}_{60}$  an der Oberfläche (Eindringtiefe ca.  $1500\text{\AA}$ ) abgeschätzt werden [FRO 94].

#### Nachdotieren der $\text{C}_{60}$ -Einkristalle

Die Qualität der Rb-dotierten  $\text{C}_{60}$ -Kristalle wurde von G.Roth mit Hilfe eines Vierkreis-Diffraktometers untersucht. Da die größere Änderung im Gitterparameter zwischen  $\text{C}_{60}$  und  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  im Vergleich zu  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  grundsätzlich besser aufgelöst werden kann (siehe Tab. 4.1/4.2), fanden die Versuche zur Dotierung der  $\text{C}_{60}$ -Kristalle ausschließlich mit Rubidium statt.

Um die Probenzusammensetzung zu analysieren wurden außerdem Pulverdiffraktogramme angefertigt.

Neben der Röntgenstrukturanalyse lieferten Messungen des magnetischen Moments mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers Informationen über die supraleitenden Eigenschaften der dotierten Kristalle.

Die Präparationsversuche folgten immer dem gleichen, in Abbildung 4.20 gezeigten Schema.

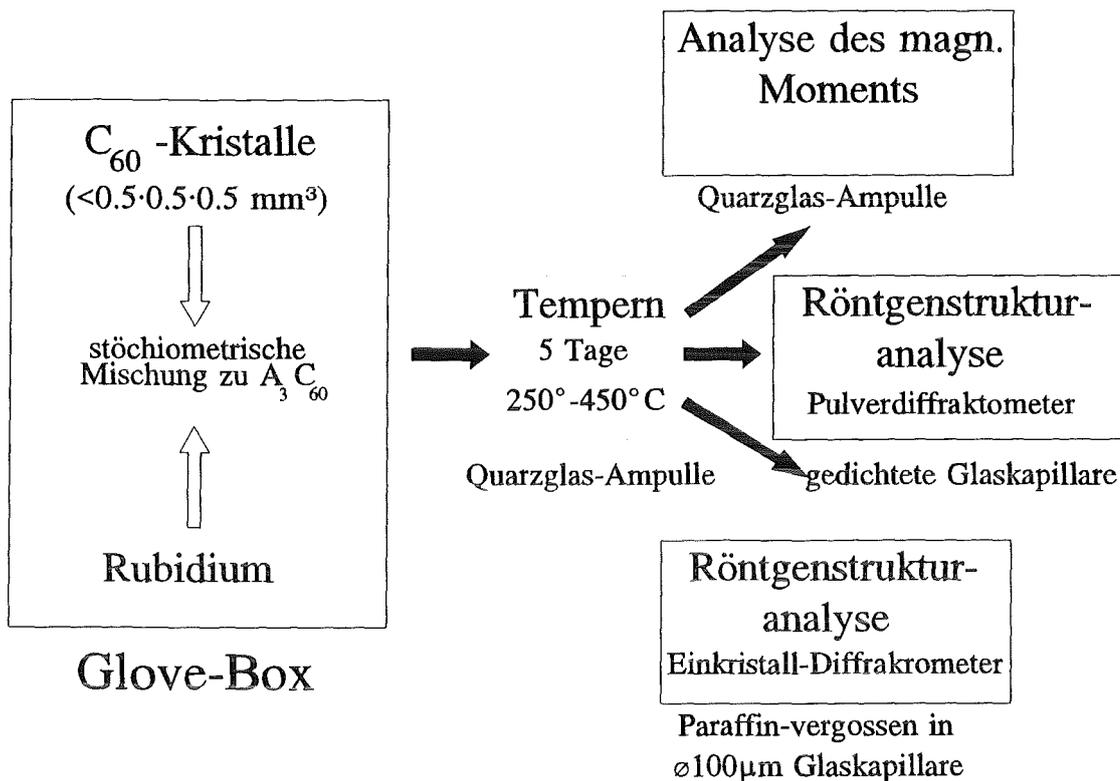


Abb. 4.20: Ablauf der Rb-Dotierung von C<sub>60</sub>-Einkristallen und deren Analyse

Allein aufgrund des geringen Gesamtgewichtes (<math><1\text{mg}</math>) der für einen Versuch verwendeten C<sub>60</sub>-Einkristalle und damit auch für Rubidium ist eine stöchiometrische Einwaage zu Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub> erheblich schwerer zu erreichen als für die entsprechende Präparation von Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub>-Pulver. Um ein großes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis für die Dotierung der C<sub>60</sub>-Kristalle mit Rubidium in der Gasphase sicherzustellen, müssen möglichst kleine und flache Plättchen verwendet werden. Die Dosierung kleinster Mengen von Rubidium stellt ein erhebliches Problem dar, konnte aber durch Abfüllen flüssigen Rubidiums in Markröhrchen (Ø 300µm) realisiert werden.

Grundsätzlich bleiben alle bei der Präparation polykristalliner Fulleride angesprochenen Schwierigkeiten auch für dieses Verfahren bestehen.

Wie sich zeigt, erfolgt im Laufe dieser Präparation, wie bereits im Fall der polykristallinen Proben ausführlich dargestellt, je nach stöchiometrischer Zusammensetzung des Systems die Ausbildung verschiedener Phasen.

Es läßt sich anhand der Einkristall-Röntgenuntersuchungen eindeutig nachweisen, daß die auf diese Art nachdotierten C<sub>60</sub>-Einkristalle eher als *texturierte Pulver* zu bezeichnen sind. Neben mehreren Grad breiten Intensitätsmaxima zeigen sich in allen Untersuchungen auch diffuse Beugungsringe, wobei die verbliebenen, einheitlich orientierten Bereiche als unreakiertes kristallines C<sub>60</sub> identifiziert werden können [ROT 94].

Diese Beobachtung läßt sich mit Hilfe des Phasendiagrammes der Rb-dotierten Fulleride leicht verständlich machen, und enthält grundsätzliche Informationen über den Reaktionsmechanismus:

Die zwei prinzipiell vorstellbaren Dotierungspfade sind im Phasendiagramm der Abbildung 4.1 dargestellt.

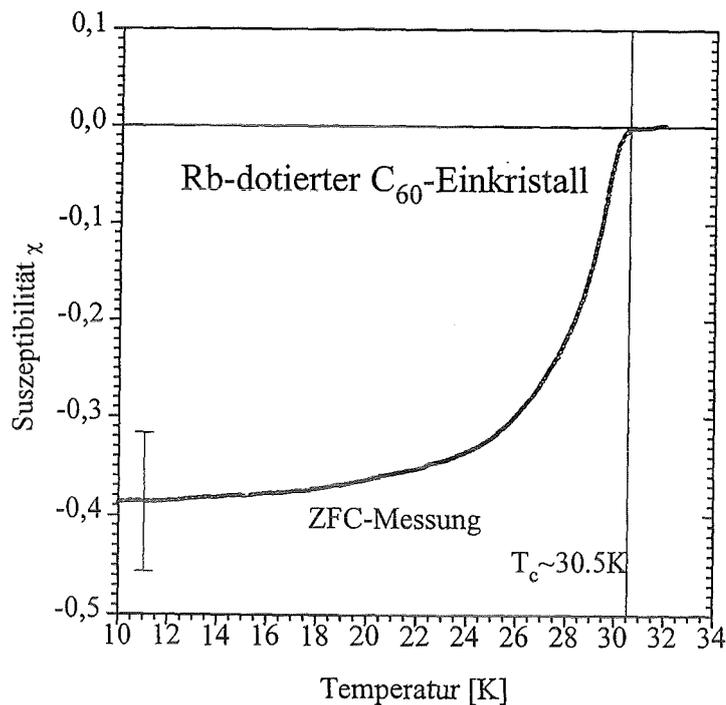
Für den Fall einer erheblich größeren Diffusionsrate der Rubidium-Atome im  $C_{60}$ -Kristall gegenüber der thermischen Adsorptionsrate des gasförmigen Rubidiums an der Kristalloberfläche erfolgt eine zunehmende Dotierung kontinuierlich von  $x=0$  bis  $x=x_0$  ( $x_0 < 3$ ); die Dotierung verläuft *homogen*. Für  $T > 90^\circ\text{C}$  ändert sich dabei nur der Gitterparameter der zugrundeliegenden FCC-Struktur um ca. 1.8% (Pfad 1). Trotzdem muß der aus der begrenzten Mischbarkeit von  $\alpha\text{-C}_{60}$  und  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  resultierende 2-Phasenbereich (Mischungslücke) durchlaufen werden, in dem eine sukzessive Auffüllung der Rb-Atompositionen in der FCC-Gerüststruktur *nicht* vorauszusetzen ist.

Im Gegensatz dazu bewirkt eine geringere Diffusionsrate im Vergleich zur Adsorptionsrate eine zunächst zunehmende Beladung der  $C_{60}$ -Kristalloberfläche mit Rubidium, die erst mit abnehmendem Dampfdruck des gasförmigen Rubidiums und allmählicher Diffusion von Rubidium in das Volumen des Kristalles abnimmt. Im Verlauf dieses Reaktionsweges findet *an der Oberfläche* eine kontinuierlich abnehmende Dotierung beginnend bei  $x=6$  statt, bis eine stöchiometrische Zusammensetzung erreicht wird (Pfad 2). Dabei werden verschiedene Phasen mit *unterschiedlichen Strukturen* ausgebildet. Das Innere des  $C_{60}$ -Kristalls durchläuft gleichzeitig eine Dotierung auf Pfad 1. Als Konsequenz erfolgt die Dotierung (zunächst) *inhomogen*.

Offensichtlich ist die Rb-Diffusionsrate in  $C_{60}$  viel geringer im Vergleich zum hohen Dampfdruck und damit zur Adsorptionsrate des Rubidiums (Schmelzpunkt:  $38.9^\circ\text{C}$ ), so daß die Dotierung dem Reaktionsweg 2 folgt. Die experimentellen Ergebnisse belegen, daß selbst für sehr kleine  $C_{60}$ -Einkristalle die strukturellen Spannungen durch Bildung verschiedener Phasen zu einer Zerstörung der einkristallinen  $C_{60}$ -Gerüststruktur führt. Selbst für augenscheinlich intakte Kristallite zeigt eine Analyse der Probenoberfläche mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops zahlreiche mikroskopische Risse.

Eine Reduzierung des Rubidium-Dampfdruckes durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur schafft hier grundsätzlich keine Abhilfe, da mit sinkender Temperatur auch die Diffusionsrate reduziert wird. Experimentelle Rahmenbedingungen, die eine homogene Dotierung der Kristalle auf Reaktionspfad 1 sicherstellen, gestatten möglicherweise eine nachträgliche Dotierung von  $C_{60}$ -Kristallen unter Erhalt der Einkristallinität. In jedem Fall darf auch dann die Dotierung  $x=3$  nicht überschritten werden. In der Praxis scheinen diese Verhältnisse allerdings nicht realisierbar zu sein.

Auch eine Analyse der magnetischen Eigenschaften der auf diese Methode hergestellten supraleitenden Proben ist informativ. Die in Abbildung 4.21 dargestellte Suszeptibilität wurde aus dem magnetischen Moment der Probe ohne Entmagnetisierungskorrektur bei einem Magnetfeld  $H_a \sim 3000 \text{ A/m}$  (38 Oe) bestimmt. Aufgrund der nicht direkt zugänglichen Probengröße (in Paraffin eingegossen;  $V \sim 0.2 \cdot 0.4 \cdot 0.7 \text{ mm}^3$ ) ergibt sich ein Fehler von ca. 20% im Volumen.



**Abb. 4.21:** Volumen-Suszeptibilität eines Rb-dotierten  $C_{60}$ -Einkristalles

► Das Shielding-Signal  $\chi_{SH}$  beträgt ca. -0.39. Der Verlauf der ZFC-Messung mit der Temperatur liefert kein Anzeichen intergranularer Abschirmströme, wobei die Übergangsbreite zur Supraleitung etwa 8K beträgt.

► Selbst bei höchster Auflösung des Magnetometers läßt sich in der FC-Messung kein Übergang zur Supraleitung nachweisen.

Diese magnetischen Eigenschaften lassen sich folgendermaßen plausibel machen:

Mit zunehmender oberflächlicher Dotierung zerbricht der Kristall in zahlreiche Körner, die keine Kopplung besitzen und damit keine intergranularen Abschirmströme zulassen. Falls die einzelnen Körner als Folge einer Unterdotierung ( $Rb_{3-\delta}C_{60}$ ) einen undotierten  $C_{60}$ -Kern mit einer oberflächlich supraleitenden  $Rb_3C_{60}$ -Schicht besitzen, liefert das Shielding-Signal ein irreführendes Ergebnis. Die Abschirmung des Volumens durch die Oberfläche überschätzt den Anteil der supraleitenden Phase  $Rb_3C_{60}$  an der Probe.

Als Ergebnis ist festzuhalten:

Mit der nachträglichen Dotierung von  $C_{60}$ -Einkristallen können zwar ebenfalls supraleitende Proben hergestellt werden, doch geht die einkristalline Qualität der Proben nachweislich mit der Dotierung verloren. Eine quantitative Bestimmung der anteiligen Phasen ist nicht möglich.

## IV.2. Borcarbide

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten polykristallinen Borcarbide wurden von M. Buchgeister<sup>4</sup> am Institut für Festkörper- und Werkstofforschung Dresden e.V. hergestellt. Eine Beschreibung der Präparation dieser Verbindungen findet sich in einem Artikel von Buchgeister et al. [BUC 94].

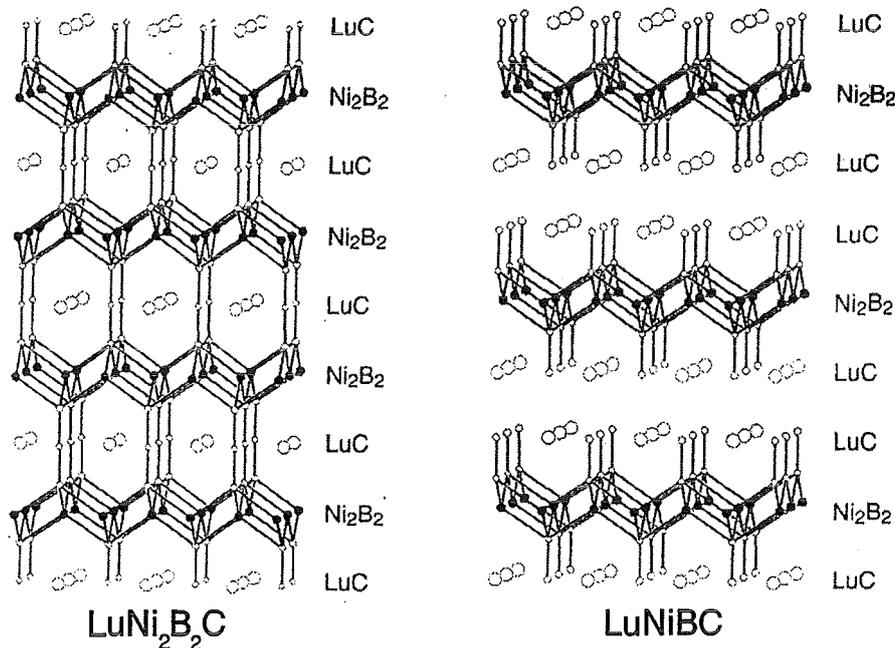
Im Gegensatz zu den Fullerenen lassen sich die luftunempfindlichen Borcarbide-Verbindungen nahezu phasenrein herstellen.

Neben einer kurzen Zusammenfassung der physikalischen Eigenschaften dieser Stoffklasse wird im Rahmen der Probencharakterisierung daher nur auf die Qualität der Proben eingegangen.

### IV.2.a. Eigenschaften der Borcarbide

#### Strukturelle Daten

Die Verbindungen  $YNi_2B_2C$  und  $LuNi_2B_2C$  besitzen eine tetragonale und damit anisotrope Kristallstruktur. Wie Abbildung 4.22 zu entnehmen ist, sind die schichtartig angeordneten Ni-B-Ebenen in c-Richtung durch A-C-Atomlagen (A=Y, Lu) in der  $ANi_2B_2C$ -Phase separiert. Eine zusätzliche A-C-Atomlage kennzeichnet die als Fremdphase gebildete  $ANiBC$ -Verbindung.



**Abb. 4.22:** Struktureller Aufbau der supraleitenden Phase  $ANi_2B_2C$ , sowie der Fremdphase  $ANiBC$  am Beispiel von Lutetium (A=Lu)

<sup>4</sup> M. Buchgeister arbeitet mittlerweile an der Radiologischen Universitätsklinik in Tübingen

Systematische Untersuchungen der strukturellen Eigenschaften von  $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und  $\text{LnNiBC}$ -Verbindungen ( $\text{Ln}$ =Seltene-Erden und Yttrium) finden sich bei Siegrist et al. [SIE 94a]. Die im Laufe der Präparation für eine nicht exakt stöchiometrische Zusammensetzung der Probe gebildete Fremdphase  $\text{ANiBC}$  ist strukturell wohl bekannt, so daß sich ihr Volumenanteil mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse quantitativ bestimmen läßt.

### Physikalische Eigenschaften

In den vierkomponentigen intermetallischen  $\text{ANi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ( $\text{A} = \text{Lu, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Sm, Ce}$  und  $\text{Y}$ ) zeigt sich für mehrere Elemente  $\text{A}$  ein ungewöhnliches physikalisches Phänomen, das ursächlich mit den magnetischen Momenten der verschiedenen Seltenen Erden zusammenhängt. So beobachtet man für die Borcarbide mit magnetischen Seltenen Erden konkurrierende elektronische und magnetische Effekte, die zum Teil zu einer Koexistenz von Antiferromagnetismus und Supraleitung führen. Eine mögliche Erklärung bietet in Analogie zu den keramischen Hochtemperatur-Supraleitern eine räumliche Trennung der für die Supraleitung maßgeblichen Strukturen von den lokalisierten magnetischen Momenten [EIS 94][GRI 94][CAV 94]. Die Borcarbide mit den (nichtmagnetischen) Elementen Lutetium und Yttrium zeigen ausschließlich supraleitende Eigenschaften. Die höchste kritische Temperatur in diesen Verbindungen beobachtet man in  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  mit  $T_c \sim 16.6\text{K}$  gefolgt von  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  mit  $T_c \sim 15.6\text{K}$  [CAV 94].

Im Hinblick auf die supraleitenden Eigenschaften dieser Verbindungen sind zwei Besonderheiten des elektronischen Systems zu erwähnen:

Der Einfluß der Elektron-Elektron-Wechselwirkung für die 3d-Elektronen der Nickel-Atome (teilweise gefülltes Band mit 3d-Charakter) auf die elektronischen Eigenschaften dieser Substanzen ist noch nicht geklärt.

Zudem besitzt das elektronische System dreidimensionalen Charakter, obwohl der anisotrope schichtartige Aufbau zunächst auf zweidimensionale elektronische Eigenschaften in Analogie zu den keramischen Hochtemperatur-Supraleitern hindeutet.

