

**Transporteigenschaften
von
Hochtemperatursupraleitern
und des
Schwere-Fermionen- Systems CePtSi
bei
tiefen Temperaturen**

Diplomarbeit von
Michael Baenitz

August 1990

Technische Hochschule Darmstadt
Institut für Festkörperphysik

Inhaltsverzeichnis

Einleitung

<u>1. Meßstand</u>	1
1.1 Allgemeine Beschreibung der Apparatur	1
1.2 Meßgrößen und Meßprinzip	2
.1 Wärmeleitfähigkeit	2
.2 Elektrischer Widerstand	3
.3 Thermokraft	4
.4 Zusammenhang zwischen Meßgrößen und Transportintegralen	6
1.3. Meßanordnung	8
.1 Probenanordnung	8
.2 Thermometrie	9
.3 Probenhalter	12
.4 Meßtechnik	21
1.5 Fehlerbetrachtung	20
<u>2. Theorie der Wärmeleitfähigkeit</u>	27
2.1 Phononen	27
2.2 Elektronen	32
<u>3. Hochtemperatursupraleiter</u>	34
3.1 Einleitung	34
3.2 Modellvorstellungen, Strukturen und Parameter der Systeme	36
3.3 Wärmeleitfähigkeit von Hochtemperatursupraleitern	39
3.4 Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Polykristallen	41
.1 Meßergebnisse	42
(a) $\text{La}_{(2-X)}\text{Sr}_X\text{CuO}_4$	42
(b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-\delta)}$	46
(c) $\text{BaPb}_{(1-X)}\text{Bi}_X\text{O}_3$	50
.2 Auswertung und Diskussion	52

3.5	Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Einkristallen	61
.1	Meßergebnisse	62
	(a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-\delta)}$	62
	(b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{(8+\delta)}$	65
.2	Auswertung und Diskussion	69
3.6	Zusammenfassung der Ergebnisse	74

4. Transportmessungen am Schwere-Fermionen-System CePtSi 75

4.1	Einleitung	75
4.2	Transportgrößen der Schwere-Fermionen Systeme	77
.1	Elektrischer Widerstand	77
.2	Thermokraft	79
.3	Wärmeleitfähigkeit und Lorenzverhältnis	80
4.3.	Meßergebnisse, Diskussion und Ausblick	81

Literaturverzeichnis

Einleitung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit werden Transportmessungen an den keramischen Supraleitern $\text{Ba}(\text{PbBi})\text{O}_3$, $(\text{LaSr})_2\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ und an dem Schwere-Fermionen System CePtSi vorgestellt.

Der mit Hilfe des hier verwendeten ^3He - ^4He -Verdünnungskühlers zugängliche Temperaturbereich beträgt $0,05\text{K} \leq T \leq 9,5\text{K}$.

In diesem Temperaturbereich befinden sich alle Hochtemperatursupraleiter im supraleitenden Zustand ($T \ll T_c$), das heißt sowohl der elektrische Widerstand als auch die Thermokraft sind Null und als einzige Transportgröße bleibt die Wärmeleitfähigkeit.

Für tiefe Temperaturen ($T \leq 1\text{K}$) zeigt sich in der Wärmeleitfähigkeit der untersuchten HTSL ein Abweichen vom erwarteten phononischen Wärmeleitfähigkeitsverlauf in Form eines linearen Wärmeleitfähigkeitsbeitrages. Ein linearer Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit ist für Supraleiter bei $T \ll T_c$ sehr ungewöhnlich, da man hier aufgrund der im allgemeinen stark ausgebildeten Energielücke keine niederenergetischen Anregungen erwartet und die Wärmeleitung somit alleine durch die Phononen bestimmt sein sollte. Für die phononische Wärmeleitfähigkeit erwartet man für $T \ll \Theta$ eine T^3 -Abhängigkeit.

Im Mittelpunkt dieser Diplomarbeit steht die Untersuchung dieser Wärmeleitfähigkeitsanomalie an polykristallinen und einkristallinen Proben der verschiedenen HTSL-Systeme. Es soll hier einerseits gezeigt werden, daß es sich bei dem linearen Wärmeleitfähigkeitsbeitrag um eine intrinsische Eigenschaft aller keramischen Supraleiter handelt und andererseits, daß dieser Beitrag nicht phononischer Natur ist, sondern entgegen obiger Annahme, durch die Existenz normalleitender Ladungsträger im supraleitenden Zustand zu erklären ist.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit $\sigma(T)$ und der Wärmeleitfähigkeit $K(T)$, am Schwere-Fermionen-System CePtSi können Auskunft über die Art des Ladungs- b. z. w. Energietransports, das heißt über die Wechselwirkung der am Transport beteiligten Teilchen untereinander und mit der mikroskopischen Struktur der Probe selbst geben. Die Messung der Thermokraft $S(T)$ erlaubt eine Aussage über die Änderung der Zustandsdichte der Leitungselektronen an der Fermikante

1.1. Allgemeine Beschreibung der Apparatur

Da die gesamte Anlage schon einige Jahre in Betrieb ist, möchte ich den apparativen Teil dieser Diplomarbeit auf die kurze Darstellung der grundlegenden Prinzipien und der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Veränderungen beschränken.

Eine detaillierte Beschreibung der gesamten Apparatur, d.h. Aufbau und Funktionsweise des ^3He - ^4He -Verdünnungskühlers, sowie der Meß- und Regeltechnik ist in der Diplomarbeit von G.Sparn zu finden (Sparn 1985). Die Diplomarbeiten von Karin Vey und Wilfried Denz zeigen die weiteren Veränderungen der Apparatur im Laufe der Zeit auf (Vey 1987) (Denz 1989).

Die durchgeführten Veränderungen standen unter dem Gesichtspunkt der Miniaturisierung, d.h. dem Bestreben Messungen von Transportgrößen an möglichst kleinen Proben (z.B. Einkristalle) durchführen zu können. So wurden verschiedene Probenhalter konstruiert und getestet (Kap.:1.3.3), und die Möglichkeit der Verwendung platzsparender Thermolemente als Temperatursensoren auf der Probe untersucht (Kap.: 1.3.2).

Die mit dem ^3He - ^4He -Verdünnungskühler im kontinuierlichen Betrieb erreichbaren tiefsten Temperaturen liegen bei ca. 50mK.

Zu hohen Temperaturen hin ist der Meßbereich durch die Sprungtemperatur der verwendeten NbTi-Drähte ($T_C=9,2\text{K}$) begrenzt.

Die Vorkühlung der Apparatur erfolgt zuerst durch flüssigen Stickstoff ($T(\text{LN}_2)=77\text{K}$) und danach durch flüssiges Helium ($T(\text{L}^4\text{He})=4,2\text{K}$). Mit dem Abpumpen von ^4He in der sogenannten 1K-Platte (*cold-plate*) wird dann schließlich eine Temperatur von $T \approx 1\text{Kelvin}$ erreicht. Diese Temperatur erlaubt das Kondensieren der ^3He - ^4He -Mischung. Bei einem Mischungsanteil von 25% ^3He arbeitet der Mischkühler oberhalb von $T \approx 0,6\text{K}$ als He-Verdampfer bis es dann schließlich bei $T \approx 0,6\text{K}$ zur Phasentrennung kommt und das eigentliche Kühlprinzip des Mischkühlers ("Verdampfen" von ^3He aus der ^3He -reichen Phase in die ^3He -arme Phase) wirksam wird (Betts 1976) (Lounasma 1974).

Bei 100mK besitzt der verwendete Mischkühler eine Kühlleistung von $\dot{Q} \approx 20\mu\text{W}$.

1.2. Meßgrößen und Meßprinzip

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die einzelnen Transportgrößen und stellt die Meßverfahren kurz vor.

1.2.1. Wärmeleitfähigkeit

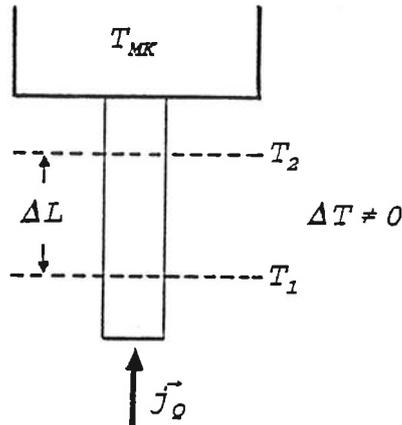


Abb.1.1 Anordnung zur Messung der Wärmeleitfähigkeit (Vey 1987)

\vec{j}_Q : Vektor der Wärmestromdichte $|\vec{j}_Q| = \dot{Q} / A$

ΔL : Abstand der Temperaturabgriffe T_1 , T_2

A : Querschnittsfläche der Probe

\dot{Q} : Heizleistung, $\dot{Q} = R \cdot J^2$

Das *Fouriersche* Gesetz der Wärmeleitung gibt den allgemeinen Zusammenhang zwischen dem Vektor der Stromdichte j_Q , dem Tensor der Wärmeleitfähigkeit \underline{K} und dem Gradienten der Temperatur ∇T wieder.

$$(1.1) \quad \vec{j}_Q = -\underline{K} \text{ grad } T$$

Für polykristalline Proben folgt direkt eine skalare Beziehung zwischen den verschiedenen Größen.

$$(1.2) \quad j_Q = \frac{\dot{Q}}{A} = \frac{R \cdot J^2}{A} = K \frac{\Delta T}{\Delta L}$$

R : ohmscher Widerstand des Heizers

J : Heizstrom

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

Es folgt nun direkt die Meßvorschrift für die thermische Leitfähigkeit:

$$(1.3) \quad K = \frac{R \cdot J^2}{\Delta T} \cdot \left(\frac{\Delta L}{A} \right)$$

Die Probe wird mit Hilfe des Probenheizers am unteren Ende mit konstanter Heizleistung erwärmt. Der Wärmestrom bleibt über die Probe erhalten (keine Quellen oder Senken, $\text{div}j=0$) und fließt in Richtung Mischkammer ab. Es stellt sich ein stationärer Zustand ein. Der Temperaturgradient entlang der Probe wird durch den Differenzenquotienten (Gl.(1.2) $\text{grad}_x = \partial T / \partial x \approx \Delta T / \Delta x$) angenähert und über die beiden Temperaturfühler (Kohlewiderstände) im definierten Abstand $\Delta x=L$ bestimmt.

1.2.2. Elektrische Leitfähigkeit

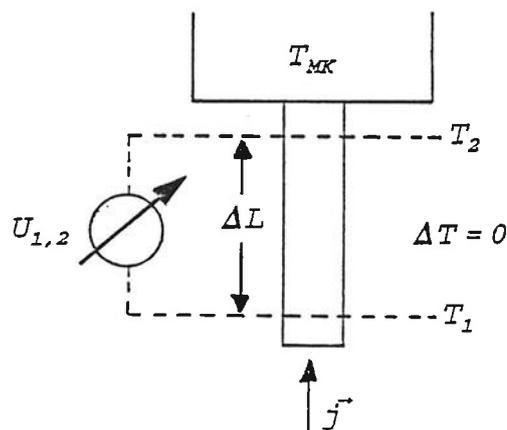


Abb.1.2 Anordnung zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit (Vey 1987)

\vec{j} : Vektor der elektrischen Stromdichte $|\vec{j}| = J/A$

J : Probenstrom (wahlweise d.c. oder a.c.)

$U_{1,2}$: über ΔL abgegriffene Gleich - bzw. Wechselspannung

Das lokale Ohm'sche Gesetz verknüpft die elektrische Stromdichte j mit dem Leitfähigkeitstensor $\underline{\sigma}$ und der elektrischen Feldstärke E .

$$(1.4) \quad \vec{j} = \underline{\sigma} \cdot \vec{E}$$

$$(1.5) \quad \vec{E} = - \text{grad} \Psi$$

Für Polykristalle gehen Gleichung (1.4) und (1.5) in ihre skalare Form über. Für kleine Änderungen des Potentials entlang der Probe kann der Gradient wiederum durch den Differenzenquotienten ($E = \text{grad}_x \Psi \approx \Delta \Psi / \Delta L = U / \Delta L$) ersetzt werden.

Es folgt die Gleichung für die elektrische Leitfähigkeit σ :

$$(1.6) \quad \sigma = \frac{j}{E} = \frac{J}{U_{1,2}} \cdot \left(\frac{\Delta L}{A} \right)$$

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit befindet sich die Probe über die gesamte Länge auf konstanter Temperatur ($\text{grad}_x T = 0$).

Der Wechselstrom wird am unteren Ende der Probe eingespeist, und die abfallende Wechselspannung wird über die Spannungsabgriffe der beiden Probenklemmen im Abstand ΔL aufgenommen.

Bei der hier verwendeten a.c.-Methode zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes wird dieser nur relativ bestimmt.

Die Eichung der Widerstandsskala erfolgt durch eine Absolutwertbestimmung des Widerstandes mittels der Gleichspannungsmeßmethode.

1.2.3. Thermokraft

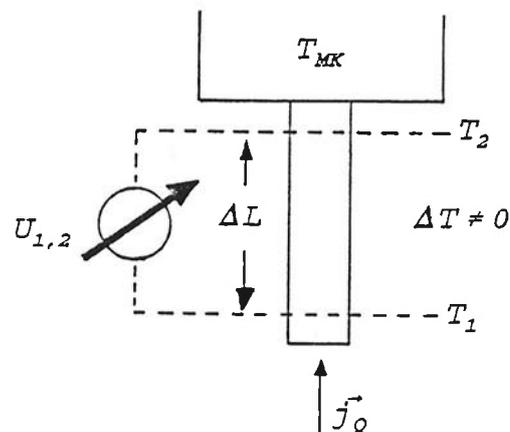


Abb.1.3 Anordnung zur Messung der Thermospannung (Vey 1987)

$U_{1,2}$: über ΔL abgegriffene Thermospannung

Die thermoelektrische Kraft \underline{S} wird definiert durch das elektrische Feld, das bei offenem Stromkreis von einem Temperaturgradienten erzeugt wird.

$$(1.7) \quad \vec{E} = \underline{S} \text{ grad } T$$

Für Polykristalle kann die Gleichung wiederum skalar geschrieben werden.