Theoretische Untersuchungen der elektronischen Bandstruktur zeigen ein ausgeprägtes Maximum in der Zustandsdichte bei der Fermienergie  $N(E_F)$ , wobei die Ni-Atome den Hauptbeitrag ( $\sim 50\%$ ) leisten. Dennoch liefern *alle* anderen Elemente der Verbindung ebenfalls signifikante Beiträge zu  $N(E_F)$ . Zusammen mit der aus Widerstands-Messungen abgeleiteten starken Elektron-Phonon-Kopplung (McMillan-Parameter  $\lambda \sim 2.6$ ) erklärt sich damit die beobachtete kritische Temperatur  $T_c$  bis zu  $16.6\text{K}$  in diesen Verbindungen im Rahmen der Eliashberg-Theorie [CAV 94][PIK 94].

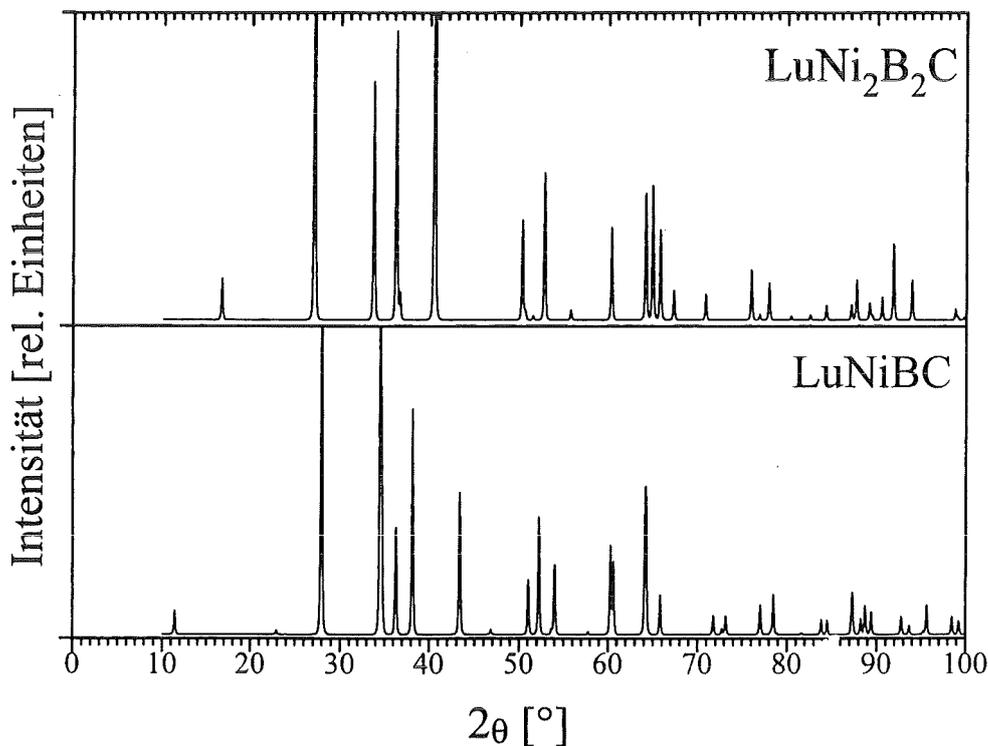
Die Borcarbide sind in die Klasse der Typ-II Supraleiter einzuordnen mit einem Ginzburg-Landau Parameter von ca.  $\kappa = \lambda_L / \xi_{GL} \sim 10$ . So haben Takagi et al. [TAK 94] in  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  für die Ginzburg-Landau Kohärenzlänge den Wert  $\xi_{GL} \sim 60\text{Å}$ , und für die London-Eindringtiefe den Wert  $\lambda_L \sim 710\text{Å}$  angegeben. Entsprechende Messungen von Hong et al. [HON 94] ergeben für  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$   $\xi_{GL} \sim 94\text{Å}$  und  $\lambda_L \sim 990\text{Å}$ .

## IV.2.b. Probencharakterisierung

### Röntgenstrukturanalyse

Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte für die Proben der Anteil an Fremdphasen ANiBC ( $A=Y, Lu$ ) eindeutig und im Rahmen der apparativen Auflösung der Anlage (STOE-Pulverdiffraktometer;  $Cu-K_{\alpha}$   $\lambda=1.5406\text{\AA}$ ) bestimmt werden.

Die aus publizierten Strukturvorschlügen [SIE 94a] berechneten Röntgendiffraktogramme der supraleitenden Phase  $LuNi_2B_2C$ , sowie der Fremdphase  $LuNiBC$  sind einander in Abbildung 4.23 gegenübergestellt.



**Abb. 4.23:** Berechnete Röntgendiffraktogramme der Phasen  $LuNi_2B_2C$  und  $LuNiBC$

Für die in Kapitel V. analysierten Proben ergeben sich folgende Ergebnisse:

- ▶ Die  $YNi_2B_2C$ -Probe ist im Rahmen der apparativen Auflösung (Fremdphase  $< 1\%$ ) phasenrein.
- ▶ Für die  $LuNi_2B_2C$ -Probe läßt sich, wie in Abbildung 4.24 gezeigt, ein Fremdphasen-Anteil von ca. 3%  $LuNiBC$  nachweisen.

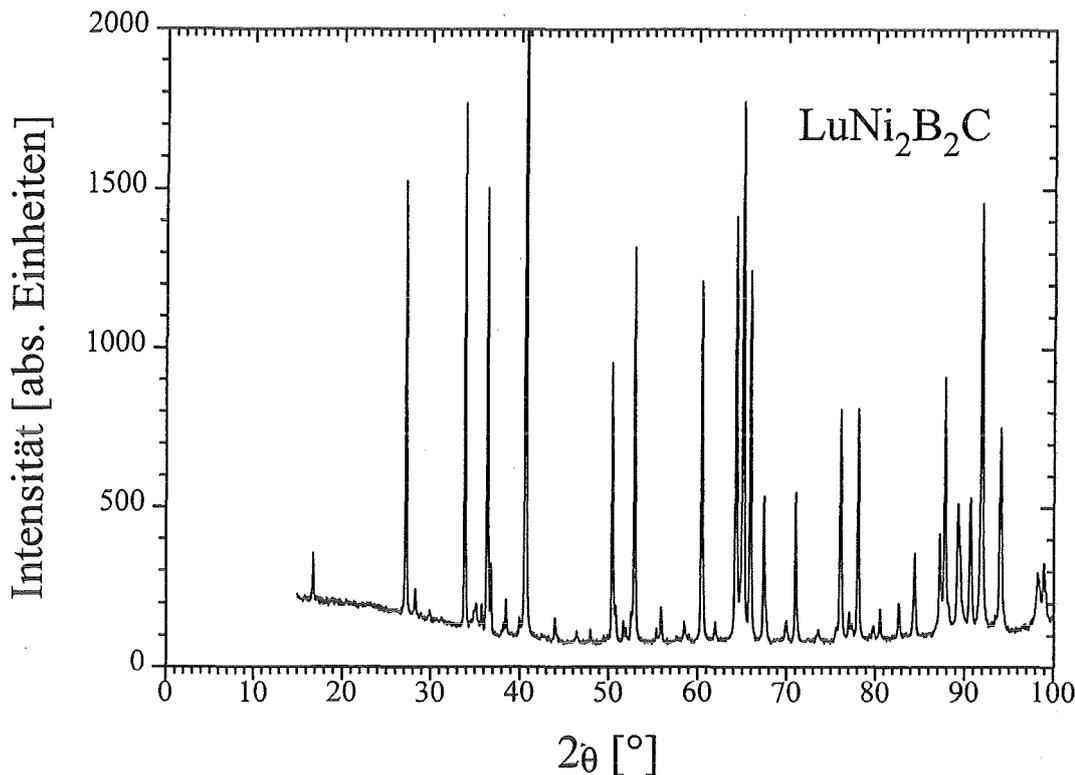


Abb. 4.24: Gemessenes Röntgendiffraktogramm der  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe mit ca. 3% Anteil an  $\text{LuNiBC}$

#### Analyse der magnetischen Suszeptibilität

Die Messungen des magnetischen Momentes mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers wurden bei einem Magnetfeld  $H_a \sim 500 \text{ A/m}$  (6.25 Oe) durchgeführt. Die Entmagnetisierung der Proben ist gemäß Gleichung 4.1 berücksichtigt worden. Die über Gleichung 4.1 bestimmte Suszeptibilität der  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe zeigen die Abbildungen 4.25 und 4.26. Die Genauigkeit des mit Hilfe der kristallographischen Dichte über die Masse bestimmten Probenvolumens beträgt ca.  $\pm 5\%$ .

► In beiden Proben beobachtet man einen scharfen Phasenübergang zur Supraleitung. Die  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe geht bei  $T_c \sim 15.4\text{K}$  mit einer Übergangsbreite  $\Delta T \sim 0.3\text{K}$  (10-90% Signaländerung) in den supraleitenden Zustand über und besitzt damit nahezu die kritische Temperatur  $T_c \sim 15.6\text{K}$  einer phasenreinen Probe [CAV 94].

Für die  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe setzt die Supraleitung bei  $T_c \sim 15.5\text{K}$  ein und zeigt damit, bedingt durch eine Verunreinigung mit ca. 3%  $\text{LuNiBC}$ , eine Degradation der kritischen Temperatur um ca. 1.1K gegenüber einer phasenreinen Probe. Der Phasenübergang zur Supraleitung besitzt eine etwa doppelt so große Breite  $\Delta T \sim 0.6\text{K}$  als in der  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe.

► Beide Proben zeigen nahezu ideales Abschirmverhalten in der ZFC-Messung. Das Shielding-Signal beträgt für  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$   $\chi_{\text{SH}} \sim -0.98(-0.93/-1)$  und für  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$   $\chi_{\text{SH}} \sim -1(-0.95/-1)$ .

Das Meißner-Signal beträgt für die  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe ca.  $\chi_{\text{M}} \sim -0.10(\pm 0.005)$  und für die  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe ca.  $\chi_{\text{M}} \sim -0.17(\pm 0.01)$ .

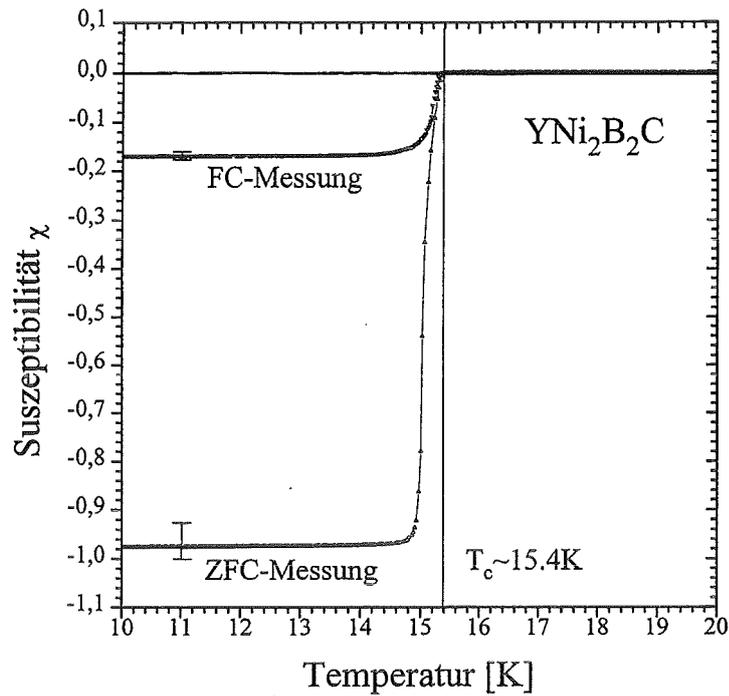


Abb. 4.25: Volumen-Suszeptibilität der  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe

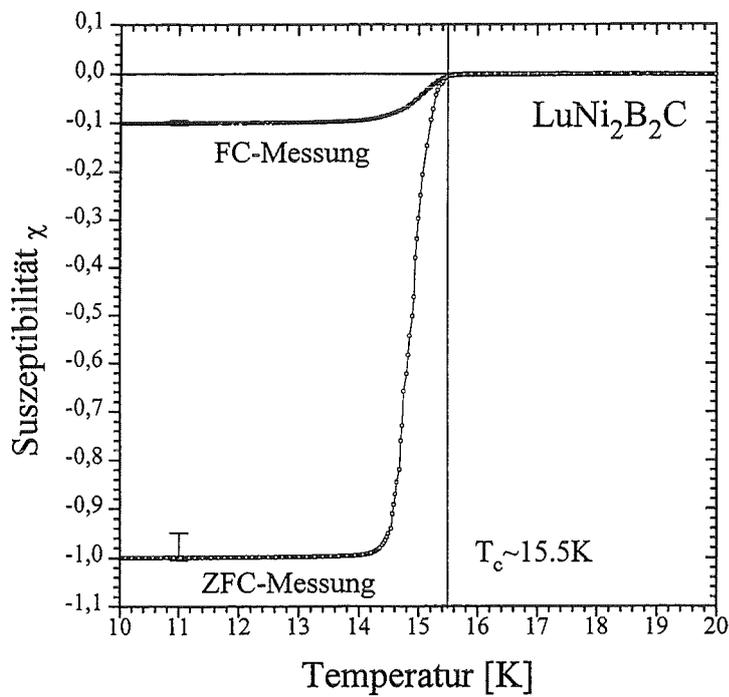


Abb. 4.26: Volumen-Suszeptibilität der  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe

## V. Ergebnisse und Interpretation der Dilatometer-Messungen

### V.1. Fulleride ( $A_3C_{60}$ ; A = Rb,K)

Die nachfolgenden Untersuchungen der thermischen Ausdehnung an supraleitenden Fullerid-Verbindungen konzentrieren sich im wesentlichen auf zwei physikalische Fragestellungen:

(1) Zum einen wird die Ehrenfest-Relation (Gl. 2.2), die eine Beziehung zwischen dem Sprung in der spezifischen Wärme  $\Delta c_p$ , dem Sprung im linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\Delta\alpha$  und der Abhängigkeit von  $T_c$  vom hydrostatischen Druck ( $dT_c/dp$ ) herstellt, im Detail für den Phasenübergang zur Supraleitung in den Phasen  $Rb_3C_{60}$  und  $K_3C_{60}$  diskutiert.

Die Reaktivität dieser Substanzen gegenüber Wasser und Sauerstoff erfordert besondere Vorkehrungen zum Schutz der Proben. Schon aus diesem Grund ist eine experimentelle Untersuchung der Fulleride mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden.

So findet sich bis heute nur eine Publikation, die sich mit einer Untersuchung der spezifischen Wärme in Fulleriden am Beispiel von  $K_3C_{60}$  beschäftigt [RAM 92]. In der angesprochenen Arbeit zeigt sich eine weitere Komplikation bei der Analyse der spezifischen Wärme in diesen Substanzen, die ursächlich mit der molekularen Natur dieser Festkörper zu tun hat: Niederenergetische libronische Anregungen der  $C_{60}$ -Moleküle, die bereits bei  $T \sim 20-30K$  eine verhältnismäßig hohe spezifische Wärme  $c_p$  ( $c_p(T)/T \sim 2 \text{ J/molK}^2$ ) bewirken, erschweren die quantitative Analyse der spezifischen Wärme bei  $T_c$ . So erfordert es experimentell eine hohe relative Auflösung  $\Delta c_p/c_p$  um in  $K_3C_{60}$  einen Sprung  $\Delta c_p/T_c$  in der Größe  $70 \text{ mJ/molK}^2$  zu erfassen (siehe Abb. 5.4).

Demgegenüber ist eine Bestimmung von  $dT_c/dp$  in diesen Verbindungen mit hoher Genauigkeit möglich, da die kritische Temperatur  $T_c$  stark mit zunehmendem hydrostatischem Druck abnimmt [SPA 92].

Eine Untersuchung der thermischen Ausdehnung für  $Rb_3C_{60}$  und  $K_3C_{60}$  bei der kritischen Temperatur  $T_c$  liefert daher in zweierlei Hinsicht wertvolle Informationen:

► Für die Verbindung  $K_3C_{60}$  kann mit Hilfe der Werte für  $dT_c/dp$  und  $\Delta c_p$  die Anwendbarkeit der Ehrenfest-Relation für die Fulleride abgesichert werden.

► Im Rahmen der Ehrenfest-Relation ist eine indirekte Bestimmung von  $\Delta c_p$  für  $Rb_3C_{60}$  möglich. Die so erweiterte Datenbasis für  $\Delta c_p$  schafft weitere Vergleichsmöglichkeiten bezüglich supraleitender Kenngrößen dieser Verbindungen (Kap. V.1.a).

(2) Andererseits kann man durch Messung der thermischen Ausdehnung unmittelbare Informationen über Phasenübergänge in diesen molekularen Festkörpern gewinnen. Der Einfluß einer dynamischen Fehlordnung der  $C_{60}$ -Moleküle auf thermodynamische Größen wie spezifische Wärme, Kompressibilität und thermische Ausdehnung läßt sich in modellhafter Weise an kristallinem  $C_{60}$  studieren [HER 95][GRU 95][GUG 92].

Im Gegensatz zur van der Waals-dominierten Wechselwirkung der  $C_{60}$ -Moleküle in kristallinem  $C_{60}$  werden die Fulleride mit steigendem Dotierungsgrad durch umso stärkere ionische Bindungskräfte geprägt. Experimentelle Untersuchungen mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse leiten für die  $A_3C_{60}$ -Phasen ( $A=Rb,K$ ) zwei äquivalente Orientierungen der  $C_{60}$ -Moleküle bei Raumtemperatur ab und geben damit einen Hinweis auf eine Orientierungsunordnung der  $C_{60}$ -Moleküle ("meroedrische Unordnung") [ZHO 92b]. Zunächst bleibt dabei die Frage offen, ob die Fehlordnung der  $C_{60}$ -Moleküle bereits bei Raumtemperatur statisch ist, oder ob ein (thermisch aktivierter) Wechsel der Orientierungen stattfindet. Tatsächlich weisen  $^{13}C$ -NMR-Experimente an  $K_3C_{60}$  nach, daß eine thermisch aktivierte "Sprung-Diffusion" der  $C_{60}$ -Moleküle stattfindet und belegen damit eine dynamische Fehlordnung der  $C_{60}$ -Moleküle bei Raumtemperatur [BAR 92][YOS 93]. Aus der ermittelten Aktivierungsenergie für diese Reorientierungsdynamik läßt sich eine charakteristische Temperatur  $T_G \sim 166K$  ableiten, unterhalb der die abnehmende Rate für das Wechseln der molekularen Orientierung eine Reorientierung der  $C_{60}$ -Moleküle zunehmend einschränkt. Nach Meinung der Autoren entspricht dieser Prozeß dem Glasübergang in kristallinem  $C_{60}$  bei  $T \sim 90K$  [BAR 92]. Die Vorhersage, daß die Reorientierungsdynamik der  $C_{60}$ -Moleküle zu tiefen Temperaturen hin immer stärker "ausfriert", konnte in bisherigen experimentellen Untersuchungen nicht bestätigt werden.

### V.1.a. Thermischer Ausdehnungskoeffizient bei $T_c$

#### Ergebnisse für $Rb_3C_{60}$ und $K_3C_{60}$

Die Qualität der untersuchten Proben hinsichtlich ihres Fremdphasen-Gehaltes ist mit Hilfe verschiedener Meßmethoden analysiert worden. Die Ergebnisse sind im Überblick in Tabelle 5.1 zusammengefaßt. Eine detaillierte Beschreibung der Probenpräparation und Charakterisierung, sowie der physikalischen Eigenschaften der Fulleride findet sich in Kapitel IV. Die supraleitende  $A_3C_{60}$ -Phase ( $A=Rb,K$ ) stellt für beide Fullerid-Proben die Majoritätsphase dar ( $>90\%$ ).

Im folgenden werden die Proben daher, trotz geringer Anteile an Fremdphasen ( $<10\%$ ), als phasenrein angenommen, mit der Konsequenz, daß die angegebenen Werte  $\Delta\alpha$  für den Sprung in der thermischen Ausdehnung bei  $T_c$  *untere Grenzen* darstellen.

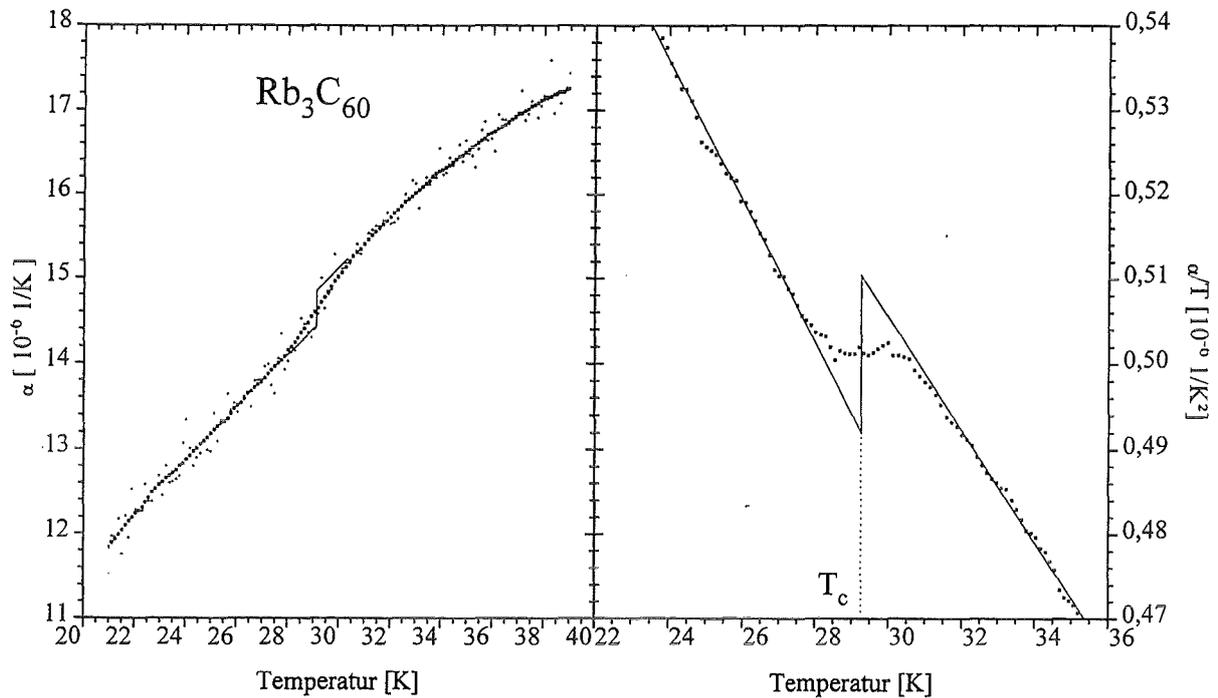
Tab. 5.1: Phasenreinheit der Proben

Probe	$Rb_3C_{60}$ (Probe 5-1)	$K_3C_{60}$ (Probe 5-2)
Magnetische Eigenschaften (SQUID-Magnetometer)	$\chi_{SH} \sim -0.97$ (-0.90/-1) $\chi_M \sim -0.07$ ( $\pm 0.01$ )	$\chi_{SH} \sim -0.99$ (-0.87/-1) $\chi_M \sim -0.08$ ( $\pm 0.02$ )
Röntgenstrukturanalyse (Pulverdiffraktometer)	Phasenrein im Rahmen der apparativen Meßgenauigkeit (ca. 1-3%) <sup>1</sup>	Im Rahmen der Analyse-möglichkeiten phasenrein (ca. 5-10%) <sup>1</sup>
Thermische Ausdehnung (Dilatometer)	Keine Aussage über Phasenreinheit möglich <sup>2</sup>	$\sim 7\%$ $\alpha$ - $C_{60}$ Fremdphase <sup>2</sup>

Die Abbildungen 5.1 und 5.2 zeigen jeweils den Verlauf des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha(T)$ , sowie  $\alpha(T)/T$  für den Phasenübergang zur Supraleitung in  $Rb_3C_{60}$  und  $K_3C_{60}$ . Die graphische Darstellung zeigt die gemessenen Daten (+), sowie die über 5 benachbarte Datenpunkte gemittelten Werte (■).

<sup>1</sup>Siehe dazu die Phasendiagramme (Abb. 4.1/4.2) und Röntgendiffraktogramme (Abb. 4.5/4.6) der K- und Rb-Fulleride; im Detail wird auf die Analysegenauigkeit des Pulverdiffraktometers für Fulleride in Kapitel IV. eingegangen.

<sup>2</sup>Die Analyse der untersuchten Proben bezüglich der Fremdphase  $\alpha$ - $C_{60}$  findet sich in Kapitel V.1.b.



**Abb. 5.1:** Thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha(T)$  für  $Rb_3C_{60}$  und Anpassung der Unstetigkeit bei  $T_c$ . Der Wert für  $\Delta\alpha$  wurde der Darstellung  $\alpha(T)/T$  entnommen.

Die für einen Phasenübergang 2. Ordnung zu erwartende Unstetigkeit im thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei  $T_c$  wurde an den experimentell beobachteten Phasenübergang angeglichen. Für eine quantitative Auswertung ist dabei folgende Methode angewandt worden: Man paßt an die Meßdaten, die nicht durch den Phasenübergang beeinflusst werden, im Temperaturbereich unterhalb und oberhalb der Sprungtemperatur jeweils Polynome möglichst geringer Ordnung an und extrapoliert diese über  $T_c$  hinaus. Aus einer Konstruktion gleicher eingeschlossener Flächen zwischen den Regressionskurven und den Meßdaten bestimmt sich die idealisierte Sprungtemperatur und damit  $\Delta\alpha$ .

Eine analoge Auswertung wird für den Sprung in der spezifischen Wärme aus Gründen der Entropieerhaltung angewandt.

Der für Fulleride  $Rb_3C_{60}$  und  $K_3C_{60}$  (gepreßte Pulverproben) verbreiterte Phasenübergang zur Supraleitung führt aufgrund der Freiheit in der Anpassung von Regressionskurven zu verhältnismäßig großen Fehlern in den ermittelten Werten von  $\Delta\alpha$ . Die Abweichungen von bis zu 10 ausgewerteten Messungen für jede Probe bewegen sich im Rahmen eines Fehlers von ca. 20%.

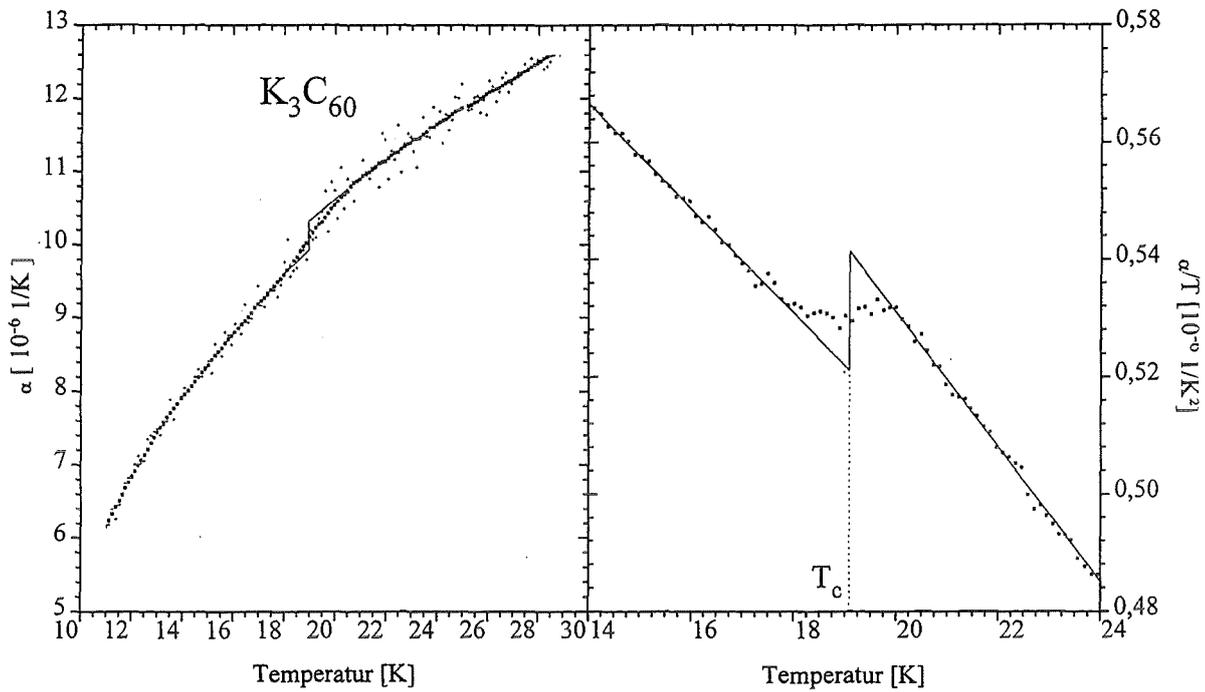


Abb. 5.2: Thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha(T)$  für  $K_3C_{60}$  und Anpassung der Unstetigkeit bei  $T_c$ . Der Wert für  $\Delta\alpha$  wurde der Darstellung  $\alpha(T)/T$  entnommen.

Die aus der Analyse von  $\alpha(T)/T$  gewonnenen Werte betragen:

$$Rb_3C_{60}: \quad \Delta\alpha(T_c) = \alpha_{SL}(T_c) - \alpha_{NL}(T_c) = -(5.4 \pm 0.9) \cdot 10^{-7} \frac{1}{K}$$

$$K_3C_{60}: \quad \Delta\alpha(T_c) = -(3.8 \pm 0.8) \cdot 10^{-7} \frac{1}{K}$$

## Bestimmung von $\Delta c_p/T_c$ mit Hilfe der Ehrenfest-Relation

Unter Verwendung der Ehrenfest-Relation (Gl. 2.2) erlauben die ermittelten Werte für  $\Delta\alpha$  zusammen mit der experimentell bestimmten hydrostatischen Druckabhängigkeit der kritischen Temperaturen  $dT_c/dp$  von Sparn et al. [SPA 92] ( $Rb_3C_{60}$ :  $dT_c/dp \sim -9.7$  K/GPa;  $K_3C_{60}$ :  $dT_c/dp \sim -7.8$  K/GPa) eine Berechnung der zu erwartenden Sprünge in der spezifischen Wärme für  $Rb_3C_{60}$  und  $K_3C_{60}$ .

Der ungewöhnlich hohe negative Wert von  $dT_c/dp$  in den Fullerenen beruht physikalisch auf einer ausgeprägten Abnahme der Zustandsdichte bei der Fermienergie  $N(E_F)$  mit druckbedingt reduzierten Gitterparametern [RIE 94], und erlaubt eine einfache experimentelle Bestimmung. Man erhält mit den entsprechenden Mol-Volumina (Tab. 4.1/4.2):

$$Rb_3C_{60}: \quad \frac{\Delta c_p}{T_c} = 75 \pm 14 \quad \frac{mJ}{molK^2}$$

$$K_3C_{60}: \quad \frac{\Delta c_p}{T_c} = 64 \pm 14 \quad \frac{mJ}{molK^2}$$

Für die supraleitenden Fulleride wurde die spezifische Wärme bisher nur für  $K_3C_{60}$  gemessen. Die in Abbildung 5.3 wiedergegebene Messung von Ramirez et al. [RAM 92] liefert einen Sprung in der spezifischen Wärme  $\Delta c_p/T_c$  von  $68 \pm 13$  mJ/molK<sup>2</sup>. Dieser Wert bezieht sich auf eine Probe, für die mittels Magnetometrie, <sup>13</sup>C-NMR Messungen sowie Neutronen- und Röntgenstrukturanalyse, ein maximaler Fremdphasen-Anteil von ca. 5% abgeleitet wurde.

Unter der Annahme, daß die Proben von Ramirez et al. und dieser Arbeit vergleichbare Qualität besitzen, kann aus der Übereinstimmung der Werte für  $\Delta c_p/T_c$  innerhalb 6% auf die Gültigkeit der Ehrenfest-Relation für  $K_3C_{60}$  geschlossen werden. Aufgrund der isoelektrischen ( $C_{60}^{3-}$ ) und isostrukturellen Eigenschaften liegt es nahe, diesen Befund auf  $Rb_3C_{60}$  zu übertragen.

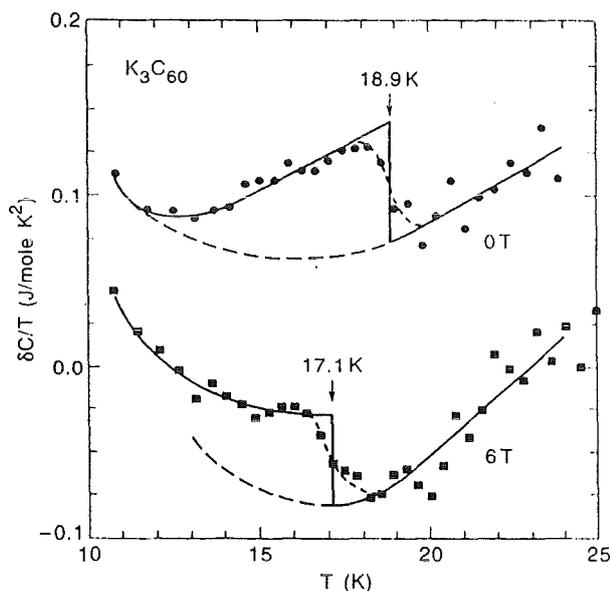


Abb. 5.3: Von Ramirez et al. [RAM 92] gemessener Sprung in der spezifischen Wärme von  $K_3C_{60}$  ohne und mit angelegtem Magnetfeld (6 Tesla)

## Theoretische Vorhersage von $\Delta c_p/T_c$ im Rahmen der BCS-Theorie

Zum einen verknüpft die Ehrenfest-Relation den Sprung in der spezifischen Wärme bei  $T_c$  mit experimentell zu bestimmenden Größen  $dT_c/dp$  sowie  $\Delta\alpha$ , andererseits liefert die BCS-Theorie für schwach koppelnde supraleitende Systeme einen Zusammenhang zwischen  $\Delta c_p/T_c$  und der Sommerfeldkonstante  $\gamma$  (Gl. 2.5).

Für den Fall starker Elektron-Phonon Kopplung führt die Eliashberg-Theorie als Maß für die Stärke der Wechselwirkung den McMillan-Parameter  $\lambda$  ein, der die im Rahmen der BCS-Theorie entwickelte Relation modifiziert [KRE 87]:

$$\frac{\Delta c_p}{T_c} = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F) (1.43 + 0.942\lambda^2 - 0.195\lambda^3) (1 + \lambda) \quad (5.1)$$

Gestützt auf zahlreiche Untersuchungen der supraleitenden Eigenschaften kann die Supraleitung in Fullerenen auf der Basis einer durch Elektron-Phonon Kopplung induzierten Elektron-Elektron-Wechselwirkung und damit im Rahmen der BCS-Theorie widerspruchsfrei beschrieben werden [RIE 94]. Über die Stärke der Elektron-Phonon Kopplung herrscht allerdings noch Unsicherheit, was sich auch in Ergebnissen bisheriger theoretischer Berechnungen widerspiegelt ( $\lambda_{ph} \sim 0.6-3.3$  [GUN 93][MAZ 93b]).

Unter der Voraussetzung, daß die Elektron-Phonon Kopplung für  $Rb_3C_{60}$  und  $K_3C_{60}$  nahezu identisch ist - Berechnungen von Gunnarsson et al. [GUN 93] ergeben den Wert  $\lambda_{ph} \sim 0.6-0.7$  für beide Phasen - erlaubt ein Vergleich der über die Ehrenfest-Relation bestimmten Sprünge in der spezifischen Wärme bei  $T_c$  eine Abschätzung für das Verhältnis der elektronischen Zustandsdichten bei der Fermienergie  $N(E_F)$ :

$$\epsilon = \frac{\frac{\Delta c_p}{T_c}(Rb_3C_{60})}{\frac{\Delta c_p}{T_c}(K_3C_{60})} \approx \frac{N(E_F)_{Rb_3C_{60}}}{N(E_F)_{K_3C_{60}}} = 1.17$$

Die von Sporn et al. [SPA 92] aus experimentellen Untersuchungen magnetischer Eigenschaften und der Kompressibilität abgeleiteten Werte für  $\epsilon$  im Bereich 1.11-1.24 sind konsistent mit dem Ergebnis dieser Arbeit. Detaillierte Analysen der Photoemission von Eberhardt et al. [EBE 95] ergeben  $\epsilon \sim 1.12$ . Auch die aus Bandstruktur-Rechnungen theoretisch ermittelten Zustandsdichten liefern mit  $\epsilon \sim 1.18$  sehr ähnliche Werte [SAT 92][HUA 92].

Will man darüberhinaus einen absoluten Wert für  $N(E_F)$  angeben, so muß man den McMillan-Parameter  $\lambda$  als bekannte Größe voraussetzen. Dieser Parameter geht zwar in experimentell zugängliche Größen wie  $T_c$ ,  $\Delta c_p/T_c$  und die Energielücke  $\Delta$  der Quasiteilchen-Zustandsdichte im Supraleiter ein, ist aber dennoch sehr schwer zu bestimmen, und hängt zudem selbst wieder von  $N(E_F)$  ab (Gl. 2.3/2.4). Infolge dieser Unsicherheit besitzt eine Berechnung von  $N(E_F)$  über Gleichung 5.1 nur geringe Aussagekraft.

Als Maß, innerhalb welcher Grenzen bisherige experimentelle und theoretische Untersuchungen die elektronische Zustandsdichte bei der Fermienergie festlegen, geben Schlüter et al. [SCH 94] für  $N(E_F)$  in beiden Phasen den Wertebereich 6-20 Zustände/eV/Spin/ $C_{60}$  an. Eine Zusammenfassung experimentell abgeleiteter Werte für  $N(E_F)$  findet sich in einem Artikel von Ramirez [RAM 94].

Es ist aus diesem Grund sinnvoller, die im Rahmen theoretischer Modelle berechneten Werte für  $\lambda$  und  $N(E_F)$  zu benutzen, um die über Gleichung 5.1 bestimmten Werte  $\Delta c_p/T_c$  mit experimentellen Daten zu vergleichen. Wie sich für die beiden in dieser Arbeit untersuchten Phasen  $Rb_3C_{60}$  und  $K_3C_{60}$  zeigt, weichen die theoretisch berechneten Werte  $\Delta c_p/T_c$  deutlich von den experimentell bestimmten ab.