Durch das Aufprägen einer konstanten Heizleistung wird, wie bei der Wärmeleitfähigkeitsmessung, ein Temperaturgradient über die Probe erzeugt. Der Abgriff der resultierenden Thermospannung erfolgt jeweils über eine Reihenschaltung aus supraleitendem NbTi-Draht und Cu-Draht.

Am Nanovoltmeter wird somit die Summe der Thermospannungsbeiträge der Probe und des Kupfers gemessen. ($U_{\text{NbTi}}=0, T \leq T_C$)

Das Prinzip der Messung entspricht dem der offenen *Thermokette* (Busch, Schade 1973). Die Übergänge NbTi-Cu befinden sich jeweils auf gleicher Temperatur.

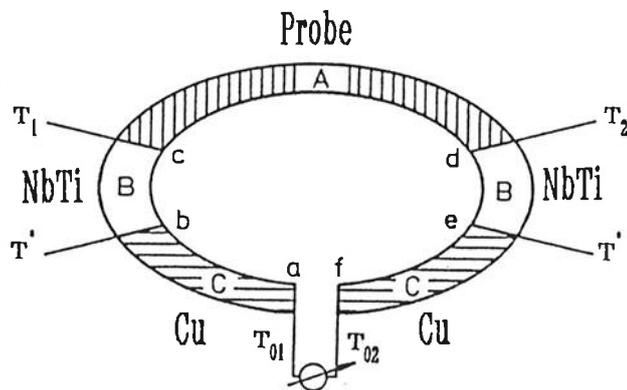


Abb.1.4 Prinzip der offenen Thermokette

$$(1.8) \quad -U = \oint \underline{E} \, dr = \oint \underline{S} \, dT$$

$$-U = \int_{T_{01}}^{T'} S_{\text{Cu}} \, dT + \int_{T_1}^{T_2} S_P \, dT + \int_{T''}^{T_{02}} S_{\text{Cu}} \, dT$$

$$\Rightarrow U = U_{\text{Cu}} + U_P, \quad U_P = -S_P \cdot (T_2 - T_1)$$

Die parasitäre Thermospannung des Kupfers läßt sich durch die Messung mit und ohne Temperaturgradient auf der Probe eliminieren ($T^*, T_{01}, T_{02} = \text{konst.}$).

Somit ergibt sich die Meßvorschrift für die Thermokraft:

$$(1.9) \quad \begin{aligned} U|_{\text{grad } T \neq 0} &= U_{Cu} + U_P \\ \Rightarrow S &= \frac{U|_{\text{grad } T \neq 0} - U|_{\text{grad } T = 0}}{T_1 - T_2} \\ U|_{\text{grad } T = 0} &= U_{Cu} \end{aligned}$$

1.2.4. Zusammenhang zwischen Meßgrößen und Transportintegralen

Die Bestimmung der charakteristischen elektronischen Transportgrößen K , σ , S , L/L_0 verlangt die Kenntnis der durch äußere Kräfte (Felder) und Temperaturgradienten gestörten Verteilungsfunktion des Elektronensystems.

Die zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion $F(E,t)$ setzt sich aus einem translatorischen Anteil (*Drift*, *Diffusion*) und einem Wechselwirkungsanteil (*Stoßterm*) zusammen (Busch, Schade 1973). Im stationären Zustand gilt:

$$(1.10) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right) = \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right)_{\text{Trans}} + \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right)_{\text{WW}} = 0$$

Unter Verwendung des Relaxationszeitansatzes für den Wechselwirkungsterm ($\partial F/\partial t = (F - F_0)/\tau = g/\tau$, siehe z.B. Busch, Schade) folgt die allgemeine *Boltzmann-Transportgleichung*:

$$(1.11) \quad \frac{F - F_0}{\tau} = -(\vec{v} \cdot \text{grad}_{\vec{r}} F + \dot{k} \cdot \text{grad}_{\vec{k}} F)$$

Das Lösen obiger Gleichung wird durch die Annahme kleiner Änderungen der Besetzungswahrscheinlichkeit ($F(E) \approx F_0(E) \gg g(E) \Rightarrow$ *linearisierte Boltzmann-Gleichung*) vereinfacht.

Mit Hilfe der gestörten Verteilungsfunktion kann nun der Ladungs- und der Wärmestrom (Gl. 1.12) berechnet werden. Die Einführung der sogenannten *Transportintegrale* K_n führt zu einer vereinfachten Darstellung der einzelnen Transportgrößen. (Tab. 1.1)

$$(1.12) \quad \text{elektrische Stromdichte: } \vec{j} = 2 \cdot e \int_0^{\infty} \vec{v}(E) \cdot D(E) \cdot F(E) \cdot dE$$

$$\text{Wärmestromdichte: } \vec{j}_Q = 2 \int_0^{\infty} (E - \epsilon_F) \cdot \vec{v}(E) \cdot D(E) \cdot F(E) dE$$

$$(1.13) \quad \text{Transportintegrale: } K_n = \int \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \tau(\vec{k}) \cdot (E - \epsilon_F)^n \cdot \frac{\partial F_0}{\partial E} d^3K$$

$n = 0, 1, 2$

Bezeichnung	RB	Definitionsgleichung	Zusammenhang mit Meßgrößen	Zusammenhang mit Transport-Integralen
isotherme elektrische Leitfähigkeit	$\vec{\nabla}T = 0$	$\sigma = \frac{j}{E}$	$\sigma = \frac{J}{U} \cdot \frac{\Delta L}{A}$	$\sigma = e^2 \cdot K_0$
statische thermische Leitfähigkeit	$\vec{j} = 0$	$K = \frac{-j_Q}{ \vec{\nabla}T }$	$K = \frac{R \cdot J^2}{\Delta T} \cdot \frac{\Delta L}{A}$	$K = \frac{1}{T} \cdot \left[K_2 - \frac{K_1^2}{K_0} \right]$
statische Thermokraft	$\vec{j} = 0$	$S = \frac{-U}{\Delta T}$	$S = \frac{-U}{\Delta T}$	$S = \frac{1}{e \cdot T} \left(\frac{K_1}{K_0} \right)$

Tab.1.1 Zusammenhang zwischen den Meßgrößen und den Transportintegralen K_n
(RB:Randbedingungen)

1.3. Meßanordnung

1.3.1. Probenanordnung

Die Anordnung des Probenhalters und der Probe selbst ist das letzte Glied in einer Kette bestehend aus Kühl-, Regel- und Experimentiereinheit (Abb.1.5).

Die Kühleinheit setzt sich aus der Vorkühlstufe (1K-Platte, ^4He -Verdampfer) und dem eigentlichen ^3He - ^4He -Mischkühler zusammen. Unterhalb der Mischkammer befindet sich der Probenhalteradapter, auf dem alle wichtigen Regelemente, wie Regelthermometer (Kohlewiderstände $R5/R6$), Kontrollthermometer (geeichte Germaniumwiderstände $Ge1/Ge2$) und Regelheizung angeordnet sind. Über den Probenhalterkopf wird dann der jeweilige Probenhalter samt Probe angekoppelt.

Die gesamte Anordnung befindet sich innerhalb der Vakuumkanne ($p \approx 10^{-6}\text{mbar}$), wobei das Experiment selbst durch zwei Strahlungsschilde ($T_{\text{MK}}; T_{\text{cold-plate}}$) gegen die Wärmestrahlung des 4,2K-warmen Vakuumbechers geschützt ist.

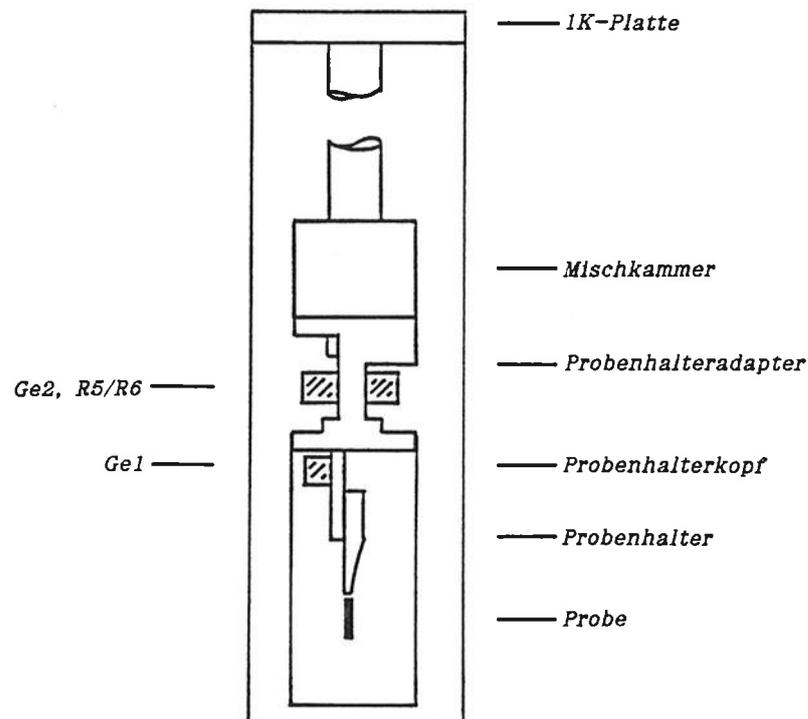


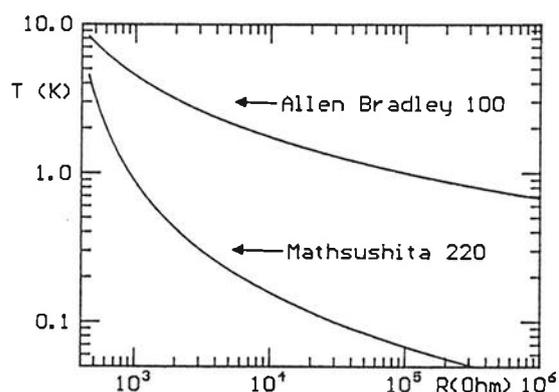
Abb.1.5 Schematische Darstellung von Kühl-, Regel- und Experimentiereinheit.

1.3.2. Thermometrie

Als Temperatursensor auf der Probe und zur Regelung der Badtemperatur werden Kohlewiderstände verwendet. Geeichte Germaniumwiderstände (der Firma: *Lake Shore Cryotronics*, Ge1:GR200 A-30 für $0,05\text{K} \leq T \leq 1,6\text{K}$, Ge2:GR200 B-500 für $1\text{K} \leq T \leq 10\text{K}$) dienen zur Kontrolle der Badtemperatur und können gegebenenfalls auch zur Regelung und als Eichreferenz verwendet werden. (Sparn 1985).

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde ein weiteres Thermometerpaar (je zwei Hoch- und Tieftemperatursensoren) aufgebaut und geeicht. Als Sensoren werden im Tieftemperaturbereich ($0,025\text{K} \leq T \leq 1\text{K}$) Kohlewiderstände der Firma *Mathsushita* (Nennwiderstand 220Ω) und im Hochtemperaturbereich ($0,9\text{K} \leq T \leq 9\text{K}$) Kohlewiderstände der Firma *Allen Bradley* (Nennwiderstand 100Ω) verwendet.

Die Kohlewiderstände besitzen eine reproduzierbare Temperaturcharakteristik (Abb.1.6), welche sich gut durch einen sog. *3-Parameter-Fit* (Gl.(1.12)) beschreiben läßt (Bredl 1985).



3-Parameter-Fit:

(1.12)

$$T = T_0 \cdot \exp \left\{ \frac{-\ln [\ln (R/R_0)]}{A_0} \right\}$$

Abb.1.6 Charakteristik der verwendeten Kohlewiderstände in doppellogarithmischer Auftragung

Zur Eichung der Thermometer wird eine Suszeptibilitätsmeßanordnung des *National Bureau of Standards* (SRM767,SRM768) verwendet. Die Aufnehmerspule enthält hierbei verschiedene supraleitende Elemente, deren Übergangstemperaturen jeweils durch den Sprung in der Suszeptibilität lokalisiert werden können. Als Temperatureichpunkte werden folgende Sprungtemperaturen verwendet:

Element	Ir	AuAl ₂	AuIn ₂	Cd	Zn	Al	In	Pb
T _C /mK	99,17	160,53	204,29	519,0	851	1179	3414	7199

Die relative Abweichung der Fitwerte nach Gl.(1.12) von den Eichpunkten beträgt maximal 0,5%. Zu den Details des Eichverfahrens selbst möchte ich auf die ausführliche Darstellung in der Diplomarbeit von G.Sparn verweisen (Sparn 1985).

Die Größe der als Temperaturfühler auf der Probe verwendeten Kohlethermometer setzt eine untere Grenze für die Größe der verwendbaren Proben. Der Abstand der Temperaturabgriffe voneinander wird durch die Größe der Widerstandskörper auf ca. 3mm begrenzt, was für die Probe eine Mindestlänge von 5mm erfordert.

Um Proben geringerer Länge ($l=1-2\text{mm}$) messen zu können, müssen entweder andere Temperaturfühler und/oder andere Probenhalter verwendet werden.

Im folgenden soll nun die Verwendbarkeit eines AuFe-Thermoelementes als Differentialthermometer bei Wärmeleitfähigkeitsmessungen an HTSL und Schwere-Fermionen-Systemen diskutiert werden.

Der Einsatz von Thermoelementen ist nur dann möglich, wenn der Wärmestrom entlang des Thermoelementdrahtes klein ist gegen den Wärmestrom entlang der Probe (d.h. der Wärmewiderstand des Au-Fe Drahts ist groß gegenüber dem Wärmewiderstand der Probe).

Dies stellt besondere Anforderungen an Länge und Querschnitt ($\pi d^2/4$) der verwendeten Au-Fe-Drähte um den Fehler in K minimal zu halten.