Verwendet man z.B. die Ergebnisse von Gunnarsson et al. [GUN 93] für den McMillan-Parameter ( $Rb_3C_{60}$ :  $\lambda \sim 0.69$ ;  $K_3C_{60}$ :  $\lambda \sim 0.58$ ), denen eine von Satpathy et al. [SAT 92] berechnete elektronische Zustandsdichte bei der Fermienergie ( $Rb_3C_{60}$ :  $N(E_F) \sim 10$  Zustände/eV/Spin/ $C_{60}$ ;  $K_3C_{60}$ :  $N(E_F) \sim 8.5$  Zustände/eV/Spin/ $C_{60}$ ) zugrundegelegt wurde, ergeben sich folgende Werte für  $\Delta c_p/T_c$ :

$$Rb_3C_{60}: \quad \frac{\Delta c_p}{T_c} \approx 144 \frac{mJ}{molK^2}$$

$$K_3C_{60}: \quad \frac{\Delta c_p}{T_c} \approx 108 \frac{mJ}{molK^2}$$

Verglichen mit den über die Ehrenfest-Relation gewonnenen Werten für  $\Delta c_p/T_c$  überschätzen die theoretischen Rechnungen den Sprung in der spezifischen Wärme um nahezu das Doppelte. Zudem betonen Gunnarsson et al. [GUN 93], daß der angegebene Wert des McMillan-Parameters erst nach Multiplikation mit einem Faktor 1.3 die beobachtete Sprungtemperatur für  $Rb_3C_{60}$  und  $K_3C_{60}$  unter Verwendung der McMillan-Gleichung für  $T_c$  reproduziert (Gl. 2.4). Dies führt zu einer zusätzlichen Überschätzung von  $\Delta c_p/T_c$ .

Diese erhebliche Diskrepanz zwischen theoretischen und experimentellen Ergebnissen kann verschiedene Gründe haben:

- ▶ Wie experimentelle Untersuchungen an  $Rb_3C_{60}$  mit Hilfe von Elektronen-Tunnelspektroskopie zeigen [JES 94], scheint die Größe der beobachteten Energielücke  $\Delta$  für die Fulleride empfindlich von der Probenqualität abzuhängen: Für eine quasi-einkristalline  $Rb_3C_{60}$ -Probe wurde eine nahezu doppelt so große Energielücke ( $\Delta \sim 7.1 meV$ ) gemessen, wie für eine entsprechende polykristalline Probe ( $\Delta \sim 2-4 meV$ ). Dies hätte die unmittelbare Konsequenz, daß die an polykristallinen Proben gemessenen Werte  $\Delta c_p/T_c$  und  $\Delta\alpha$  gegenüber den "Idealwerten" zu klein sind.

- ▶ Andererseits herrscht bis heute Unsicherheit bezüglich der Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung  $\lambda$  und der Zustandsdichte bei der Fermienergie  $N(E_F)$ .

So gehen Mazin et al. [MAZ 93b] von einer Kopplung der Elektronen an niederfrequente intermolekulare Phononen *und* hochfrequente intramolekulare Phononen aus, mit dem Hinweis, daß für eine ausschließliche Kopplung der Elektronen an intramolekulare Phononen die beobachtete kritische

Temperatur zu gering sei. In diesem Modell beträgt die mittlere Kopplungsstärke für  $K_3C_{60}$   $\lambda \sim 2.6$  und für  $Rb_3C_{60}$   $\lambda \sim 3.3$ . Demgegenüber berechnen Gunnarsson et al. [GUN 93], wie bereits erwähnt, eine Kopplungsstärke von  $\lambda \sim 0.6-0.7$  (Kopplung an intramolekulare Phononen). Es muß betont werden, daß die Diskrepanz zwischen theoretisch und experimentell ermittelten Werten für  $\Delta c_p/T_c$  unter Annahme einer stärkeren Kopplung umso größer wird.

Auch eine Berechnung von  $N(E_F)$  ist nicht zweifelsfrei möglich, da deren Wert empfindlich von der zugrundegelegten Struktur, also auch von der Orientierung der  $C_{60}$ -Moleküle abhängt, die experimentell für tiefe Temperaturen noch nicht zweifelsfrei bestimmt werden konnte (siehe Kap. V.1.b.).

Die hohen kritischen Felder  $B_{c2}$  (17-61T)[LÜD 94] in Fullerenen übersteigen die experimentell zu realisierenden Magnetfelder, so daß man die Supraleitung nicht durch Anlegen eines Magnetfeldes unterdrücken kann. Aus diesem Grund bieten auch Messungen der spezifischen Wärme keinen direkten experimentellen Zugang zur Sommerfeldkonstante  $\gamma$  und damit zur Zustandsdichte bei der Fermienergie  $N(E_F)$ .

### V.1.b. Thermische Ausdehnung im Temperaturbereich 10-300K

Neben dem bereits im Kapitel V.1.a. ausführlich diskutierten Phasenübergang 2.Ordnung beim Einsetzen der Supraleitung, richtet sich das Interesse bei der Analyse der thermischen Ausdehnung im Temperaturbereich 10-300K auf Phasenübergänge, die im Zusammenhang mit der Fehlordnung der  $C_{60}$ -Moleküle in diesen Phasen stehen.

#### Vergleich der Ergebnisse für $Rb_3C_{60}$ und $K_3C_{60}$

In der Abbildung 5.4 ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha(T)$  für die  $Rb_3C_{60}$ - und die  $K_3C_{60}$ -Probe im Temperaturbereich 10-300K dargestellt.

► Zunächst fällt die ausgeprägte Anomalie in der thermischen Ausdehnung der  $K_3C_{60}$ -Probe um  $T \sim 242K$  auf. Sie ist zurückzuführen auf den Orientierungs-Ordnungs-Phasenübergang in der Fremdphase  $\alpha-C_{60}$ , die in unterdotierten  $K_{3-\delta}C_{60}$ -Proben aufgrund der Phasenseparation gebildet wird.

Diese Zuordnung basiert auf folgendem Befund: Im Laufe der Dilatometer-Messungen an verschiedenen  $Rb_3C_{60}$ - und  $K_3C_{60}$ -Proben zeigte sich systematisch eine, bezüglich absoluter Höhe und Temperatur des Maximums, variable Anomalie im thermischen Ausdehnungskoeffizienten der  $K_3C_{60}$ -Proben, aber niemals ein vergleichbarer Effekt für  $Rb_3C_{60}$ -Proben. Würde man diesen Effekt in analoger Weise zu der Molekulardynamik in kristallinem  $C_{60}$  als intrinsischen Orientierungs-Ordnungs-Phasenübergang dieser Phase interpretieren, so sollte sich im isostrukturellen wie isoelektronischen System  $Rb_3C_{60}$  ein vergleichbarer Effekt nachweisen lassen. Diese offenkundige Unterschiedlichkeit der beiden Phasen bezüglich dieser Anomalie schließt einen intrinsischen Effekt der jeweiligen Phase als Ursache aus.

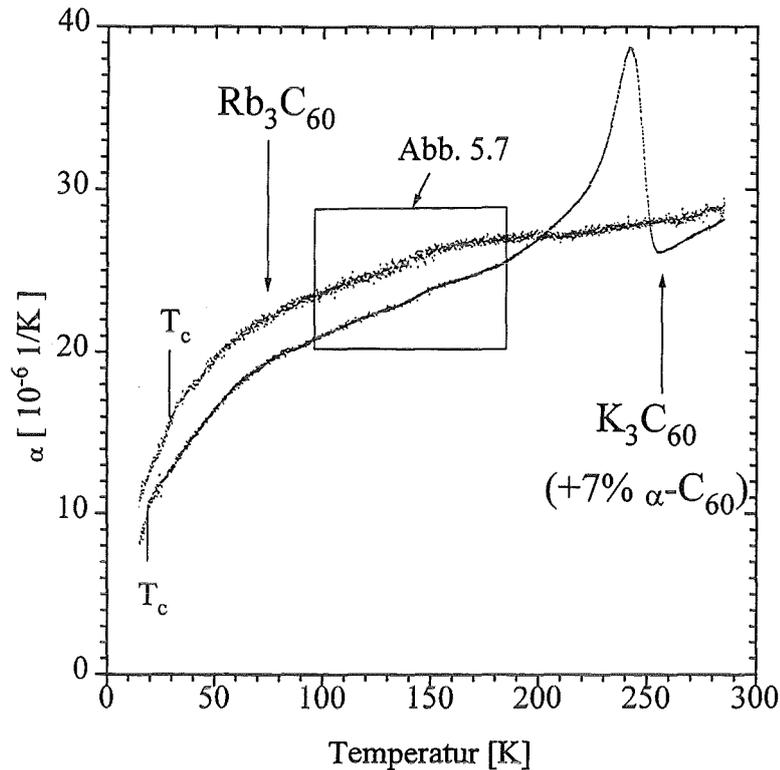


Abb. 5.4: Thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha(T)$  für  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  und  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  im Temperaturbereich 10K-300K

Da es im Laufe der Probenpräparation praktisch unmöglich ist, eine einphasige Probe herzustellen, enthält eine Probe über die angestrebte Phase hinaus stets wenige Prozent Fremdphasen (Kap. IV.1.). Vor dem Hintergrund dieser Erfahrung erlaubt der Unterschied in den Phasendiagrammen von K-dotierten und Rb-dotierten Fullerenen bezüglich ihrer stabilen Phasen, den beobachteten Effekt zu erklären.

Bei geringer Unterdotierung der Proben bildet sich für jedes System in stöchiometrischer Menge die benachbarte, stabile Phase zu geringeren Dotierungen hin. Im Fall von  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ -Proben bildet sich anteilig die  $\alpha\text{-C}_{60}$  Phase, für  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ -Proben die im Unterschied zu  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ -Proben ebenfalls (meta)stabile<sup>3</sup> Phase  $\text{Rb}_1\text{C}_{60}$ . Die  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ -Proben enthalten praktisch keine  $\alpha\text{-C}_{60}$  Fremdphase, wohl aber die  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ -Proben. (Die tatsächlich ebenfalls vorhandene metastabile  $\text{K}_1\text{C}_{60}$ -Phase in unterdotierten  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ -Proben ändert diese Aussage qualitativ nicht. Im Detail wird darauf in Kapitel IV. eingegangen)

<sup>3</sup>Der Begriff Stabilität bezieht sich hierbei auf innerhalb experimenteller Zeitspannen unveränderliche Probenqualität. Es bestehen erhebliche Zweifel, ob diese Phase als stabil im thermodynamisch strengen Sinn bezeichnet werden kann. Bei der Diskussion der Phasendiagramme in Kapitel IV. wird auf diese Problematik eingegangen.

Im Vergleich zu phasenreinem  $C_{60}$  bleibt die Form des Orientierungs-Ordnungs-Phasenüberganges in  $\alpha-C_{60}$  qualitativ erhalten, doch sind zwei Beobachtungen interessant:

- ▶ Die Breite des Überganges beträgt ca.  $\Delta T \sim 20K$  und ist damit *vergleichbar* zu der beobachteten Breite in polykristallinen  $C_{60}$ -Proben.
- ▶ Der Phasenübergang findet bei einer Temperatur von ca.  $T^* \sim 242K$  statt, also gegenüber dem Phasenübergang in reinem  $C_{60}$  um ca.  $19K$  *erniedrigt*. Aus Messungen an  $K_3C_{60}$ -Proben verschiedener Probenqualität erhält man außerdem folgenden systematischen Zusammenhang: Mit zunehmendem Volumenanteil von  $\alpha-C_{60}$  in der Probe verschiebt sich der Übergang zu höheren Temperaturen hin (7%  $\alpha-C_{60}$ :  $T^* \sim 242K$ ; 22%  $\alpha-C_{60}$ :  $T^* \sim 251K$  [BUR 94])

Diese Ergebnisse lassen sich plausibel machen, wenn man sich mit der Phasenseparation in einer unterdotierten  $K_{3-\delta}C_{60}$ -Probe beschäftigt. Dabei muß man annehmen, daß die Kinetik der Phasenseparation zu tiefen Temperaturen hin die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes verhindert. Die experimentell zu beobachtende zeitliche und thermisch aktivierte Phasenseparation in  $K_{3-\delta}C_{60}$ -Proben belegt die Gültigkeit dieser Annahme [BUR 94][MEH 95].

In Abbildung 5.5 ist der im folgenden beschriebene Prozeß der Phasenseparation graphisch dargestellt.

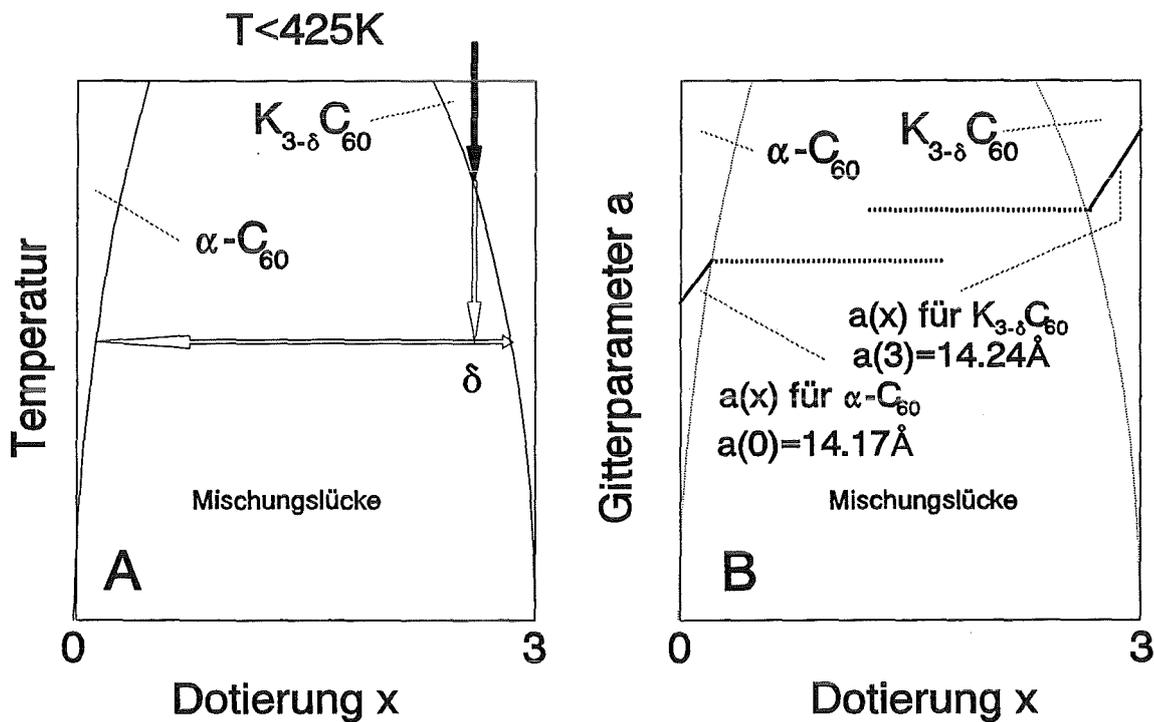


Abb. 5.5: Prozeß der Phasenseparation

Nach der Präparation überschreitet man beim Abkühlen einer  $K_{3-\delta}C_{60}$ -Probe je nach Dotierung  $\delta$  die Phasengrenzlinie zur Mischungslücke bei unterschiedlichen Temperaturen. Das binäre System entmischt gemäß Abbildung A in  $\alpha-C_{60}$  und  $K_3C_{60}$ . Würde die Phasenseparation im thermischen Gleichgewicht stattfinden, dann folgte die Phasenseparation mit sinkender Temperatur den Phasengrenzlinien.

Für den Fall, daß die Kinetik der Kalium-Diffusion mit abnehmender Temperatur keine weitere Phasenseparation mehr zuläßt, verändert sich die stöchiometrische Zusammensetzung mit sinkender Temperatur nicht mehr. Die temperaturabhängige Zusammensetzung der  $\alpha-C_{60}$  und  $K_3C_{60}$ -Phase "friert aus" (Horizontale Pfeile). Welche Zusammensetzung die "eingefrorenen" Phasen haben, hängt sowohl von der Abweichung  $\delta$  gegenüber der Ideal-Stöchiometrie, als auch von der Abkühlgeschwindigkeit ab. Ein *hoher* Volumenanteil an  $\alpha-C_{60}$  ist immer mit einem *geringen* Kalium-Gehalt korreliert, da sich die Mischungslücke mit abnehmender Temperatur verbreitert.

Wie in Abbildung B angedeutet, wächst zudem mit steigendem Gehalt an Kalium in der  $\alpha-C_{60}$  Phase deren Gitterparameter. Offensichtlich begünstigt allein eine Aufweitung des Gitters eine freie Rotation der  $C_{60}$ -Moleküle in  $\alpha-C_{60}$  und verschiebt damit den Orientierungs-Ordnungs-Phasenübergang zu einer tieferen Temperatur  $T^*$ . Diese Interpretation deckt sich mit Ergebnissen aus Druckexperimenten an kristallinem  $C_{60}$ , die belegen, daß mit Anlegen eines Druckes der Orientierungs-Ordnungs-Phasenübergang zu höheren Temperaturen verschoben wird [LUD 94b].

Als beobachtbare Konsequenz der unterdrückten Phasenseparation ergibt sich in diesem Bild mit *zunehmendem* Gehalt an  $\alpha-C_{60}$  eine *höhere* Temperatur  $T^*$ .

Die für  $C_{60}$  bekannte Kompressibilität  $\kappa$  [LUD 94b] zusammen mit der Druckabhängigkeit der Temperatur für den Orientierungs-Ordnungs-Phasenübergang ( $dT^*/dp \sim 160K/GPa$ ) [GRU 95] erlaubt die Bestimmung der relativen Änderung des Gitterparameters  $\Delta a$  für die gemessene Temperatur  $T^* \sim 242K$ . Es gilt unter Verwendung von  $a(C_{60}) = 14.17\text{\AA}$ :

$$\frac{\Delta a}{\Delta T^*} = \frac{\kappa \cdot a}{3 \cdot \frac{dT^*}{dp}} \approx 2.2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{\AA}}{K} \quad (5.2)$$

Für die beobachtete Absenkung der kritischen Temperatur  $T^*$  um ca. 19K in der  $K_3C_{60}$ -Probe ergibt sich damit eine Aufweitung der Gitterkonstante in der  $\alpha-C_{60}$  Phase dieser Probe von  $\Delta a \sim 0.042\text{\AA}$  gegenüber  $C_{60}$ . Das entspricht einer Verzerrung der  $C_{60}$ -Gerüststruktur um ca. 0.3%.

Eine aktuelle Arbeit von G.Faigel et al. [FAI 95] über  $K_1C_{60}$  beschäftigt sich ebenfalls mit diesem Phänomen.

Da man in reinem  $C_{60}$  die Größe der Volumenänderung am Orientierungs-Phasenübergang genau kennt (Abb. 4.16;  $\Delta L/L \sim 3.4 \cdot 10^{-3}$  [GUG 92][HEI 92][DAV 93]), kann man unter der Annahme, daß sich die thermische Ausdehnung in der Minoritätsphase  $\alpha-C_{60}$  vergleichbar verhält und *keine* innere Spannungen in der Probe auftreten, auf einen Fremdphasen-Gehalt von ca. 7%  $\alpha-C_{60}$  schließen (Abb. 5.6;  $\Delta L(T^*)/L \sim 0.22 \cdot 10^{-3}$ ).