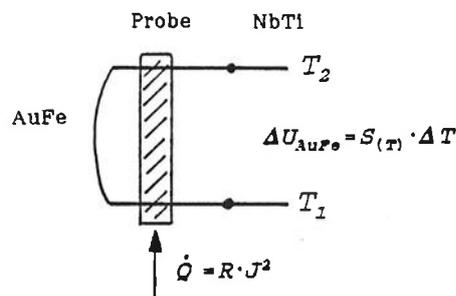


Abb.1.7 Wärmeleitfähigkeitsmessung mit einem Au-Fe Thermoelement

$$\dot{Q} = R \cdot J^2 = \dot{Q}_{\text{Au-Fe}} + \dot{Q}_{\text{Probe}} = K_{\text{Au-Fe}} \cdot \Delta T \cdot \left(\frac{A}{L}\right)_{\text{Au-Fe}} + K_{\text{Probe}} \cdot \Delta T \cdot \left(\frac{A}{L}\right)_{\text{Probe}}$$

Forderung: $\frac{\dot{Q}_{\text{Au-Fe}}}{\dot{Q}_{\text{Probe}}} \leq 1\% \Rightarrow \left(\frac{A}{L}\right)_{\text{Au-Fe}} \leq 10^{-2} \cdot \left(\frac{K_{\text{Probe}}}{K_{\text{Au-Fe}}}\right) \cdot \left(\frac{A}{L}\right)_{\text{Probe}}$

Abschätzung für $T=0.1\text{K}$:

$$K_{\text{Probe}} \approx 10^{-2} \text{ m W/Kcm}$$

$$K_{\text{Au-Fe}} = 7,5 \text{ m W/Kcm (Abb.1.8)}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{A}{L}\right)_{\text{Au-Fe}} \leq 4 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$$

d/ μm	10	20	50	100
L/cm	4	16	100	400

Tab.1.2 Länge und Durchmesser der zu verwendeten AuFe-Drähte

Wegen des linearen Wärmeleitfähigkeitsverlaufes der betrachteten AuFe-Verbindung (Abb.1.8) bleibt der Fehler in K je nach Probe ($K_P \propto T^n \rightarrow (K_P/K_{Au-Fe}) \propto T^{n-1}$) entweder konstant (Elektronen $n=1$) oder verkleinert sich sogar noch erheblich (Phononen $n=3$).

Unter Berücksichtigung obiger Auflagen für den Geometriefaktor ist somit eine Verwendung von AuFe-Thermoelementen zur Messung der Wärmeleitfähigkeit kleiner Proben ($A \approx 1\text{mm}^2$, $L \approx 3\text{mm}$) möglich.

Abbildung 1.8 zeigt den linearen Verlauf der Wärmeleitfähigkeit des Au-Fe Drahtes im Temperaturbereich $0.05\text{K} \leq T \leq 10\text{K}$.

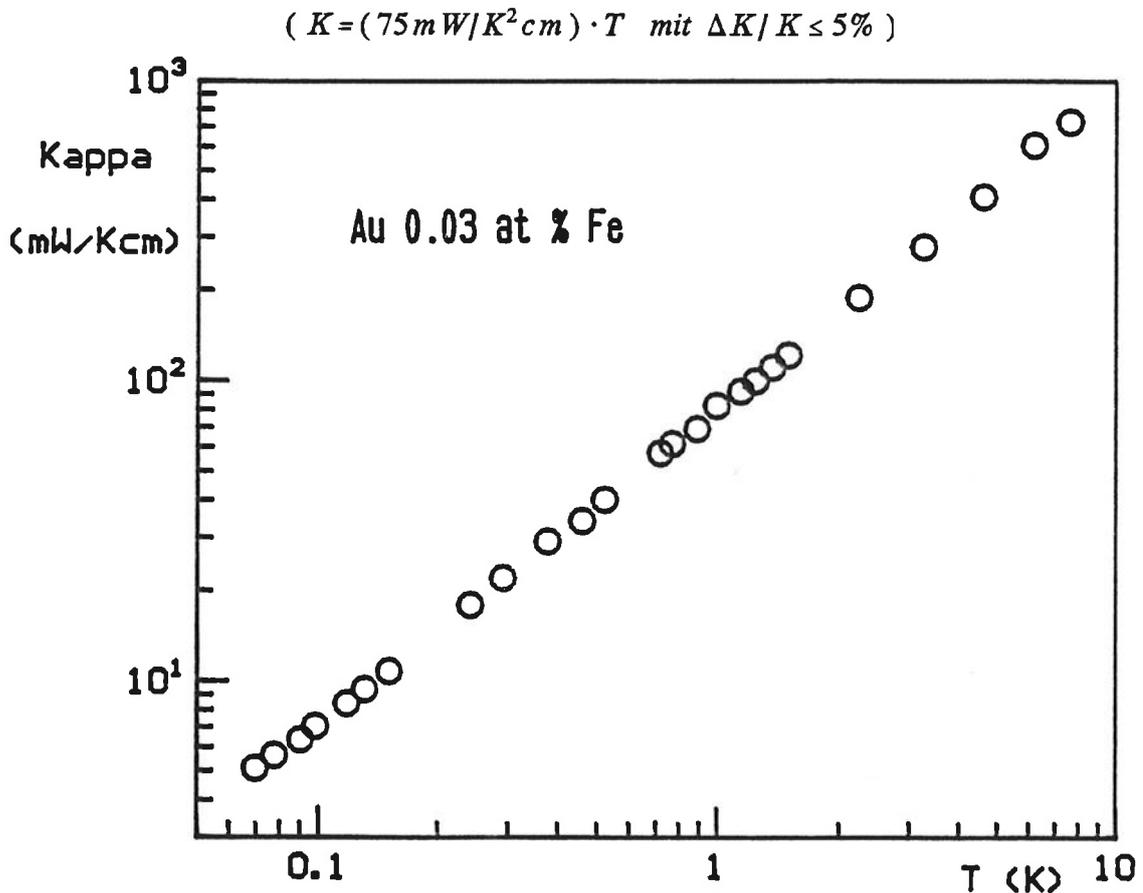


Abb.1.8 $\log K$ vs. $\log T$

Die Thermokraft der Gold-Eisen-Legierung zeigt mit negativem Absolutwert und einem Minimum nahe der charakteristischen Temperatur T^* ($\approx 10\text{K}$) den für ein *Kondosystem* typischen Verlauf (Abb.1.9) (Blatt 1976). Für tiefste Temperaturen läuft die Thermokraft linear gegen Null ($S = (-13,6 \mu\text{V/K}^2) \cdot T$ für $T \leq 0,3\text{K}$).

Die Thermokraft der hier gewählten Legierung (0.03 at % Fe) besitzt im Vergleich zu Au-Fe Verbindungen mit anderem Fe-Anteil (siehe z.B. Ravex 1982, Blatt 1976) den größten Absolutwert.

Die Genauigkeit der Bestimmung der Temperaturdifferenz mit Hilfe des Thermoelementes wird durch das Auflösungsvermögen der elektrischen Spannung und durch die Empfindlichkeit des Thermoelementes (Abb.1.9) bestimmt. Die Auflösungsgrenze der Spannungsmessung ergibt sich aus dem Auflösungsvermögen des Meßgeräts und den Spannungsrauschen der Zuleitungen zu $\Delta U \approx \pm 1nV$. Die Ungenauigkeit der Temperaturdifferenz beträgt somit absolut:

$$\Delta(\Delta T) = \pm 1mK, \text{ bei } T = 0,1K$$

$$\Delta(\Delta T) = \pm 0,1mK, \text{ bei } T = 1K$$

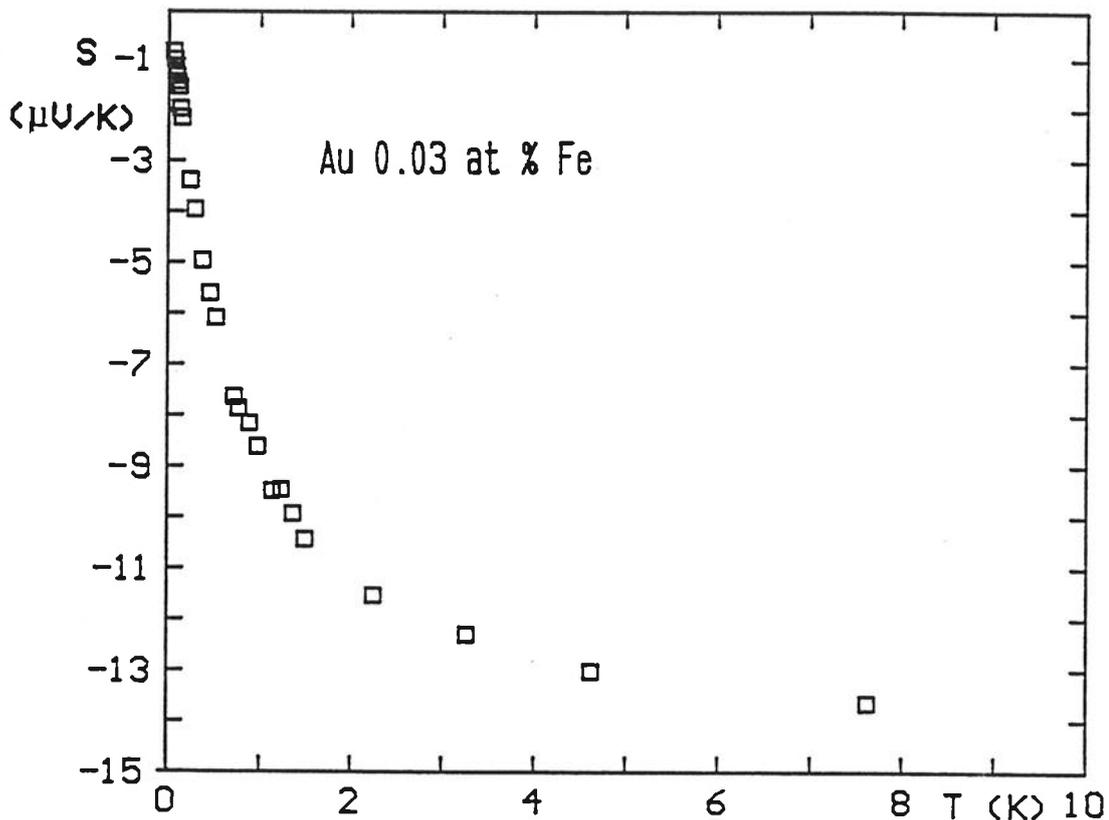


Abb.1.9 Thermokraft der Au-Fe Verbindung

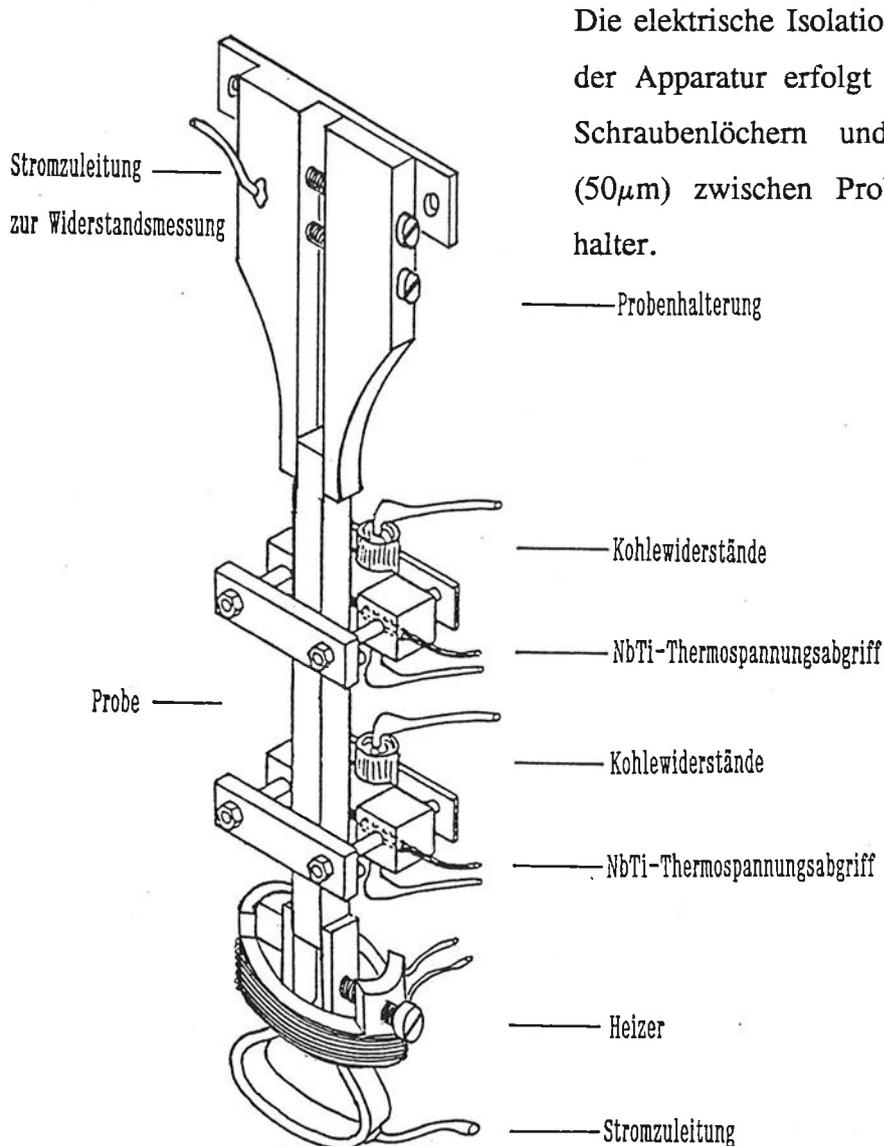
1.3.3. Probenhalter

Um speziell Einkristalle der Hoch- T_C -Supraleiter und Schwere Fermionen-Systeme oder allgemein kleine Proben ($L=1mm-3mm$) untersuchen zu können, wurden zwei neue Probenhalter aufgebaut und getestet.

Im weiteren werden nun diese beiden Probenhalter Typ1, Typ2 und der herkömmliche Probenhalter für Probenlänge $L \geq 5mm$ beschrieben.

(A) Probenhalter für Probenlänge $L \geq 5\text{mm}$

Diese Anordnung ermöglicht die Bestimmung der Thermokraft, des elektrischen Widerstandes (dc,ac) und der Wärmeleitfähigkeit.



Die elektrische Isolation der Anordnung gegenüber der Apparatur erfolgt über Vespellmuffen in den Schraubenlöchern und durch eine Captonfolie ($50\mu\text{m}$) zwischen Probenhalterkopf und Probenhalter.

Abb.1.10 Standard-Probenhalter für Proben mit Probenlänge $L \geq 5\text{mm}$

Eine detaillierte Beschreibung dieser Anordnung samt Fehlerbetrachtung findet sich in der Diplomarbeit von K.Vey (Vey 1987).

Die zusätzliche Verwendung von Silberleitkleber an der Spitze der Klemmvorrichtung verbessert die Ankopplung der schlecht wärmeleitenden HTSL-Proben an das Bad.

(B) Probenhalter für Wärmeleitfähigkeitsmessungen an kleinen Proben , ($L \approx 1-5\text{mm}$)

Typ (1):

Bei diesem Probenhaltertyp wird die Probe zwischen zwei Kupferstempeln festgeklemmt, die durch dünne Keramikstäbe miteinander verbunden sind. Zwischen der Probe und den Cu-Stempeln befindet sich jeweils noch ein Indium-Polster (Abb.1.11).

Das Indium dient wegen seiner guten Wärmeleitfähigkeit ($T \geq T_c$) zur thermischen Ankopplung der Probe und sorgt aufgrund seiner hohen Duktilität für einen Ausgleich von Unebenheiten zwischen Probe und Stempel. Dadurch erhöht sich auch die effektive Kontaktfläche zwischen Probe und Stempel, was die Ankopplung noch verbessert. Indium wird jedoch bei $T_c = 3,4\text{K}$ supraleitend, was die Wärmeleitfähigkeit ($T \geq T_c$: Elektronen dominant) drastisch reduziert ($T \leq T_c$: Phononen dominant).

Um eine gute Ankopplung der Probe auch unterhalb von $T_c = 3,4\text{K}$ zu garantieren ist es nötig, die Messung im Magnetfeld durchzuführen.

Das kritische Magnetfeld von Indium beträgt $B_{c_{T \rightarrow 0}} = 0,03\text{T}$ und ist im allgemeinen klein gegen die charakteristischen Energien der untersuchten Proben.

Die durch den Heizer eingekoppelte Wärme fließt zu einem Bruchteil auch über die Keramikstäbe in Richtung Bad ab, was eine Korrektur der gemessenen Wärmeleitfähigkeit erfordert, da diese sonst zu groß bestimmt wird. Um den temperaturabhängigen Korrekturterm zu ermitteln, wurde die Wärmeleitfähigkeit der Keramik gemessen (Abb.1.12).

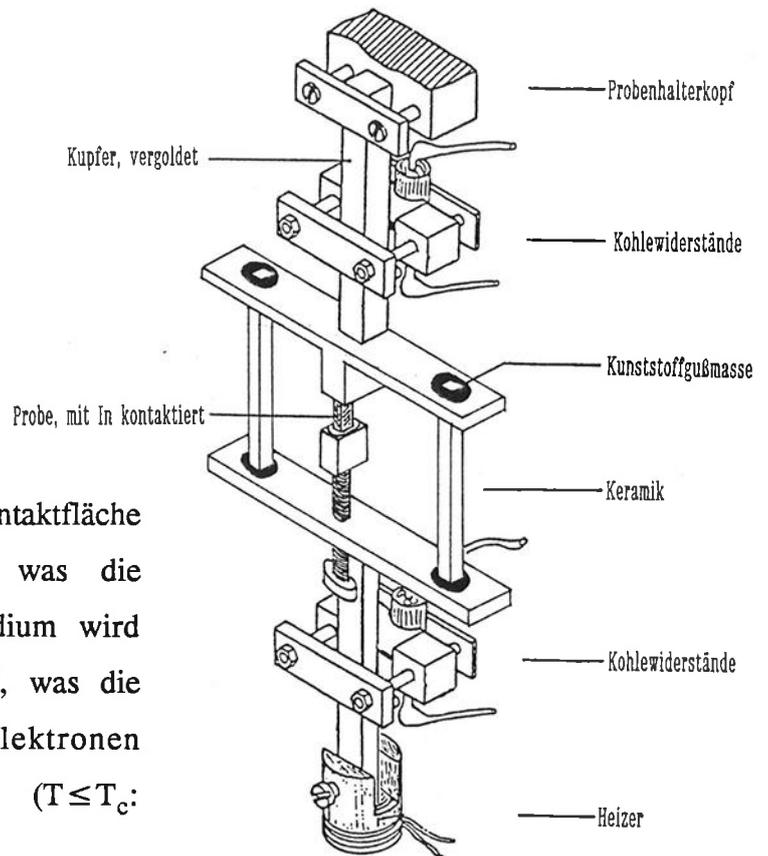


Abb.1.11 Anordnung zur Messung der Wärmeleitfähigkeit kleiner quaderförmiger Proben

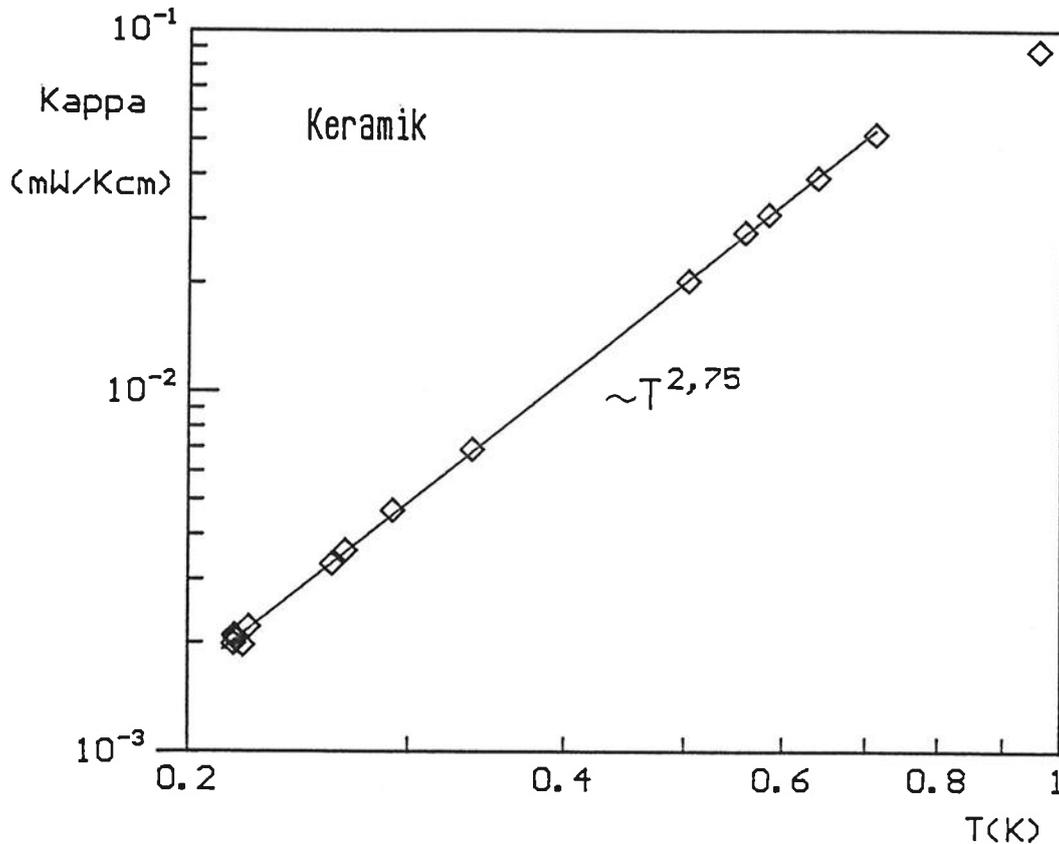


Abb.1.12 Wärmeleitfähigkeit der Keramik $\log \kappa$ vs. $\log T$ für $0,2\text{K} \leq T \leq 1\text{K}$

Die Wärmeleitfähigkeit der Keramik ist rein phononischer Natur und lässt sich unterhalb von $T \approx 0,8\text{K}$ gut ($\Delta K/K \leq 5\%$) durch folgendes Gesetz beschreiben:

$$K_K = \left[134 \cdot \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^{2,75} \right] \frac{\mu\text{W}}{\text{Kcm}}$$

Mit Hilfe des Wärmeleitfähigkeitsverhaltens der Keramik kann nun die gemessene Wärmeleitfähigkeit korrigiert werden. Für die durch den Heizer aufgeprägte Leistung gilt:

$$\begin{aligned} \dot{Q} &= R \cdot J^2 = 2 \cdot \dot{Q}_K + \dot{Q}_P = 2 \cdot K_K \cdot \left(\frac{A}{L} \right)_K \cdot \Delta T + K_P \cdot \left(\frac{A}{L} \right)_P \cdot \Delta T \\ \Rightarrow K_{\text{Probe}} &= \frac{R \cdot J^2}{\Delta T} \cdot \left(\frac{L}{A} \right)_P - 2 \cdot K_K \cdot \left(\frac{A}{L} \right)_K \cdot \left(\frac{L}{A} \right)_P = K_{\text{mess}} - K_{\text{Korr}} \end{aligned}$$

Mit dem Geometriefaktor der Keramikstäbe folgt dann der Korrekturterm.

$$K_{\text{Korr}} = \left[1,80 \cdot \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^{2,75} \cdot \left(\frac{L}{A} \right)_P \right] \frac{\mu\text{W}}{\text{Kcm}}$$

Ein wesentlicher Nachteil dieser Anordnung ist jedoch die Notwendigkeit, eine mechanisch stabile, quaderförmige Probe zu besitzen, um genügend Druck aufbringen zu können, damit der Übergangswiderstand zwischen Stempel und Probe minimal wird. Ein zu großer Übergangswiderstand kann dazu führen, daß im wesentlichen alleine die Wärmeleitfähigkeit des Übergangs bestimmt wird. (Bei einer Reihenschaltung ist das Element mit dem größten Widerstand dominant.)

Als eine weitere Möglichkeit die Probe zu kontaktieren und dabei den Übergangswiderstand möglichst klein zu halten wurde statt der Klemmverbindung nun eine Lötverbindung mit Indium getestet. Hierzu wurde auf die Keramikstäbe verzichtet und das massive Cu-Gestänge durch zwei Silberbänder ersetzt. Die Thermometer werden auf die Silberbänder geklemmt und diese wiederum am unteren b.z.w. oberen Ende der Probe angelötet.

Die gesamte Anordnung hängt frei am Probenhalterkopf. (Abb.1.14,Blockschaltbild Typ 1a) Dies hat jedoch den Nachteil, daß statt Druck nun Zug auf den Kontakten und der Probe lastet, was bei eventuellen Erschütterungen zum Abfallen, b.z.w. zum Zerschlagen der Probe führen kann.

Die Meßergebnisse haben gezeigt, daß bezüglich der Ankopplung der Probe die Lötverbindung günstiger ist, als die Klemmverbindung. Die Wärmeleitfähigkeit einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Probe wurde mit der herkömmlichen Methode (A), und den Methoden für kleine Proben Typ1, Typ1a bestimmt. Die Meßergebnisse der Methode (A) und der Methode Typ 1a ($B=0,2T;0,4T$) stimmen gut überein. Die Messung mit dem Keramik-Probenhalter zeigt jedoch eine um den Faktor zwei kleinere Wärmeleitfähigkeit und einen anderen Verlauf der gemessenen Wärmeleitfähigkeit (T^3 -Abhängigkeit). Dies läßt den Schluß zu, daß hier alleine der Übergangswiderstand zwischen Probe und Stempel gemessen wurde.

Die oben dargestellten Probleme zeigen, daß dieser Typ von Probenhalter zur Messung kleiner, mechanisch nicht sehr stabiler, HTSL-Proben ungeeignet ist. Um gerade diese Proben zu messen und Fehler durch Übergangswiderstände auszuschließen, wurde ein weiterer Probenhalter konstruiert.

Typ (2)

Bei dieser Probenhalteranordnung sind die Kohlewiderstände und der Heizer in einer Art Käfig durch Nylon-Fasern ($d \leq 0,1 \text{ mm}$, $L \geq 1 \text{ cm}$) mit extrem kleiner Wärmeleitfähigkeit fixiert (Abb.1.13).

Die Ankopplung der Probe an Bad und Thermometer wird jeweils über eine Reihenschaltung von gut wärmeleitenden Materialien, und zwar Silber (-Band) und Gold-Eisen (-Draht, 0.03 at% Fe, $d \approx 100 \mu\text{m}$), realisiert. Auf der Probe selbst wird der AuFe-Draht mit Silberleitkleber (der Firma *Grace:Eccobond 56C* mit Catalyst 9) kontaktiert.

Um eine gute Ankopplung und schnelle Thermalisierung der Probe zu garantieren, führen sechs AuFe-Drähte die Wärme in Richtung Mischkammer ab. Zu den Thermometern hin werden jeweils nur zwei, zum Heizer hin nur ein Gold-Eisen Draht verwendet. Die Gold-Eisen-Drähte werden in erster Linie mechanisch, mit dem Silberband verbunden. Das Silberband wird um den AuFe-Draht gewickelt und anschließend wird der gesamte Kontakt zusammengepreßt. Um den Kontakt mechanisch zu fixieren wird dieser nun noch verlötet. Die Temperatursensoren (Kohlewiderstände) werden schließlich auf dem Silberband festgeklemmt.