Wie Abbildung 5.6 zu entnehmen ist, zeigen die  $K_3C_{60}$ -Probe (abzüglich  $\alpha-C_{60}$ ) und die  $Rb_3C_{60}$ -Probe eine vergleichbare relative Längenänderung von ca.  $\Delta L/L \sim 0.6-0.7\%$  im Temperaturbereich 10-300K. Dieser Wert entspricht einer relativen Volumenausdehnung  $\Delta V/V$  von ca. 2%. Von allen im Dilatometer untersuchten Phasen des Rb-dotierten Systems beobachtet man in  $Rb_3C_{60}$  die größte thermische Ausdehnung. Im Vergleich dazu beträgt die thermische Ausdehnung in  $Rb_1C_{60}$  ca.  $\Delta L/L \sim 0.3\%$ , und in  $Rb_6C_{60}$  ca.  $\Delta L/L \sim 0.4\%$ .

Da sich zeigt, daß die elektronische Zustandsdichte bei der Fermienergie  $N(E_F)$  linear mit dem Gitterparameter skaliert, impliziert die beobachtete thermische Ausdehnung in diesem Bild eine deutliche Änderung von  $N(E_F)$ . Aufgrund der gemessenen thermischen Ausdehnung besitzt  $Rb_3C_{60}$  bei  $T \sim 10K$  einen Gitterparameter  $a(10K) \sim 14.32\text{\AA}$ . Aus einem direkten Vergleich mit der linearen Beziehung zwischen dem Kopplungsparameter  $N(E_F)V$  und der Gitterkonstante  $a$  (Kopplung an intramolekulare Phononen) [TAN 93] folgt daraus für  $Rb_3C_{60}$  eine Abnahme der elektronischen Zustandsdichte  $N(E_F)$  um ca. 6% im Temperaturbereich 10-300K.

Für  $K_3C_{60}$  ergibt sich entsprechend ein Gitterparameter  $a(10K) \sim 14.14\text{\AA}$  bei  $T \sim 10K$ . Die Abnahme der elektronischen Zustandsdichte  $N(E_F)$  im Temperaturbereich 10-300K beträgt ca. 8%.

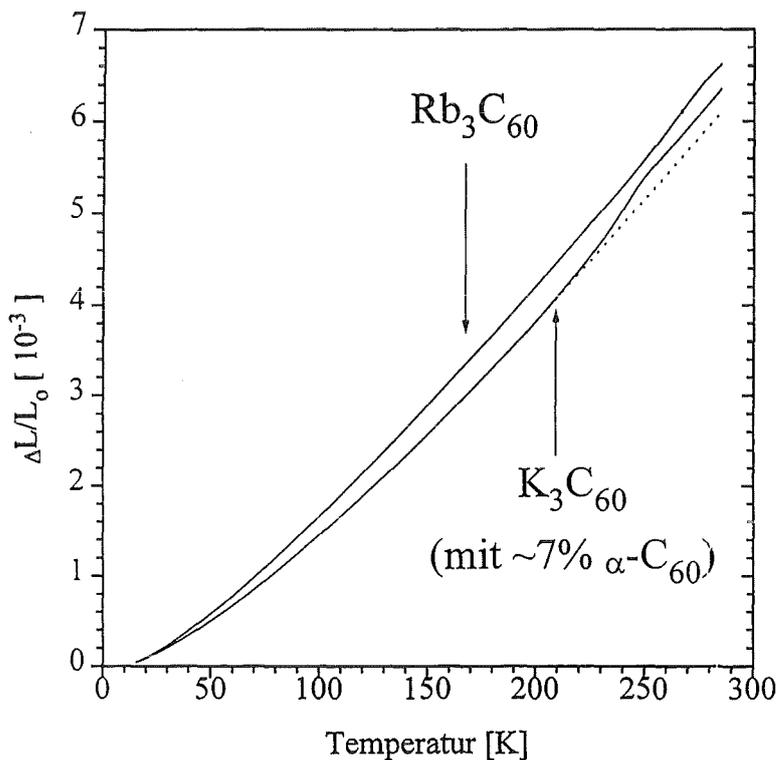


Abb. 5.6: Relative Längenänderung für  $Rb_3C_{60}$  und  $K_3C_{60}$  im Temperaturbereich 10-300K

► Weiterhin sieht man in Abbildung 5.4, daß die thermischen Ausdehnungskoeffizienten beider Substanzen eine qualitativ ähnliche Temperaturabhängigkeit zeigen, mit relativ großen Werten von  $29 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  und  $30 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  für  $K_3C_{60}$  bzw.  $Rb_3C_{60}$  bei Raumtemperatur. Messungen der thermischen Ausdehnung an  $Rb_3C_{60}$  von Zhou et al. mittels Röntgenstrukturanalyse zeigen eine nahezu lineare Expansion von Raumtemperatur bis ca.  $400^\circ\text{C}$  ( $\alpha \sim 30.5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ ) [ZHO 92b].

In einem Vergleich des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Kompressibilität fällt ein markanter Unterschied zwischen  $Rb_3C_{60}$  und  $C_{60}$  auf. Während man in reinem  $C_{60}$  bei Zimmertemperatur einen erheblich *kleineren* thermischen Ausdehnungskoeffizienten als in  $Rb_3C_{60}$  beobachtet, ist die Kompressibilität deutlich *größer* [LUD 94a][LUD 94b]. Für Raumtemperatur erhält man folgende Werte:

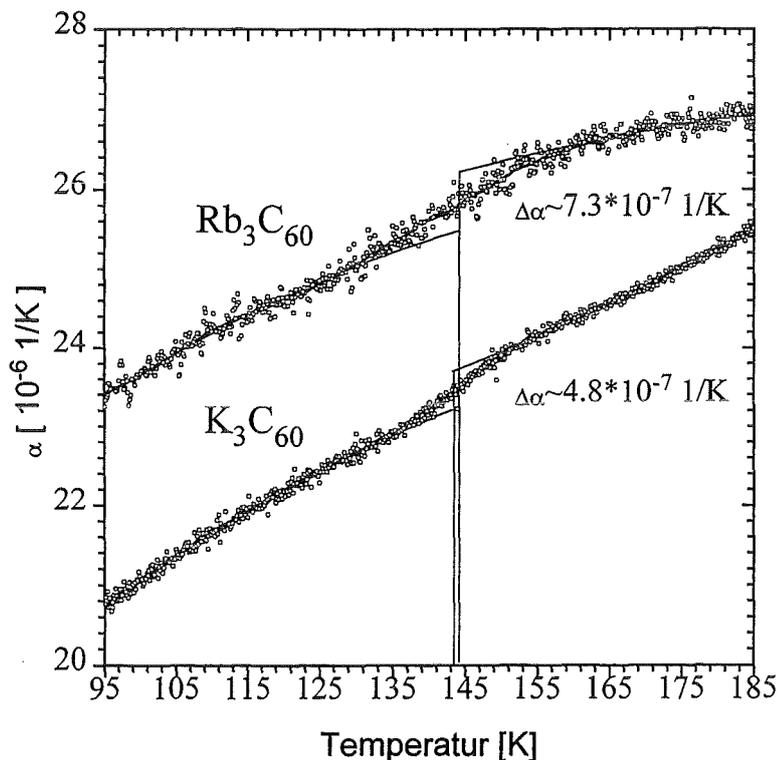
$$\frac{\kappa(C_{60})}{\kappa(Rb_3C_{60})} \approx \frac{20.5 \text{ GPa}}{13.4 \text{ GPa}} = 1.53$$

$$\frac{\alpha(C_{60})}{\alpha(Rb_3C_{60})} \approx \frac{16 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}}{30 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}} = 0.53$$

Eine Erklärung der physikalischen Ursache steht noch aus.

► Neben dem Phasenübergang zur Supraleitung bei  $T_c \sim 29.5\text{K}$  für  $Rb_3C_{60}$  und  $T_c \sim 19.5\text{K}$  für  $K_3C_{60}$ , sowie dem "Glasübergang" in  $\alpha\text{-C}_{60}$  bei  $T \sim 90\text{K}$  (für die  $K_3C_{60}$ -Probe), läßt sich in beiden Substanzen eine weitere Anomalie im thermischen Ausdehnungskoeffizienten nachweisen.

In Abbildung 5.7 ist der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha(T)$  für  $Rb_3C_{60}$  und  $K_3C_{60}$  im Temperaturbereich 95-185K dargestellt.



**Abb. 5.7:** Thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha(T)$  für  $Rb_3C_{60}$  und  $K_3C_{60}$  im Temperaturbereich 95-185K

► Es zeigt sich im thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha(T)$  sowohl in  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ , wie auch in  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  eine Anomalie bei nahezu der gleichen Temperatur  $T \sim 145\text{K}$ . Die Variation des thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Bereich dieser Anomalie liegt in der Größenordnung der Unstetigkeiten in  $\alpha(T)$  beim Phasenübergang zur Supraleitung ( $\Delta\alpha \sim 5\text{-}7 \cdot 10^{-7} \text{ 1/K}$ ).

► Die Messung für  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  fand während des Abkühlens der Probe statt, die Messung an  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  während des Aufheizens. Die systematische Untersuchung einer eventuellen Heiz- oder Kühlratenabhängigkeit der Anomalie steht noch aus.

Die beobachtete Anomalie steht vermutlich in engem Zusammenhang mit der Orientierungsfehlordnung der  $\text{C}_{60}$ -Moleküle in diesen Phasen:

Mittlerweile hat sich die Vorstellung etabliert, daß die  $\text{C}_{60}$ -Moleküle bei Raumtemperatur zwei mögliche *äquivalente* Orientierungen einnehmen können. Dieses Modell beruht auf Röntgenstrukturanalysen von Zhou et al. [ZHO 92b] die mittels Rietveld-Verfeinerungen ein Strukturmodell mit "meroeдрischer Unordnung" favorisieren<sup>4</sup>.

Einen experimentellen Beweis für dynamische Fehlordnung der  $\text{C}_{60}$ -Moleküle bei Raumtemperatur geben verschiedene Publikationen, die mit Hilfe von  $^{13}\text{C}$ -NMR Messungen eine sprunghafte Reorientierung der  $\text{C}_{60}$ -Moleküle in  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  bei Zimmertemperatur ableiten [TYC 91][ALL 95a].  $^{13}\text{C}$ -NMR Messungen bei verschiedenen Temperaturen geben einen Hinweis auf eine thermisch aktivierte Reorientierungsdynamik der  $\text{C}_{60}$ -Moleküle. Aus entsprechenden Messungen bestimmen Barrett et al. [BAR 92] eine Aktivierungsenergie  $E_a \sim 460 \pm 60 \text{ meV}$  für die Reorientierung. Sie schließen daraus auf ein "Einfrieren" der thermisch aktivierten Reorientierung der  $\text{C}_{60}$ -Moleküle bei  $T \sim 166\text{K}$  infolge abnehmender Sprungraten zwischen den möglichen  $\text{C}_{60}$ -Orientierungen zu tiefen Temperaturen hin. Weiterhin zeigen Neutronenstrukturanalysen an  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  bei  $T \sim 10\text{K}$  eine im Mittel gleichwertige Besetzung der zwei zugrundegelegten äquivalenten Orientierung der  $\text{C}_{60}$ -Moleküle, aber auch eine Korrelation der Orientierungen benachbarter  $\text{C}_{60}$ -Moleküle [TES 95][MAZ 93a].

In diesem Bild einer thermisch aktivierten Reorientierungsdynamik der  $\text{C}_{60}$ -Moleküle läßt sich die beobachtete Anomalie im thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei  $T \sim 145\text{K}$  als "Ausfrieren" der dynamischen Fehlordnung interpretieren.

Die Vorstellung, daß eine Reorientierung zwischen *äquivalenten*  $\text{C}_{60}$ -Orientierungen stattfindet, läßt keine signifikante Änderung im thermischen Ausdehnungskoeffizienten erwarten.

Für ein Strukturmodell, das zwei (oder mehrere) mögliche Orientierungen der  $\text{C}_{60}$ -Moleküle mit *verschiedener potentieller Energie* (und verschiedenen partiellen Volumina) erlaubt, würde sich in Analogie zum "Glasübergang" in kristallinem  $\text{C}_{60}$  ein Einfluß auf die thermische Ausdehnung

---

<sup>4</sup>Der Strukturvorschlag für die hier diskutierten  $\text{A}_3\text{C}_{60}$ -Phasen verwendet zwei kohärent überlagerte  $\text{C}_{60}$ -Molekül-Gerüste pro Gitterplatz, deren Doppelbindungen entlang der kubischen Achsen orientiert, aber um  $90^\circ$  gegeneinander gedreht sind. Um die so verdoppelte Anzahl der C-Atome pro Elementarzelle auf die physikalische Anzahl zu reduzieren, wird die Besetzungswahrscheinlichkeit der beiden Positionen jeweils auf 1/2 gesetzt.

erklären lassen. Dieses Modell widerspricht allerdings dem Strukturmodell einer "merodrischen Unordnung", das von zwei äquivalenten Orientierungen und damit energetisch gleichwertigen Zuständen ausgeht .

Eine detaillierte Analyse der Anomalie im thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Zusammenhang mit der thermisch aktivierten Reorientierungsdynamik der  $C_{60}$ -Moleküle in den  $A_3C_{60}$ -Phasen ( $A=Rb,K$ ) ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Dies bleibt weiteren systematischen Untersuchungen der thermischen Ausdehnung vorbehalten.

## V.2. Borcarbide ( $\text{ANi}_2\text{B}_2\text{C}$ ; $\text{A}=\text{Y},\text{Lu}$ )

Wie für die supraleitenden Fulleride war für die supraleitenden Borcarbide  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  und  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  eine Analyse der thermischen Ausdehnung am Phasenübergang zur Supraleitung Ziel dieser Arbeit. Da die Elemente Yttrium und Lutetium kein magnetisches Moment besitzen, können magnetische Effekte auf die Supraleitung, wie sie verschiedene andere Borcarbide zeigen ( $\text{A}=\text{Ho},\text{Er},\text{Tm}$ ) [EIS 94][GRI 94] in diesen Verbindungen ausgeschlossen werden.

Im Hinblick auf eine Diskussion im Rahmen der Ehrenfest-Relation unterscheiden sie Fulleride und Borcarbide qualitativ in den relevanten thermodynamischen Größen. Im Unterschied zur ausgeprägten Druckabhängigkeit von  $T_c$  für die Fulleride ( $dT_c/dp \sim -10\text{K/GPa}$ ) beobachtet man in den Borcarbiden eine ca. 2 Größenordnungen geringere  $T_c$ -Änderung unter hydrostatischem Druck ( $dT_c/dp \sim -0.1\text{K/GPa}$ ) [MUR 94][SCH 94][ALL 95b]. Eine experimentelle Bestimmung dieser sehr kleinen Werte ist daher mit großen Fehlern belastet.

Aus Messungen der spezifischen Wärme von supraleitenden Borcarbiden konnte ein kleiner, jedoch klar auflösbarer Sprung  $\Delta c_p/T_c$  ( $\sim 30\text{mJ/molK}^2$ ) ermittelt werden [STE 95a][KIM 94][MOV 94].

Für die Borcarbide ermöglicht eine Messung der thermischen Ausdehnung bei  $T_c$  unter Anwendung der Ehrenfest-Relation eine Überprüfung der aus Druckexperimenten gewonnenen Werte für  $dT_c/dp$ .

Abschließend wird das Verhalten des thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha(T)$  für  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  und  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  im Temperaturbereich 10-300K analysiert.

### V.2.a. Thermischer Ausdehnungskoeffizient bei $T_c$

#### Ergebnisse für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Die Präparation der in dieser Arbeit untersuchten polykristallinen Proben wurde von M. Buchgeister am Institut für Festkörper- und Werkstofforschung in Dresden übernommen. Eine detaillierte Beschreibung der Präparationsmethode, sowie einer Analyse der verschiedenen Phasen des Systems findet sich in einem Artikel von Buchgeister et al. [BUC 94]. Die Charakterisierung der Proben fand im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der in Tabelle 5.2 angegebenen Meßmethoden statt. Im Überblick sind die charakteristischen Eigenschaften der Proben bezüglich Qualität und Phasenreinheit in Tabelle 5.2 zusammengefaßt. Die für diese Arbeit relevanten physikalischen Eigenschaften der Borcarbide finden sich in Kapitel IV.2.a.

Für eine quantitative Auswertung der Unstetigkeiten im thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird auf der Grundlage dieser Ergebnisse von phasenreinen Proben ausgegangen.

Tab. 5.2: Phasenreinheit der Proben

Probe	YNi <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C	LuNi <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C
Magnetische Eigenschaften (SQUID-Magnetometer)	$\chi_{SH} \sim -0.98$ (-0.93/-1) $\chi_M \sim -0.17$ ( $\pm 0.01$ )	$\chi_{SH} \sim -1.0$ (-0.95/-1) $\chi_M \sim -0.10$ ( $\pm 0.005$ )
Röntgenstrukturanalyse (Pulverdiffraktometer)	Phasenrein im Rahmen der Meßgenauigkeit ( $\sim 1\%$ )	ca. 3% Fremdphase LuNiBC

In den Abbildungen 5.8 und 5.9 ist für YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C und LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha(T)$  am Phasenübergang zur Supraleitung dargestellt.