Die Kontaktierung der Probe, das heißt, das Auflegen und Verkleben der AuFe-Drähte, erfolgt unter dem Mikroskop. Die vier Abgriffe werden nacheinander verklebt, wobei der Silberleitkleber (Grace;Eccobond 56C, Catalyst 9) jeweils etwa 10 Minuten bei 100°C im Ofen aushärten muß.

Die Probe mit den vier Gold-Eisen-Kontakten wird nun in den Käfig gebracht, wo die AuFe-Drähte jeweils mit den dazugehörigen Silberbandabgriffen zu den Thermometern, dem Heizer und dem Bad hin geklemmt und verlötet werden. Die Probe selbst ist nur der Kraft ihres eigenen Gewichts ausgesetzt und wird allein durch die Gold-Eisen Drähte gehalten.

Das Ausbauen der Probe erfordert einzig und alleine das Lösen der einzelnen Verbindungen. Ein Nachteil dieser Methode ist, daß der Silberleitkleber nur auf mechanischem Wege von der Probe zu entfernen ist, was dazu führen kann, daß diese zerbricht.

Der Einsatz von Lösungsmitteln ist nicht möglich, da es hierbei unter Umständen zum Eindringen von gelöstem Silberleitkleber in die meist porösen Proben kommen kann, was die physikalischen Eigenschaften der Proben verändert.

Eine Verwendung der vier aufgeklebten Kontakte zur Widerstandsmessung ist nicht möglich, da die Kontakte allgemein sehr hochohmig sind und zu tiefen Temperaturen hin ein halbleitendes Verhalten zeigen.

Durch die Verwendung von Nylonschnüren kommt es zu einem Wärmestrom über die Nylonverspannungen des Heizers und der Thermometer (Abb.1.14 Blockschaltbild).

Der daraus resultierende anordnungsbedingte Fehler läßt sich mit Hilfe der jeweiligen Geometriefaktoren und dem Literaturwert der Wärmeleitfähigkeit für Nylon (Eder 1981) wie folgt abschätzen:

$$\dot{Q} = R \cdot J^2 = \dot{Q}_P + \sum_i \dot{Q}_{Ni} \Rightarrow K_{Probe} = \frac{R \cdot J^2}{\Delta T} \cdot \left(\frac{L}{A}\right)_P - 4 \cdot K_N \cdot \left(\frac{A}{L}\right)_N \cdot \left(\frac{L}{A}\right)_P = K_{mess} - K_{Korr}$$

Abschätzung für $T \leq 1K$:

$$K_N \leq 60 \mu W/Kcm \Rightarrow K_{Korr} \leq 0,5 \mu W/Kcm$$

$$K_{Probe} \approx 10 \mu W/Kcm \text{ bei } 0,1K \text{ bis } 1000 \mu W/Kcm \text{ bei } 1K$$

Der Korrekturterm ist somit vernachlässigbar klein gegenüber der gemessenen Wärmeleitfähigkeit.

Fazit:

Aufgrund der kleinen Wärmewiderstände von Silber und Gold und des großen Wärmewiderstandes von Nylon handelt es sich bei dieser Methode um eine echte 4-Punkt-Messung, das heißt Übergangswiderstände der Zuleitungen gehen nicht (wie bei Typ1 !) in die gemessene Wärmeleitfähigkeit ein (sie verhindern lediglich das Erreichen tiefster Temperaturen) und eine Korrektur der Messung ist nicht erforderlich.

Bei allen hier vorgestellten Anordnungen ist der Wärmefluß über die Thermometerzuleitungen sehr viel kleiner als der Wärmefluß über die Probe. Es handelt sich bei den elektrischen Zuleitungen um lange ($L \approx 30\text{cm}$), dünne ($d = 50\mu\text{m}$), supraleitende ($T_c = 9,2\text{K}$) NbTi-Drähte, die einerseits aufgrund des großen Geometriefaktors, andererseits durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit der NbTi-Legierung selbst, einen großen spezifischen Wärmewiderstand besitzen.

Um einen eventuellen Wärmefluß über die Kupfer-Nickel-Matrix der verwendeten NbTi-Drähte auszuschließen, wurde diese jeweils bei dem unteren Thermometerpaar auf einer Länge von etwa 2cm herausgeätzt.

Methode (A)	Methode (B) Typ 1	Typ 1a	Typ 2
<p>Alle polykristallinen Proben incl. T.Ph.7.1 , T.Ph.40.1 BiSrCaCuO - Einkristalle: T.Ph.15.1 T.Ph.19.1</p>	<p>T.Ph.7.1.1.</p>	<p>T.Ph.7.1.</p>	<p>Einkristalle: YBaCuO T.Ph.29, 13.1 BiSrCaCuO T.Ph. 37.1. Polykristall: T.Ph.40.1.</p>
<p>SV: Schraubverbindung K: Klemmverbindung von Probenhalter Thermometer Heizer</p>	<p>TH: Thermometerhalter P: Probe In-K: Indium-Klemmkontakt</p>	<p>In-L: Indium-Lötverbindung</p>	<p>S: Silberleitkleber N: Nylon Ag: Silberband AuFe: Gold-Eisen-Draht</p>

Abb.1.14 Blockschaltbild der Wärmewiderstände für die verschiedenen Methoden zur Wärmeleitfähigkeitsmessung

1.3.4. Meßtechnik

Am Meß- und Regelkreislauf der Apparatur wurden während dieser Diplomarbeit keinerlei Veränderungen durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in der Diplomarbeit von G. Sparn (Sparn 1985).

Abbildung 1.15 und 1.16 geben in der Form des Blockschaltbildes einen Überblick über Meß- und Regelkreislauf im Falle der Widerstands-, Wärmeleitungs- und Thermospannungsmessung.

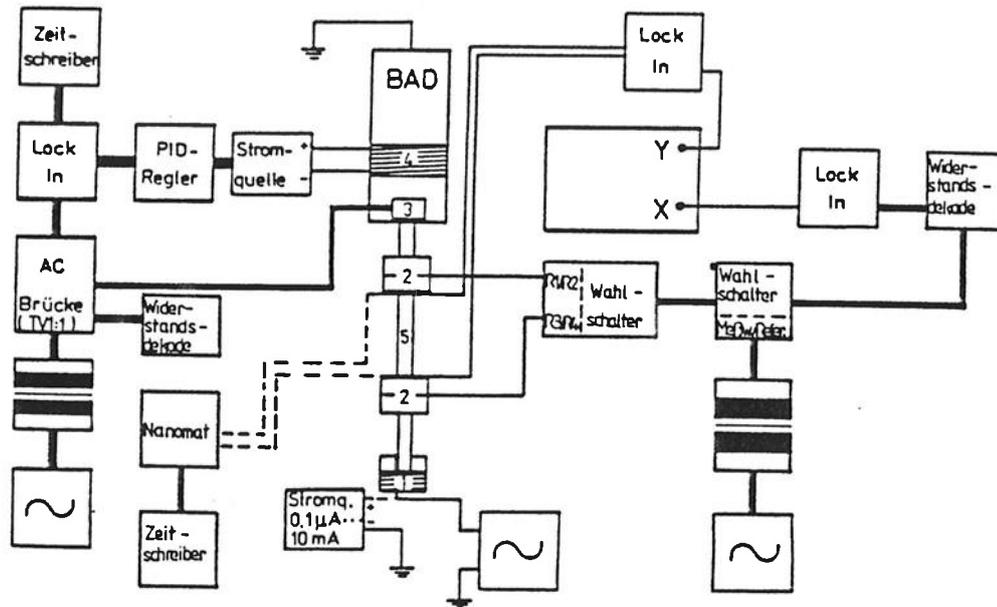


Abb.1.15 Blockschaltbild der Widerstandsmessung mit 1) Heizer, 2) Thermometerhalter, 3) Regelwiderstand, 4) Regelheizung, 5) Probe

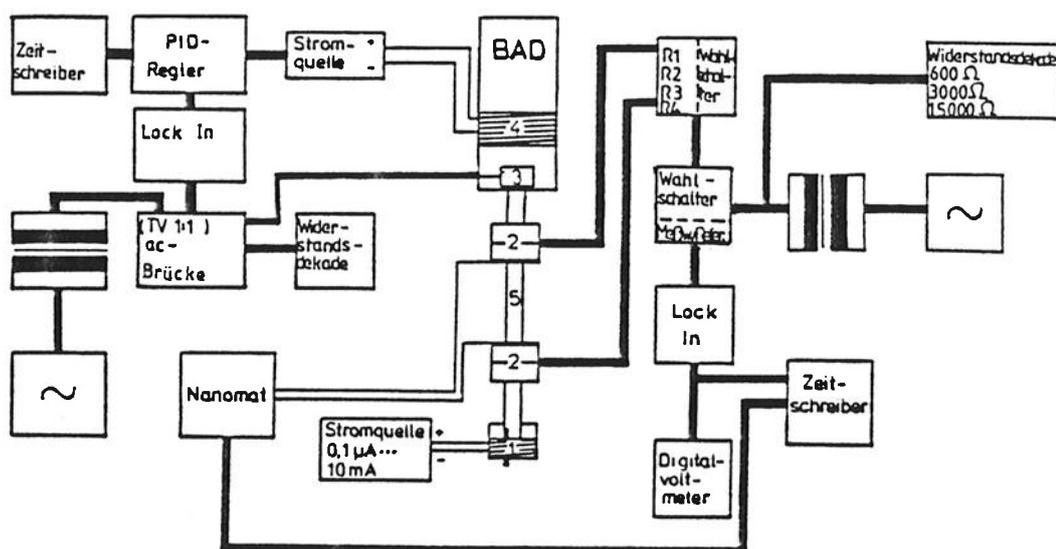


Abb.1.16 Blockschaltbild der Wärmeleitungs- und Thermospannungsmessung mit 1) Heizer, 2) Thermometerhalter, 3) Regelwiderstand, 4) Regelheizung, 5) Probe

1.5. Fehlerbetrachtung

Da im Rahmen dieser Diplomarbeit hauptsächlich Wärmeleitfähigkeitsmessungen durchgeführt wurden, wird die Fehlerbetrachtung hierzu etwas ausführlicher beschrieben.

(a) Wärmeleitfähigkeit

G : Geometriefaktor L/q

$$\text{Meßvorschrift: } K = G \cdot R_{Hz} \frac{J_{Hz}^2}{\Delta T}$$

L : Abstand der Thermometer

q : Querschnittsfläche der Probe

$$\Rightarrow \frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta R_{Hz}}{R_{Hz}} + 2 \frac{\Delta J_{Hz}}{J_{Hz}} + \frac{\Delta G}{G} + \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T}$$

$$\frac{\Delta R_{Hz}}{R_{Hz}} \approx 0,1\%$$

$$\frac{\Delta J_{Hz}}{J_{Hz}} \leq 1,0\% \quad (\Delta J = \pm 0,01 \mu A, J \geq 1 \mu A)$$

Der relative Fehler der Heizleistung beträgt somit bei tiefsten Temperaturen maximal 2.1% und wird zu höheren Temperaturen rasch vernachlässigbar klein. ($T \geq 0,2K$, $J \geq 10\mu A$, $\rightarrow \Delta \dot{Q}/\dot{Q} \leq 0,3\%$)

Die größten Fehler liegen bei der Geometriefaktorbestimmung (statischer Fehler) und in der Temperaturdifferenzmessung (Streuung jedes einzelnen Meßpunkts).

Mikroskopische Defekte der Probe, wie Gaseinschlüsse und Risse, tragen wesentlich zur Erniedrigung der effektiven Querschnittsfläche q bei. Der hieraus resultierende Fehler in G kann nicht erfasst werden. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit stellt hierfür eine untere, die des elektrischen Widerstandes eine obere Grenze dar.

Beispielsweise hat gerade bei den keramischen HTSL die Erfahrung gezeigt, daß es bei zu schnellem Abkühlen ($dT/dt \geq 50K/h$) häufig zu Rissbildungen kommt.

$$\frac{\Delta G}{G} = \frac{\Delta q}{q} + \frac{\Delta L}{L}$$

Polykristalle: $\Delta q/q \leq 0,5\%$ ($q \approx (2\text{mm})^2$), $\Delta L/L \leq 1\%$ ($L \approx 5-10\text{mm}$) $\rightarrow \Delta G/G \leq 1,5\%$

Einkristalle: $\Delta q/q \leq 1\%$ ($q \approx 1\text{mm}^2$), $\Delta L/L \leq 2,5\%$ ($L \approx 1-5\text{mm}$) $\rightarrow \Delta G/G \leq 3,5\%$

$q = ab$, $\Delta a = \Delta b = \pm 5\mu\text{m}$, $\Delta L = \pm 0,05\text{mm}$

Der Fehler in der Bestimmung der Temperaturdifferenz setzt sich zusammen aus dem Fehler der Temperaturdifferenz bei $J_{Hz} \neq 0$ und dem Fehler eines Korrekturterms ΔT_0 , der sogenannten Nullstromkorrektur.

$$\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} = \frac{\Delta(\Delta T_{Hz} + \Delta T_0)}{\Delta T} = \frac{\Delta(\Delta T_{Hz})}{\Delta T} + \frac{\Delta(\Delta T_0)}{\Delta T}$$

$\Delta T = \Delta T_{Hz} + \Delta T_0$: *Korrigierte Temperaturdifferenz*

$\Delta T_{Hz} = T_{unten} - T_{oben}$: *Temperaturdifferenz bei $J_{Hz} \neq 0$*

$\Delta T_0 = T_{0_{oben}} - T_{0_{unten}}$: *Temperaturdifferenz bei $J_{Hz} = 0$*

Die Nullstromkorrektur berücksichtigt die gegenseitige Abweichung der Thermometer im thermischen Gleichgewicht.