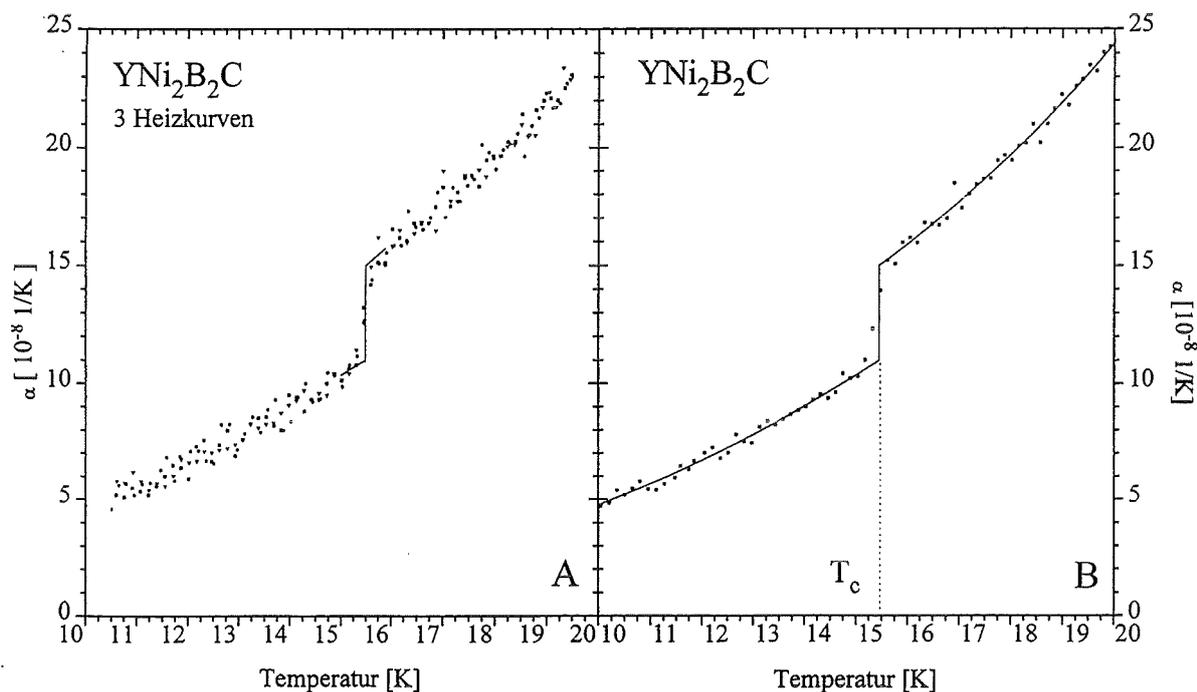
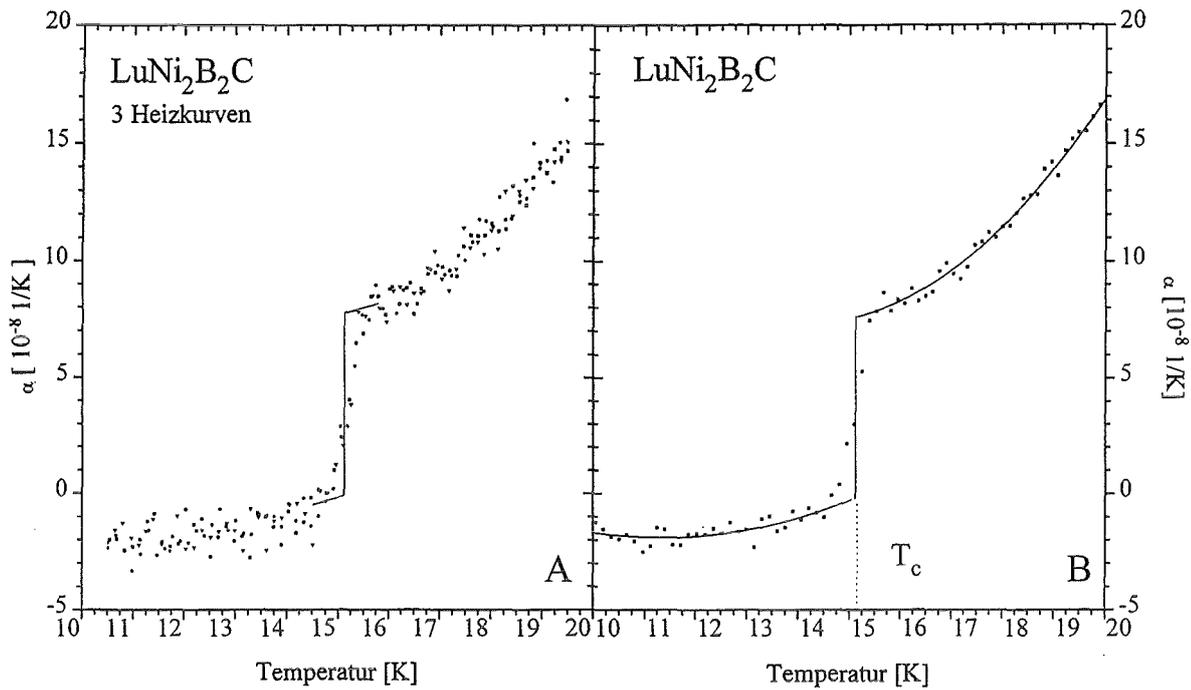


Abb. 5.8: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha(T)$  für YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C mit Anpassung der Unstetigkeit bei  $T_c$ . A: Meßdaten für 3 verschiedene Messungen; B: Auswertung von  $\Delta\alpha$



**Abb. 5.9:** Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha(T)$  für  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  mit Anpassung der Unstetigkeit bei  $T_c$ . A: Meßdaten für 3 verschiedene Messungen; B: Auswertung von  $\Delta\alpha$

Teil A zeigt jeweils drei Meßdatensätze aufeinanderfolgender Heizkurven (siehe Abb. 3.3) und belegt damit die Reproduzierbarkeit der Messungen. In Teil B sind die zur Analyse von  $\Delta\alpha$  berechneten Regressionskurven an die interpolierten Meßdaten aus Abbildung A dargestellt. Für die interpolierten Daten aller drei Messungen fand zur Bestimmung von  $\Delta\alpha$  eine analoge Konstruktion statt, wie sie bei der Analyse der Fulleride beschrieben wurde. Die Streuung der Meßdaten vermittelt anschaulich die apparativ erreichbare Auflösung. Die Genauigkeit von  $\Delta\alpha$  liegt für alle ausgewerteten Messungen innerhalb von ca. 8%.

Wie den Abbildungen 5.8 bzw. 5.9 zu entnehmen ist, können mit dem Dilatometer Unstetigkeiten im thermischen Ausdehnungskoeffizienten beim Einsetzen der Supraleitung von ca.  $\Delta\alpha \sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ 1/K}$  nachgewiesen werden.

Eine quantitative Auswertung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei  $T_c$  liefert für  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  und  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  folgende Werte für  $\Delta\alpha$ :

$$\begin{aligned} \text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}: \quad \Delta\alpha(T_c) &= \alpha_{\text{SL}}(T_c) - \alpha_{\text{NL}}(T_c) \approx -(4.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-8} \frac{1}{\text{K}} \\ \text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}: \quad \Delta\alpha(T_c) &= -(7.9 \pm 0.7) \cdot 10^{-8} \frac{1}{\text{K}} \end{aligned}$$

## Bestimmung von $dT_c/dp$ mit Hilfe der Ehrenfest-Relation

Die Anomalie in der spezifischen Wärme bei  $T_c$  wurde für  $YNi_2B_2C$  (polykristalline Probe)[MOV 94][HON 94](einkristalline Probe)[GOD 95] und  $LuNi_2B_2C$  (polykristalline Probe)[KIM 94] bereits mehrfach experimentell untersucht. Die dieser Arbeit zugrundegelegten Werte für  $\Delta c_p$  sind von C.Steinleitner [STE 95a] mit Hilfe der gleichen Proben bestimmt worden, an denen bereits Messungen der thermischen Ausdehnung stattfanden. Im einzelnen ergeben sich folgende Werte für  $\Delta c_p/T_c$ :

$$YNi_2B_2C: \quad \frac{\Delta c_p}{T_c} = 36 \pm 1 \frac{mJ}{molK^2}$$

$$LuNi_2B_2C: \quad \frac{\Delta c_p}{T_c} = 34 \pm 4 \frac{mJ}{molK^2}$$

Zusammen mit den Molvolumina beider Phasen [SIE 94a] ( $YNi_2B_2C$ :  $V_{mol} \sim 3.9717 \cdot 10^{-5} m^3/mol$ ;  $LuNi_2B_2C$ :  $V_{mol} \sim 3.8692 \cdot 10^{-5} m^3/mol$ ) und den in dieser Arbeit bestimmten Werten für  $\Delta\alpha$  erhält man über die Ehrenfest-Relation die zugehörige Abhängigkeit der kritischen Temperatur vom hydrostatischen Druck:

$$YNi_2B_2C: \quad \frac{dT_c}{dp} = -0.132 \pm 0.011 \frac{K}{GPa}$$

$$LuNi_2B_2C: \quad \frac{dT_c}{dp} = -0.270 \pm 0.041 \frac{K}{GPa}$$

Der angegebene Fehler von 8% ( $YNi_2B_2C$ ) bzw. 15% ( $LuNi_2B_2C$ ) berücksichtigt die experimentelle Meßgenauigkeit der Werte für  $\Delta c_p/T_c$  und  $\Delta\alpha$ . Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, ergibt sich für die supraleitenden Borcarbide ein um nahezu 2 Größenordnungen geringerer Wert als für die Fulleride.

Es zeigt sich, daß die mit Hilfe der Ehrenfest-Relation bestimmten Werte für  $dT_c/dp$  in  $YNi_2B_2C$  und  $LuNi_2B_2C$  sogar bezüglich des Vorzeichens von den direkt aus Druck-Experimenten abgeleiteten Werten abweichen. Daher wird im folgenden detaillierter auf bisherige experimentelle Ergebnisse eingegangen, um aus einem Vergleich mit den in dieser Arbeit angegebenen Werten für  $dT_c/dp$  mögliche Ursachen dieser Diskrepanz zu diskutieren.

## Ergebnisse für $dT_c/dp$ aus $T_c$ -Messungen unter Druck

In den Abbildungen 5.10 und 5.11 sind die Ergebnisse von Schmidt et al. [SCH 94] und Murayama et al. [MUR 94] dargestellt, wobei zum Vergleich die in dieser Arbeit ermittelten Werte für  $dT_c/dp$ , unter Annahme einer linearen Druckabhängigkeit hinzugefügt wurden (gestrichelte Gerade).

Beide Messungen basieren auf dem gleichen Meßprinzip und verwenden zur Kalibrierung des absoluten Druckes in der Meßzelle die bekannte Druckabhängigkeit von  $T_c$  in Blei. Die Messungen wurden jeweils an polykristallinen Borcarbid-Proben mit wenigen Prozent Fremdphasen-Anteil durchgeführt. Während Schmidt et al. die kritische Temperatur  $T_c$  mit Hilfe einer AC-Suszeptibilitätsmessung ermitteln, leiten Murayama et al.  $T_c$  aus einer Widerstandsmessung ab. Die Fehlerangaben in den jeweiligen Grafiken entsprechen der Übergangsbreite  $\Delta T$  für den Phasenübergang zur Supraleitung (10%-90% Signaländerung).

Im einzelnen geben die Autoren folgende Werte für  $dT_c/dp$  an:

Schmidt et al.:

$$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C:}$$

$$\frac{dT_c}{dp} = -0.058 \pm 0.021 \frac{\text{K}}{\text{GPa}}$$

$$\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C:}$$

$$\frac{dT_c}{dp} = 0.188 \pm 0.012 \frac{\text{K}}{\text{GPa}}$$

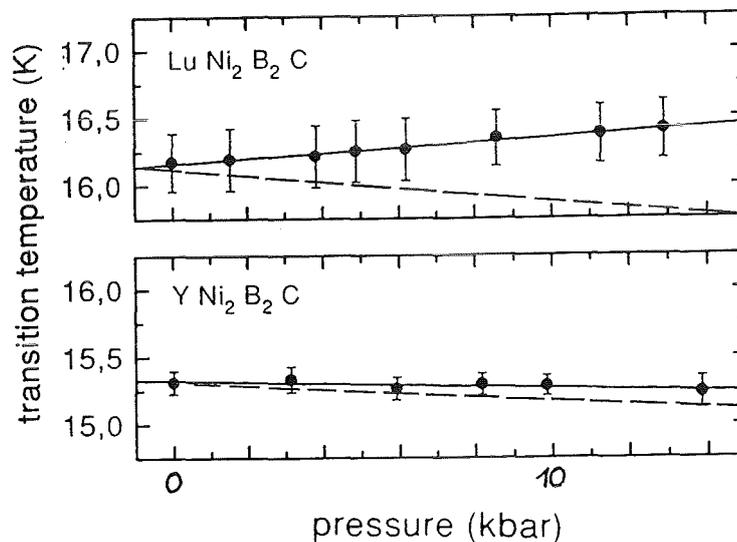


Abb. 5.10: Abhängigkeit der kritischen Temperatur vom hydrostatischen Druck in  $\text{ANi}_2\text{B}_2\text{C}$  ( $A=Y, \text{Lu}$ ) nach Schmidt et al.

Murayama et al.:

$$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C:}$$

$$\frac{dT_c}{dp} \approx -0.09 \frac{\text{K}}{\text{GPa}}$$

$$\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C:}$$

$$\frac{dT_c}{dp} \approx +0.18 \frac{\text{K}}{\text{GPa}} \quad p < 0.5 \text{ GPa}$$

$$\frac{dT_c}{dp} \approx -0.13 \frac{\text{K}}{\text{GPa}} \quad p > 0.5 \text{ GPa}$$

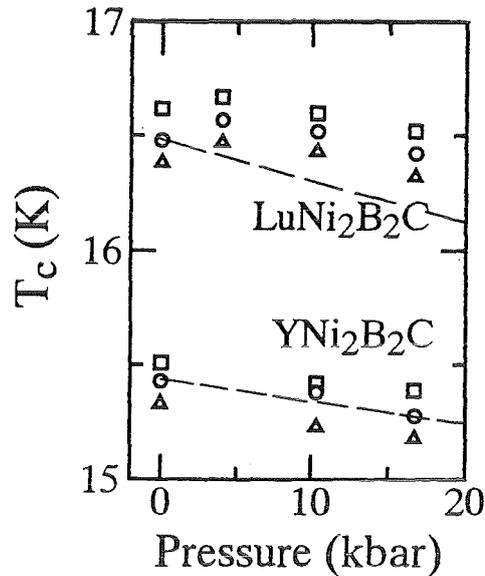


Abb. 5.11: Abhängigkeit der kritischen Temperatur vom hydrostatischen Druck in  $\text{ANi}_2\text{B}_2\text{C}$  ( $A=\text{Y,Lu}$ ) nach Murayama et al.

Bei einem Vergleich der Messungen von Schmidt et al. und Murayama et al. fällt zunächst ein qualitativer Unterschied im beobachteten  $T_c(p)$ -Verlauf für  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  auf. Einem mit zunehmendem Druck monoton steigenden  $T_c$  bei Schmidt et al. steht eine mit höherem Druck ( $p > 0.5 \text{ GPa}$ ) einsetzende Absenkung von  $T_c$  bei Murayama et al. gegenüber.

Dieser experimentelle Befund von Murayama et al. läßt sich mit theoretischen Bandstruktur-Rechnungen in Einklang bringen, die für die elektronische Zustandsdichte  $N(E)$  in der Nähe der Fermienergie eine ausgeprägte Spitze ableiten [PIK 94]: In diesem Bild wird mit steigendem hydrostatischen Druck ein Maximum in der Zustandsdichte bei der Fermienergie  $N(E_F)$  überschritten und erklärt damit den Verlauf von  $T_c(p)$ .

Abgesehen von dieser Diskrepanz bei höheren hydrostatischen Drücken ermitteln Schmidt et al. und Murayama et al. nahezu gleiche Anfangssteigungen für  $dT_c/dp$  in  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ .

Die Messungen von Schmidt et al. und Murayama et al. an  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  zeigen qualitativ einen vergleichbaren Verlauf von  $T_c(p)$ , doch weichen sie um ca. 62% voneinander ab, was vermutlich auf unterschiedliche Auswertungskriterien zurückzuführen ist<sup>5</sup>. Wie Abbildung 5.10 veranschaulicht, erlaubt die sehr geringe Absenkung von  $T_c$  mit steigendem Druck in  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  trotz des sehr scharfen Phasenüberganges zur Supraleitung (Übergangsbreite  $\Delta T \sim 0.2\text{K}$ ) eine Bestimmung von  $dT_c/dp$  nur mit einer Genauigkeit von ca. 36%.

<sup>5</sup>Eine auf der APS Frühjahrstagung 1995 vorgestellte Arbeit von Looney et al. [LOO 95] bestätigt exakt die von Murayama et al. gefundene Abhängigkeit der kritischen Temperatur vom hydrostatischen Druck in  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ .

Vergleicht man die über die Ehrenfest-Relation ermittelten Werte für  $dT_c/dp$  mit den gemessenen Werten, wie grafisch in den Abbildungen 5.10 und 5.11 dargestellt, ergibt sich folgendes Bild:

► Die Übereinstimmung der Werte  $dT_c/dp$  für  $YNi_2B_2C$  ist im Rahmen der angegebenen Fehlergrenzen von  $T_c(p)$  durchaus akzeptabel.

► Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse für  $LuNi_2B_2C$  gestaltet sich widersprüchlich. Während aus beiden Druckexperimenten bei Anlegen eines hydrostatischen Druckes ein (anfängliches) Steigen von  $T_c$  beobachtet wird ( $dT_c/dp > 0$ ), ergibt eine Auswertung der spezifischen Wärme und der thermischen Ausdehnung bei  $T_c$  mit Hilfe der Ehrenfest-Relation eine *negative* Druckabhängigkeit von  $T_c$  ( $dT_c/dp < 0$ ).

Insbesondere der von Schmidt et al. gemessene Verlauf von  $T_c(p)$  steht in deutlichem Widerspruch zu dem in dieser Arbeit abgeleiteten Ergebnis.

Für die widersprüchlichen Ergebnisse der einzelnen Messungen im Fall von  $LuNi_2B_2C$  ist vermutlich die anisotrope tetragonale Struktur [SIE 94b][CHA 94] der Borcarbid-Verbindungen verantwortlich:

In hydrostatischen Druckexperimenten liefert die Messung der kritischen Temperatur als Funktion des angelegten Druckes einen integralen Wert für  $dT_c/dp$ . In diesen Experimenten zeigen verschiedene uniaxiale Druckkomponenten  $(dT_c/dp)_i$  als Folge der strukturellen Anisotropie keinen Einfluß und können als Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse von  $T_c(p)$  in den angesprochenen Druckexperimenten ausgeschlossen werden.

Zur thermischen Ausdehnung an polykristallinen Proben tragen alle Komponenten der anisotropen thermischen Ausdehnung gleichermaßen bei, *falls keine Textur in der Probe vorliegt*.

Nur mit dieser Einschränkung kann die thermische Ausdehnung unmittelbar über die Ehrenfest-Relation mit den gemessenen Werten für  $dT_c/dp$  verknüpft werden.

Für die tetragonale Struktur der Borcarbide besitzen die Komponenten des thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_i(T)$  in der Ebene der Schichtstruktur (ab-Ebene) und senkrecht dazu (c-Achse) vermutlich verschiedene Vorzeichen bei tiefen Temperaturen (elastische Querkontraktion bei Längsausdehnung [GRÜ 24]). Besitzen zudem die Sprünge  $\Delta\alpha_i$  in den einzelnen Komponenten mit Einsetzen der Supraleitung unterschiedliche Vorzeichen, kann eine Textur den experimentell bestimmten Wert für  $\Delta\alpha$  auch im Vorzeichen beeinflussen. Da der mögliche Wertebereich für  $\Delta\alpha$  dann zwischen dem minimalen und maximalen Wert der Komponenten  $\Delta\alpha_i$  liegt, kann  $\Delta\alpha$  positives oder negatives Vorzeichen besitzen.

Um in diesem Bild für  $LuNi_2B_2C$  die Diskrepanz zwischen den in dieser Arbeit abgeleiteten Werten für  $dT_c/dp$  und den angesprochenen Publikationen zu erklären, muß angenommen werden, daß die bezüglich ihrer thermischen Ausdehnung untersuchte  $LuNi_2B_2C$ -Probe im Gegensatz zur  $YNi_2B_2C$ -Probe eine Textur besitzt.

Allerdings bleibt der widersprüchliche  $T_c(p)$ -Verlauf für  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  aus den vorgestellten Druckexperimenten zu klären. In einer Gegenüberstellung aller bisher gemessenen Werte für  $dT_c/dp$  in der Reihe der Borcarbide ( $\text{ANi}_2\text{B}_2\text{C}$ ;  $A = \text{Y, Lu, Tm, Er, Ho}$ ) beobachtet man in allen Verbindungen ein sinkendes  $T_c$  zu hohen Drücken hin ( $p > 1.5 \text{ GPa}$ ) [ALL 95b][SCH 94][MUR 94]. Eine Ausnahme bildet die Messung von Schmidt et al. an  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . Die Ursache hierfür bleibt unklar.

Messungen der thermischen Ausdehnung an einkristallinen Borcarbid-Proben könnten die angesprochene Diskrepanz klären und erlauben darüberhinaus eine Bestimmung der entsprechenden uniaxialen Komponenten  $dT_c/dp_i$ .