Durch Aufnahme der Gleichgewichtspunkte ($J_{Hz} = 0$) wird bei jeder Messung explizit der Verlauf ΔT_0 bestimmt, was eine Kontrolle und gegebenenfalls eine Korrektur der Messung ermöglicht. Die Temperaturdifferenz im thermischen Gleichgewicht kommt durch die gegenseitige Abweichung der zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit benutzten 3-Parameter-Formeln zustande. Diese Differenz sollte zu einem universellen $\Delta T_0(T)$ -Verlauf für jedes Thermometerpaar führen. Abweichungen von diesem, einmal bestimmten, Verlauf weisen auf Aufheizeffekte der Thermometerwiderstände, eingestrahelte Fremdleistungen oder gar eine Änderung der Thermometercharakteristiken hin.

Der Fehler der absoluten Temperaturbestimmung, und somit auch der Differenz, wird durch die Messung des Widerstandes der Kohlethermometer bestimmt ($\Delta R/R \leq 0,1\%$, 4-Punkt-a.c.-Methode) und ist vernachlässigbar klein gegenüber dem Fehler der Nullstromkorrektur.

Da die Ungenauigkeit der Nullstromkorrektur bei tiefsten Temperaturen (100mK) ± 1 mK beträgt, wurden als Temperaturdifferenz ca.10% der absoluten Temperatur gewählt, was einen maximalen Fehler von 10% ergibt. Generell muß jedoch der Fehler jedes einzelnen Meßpunkts explizit bestimmt werden.

Allgemein liegt der gesamte Fehler der Wärmeleitfähigkeit innerhalb folgender Grenzen:

$$\Delta K/K \leq 10\% - 15\% \text{ für } T \leq 0,1K$$

$$\Delta K/K \leq 5\% \text{ für } T \leq 0,5K$$

$$\Delta K/K \leq 3\% \text{ für } T \geq 0,5K$$

Wärmeleitfähigkeit eines Eichstandards

Zur Kontrolle der Genauigkeit der Wärmeleitfähigkeitsmessungen wurde ein Eichstandard (SRM 1461, austenitischer Edelstahl) des *National Bureau of Standards* gemessen und die Meßwerte mit den tabellierten Eichwerten verglichen (Abb.1.17).

Die NBS-Edelstahl-Probe entsprach in Länge und Querschnittsfläche den üblichen Probendimensionen ($L \approx 10\text{mm}$, $q \approx 1\text{mm}^2$) der Wärmeleitfähigkeitsmessungen.

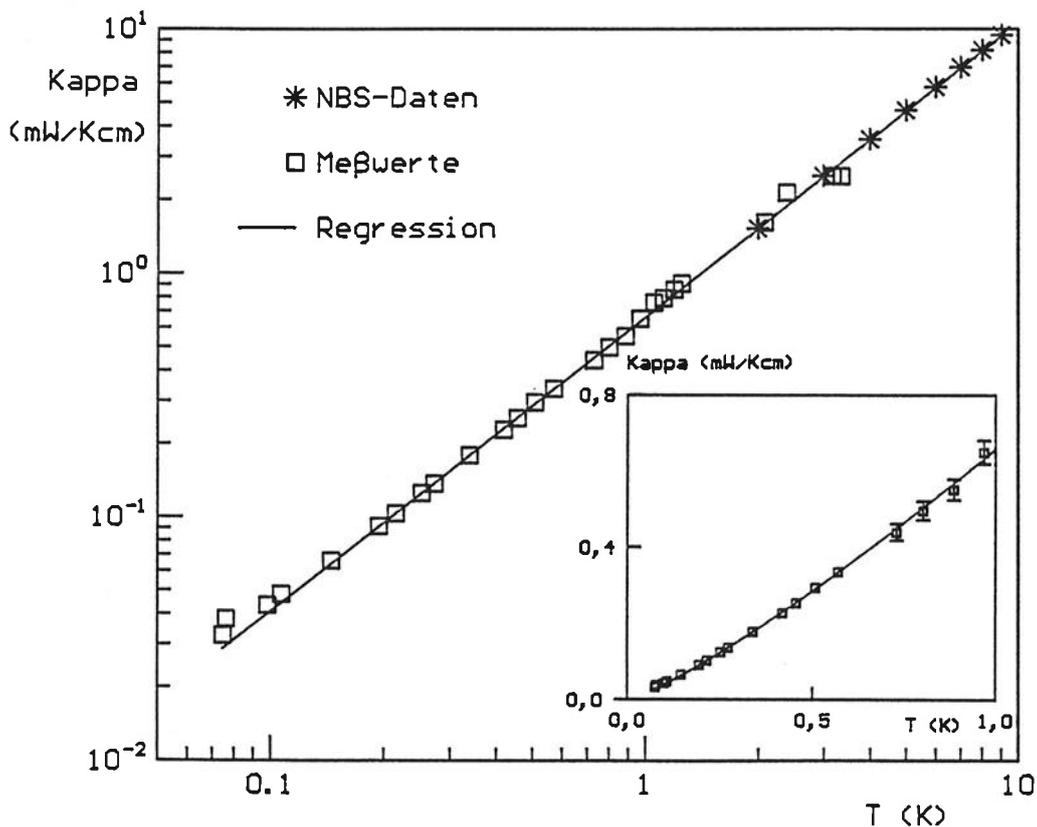


Abb.1.17 Wärmeleitfähigkeit von austenitischem Edelstahl NBS
logK vs. logT, b.z.w. K vs. T im Inset.

Für die NBS-Probe existieren nur Eichpunkte oberhalb von 2K. Die Abweichung von Meßwerten und Eichwerten beträgt hier maximal 10%. Zu hohen Temperaturen hin wird allgemein der Fehler der Messung aufgrund abnehmender Empfindlichkeit der Kohlethermometer und größerer Nullstromkorrekturen größer (max.10%).

Zu tiefen Temperaturen hin wurden die NBS Daten extrapoliert ($K_{\text{NBS}} \propto T^{1,21}$, Abweichung der Anpassung für $T \leq 5\text{K}$ max.1%) und mit den Meßwerten verglichen.

Im Tieftemperaturbereich ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Meßwerten und extrapolierten Eichpunkten. (Abweichung kleiner als 5% für $0.1\text{K} < T < 2\text{K}$)

(b) Thermokraft

$$\text{Meßvorschrift: } S = \frac{-\Delta U}{\Delta T} \Rightarrow \frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta(\Delta U)}{\Delta U} + \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T}$$

Der Fehler in der Spannungsdifferenzbestimmung ergibt sich aus dem Rauschen der d.c.-Messung ($\pm 1\text{nV}$) und der Ableseungenauigkeit (Drifteffekte) am Schreiber. Letzterer Fehler wurde zu max. 2% abgeschätzt.

$$\frac{\Delta(\Delta U)}{\Delta U} = \frac{\Delta(\Delta U)}{\Delta U} + \frac{\Delta(\Delta U)}{\Delta U} \leq 10\% , \text{ für } \Delta U \geq 20\text{nV}$$

DRIFT

Für den Gesamtfehler in S folgt somit:

$$\Delta S/S \leq 20\% \text{ für } T \leq 0,1\text{K}$$

$$\Delta S/S \leq 5\% \text{ für } T \leq 0,5\text{K}$$

$$\Delta S/S \leq 3\% \text{ für } T \leq 2\text{K}$$

(c) Elektrischer Widerstand

Sowohl die a.c.-Meßmethode an sich, als auch die d.c.-Methode bei der Aufnahme der Eichpunkte sind fehlerbehaftet.

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta R}{R_{a.c.}} + \frac{\Delta R}{R_{d.c.}}$$

$$\frac{\Delta R}{R_{a.c.}} \approx 0,1\% \qquad \frac{\Delta R}{R_{d.c.}} = 0,5\% (4K) - 2\% (0,5K)$$

Für den spezifischen Widerstand kommt nun noch der Fehler des Geometriefaktors hinzu, was dann zu folgender Fehlergrenze führt:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} \leq 4\% \text{ für alle } T$$

2. Theorie der Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit gibt Auskunft über die Art der Energieträger und über deren Wechselwirkungsmechanismen untereinander und mit den mikroskopischen Strukturen der Probe.

Die kinetische Gastheorie liefert einen allgemeingültige Ausdruck für die Wärmeleitfähigkeit (Busch, Schade 1973):

$$(2.1) \quad K = \frac{1}{3} \cdot C \cdot V \cdot L = \frac{1}{3} \cdot C \cdot V^2 \cdot \tau$$

V : mittlere Teilchengeschwindigkeit

C : Spezifische Wärme pro Volumen

$L = V \cdot \tau$: mittlere freie Weglänge

τ : mittlere Stoßzeit

In einem häufig zu betrachtenden Fall setzt sich die Wärmeleitung additiv aus Phononen- und Elektronenwärmeleitung zusammen.

$$(2.2) \quad K = K_{Ph} + K_{EL}$$

Die Kopplung zwischen den beiden Systemen wird getrennt in beiden Komponenten berücksichtigt.

2.2. Phononen

Das gesamte Frequenzspektrum der Phononen trägt zur Wärmeleitung bei.

$$(2.3) \quad K = \frac{1}{3} \cdot \int_0^{\omega_D} C_{(\omega, T)} \cdot V_{(\omega)}^2 \cdot \tau_{(\omega, T)} \cdot d\omega$$

ω_D : Debye'sche Abschneidefrequenz

$V_{(\omega)}$: Gruppengeschwindigkeit

$\tau_{(\omega, T)}$: Gesamtrelaxationszeit

Die spezifische Wärme pro Frequenzintervall und Volumen wird durch die *Debye* - Theorie gegeben.

$$(2.4) \quad C_{(\omega, T)} = \frac{d}{dT} [\hbar \cdot \omega \cdot D_{(\omega)} \cdot f_{(\omega, T)}]$$

$$(2.5) \quad D_{(\omega)} = \left(\frac{9 \cdot N}{\omega_D^3} \right) \cdot \omega^2 \quad \text{Zustandsdichte}$$

$$(2.6) \quad f_{(\omega, T)} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{k_B \cdot T}} - 1} \quad \text{Besetzungszahl}$$

N : Anzahl der Atome pro Volumenelement

Zu dem *Debye*-Modell wird eine lineare Dispersionsrelation für jeden Ast der akustischen Phononen angenommen, wodurch die Gruppengeschwindigkeit $V(\omega)$ durch eine mittlere, konstante Schallgeschwindigkeit V_{Ph} ersetzt werden kann.

$$(2.7) \quad \left[\frac{3}{V_{Ph}^3} \right] = \left[\frac{2}{V_T^3} \right] + \left[\frac{1}{V_L^3} \right]$$

V_L :longitudinale Schallgeschwindigkeit

V_T :transversale Schallgeschwindigkeit

Für die Wärmeleitfähigkeit der Phononen ergibt sich nun folgender Ausdruck

(Erdmann 1969):

$$(2.8) \quad K = 3 \cdot N \cdot k_B \cdot V_{Ph}^2 \cdot \frac{T^3}{\theta^3} \cdot \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^4 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} \cdot \tau_{(x)} \cdot dx$$

$$x = \frac{\hbar \cdot \omega}{k_B \cdot T}$$

$$\theta = \frac{\hbar \cdot \omega_D}{k_B} : \text{Debye - Temperatur}$$

$\tau_{(x)}$: Gesamtrelaxationszeit

Für voneinander unabhängige Streuprozesse gilt die *Matthiessen'sche* Regel:

$$(2.9) \quad \tau_{(x)}^{-1} = \sum \tau_{i(x)}^{-1}$$

$\tau_{i(x)}$: *Relaxationszeiten der Einzelprozesse*

Für Phononen treten folgende Streuprozesse auf:

(Bermann 1976)

<i>Streuung an Grenzflächen</i> (<i>Kristalldimensionen,</i> <i>Korn- und Zwillingsgrenzen etc.</i>)	$\tau_B^{-1} = V/d$
<i>Streuung an Versetzungen</i>	$\tau_D^{-1} = D \cdot x \cdot T$
<i>Streuung an Punktdefekten</i> (<i>Isotope, Fremdatome etc.</i>)	$\tau_P^{-1} = P \cdot x^4 \cdot T^4$
<i>Streuung an Leitungselektronen</i>	$\tau_s^{-1} = L \cdot x \cdot T$
<i>Drei - Phonon Normalprozesse für $T < \theta$</i>	
<i>transversal</i>	$\tau_T^{-1} = N_T \cdot x \cdot T^5$
<i>Longitudinal</i>	$\tau_L^{-1} = N_L \cdot x^2 \cdot T^5$
<i>Drei - Phonon Umklappprozesse</i> <i>für $T < \theta$</i>	$\tau_U^{-1} = U \cdot x^2 \cdot T^5 \cdot \exp(-\theta/a \cdot T)$

Eine separate Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten unter Berücksichtigung jeweils nur eines einzelnen Streuprozesses liefert die folgenden Temperaturabhängigkeiten:

- <i>Grenzflächen</i>	$K \propto T^3$
- <i>Versetzungen</i>	$K \propto T^2$
- <i>Punktdefekte</i>	$K \propto T^{-1}$
- <i>Phonon - Elektron W.W.</i>	$K \propto T^2$
- <i>Drei - Phonon Umklappprozesse</i>	$K \propto T^3 \cdot e^{-\frac{\theta}{aT}}$
mit $a = 2$ für $T < \theta$	

Eine Kombination von Streuprozessen ist wegen der Integration in Gl.(2.8) und der reziproken Addition der Relaxationszeiten nur schwer zu berechnen (Carruthers 1961) (Trewordt 1989).

Die Wirksamkeit der einzelnen Streuprozesse in bestimmten Temperaturbereichen hängt von der mittleren Phononenwellenlänge ($\propto 1/T$) und der Dimension (Abstand) der verschiedenen Streuzentren ab. Sind beide von gleicher Größenordnung, so ist die Streuwahrscheinlichkeit maximal.

Bei sehr tiefen Temperaturen ($T \leq 1\text{K}$) werden dann im wesentlichen, nur noch langwellige Phononen angeregt, deren mittlere freie Weglängen allein durch die Grenzflächen des Kristalls bestimmt wird.

Für dominante Grenzflächenstreuung erhält man, nach Integration von Gl.(2.8), für $T \ll \Theta$ folgenden Ausdruck:

$$(2.10) \quad K = \frac{234}{3} \cdot N \cdot k_B \cdot V_{Ph} \cdot d \cdot \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$$

d: Charakteristischer Grenzflächenabstand

Im Tiefsttemperaturbereich kann es durch sogenannte *resonante Streuung* zur Abweichung vom T^3 -Gesetz kommen. Dies ist der Fall, wenn die Phononenwellenlänge $\lambda(\omega)$ gleich dem charakteristischen Abstand der Grenzflächen d ist.

$$(2.11) \quad \lambda(\omega) \approx d$$

Zu tiefen Temperaturen hin wird die mittlere Phononenwellenlänge immer größer und erreicht schließlich bei einer bestimmten Temperatur die Größenordnung des Abstandes zwischen benachbarten Grenzflächen ($\lambda(\omega_1) \approx d_1$, z.B. *Zwillingsgrenzen*). Nun sperrt der Kristall für Phononen dieser einen Wellenlänge völlig (unendlicher Wärmewiderstand, Wärmeleitfähigkeit gleich Null). Zu noch tieferen Temperaturen hin wird dann die nächstgrößere Grenzfläche wirksam ($\lambda(\omega_1) \approx d_2$, z.B. *Korngrenzen*).

Resonante Streuung findet also immer beim Übergang zwischen verschiedenen Grenzflächendimensionen statt. Da das gesamte Phononenspektrum zur Wärmeleitung beiträgt kommt es zu einer Überlagerung der verschiedenen resonanten Beiträge, was dann zu einem mehr oder minder breiten, teilweise zum Plateau entarteten, Übergang zwischen den T^3 -Gesetzen führt (Abb.2.1).

Graphit als Beispiel für resonante Phononenstreuung:

Zu tiefen Temperaturen hin dominiert in Graphit der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit. Mit Hilfe des *Wiedemann Franz*-Gesetzes und der Kenntnis des Restwiderstandes kann nun dieser Anteil bestimmt und von der gesamten Wärmeleitfähigkeit abgezogen werden. ($K_{EL} = (L_0/\rho_0) \cdot T$, L_0 :Lorenzzahl, ρ_0 :Restwiderstand)

Die resultierende rein phononische Wärmeleitfähigkeit zeigt den resonanten Übergang zwischen zwei T^3 -Gesetzen (Abb.2.1) (Morelli 1985).

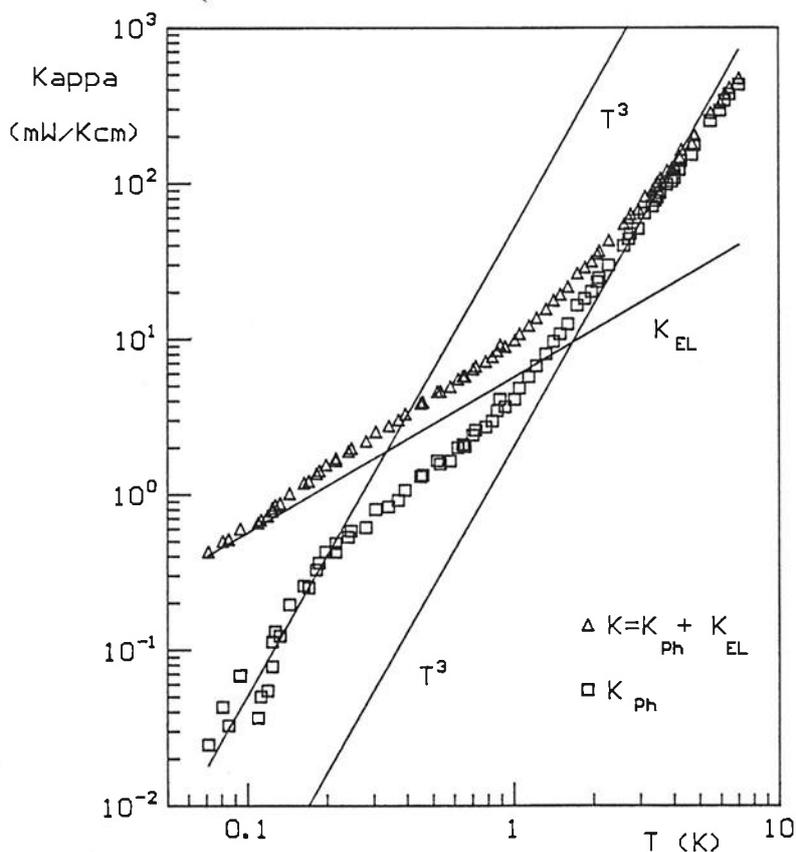


Abb.2.1 Wärmeleitung von Graphit $\log K$ vs. $\log T$

HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) (Morelli 1985)

2.2. Elektronen

Für freie Elektronen folgt nach Gleichung (2.1):

$$(2.12) \quad K = \frac{1}{3} \cdot V_F^2 \cdot C_{EL} \cdot \tau_{EL,K}$$

V_F : Fermigeschwindigkeit

$\tau_{EL,K}$: Relaxationszeit beim Wärmetransport

Für die spezifische Wärme eines freien Elektronengases erhält man mit Hilfe der Sommerfeld-Entwicklung (z.B. in Ashcroft, Mermin 1976) eine direkte Proportionalität zur Temperatur T.

$$(2.13) \quad C_{EL} = \frac{1}{2} \cdot \left\{ \frac{\pi^2 \cdot k_B^2}{\epsilon_F} \right\} \cdot n \cdot T = \gamma \cdot T$$

n : Elektronendichte

γ : Sommerfeld - Koeffizient

$\epsilon_F = \frac{1}{2} \cdot m \cdot V_F^2$: Fermienergie

Mit der Fermienergie ϵ_F und dem Ausdruck für den spezifischen elektrischen Widerstand $\rho = \sigma^{-1} = m / (n \cdot e^2 \cdot \tau_{EL,\sigma})$ folgt direkt der Zusammenhang zwischen thermischer und elektrischer Leitfähigkeit.

$$(2.14) \quad L_{(T)} = \left(\frac{\tau_{EL,K}}{\tau_{EL,\sigma}} \right) L_0 \left(\frac{K_{EL}}{\sigma} \right) = L_{(T)} \cdot T \quad L_0 = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{\pi \cdot k_B}{e} \right)^2$$

$\tau_{EL,\sigma}$: Relaxationszeit beim Ladungstransport

L_0 : Lorenzzahl

Für gleiche Streuprozesse bei Ladungs- und Wärmetransport ($\tau_{EL,\sigma} = \tau_{EL,K}$) folgt direkt das Wiedemann-Franz-Gesetz ($L = L_0$).

Das Wiedemann-Franz-Gesetz ist im allgemeinen bei tiefen Temperaturen (elastische Elektron-Störstellenstreuung: $\rho = \rho_0 \rightarrow K \propto T$) und im Hochtemperaturbereich ($T \gg \Theta$, elastische Elektron-Phonon-Streuung: $\rho \propto T \rightarrow K = \text{const.}$) gültig.

Im Zwischenbereich dominiert die unelastische Streuung an langwelligen Phononen, was den elektrischen Strom kaum, den thermischen jedoch erheblich behindert.

3. Hochtemperatursupraleiter

3.1 Einleitung

Die rasante Entwicklung auf dem Gebiet der oxidischen Supraleiter wurde 1986 durch die Entdeckung der Supraleitung in einer La-Ba-Cu-O Verbindung von A.Müller und G.Bednorz eingeleitet (Bednorz 1986).

Diese Verbindung übertraf mit einer Sprungtemperatur von 35 Kelvin den langjährigen Rekordhalter Nb₃Ge, einen A15 Supraleiter mit einer Übergangstemperatur von 23,3 Kelvin (Gavaler 1973) (Testardi 1973).

Für metallische Oxide waren bis zu diesem Zeitpunkt nur relativ geringe Übergangstemperaturen bekannt.

1967 zeigte J.F.Schooley das Auftreten von Supraleitung bei $T_c \approx 0.3$ Kelvin in sauerstoffreduziertem SrTiO₃ (Schooley 1967). A.Sleight und Mitarbeiter entdeckten 1975 in der Verbindung BaPb_(1-X)Bi_XO₃ Übergangstemperaturen von bis zu 13 Kelvin (X=0.25) (Sleight 1975).

Weitere Gruppen von Hochtemperatursupraleitern ergaben sich durch Substitution des Ba b.z.w. des La in der von Bednorz und Müller entdeckten Verbindung.

Die Legierung La_(1-X)Sr_XCuO₄ erreicht für X=0.15 eine maximale Sprungtemperatur von 37 Kelvin (Politis 1987) und mit der Verbindung XBa₂Cu₃O_(7-δ) (X=Y, Lanthanide; δ=0.1-0.2) mit T_C=92 Kelvin erreichte man erstmalig Übergangstemperaturen oberhalb der Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffes (Wu 1987).

Die Suche nach noch höheren T_C's führte 1988 zur Entdeckung von Bi₂Ca₂Sr₂Cu₃O_(10+δ) mit T_c=115 K (Maeda 1988) und Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_(10+δ) mit T_c=125 K (Sheng 1988).

Berichte über Verbindungen mit Sprungtemperaturen oberhalb 125K, oder gar bei Raumtemperatur, entziehen sich momentan noch einer Reproduzierbarkeit. Die Entwicklung der HTSL ist also längst noch nicht am Ende, und man darf auf weitere Ergebnisse gespannt sein.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit werden Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Hochtemperatursupraleitern im Temperaturbereich $0,7\text{K} \leq T \leq 9\text{K}$ vorgestellt.

Das System $\text{BaPb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ist insofern interessant, da es, im Gegensatz zu allen anderen Oxid - Supraleitern, kein Kupfer enthält.

Für alle anderen HTSL ist das Kupfer b.z.w. die Anordnung des Kupfers in CuO-Ebenen und Cu- Ketten von essentieller Bedeutung für die Supraleitung selbst.

$\text{La}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, mit einer maximalen Sprungtemperatur von 37 K ($x=0.15$), wurde für verschiedene Sr-Konzentrationen untersucht.

Sowohl Polykristalle als auch Einkristalle der Legierungen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-\delta)}$ und $\text{Bi}_2\text{Ca}_1\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{(8+\delta)}$ wurden bis zu tiefsten Temperaturen gemessen.

Wärmeleitfähigkeitsmessungen in (a/b) und (c) - Richtung waren, wegen der ungünstigen Probengeometrie, nur an einem YBaCuO-Einkristall möglich.

3.2 Modellvorstellungen, Strukturen und Parameter der Systeme

Die Grundstruktur aller Hochtemperatursupraleiter ist die *Perowskit*-Struktur. Alle keramischen Supraleiter zeigen eine perowskitartige Kristallstruktur mit Sauerstoffdefekten, etwa ein Drittel aller Sauerstoffplätze bleibt unbesetzt (Kittel 1988) (Yvon 1989).

Die ideale, tetragonale, *Perowskit*-Struktur (Abb.3.1 BaTiO_3) ist gekennzeichnet durch eine Anordnung von, in allen Richtungen untereinander vernetzten, Sauerstoffoktaedern.

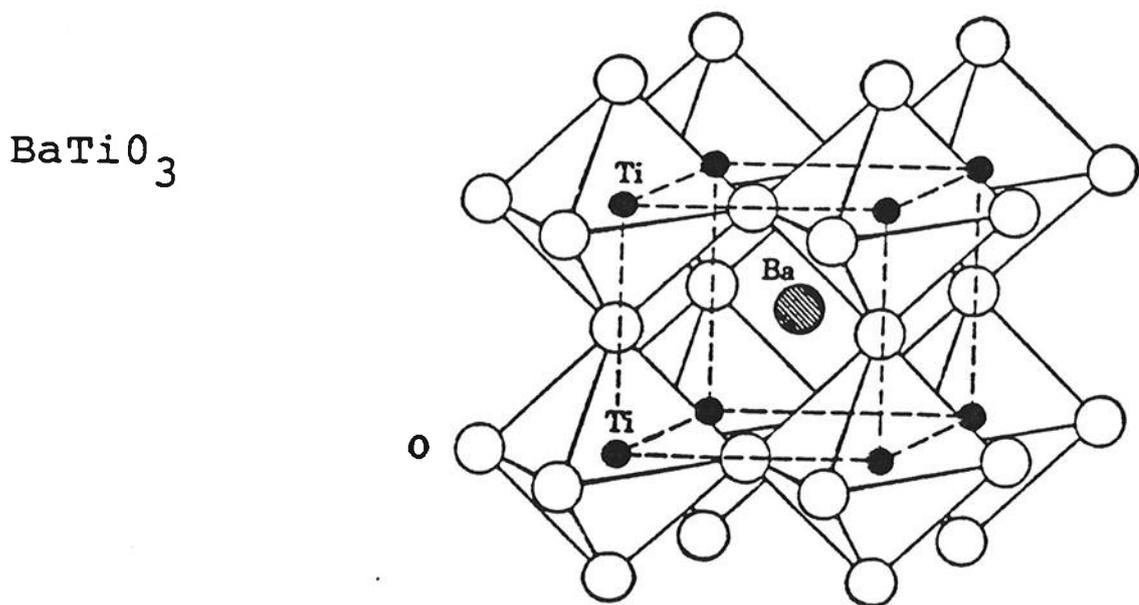


Abb.3.1 Anordnung der TiO_6 -Oktaeder im Perowskit BaTiO_3 (Wittig 1988)

Diese O_6 -Oktaeder-Struktur findet sich, mehr oder minder modifiziert, in allen oxidischen Supraleitern wieder.