### V.2.b. Thermische Ausdehnung im Temperaturbereich 10-300K

Im Hinblick auf mögliche strukturelle Phasenübergänge in den Borcarbiden fand eine Untersuchung der thermischen Ausdehnung im Temperaturbereich 10-300K statt.

#### Vergleich der Ergebnisse für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Abbildung 5.12 zeigt den thermischen Ausdehnungskoeffizient  $\alpha(T)$  für die in Kapitel IV.2. charakterisierte  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe im Temperaturbereich 10-300K. Als Detail ist der thermische Ausdehnungskoeffizient einer weiteren  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe mit ca. 3%  $\text{YNiBC}$  Fremdphase im Temperaturbereich 100-300K dargestellt.

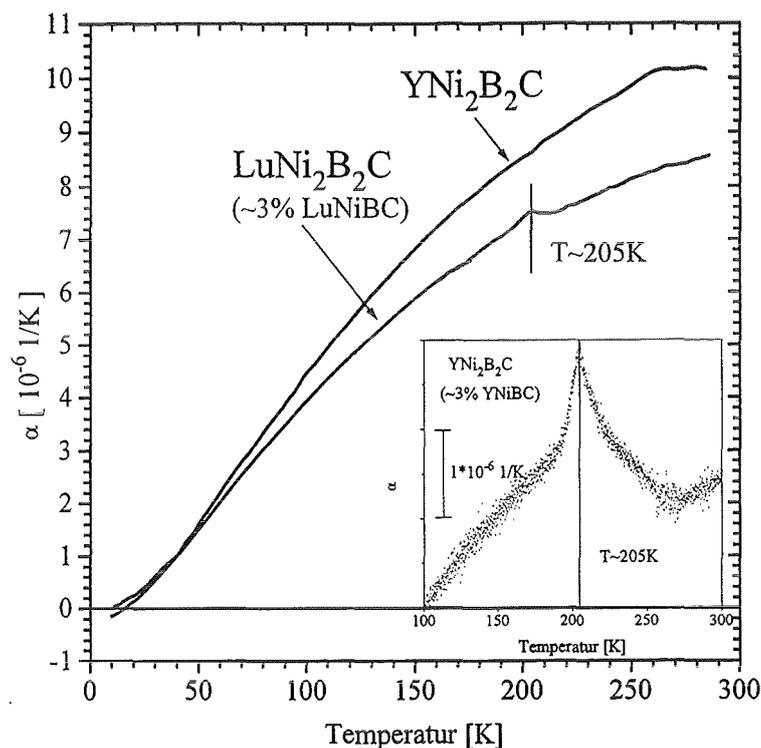
► Die Anomalie im thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verunreinigten  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe bei  $T \sim 205\text{K}$  kann der Fremdphase  $\text{YNiBC}$  zugeordnet werden. Dieser Schluß beruht auf folgendem Ergebnis:

Im Gegensatz zur nahezu phasenreinen  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe, in der sich diese Anomalie nicht nachweisen läßt, zeigt sich in der mit ca. 3%  $\text{YNiBC}$  verunreinigten  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe ein signifikanter Phasenübergang. Auch in der  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe (ca. 3%  $\text{LuNiBC}$  Fremdphase) beobachtet man diesen Effekt nahezu bei der gleichen Temperatur.

Damit kann ausgeschlossen werden, daß dieser Effekt ursächlich auf intrinsischen Eigenschaften der supraleitenden Phasen  $\text{ANi}_2\text{B}_2\text{C}$  ( $A = \text{Y, Lu}$ ) beruht. Die physikalische Ursache dieser scharfen Struktur bleibt im Unklaren und ist als Eigenschaft der Fremdphase nur von sekundärem Interesse. In bisherigen Veröffentlichungen findet sich kein Hinweis auf dieses Phänomen.

► Neben dem supraleitenden Phasenübergang bei  $T_c \sim 15.4\text{K}$  ( $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ) und  $T_c \sim 15.5\text{K}$  ( $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ) läßt sich kein weiterer Phasenübergang nachweisen. Dies gilt auch für die ebenfalls bezüglich ihrer thermischen Ausdehnung untersuchte Verbindung  $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ , die isostrukturelle und isoelektronische (Bindungselektronen) Eigenschaften besitzt, aber keine Supraleitung zeigt ( $T_c < 2\text{K}$ ) [LAI 95].

► Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist in beiden Verbindungen auch bei Raumtemperatur mit einem Wert von  $\alpha \sim (8.5-10.5) \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  verhältnismäßig klein. Damit ergibt sich eine relative Längenänderung  $\Delta L/L$  von 0.18% für  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  und 0.15% für  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  im Temperaturbereich 10-300K. Die kontinuierliche Variation des thermischen Ausdehnungskoeffizienten bis zu Raumtemperatur läßt auf eine hohe Debye-Temperatur schließen. Aus Messungen der spezifischen Wärme erhält man als Debye-Temperatur  $\theta_D \sim 489\text{K}$  für  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  [MOV 94] bzw.  $\theta_D \sim 345\text{K}$  für  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  [CAR 94].



**Abb 5.12:** Thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha(T)$  für  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  und  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  im Temperaturbereich 10-300K. Detail:  $\alpha(T)$  für eine  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe mit ca. 3%  $\text{YNiBC}$  Fremdphase.

## VI. Zusammenfassung

### Apparative Neuerungen

Die in dieser Arbeit untersuchten, zum Teil extrem luftempfindlichen Fulleride  $A_xC_{60}$  ( $A=Rb,K$ ;  $x=1,3,6$ ) erfordern besondere Vorkehrungen zum Schutz der Proben während der Experimente. Zu diesem Zweck wurde ein Dilatometer entwickelt, das als Schutzgas-betriebene Meßanlage konzipiert ist und einen Einbau der Proben in der Glove-Box gestattet. Das Dilatometer besitzt eine apparative Auflösung von  $\Delta L \sim 0.01 \text{ \AA}$  und ist in der Lage für Phasenübergänge 2.Ordnung einen Sprung im thermischen Ausdehnungskoeffizienten bis  $\Delta\alpha \sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ 1/K}$  nachzuweisen.

Als ergänzende Methode zur Probencharakterisierung wurde ein hochempfindliches RF-SQUID-Magnetometer konstruiert und in Betrieb genommen, sowie für mehrere Probengeometrien kalibriert. Mit dem Magnetometer können Änderungen in der magnetischen Induktion bis ca.  $\Delta B \sim 5 \cdot 10^{-14} \text{ T}$  nachgewiesen werden. Die in dieser Arbeit untersuchten supraleitenden Fulleride und Borcarbide sind mit Hilfe dieser Apparatur bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften analysiert worden.

### Resultate der Fullerid-Präparation

Im Laufe der Präparation von polykristallinen Fulleriden ( $A_xC_{60}$ ;  $A=Rb,K$ ;  $x=3,6$ ) konnte nachgewiesen werden, daß die Luftempfindlichkeit dieser Substanzen unter anderem auf der chemischen Reaktivität gegenüber Wasser beruht. Als Folge einer Reaktion der Alkalimetall-Ionen mit dem Wasserdampf der umgebenden (Schutzgas-) Atmosphäre beobachtet man die Bildung von Hydroxidmonohydrat-Verbindungen  $A(H_2O)OH$  ( $A=Rb,K$ ). Dies zeigt, daß die Zersetzung der Fulleride auf einer sukzessiven Reduzierung der Alkalimetall-Konzentration in den Proben beruht.

Für Studien zur Präparation einkristalliner Fulleride wurden  $C_{60}$ -Einkristalle in einem Sublimationsverfahren hergestellt. Es konnten zahlreiche Einkristalle mit einem Gewicht bis zu 23 mg hergestellt werden. Sie zählen zu den größten  $C_{60}$ -Einkristallen, die derzeit experimentellen Untersuchungen zur Verfügung stehen.

Experimente zur nachträglichen Alkalimetall-Dotierung von  $C_{60}$ -Einkristallen haben gezeigt, daß eine Präparation einkristalliner Fulleride auf diesem Reaktionsweg nicht zu realisieren ist. In einer Analyse der Ergebnisse werden die Ursachen dafür erläutert und eine Alternative über Kosublimation von Alkalimetall-Legierungen und  $C_{60}$  vorgestellt.

## Thermische Ausdehnung von Fulleriden und Borcarbiden

Für die supraleitenden Fulleride  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  und  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  konnte erstmals ein Sprung im thermischen Ausdehnungskoeffizienten beim Phasenübergang zur Supraleitung nachgewiesen und quantitativ ausgewertet werden. Mit Hilfe dieser Werte war über die Ehrenfest-Relation eine Bestimmung der Sprünge in der spezifischen Wärme bei  $T_c$  möglich. Für  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  konnte so zum ersten Mal ein Wert für  $\Delta c_p/T_c$  angegeben werden, für  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  ergibt die direkte Messung der spezifischen Wärme nahezu den gleichen Wert und sichert damit die Anwendbarkeit der Ehrenfest-Relation auf die Fulleride. Es zeigt sich allerdings eine deutliche Diskrepanz zwischen den in dieser Arbeit abgeleiteten Werten für  $\Delta c_p/T_c$  und den theoretisch berechneten Werten mit Hilfe der Zustandsdichte  $N(E_F)$  und des McMillan-Parameters  $\lambda$ ; die berechneten Werte für  $\Delta c_p/T_c$  sind nahezu doppelt so groß. Mögliche Ursachen für diese Diskrepanz werden diskutiert.

Im Laufe der Dilatometer-Messungen an  $\text{K}_{3-x}\text{C}_{60}$ -Proben ließ sich eine Korrelation zwischen dem Volumenanteil an  $\alpha\text{-C}_{60}$  in diesen Proben und einer Verschiebung der kritischen Temperatur  $T^*$  für den Orientierungs-Ordnungs-Phasenübergang in  $\alpha\text{-C}_{60}$  feststellen. Diese Beobachtung kann mit einer thermisch unterdrückten Phasenseparation der Probe in  $\alpha\text{-C}_{60}$  und  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  erklärt werden.

Ein weitere Anomalie im thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei ca.  $T \sim 145\text{K}$  für  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  und für  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  wird im Zusammenhang mit der Fehlordnung der  $\text{C}_{60}$ -Moleküle in diesen molekularen Festkörpern diskutiert. Diese Anomalie ist möglicherweise ein direkter Hinweis auf ein thermisches "Ausfrieren" der dynamischen Orientierungsfehlordnung der  $\text{C}_{60}$ -Moleküle. Eine detaillierte Untersuchung dieser beobachteten Anomalie steht allerdings noch aus.

Auch für die supraleitenden Borcarbide  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  und  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  konnte ein Sprung im thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit Einsetzen der Supraleitung beobachtet und quantitativ analysiert werden. Ein Vergleich der über die Ehrenfest-Relation abgeleiteten Werte für die Abhängigkeit der kritischen Temperatur vom hydrostatischen Druck  $dT_c/dp$  mit experimentell gewonnenen Werten aus Druckexperimenten ergibt ein widersprüchliches Bild. Während die Werte für die Verbindung  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  innerhalb der Fehlerangaben übereinstimmen, unterscheiden sich die entsprechenden Werte für  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  sogar im Vorzeichen. In diesem Zusammenhang wird eine Textur der bezüglich der thermischen Ausdehnung untersuchten polykristallinen  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe als Ursache vermutet.

# Anhang

## A. Thermische Ausdehnung von $\text{Rb}_1\text{C}_{60}$

Diese Phase nimmt aufgrund der Tatsache, als einzige Phase der thermodynamisch (meta)stabilen Verbindungen des Rb-dotierten Fullerid-Systems nicht luftempfindlich zu sein, eine Sonderstellung ein.

Zum einen beobachtet man in dieser Phase im Bereich von  $T \sim 360\text{K}$  einen Phasenübergang 1. Ordnung. Aus Strukturanalysen mittels Röntgenstreuung leitet Zhu et al. [ZHU 93] für die Hochtemperatur-Phase eine kubisch-flächenzentrierte Struktur ab, wohingegen Stephens et al. [STE 94] für die Tieftemperatur-Phase eine orthorhombisch strukturierte Verbindung mit kovalent verketteten  $\text{C}_{60}$ -Molekülen (2+2 Zykloaddition) vorschlägt. Die Strukturverfeinerungen beider Modifikationen lassen im Verlauf des Phasenüberganges eine Volumenänderung von ca. 6% erwarten.

Neben dem Strukturvorschlag von Stephens et al., der eine anisotrope elektronische Struktur impliziert, finden Bommeli et al. [BOM 94] in ESR Untersuchungen Hinweise auf einen quasi-eindimensionalen, metallischen Charakter für die Tieftemperaturphase.

Zum anderen liefern zahlreiche Messungen Hinweise [LIT 95] auf eine Anomalie bei ca.  $T \sim 50\text{K}$ , die im Zusammenhang mit einem Metall-Isolator Übergang aufgrund einer Peierls-Instabilität diskutiert wird.

Mittlerweile stellte man außerdem fest, daß die Bildung der beschriebenen Tieftemperatur-Modifikation von der Heiz- bzw. Kühlrate abhängt. Offensichtlich geht in die strukturelle Umformung eine charakteristische Reaktionsrate ein. So gibt es experimentelle Hinweise, daß durch Schock-Kühlen nicht die orthorhombische Verbindung, sondern eine aus  $\text{Rb}_2(\text{C}_{60})_2$  Dimeren bestehende Phase gebildet wird [MAR 95][STE 95b].

Eine eindeutige Interpretation der Meßdaten ist für dieses System solange in Frage gestellt, als die thermodynamisch stabilen Phasen und auftretende Nichtgleichgewichtsprozesse nicht klar voneinander abgegrenzt sind.

Auf der im März 1995 abgehaltenen Tagung "International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials" in Kirchberg/Tirol widmete sich ein Schwerpunkt dem physikalischen Verständnis der  $\text{Rb}_1\text{C}_{60}$ -Phase [LIT 95]. Weder die Luftunempfindlichkeit, noch der physikalische Prozeß, der zur Ausbildung der beobachteten strukturellen Modifikationen führt, konnte bisher geklärt werden.

Zur Untersuchung der thermischen Ausdehnung stellte J.E.Fischer von der University of Pennsylvania in Philadelphia/USA freundlicherweise  $\text{Rb}_1\text{C}_{60}$ -Pulver zur Verfügung, das für die Dilatometer-Messungen in eine zylindrische Form gepreßt wurde. Für die in Abbildung A.1 gezeigte Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\text{Rb}_1\text{C}_{60}$  mußte der Meßbereich des als Tieftemperatur-Dilatometer konzipierten Geräts um ca. 70K überschritten werden.

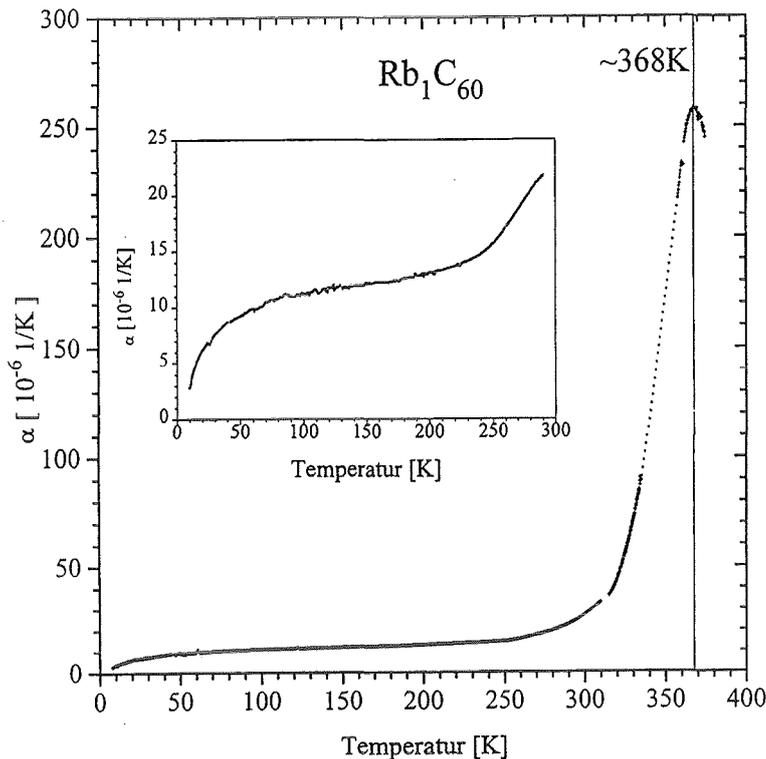


Abb. A.1: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha(T)$  für  $Rb_1C_{60}$

► Zunächst stellt man fest, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient für  $Rb_1C_{60}$  im Temperaturbereich zwischen 50K und 250K nur wenig variiert, und mit einem Wert von  $(10-15) \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  deutlich kleiner ist als für  $Rb_3C_{60}$ . Vergleicht man konkret für  $T=200\text{K}$  die Ausdehnungskoeffizienten von  $Rb_1C_{60}$  und  $Rb_3C_{60}$ , so erhält man:

$$\frac{\alpha_{Rb_1C_{60}}(200\text{K})}{\alpha_{Rb_3C_{60}}(200\text{K})} \approx 0.47$$

In einem einfachen Modell der thermischen Ausdehnung in beiden Phasen kann man unter der Annahme folgender Bedingungen dieses Ergebnis qualitativ plausibel machen:

Ausgehend von der isotropen thermischen Ausdehnung im kubisch strukturierten  $Rb_3C_{60}$ , in dem alle Raumrichtungen gleichermaßen zur Volumenausdehnung beitragen, würde man für  $Rb_1C_{60}$  strukturell bedingt eine Anisotropie in der thermischen Ausdehnung bezüglich der kovalent gebundenen  $C_{60}$ -Ketten erwarten. Für den Fall verschwindender thermischer Ausdehnung in Richtung der  $C_{60}$ -Ketten, und zu  $Rb_3C_{60}$  vergleichbarer thermischer Ausdehnung senkrecht dazu, erhält man als Verhältnis der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten:

$$\frac{\alpha_{Rb_1C_{60}}}{\alpha_{Rb_3C_{60}}} \approx 0.66$$

Die im Temperaturbereich 10-250K gemessene, deutlich kleinere thermische Ausdehnung von  $Rb_1C_{60}$  gegenüber  $Rb_3C_{60}$  läßt sich mit einem anisotropen strukturellen Aufbau und einer daraus resultierenden anisotropen thermischen Ausdehnung von  $Rb_1C_{60}$  in Einklang bringen.

► Aufgrund der Qualität der Probe (feinkörniges gepreßtes Pulver) ist der 1.Ordnungs-Phasenübergang bei ca.  $T \sim 360K$  stark verbreitert und setzt in der thermischen Ausdehnung bereits bei ca.  $T \sim 260K$  ein. Auch die von Renker et al. [REN 95] durchgeführten inelastischen Neutronenstreuexperimente an Pulverproben zeigen ein Einsetzen des Phasenüberganges bereits bei Raumtemperatur.

Unter der Annahme, daß die beobachtete Anomalie zum Maximum bei etwa  $T \sim 368K$  symmetrisch ist, umfaßt der Bereich der strukturellen Umformung ca. 200K, wobei sich das Volumen insgesamt um etwa 4.7% ändert. Aufgrund der notwendigen Extrapolation der Meßdaten läßt sich die so ermittelte Volumenänderung nur näherungsweise mit der aus Strukturverfeinerungen zu erwartenden Volumenänderung von 6% vergleichen.

Detaillierte Untersuchungen dieses Phasenüberganges bleiben dem im Aufbau befindlichen Hochtemperatur-Dilatometer von P.Nagel vorbehalten, das in Kürze in Betrieb genommen wird.

► Im Rahmen der Auflösung des Dilatometers läßt sich im thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei Temperaturen um 50K keinerlei Anomalie nachweisen. Möglicherweise wirkt sich die als Metall-Isolator Übergang interpretierte Anomalie, und damit ursächlich ein Effekt des Elektronensystems, nicht signifikant in der thermischen Ausdehnung aus, wohl aber in elektronischen und magnetischen Eigenschaften. Gestützt wird diese Vermutung durch Messungen des magnetischen Moments an der bereits im Dilatometer untersuchten Probe mit Hilfe eines SQUID-Magnetometer (Quantum-Design SQUID). Die paramagnetische Suszeptibilität  $\chi(T)$  zeigt als Funktion der Temperatur eine deutliche Anomalie bei  $T \sim 50K$ .

## Literaturverzeichnis

Ausgezeichnete Zusammenfassungen experimenteller wie theoretischer Ergebnisse für den Themenkreis der Fullerene/Fulleride finden sich in kompakter Form in folgenden Veröffentlichungen:

- (1) Band 48 der Buchreihe "Solid State Physics", Herausgeber H.Ehrenreich und F.Spaepen, Academic Press Inc., 1994
- (2) A.P.Ramirez, Superconductivity Review 1, 1-101 (1994);  $C_{60}$  and its Superconductivity
- (3) Special Issue J.Phys.Chem.Solids, Vol.54, Nr.12 (1993); Physics and Chemistry of Fullerene-Based Solids
- (4) Progress in Fullerene Research, Herausgeber H.Kuzmany, J.Fink, M.Mehring und S.Roth, World Scientific, 1994

- [ALL 95a] H. Alloul, V. Brouet, Y. Yoshinari und L. Forro, Tagungsbeitrag IWEPNM 95, Kirchberg/Tirol
- [ALL 95b] E. Alleno, J.J. Neumeier, J.D. Thompson, P.C. Canfield und B.K. Cho, *Physica C* **242**, 169 (1995)
- [AUE 90] T. Auerswald, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, Physikalisches Institut (Prof. von Löhneysen), 1990
- [AXE 94] J.D. Axe, S.C. Moss und D.A. Neumann, Solid State Physics Vol.48, S.194 (1994)
- [BAE 94] M. Baenitz, M. Heinze, E. Straube, H. Werner, R. Schlögl, V. Thommen, H.-J. Güntherodt und K. Lüders, *Physica C* **228**, 181 (1994)
- [BAR 80] T.H.K. Barron, J.G. Collins und G.K. White, *Advances in Physics* **29**, 609-730 (1980)
- [BAR 92] S.E. Barrett und R. Tycko, *Phys.Rev.Lett.* **69**, 3754 (1992)
- [BCS 57] J. Bardeen, L.N. Cooper und J.R. Schrieffer, *Phys.Rev.* **108**, 1175 (1957)
- [BOM 94] F. Bommeli, L. Degiorgi, P. Wachter, Ö. Legeza, A. Janossy, G. Oszlanyi, O. Chauvet und L. Forro, *Phys.Rev.Lett.*, zur Veröffentlichung eingereicht
- [BUC 94] M. Buchgeister, A. Handstein, J. Klosowski, N. Mattern, P. Verges und U. Wiesner, *Materials Letters*, zur Veröffentlichung eingereicht
- [BUR 93] Beschreibung und Anleitung zum SQUID-Magnetometer, G.J. Burkhart, Skript 1993
- [BUR 94] G.J. Burkhart, C. Meingast und B. Renker, Progress in Fullerene Research, World Scientific, S.217ff
- [CAR 94] S.A. Carter, B. Batlogg, R.J. Cava, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr. und H. Takagi, *Phys.Rev.B* **50**, 4216 (1994)
- [CAV 94] R.J. Cava, H. Takagi, H.W. Zandbergen, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., T. Siegrist, B. Batlogg, R.B. van Dover, R.J. Felder, K. Mizuhashi, J.O. Lee, H. Eisaki und S. Uchida, *Nature* **367**, 252 (1994)
- [CHA 94] B.C. Chakoumakos und M. Paranthaman, *Physica C*, in Druck

- [DAV 93] W.I.F. David, R.M. Ibberson und T. Matsuo, *Proc.Roy.Soc.A* **442**, 129 (1993)
- [DOR 61] F.W. Dorn und W. Klemm, *Zeitschrift Anorg. Chemie* **309**, 189 (1961)
- [EBE 95] W. Eberhardt, B. Kessler, H. Handschuh, P.S. Bechthold, G. Ganteför und O. Gunnarsson, Tagungsbeitrag IWEPNM 95, Kirchberg/Tirol
- [EHR 33] P. Ehrenfest, *Leiden Comm.Suppl.* **75b**, 8 (1933)
- [EIC 1] Bedienungsanleitung MW 12000, Kapazitive Wegmeßanlage zur Messung kleinster Längenänderungen, Firma Eichhorn und Hausmann
- [EIC 2] Speziell angefertigte Kalibrierkondensatoren, Firma Eichhorn und Hausmann
- [EIS 94] H. Eisaki, H. Takagi, R.J. Cava, B. Batlogg, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., K. Mizuhashi, J.O. Lee und S. Uchida, *Phys.Rev.B* **50**, 647 (1994)
- [ELI 60] G.M. Eliashberg, *JETP* **11**, 696 (1960)
- [FAI 95] G. Faigel, G. Bortel, M. Tegze, L. Granasy, S. Pekker, G. Oszlanyi, O. Chauvet, G. Baumgartner, L. Forro, P.W. Stephens, G. Mihaly und A. Janossy, zur Veröffentlichung eingereicht
- [FIS 93] J.E. Fischer und P.A. Heiney, *J.Chys.Chem.Solids* **54**, 1725 (1993)
- [FLE 91] R.M. Fleming, M.J. Rosseinsky, A.P. Ramirez, D.W. Murphy, J.C. Tully, R.C. Haddon, T. Siegrist, R. Tycko, H. Glarum, P. Marsh, G. Dabbagh, S.M. Zahurak, A.V. Makhija und C. Hampton, *Nature* **352**, 701 (1991);  
Erratum, *Nature* **353**, 868 (1991)
- [FRO 94] R. Fromknecht, private Mitteilung
- [GER 69] J.I. Gerassimov, G.F. Voronin und N.T. Shiu, *J.Chem.Thermodynamics* **1**, 425 (1969)
- [GIB 80] E.E. Gibbs, T.R. Finlayson und T.F. Smith, *Solid State Comm.* **37**, 33 (1980)
- [GOD 95] C. Godart, L.C. Gupta, R. Nagarajan, S.K. Dhar, H. Noel, M. Potel, C. Mazumdar, Z. Hossain, C. Levy-Clement, G. Schiffmacher, B.D. Padalia und R. Vijayaraghavan, *Phys.Rev.B* **51**, 489 (1995)
- [GRI 94] T.E. Grigereit, J.W. Lynn, Q. Huang und A. Santoro, *Phys.Rev.Lett.* **73**, 2756 (1994)
- [GRÜ 24] E. Grüneisen, E. Goens, *Zeitschrift für Physik* **29**, 10 (1924)
- [GRU 95] K. Grube, Dissertation, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Physik (Prof. H. Wühl), 1995
- [GUG 92] F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast, P. Adelman, M. Braun, M. Haluska und H. Kuzmany, *Phys.Rev.Lett.* **69**, 3774 (1992)
- [GUN 93] O. Gunnarsson, V.P. Antropov, J. Fink, M.S. Golden, M. Knupfer, A.I. Liechtenstein, M. Merkel, D. Rainer und G. Zwicknagl, Con.Proc. Nato Workshop, Kreta, Juni 1993  
V.P. Antropov, O. Gunnarsson und A.I. Liechtenstein, *Phys.Rev.B* **48**, 7651 (1993)
- [HAL 93] M. Haluska, H. Kuzmany, M. Vybornov, P. Rogl und P. Fejdi, *Applied Physics A* **56**, 161 (1993)
- [HEB 91] A.F. Hebbard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez und A.R. Kortan, *Nature* **350**, 600 (1991)

- [HEI 92] P.A. Heiney, G.B.M. Vaughan, J.E. Fisher, N. Coustel, D.E. Cox, J.R.D. Copley, D.A. Neumann, W.A. Kamitakahara, K.M. Creegan, D.M. Cox, J.P. McCauley Jr. und A.B. Smith III, *Phys.Rev.B* **45**, 4544 (1992)
- [HER 95] D. Hermann, Dissertation, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Physik (Prof. H. Wühl), 1995
- [HOL 91a] K. Holczer, O. Klein, S.-M. Huang, R.B. Kaner, K.-J. Fu, R.L. Whetten und F. Diederich, *Science* **253**, 1154 (1991)
- [HOL 91b] K. Holczer, O. Klein, G. Grüner, J.D. Thompson, F. Diederich und R.L. Whetten, *Phys.Rev.Lett.* **67**, 271 (1991)
- [HOL 92] K. Holczer und R.L. Whetten, *Carbon* **30**, 1261 (1992)
- [HON 94] N.M. Hong, H. Michor, M. Vybornov, T. Holubar, P. Hundegger, W. Perthold, G. Hilscher und P. Rogl, *Physica C* **227**, 85 (1994)
- [HOU 94a] J.G. Hou, X.-D. Xiang, V.H. Crespi, M.L. Cohen und A. Zettl, *Physica C* **228**, 175 (1994)
- [HOU 94b] J.G. Hou, X.-D. Xiang, M.L. Cohen und A. Zettl, *Physica C* **232**, 22 (1994)
- [HUA 92] M.-Z. Huang, Y.-N. Xu und W.Y. Ching, *Phys.Rev.B* **46**, 6572 (1992)
- [JAC 84] H. Jacobs, T. Tacke und J. Kockelkorn, *Z.anorg.allg.Chemie* **516**, 67 (1884)
- [JES 94] P. Jess, S. Behler, M. Bernasconi, V. Thommen-Geiser, H.P. Lang, M. Baenitz, K. Lüders und H.-J.Güntherodt, *Physica C* **235-240**, 2499 (1994)
- [KIM 94] J.S. Kim, W.W. Kim und G.R. Stewart, *Phys.Rev.B* **50**, 3485 (1994)
- [KRE 87] V.Z. Kresin, *Phys.Lett.A* **122**, 434 (1987)
- [KRÖ 76] F.R. Kröger und C.A. Swenson, *J.Applied Physics* **48**, 853 (1976)
- [KRO 85] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl und R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985)
- [LAI 95] C.C. Lai, M.S. Lin, Y.B. You, H.C. Ku, *Phys.Rev.B* **51**, 420 (1995)
- [LAK 94] Geeichte Platin- und Carbon-Glass-Widerstände der Firma Lake Shore
- [LI 92] J. Li, S. Komiya, T. Tamura, C. Nagasaki, J. Kihara, K. Kishio und K. Kitazawa, *Physica C* **195**, 205 (1992)
- [LIE 94] C.M. Lieber und Z. Zhang, *Solid State Physics*, Vol.48, S.368ff.  
W.E. Pickett, *Solid State Physics*, Vol.48, S.345
- [LIT 95] Proceedings zur "International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials", IWEPNM 95, Kirchberg/Tirol, März 1995 (erscheinen im August 1995)
- [LOO 95] C. Looney, A.K. Gangopadhyay und J.S. Schilling, private Mitteilung
- [LÜD 94] K. Lüders, *Phys. Blätter* **50**, 166 (1994)
- [LUD 94a] H.A. Ludwig, W.H. Fietz, F.W. Hornung, K. Grube, B. Renker und G.J. Burkhart, *Physica C* **234**, 45 (1994)
- [LUD 94b] H.A. Ludwig, W.H. Fietz, F.W. Hornung, K. Grube und G.J. Burkhart, *Zeitschrift für Physik* **96**, 179 (1994)
- [MAN 65] M. Mansmann, *Zeitschrift für Kristallographie* **122**, 399 (1965)
- [MAR 95] M.C. Martin, D. Koller, C. Kendziora, A. Rosenberg und L.Mihaly, Tagungsbeitrag IWEPNM 95, Kirchberg/Tirol
- [MAZ 93a] I.I. Mazin, A.I. Liechtenstein, O. Gunnarsson, O.K. Andersen, V.P. Antropov und S.E. Burkov, *Phys.Rev.Lett.* **70**, 4142 (1993)

- [MAZ 93b] I.I. Mazin, O.V. Dolgov, A. Golubov und S.V. Shulga, *Phys.Rev.B* **47**, 538 (1993)
- [MCM 68] W.L. McMillan, *Phys.Rev.* **167**, 331 (1968)
- [MEH 95] M. Mehring, A. Grupp, P. Küster, T. Kälber, J. Pfeufer, F. Rachdi, K.F. Thier und G. Zimmer, Tagungsbeitrag IWEPNM 95, Kirchberg/Tirol
- [MEI 91] C. Meingast, W. Goldacker, U. Wildgruber, International Workshop on Chevrel Phase Superconductors, Schweiz 1991 (unveröffentlicht)
- [MOR 91] J. Mort, R. Ziolo, M. Machonkin, D.R. Huffman und M.I. Ferguson, *Appl.Phys.Lett.* **61**, 1829 (1992)
- [MOV 94] R. Movshovich, M.F. Hundley, J.D. Thompson, P.C. Canfield, B.K. Cho und A.V. Chubukov, *Physica C* **227**, 381 (1994)
- [MUR 94] C. Murayama, N. Mori, H. Tagaki, H. Eisaki, K. Mizuhashi, S. Uchida und R.J. Cava, *Physica C* **235-240**, 2545 (1994)
- [PIK 94] W.E. Pickett und D.J. Singh, *Phys.Rev.Lett.* **72**, 3702 (1994)
- [POI 93] D.M. Poirier und J.H. Weaver, *Phys.Rev.B* **47**, 10959 (1993)
- [POI 94] D.M. Poirier und J.H. Weaver, Progress in Fullerene Research, World Scientific, S.247ff
- [RAM 92] A.P. Ramirez, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy und R.C. Haddon, *Phys.Rev.Lett.* **69**, 1687 (1992)
- [RAM 94] A.P. Ramirez, *Superconductivity Review* **1**, 90 (1994)
- [REN 95] B. Renker, private Mitteilung
- [RIE 94] H. Rietschel, "Supraleitung in Fullerenverbindungen", zu veröffentlichen
- [ROT 94] G. Roth, private Mitteilung
- [SAT 92] S. Satpathy, V.P. Antropov, O.K. Andersen, O. Jepsen, O. Gunnarsson, A.I. Liechtenstein, *Phys.Rev.B* **46**, 1773 (1992)
- [SCH 85] T. Scheuring, K.G. Weil, *Surface Science* **156**, 457 (1985)
- [SCH 92] M. Schlüter, M. Lannoo, M. Needels, G.A. Baraff und D. Tomanek, *Phys.Rev.Lett.* **68**, 526 (1992)
- [SCH 93] J.A. Schlueter, U. Welp, H.H. Wang, U. Geiser, J.M. Williams, M.J. Bauer, J.M. Cho, J.L. Smart und S.A. Taha, *Physica C* **216**, 305 (1993)
- [SCH 94] H. Schmidt und H.F. Braun, *Physica C* **229**, 315 (1994)
- [SIE 94a] T. Siegrist, R.J. Cava, J.J. Krajewski und W.F. Peck Jr., zu veröffentlichen
- [SIE 94b] T. Siegrist, H.W. Zandbergen, R.J. Cava, J.J. Krajewski und W.F. Peck Jr., *Nature* **367**, 254 (1994)
- [SNY 94] J. Snyder und A. Simon, *Adv.Materials* **6**, 374 (1994)
- [SPA 92] G. Sparr, J.D. Thompson, R.L. Whetten, S.-M. Huang, R.B. Kaner, F. Diederich, G. Grüner und K. Holczer, *Phys.Rev.Lett.* **68**, 1228 (1992)
- [STE 94] P.W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Janossy, S. Pekker, G. Oszlanyi und L. Forro, *Nature* **370**, 636 (1994)
- [STE 95a] C. Steinleitner, private Mitteilung
- [STE 95b] P.W. Stephens, Tagungsbeitrag IWEPNM 95, Kirchberg/Tirol
- [TAK 94] H. Takagi, R.J. Cava, H. Eisaki, J.O. Lee, K. Mizuhashi, B. Batlogg, S. Uchida, J.J. Krajewski und W.F. Peck Jr., *Physica C* **228**, 389 (1994)

- [TAN 93] K. Tanigaki, T.W. Ebbesen, J.S. Tsai, I. Hirose and J. Mizuki, *Europhysics Lett.* **23**, 57 (1993)
- [TES 95] S. Teslic, T. Egami und J.E. Fischer, *Phys.Rev.B* **51**, 5973 (1995)
- [TOY 88] N. Toyota, T. Kobayashi, M. Kataoka, H.F.J. Watanabe, T. Fukase, Y. Muto und F. Takei, *J.Phys.Soc.Jap.* **57**, 3089 (1988)
- [TYC 91] R. Tycko, G. Dabbagh, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, R.M. Fleming, A.P. Ramirez und J.C. Tully, *Science* **253**, 884 (1991)
- [TYC 92] R. Tycko, G. Dabbagh, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, A.P. Ramirez, und R.M. Fleming, *Phys.Rev.Lett.* **68**, 1912 (1992)
- [UEM 91] Y.J. Uemura, A. Keren, L.P. Le, G.M. Luke, B.J. Sternlieb, W.D. Wu, J.H. Brewer, R.L. Whetten, S.M. Huang, S. Lin, R.B. Kaner, F. Dierich, S. Donovan, G. Grüner und K. Holczer, *Nature* **352**, 606 (1991)
- [ULM 94] G. Ulmer, private Mitteilung (AFM-Untersuchungen)
- [VER 93] M.A. Verheijen, W.J.P. van Enckevort und G. Meijer, *Chem.Phys.Lett.* **216**, 72 (1993)
- [WEA 94] J.H. Weaver und D.M. Poirier, *Solid State Physics*, Vol.48, S.71ff (1994)
- [XIA 93] X.-D. Xiang, J.G. Hou, V.H. Crespi, A. Zettl und M.L. Cohen, *Nature* **361**, 54 (1993)
- [YOS 93] Y. Yoshinari, H. Alloul, G. Kriza und K. Holczer, *Phys.Rev.Lett.* **71**, 2413 (1993)
- [ZHA 91] Z. Zhang und C.M. Lieber, *Mod.Phys.Lett.* **5**, 1905 (1991)
- [ZHO 92a] O. Zhou und D.E. Cox, *J.Phys.Chem.Solids* **53**, 1373 (1992)
- [ZHO 92b] O. Zhou, Q. Zhu, B.M. Vaughan, J.E. Fischer, P.A. Heiney, N. Coustel, J. McCauley Jr., A.B. Smith III und D.E. Cox, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* **270**, 191 (1992)
- [ZHU 93] Q. Zhu, Q. Zhou, J.E. Fischer, A.R. McGhie, W.J. Romanov, R.M. Strongin, M.A. Cichy und A.B. Smith III, *Phys.Rev.B* **47**, 13948 (1993)