Der untersuchte Supraleiter $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ besitzt die ideale Perowskit-Struktur mit Bi, beziehungsweise Pb, als Zentralatom der Sauerstoffoktaeder.

Generell hängt es im $\text{Ba}(\text{PbBi})\text{O}_3$ -System von der Bi-Konzentration ab, ob eine supraleitende Phase tetragonaler Struktur ($X \leq 0.35$), oder eine halbleitende Phase orthorhombischer Struktur ($X \geq 0.35$) vorliegt (Cox, Sleight 1976) (Mattheiss 1983).

Bei den $(\text{LaSr})_2\text{CuO}_4$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Verbindungen besitzen jeweils die supraleitenden Proben orthorhombische und die halbleitend Proben tetragonale Struktur.

Abb.3.2 (a) zeigt schematisch die Elementarzelle von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, welche zwei Formeleinheiten beinhaltet.

Die CuO_6 -Oktaeder Anordnung wird hier in c-Richtung durch Lagen von La, beziehungsweise Sr unterbrochen und eine Vernetzung findet nur noch innerhalb der (a-b) Ebene statt.

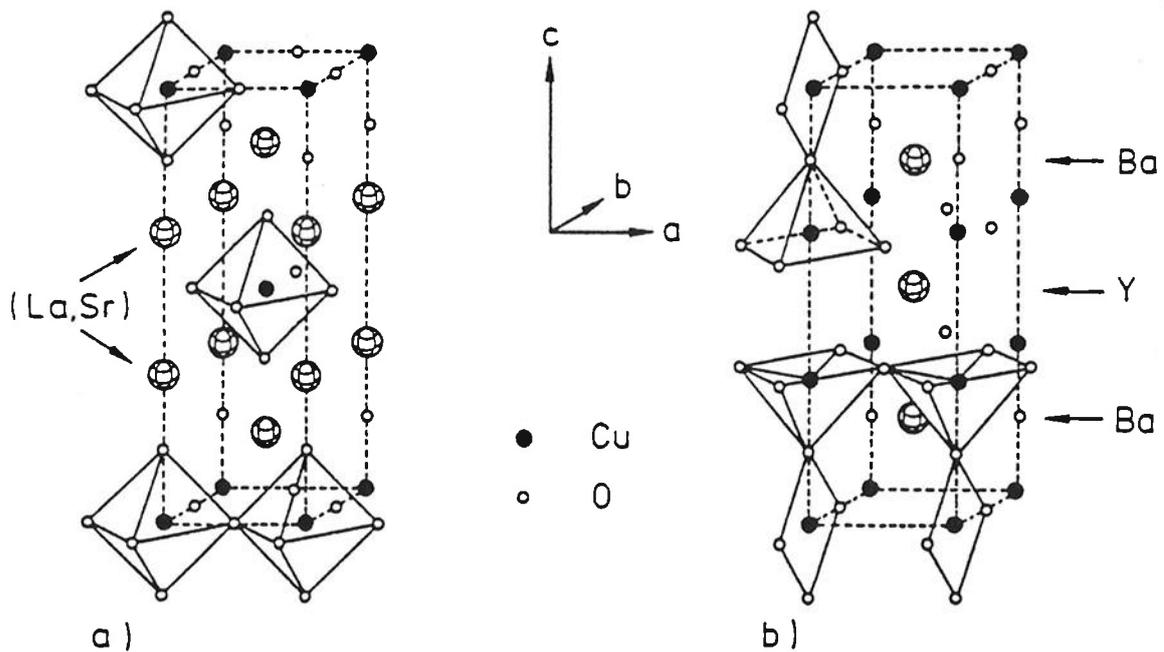


Abb.3.2 Elementarzelle von (a) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Gottwick 1988)

In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ existiert schließlich keinerlei Oktaederstruktur mehr. (Abb.3.2 (b))

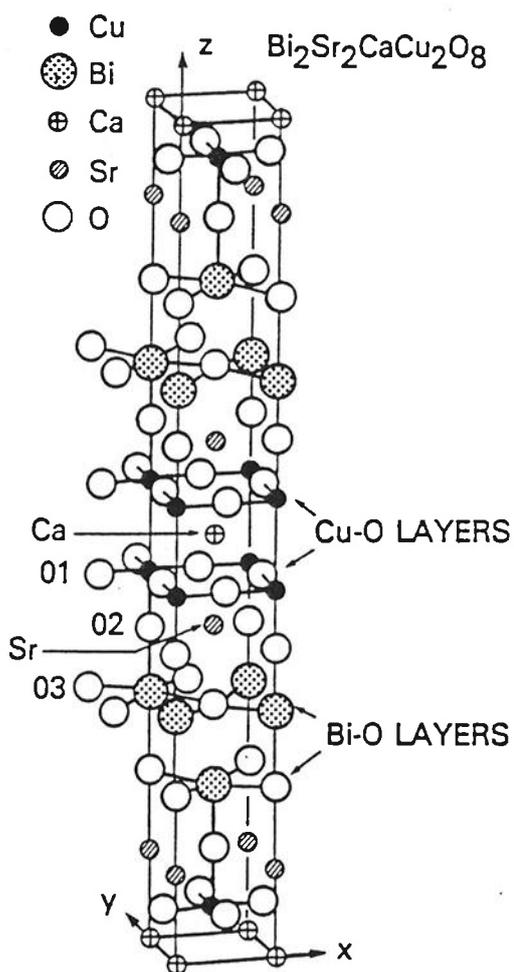
Infolge der Sauerstoffdefekte in a- und c-Richtung bilden sich CuO-Ketten in b-Richtung und CuO-Pyramiden in c-Richtung aus.

Die Pyramiden sind wiederum in der (a-b)-Ebene miteinander vernetzt und in c-Richtung durch YO-Lagen getrennt.

Der Sauerstoffgehalt kann, beispielsweise durch Tempern in Sauerstoff-oder Argon-Atmosphäre, reversibel zwischen O_7 und O_6 variiert werden.

Da die Beweglichkeit der Sauerstoffatome auf den Kettenplätzen größer ist als in den Ebenen werden hierbei vornehmlich die Kettenplätze aufgefüllt oder entleert.

Je nach O-Anteil liegt Supraleitung und orthorombische Struktur ($\delta \leq 0.3$), oder halbleitendes Verhalten und tetragonale Struktur ($\delta \geq 0.6$) vor. T_c wächst mit steigendem Sauerstoffgehalt. Bevorzugte Supraleitfähigkeitspfade sind die CuO_2 -Ebenen der Pyramiden (zwei Ebenen pro Elementarzelle).



Die $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ Kristallstruktur weist nur noch die CuO -Pyramidenanordnung auf. Die Ketten fehlen hier völlig (Abb.3.3).

Die 2212-Verbindung, mit $T_c = 83K$, besitzt zwei CuO_2 -Ebenen und die 2223-Verbindung erreicht mit drei Ebenen ein T_c von 115K.

Auch in dem $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ -System skaliert die Sprungtemperatur mit der Anzahl der CuO_2 -Ebenen. ($T_c = 90K(n=1)$, $112K(n=2)$, $125K(n=3)$). Eine weitere Erhöhung der Anzahl der CuO_2 -Ebenen scheint aber zu einer Sättigung der Sprungtemperatur bei $T_c \approx 140K$ zu führen (Kittel 1988).

Abb.3.3 Elementarzelle von $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (Torrance 1988)

3. Wärmeleitfähigkeit von Hochtemperatursupraleitern

Für HTSL erwartet man im Bereich $T \leq T_C$ eine rein phononische Wärmeleitung. Der Beitrag der Ladungsträger zur gesamten Wärmeleitfähigkeit ist in diesen Systemen schon oberhalb von T_C relativ klein ($\leq 10\%$) und fällt (unter Annahme der Gültigkeit der *BCS-Theorie* (Bardeen 1959)) für $T \leq T_C$ exponentiell ab. (Ausbildung der Energielücke ΔE , in der Zustandsdichte der Ladungsträger: $\Delta E \propto k_B \cdot T_C$). Die allgemeine Frage, ob sich die physikalischen Eigenschaften der HTSL durch die *BCS-Theorie* b.z.w. einer Variation dieser Theorie beschreiben lassen, ist noch ungeklärt (Diskussion z.B. in (Ginsberg a 1989)).

$$(3.1) \quad K_{El, SL} \propto e^{-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}}$$

Bei konventionellen Supraleitern wie beispielsweise Zinn dominieren die Elektronen in der Wärmeleitfähigkeit im Bereich $T \approx T_C$ und der exponentielle Abfall der Wärmeleitfähigkeit nach $K \propto \exp(-\alpha \cdot T/T_C)$ ist dort im Unterschied zu den HTSL deutlich erkennbar (Berman 1976).

Mit der Kondensation der Elektronen zu Cooperpaaren entfällt auch die Phonon-Elektron Streuung, was einen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit der HTSL knapp unterhalb von T_C zur Folge hat (Abb.3.4).

Wird die Wärmeleitfähigkeit der HTSL zu tiefen Temperaturen $T \ll \Theta$ alleine durch die Phononen bestimmt, so sollte sich wegen der direkten Proportionalität der Wärmeleitfähigkeit zur spezifischen Wärme ($C_{Ph} \propto T^3$ für $T \ll \Theta$ *Debye*) und der Dominanz der Grenzflächenstreuung ($L = \text{const.}$) bei tiefen Temperaturen ein T^3 -Gesetz in der Wärmeleitung einstellen ($K_{Ph} \propto C_{Ph} \cdot V_{Ph} \cdot L$, siehe Kap.2).

Die Wärmeleitfähigkeitsmessungen an $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $La_{(2-X)}Sr_XCuO_4$, $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+\delta}$ und $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$ zeigen jedoch für tiefste Temperaturen das Auftreten eines additiven Wärmeleitfähigkeitsterms, direkt proportional zur Temperatur (Abb.3.4) (Sparn 1987)(Cohen 1988)(Uher 1989)(Sparn 1989).

Die gesamte Wärmeleitfähigkeit der HTSL läßt sich somit für tiefe Temperaturen als die Summe eines kubischen und eines linearen Wärmeleitfähigkeitsbeitrages darstellen.

(3.2)

$$K = A \cdot T + B \cdot T^3$$

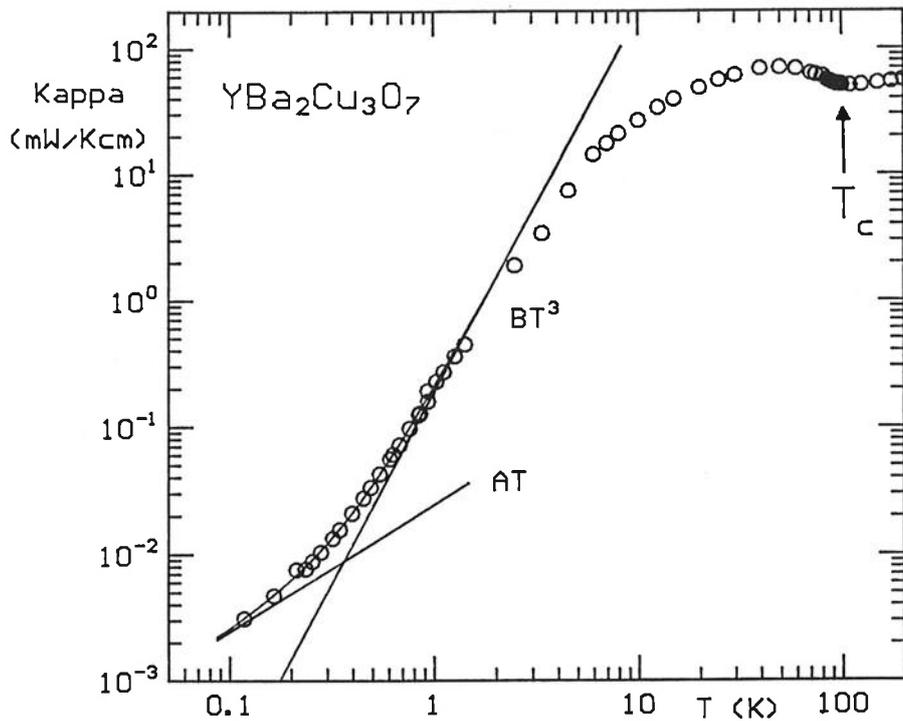


Abb.3.4 Wärmeleitfähigkeit von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ in doppellogarithmischer Auftragung
(T.Ph.7.1.,Hochtemperaturdaten $T \geq 9\text{K}$ nach (Held 1989))

Die Untersuchung dieser Wärmeleitfähigkeitsanomalie für die verschiedenen HTSL-Systeme steht im Mittelpunkt der folgenden Kapitel.

3.4. Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Polykristallen

Alle untersuchten polykristallinen Proben, bis auf $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$, wurden am Kernforschungszentrum Karlsruhe hergestellt.

Die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben (T.Ph.7.1, 40.1, 24.1) stammen von Herrn T.Wolf, die $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ -Proben von Frau Ewert (T.Ph.32.2, 33.2, 31.2).

Die $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ -Probe (T.Ph.10.1) wurde von Frau Klemens im Probenlabor des Institutes der Festkörperphysik der TH-Darmstadt angefertigt.

Zur Präparation der oben genannten Proben möchte ich auf die ausführliche Darstellung in der Diplomarbeit von R.Held verweisen (Held 1989).

Sprungtemperaturen, wenn angegeben, beziehen sich immer auf Widerstandsmessungen an den einzelnen Proben.

Alle untersuchten supraleitenden Proben zeigen zu tiefen Temperaturen ($T \leq 1\text{K}$) das Auftreten eines Zusatzwärmeleitfähigkeitsterms AT .

Die gesamte Wärmeleitfähigkeit läßt sich somit allgemein durch eine Anpassung der Form: $K = AT + BT^3$ beschreiben (BT^3 :phononischer Anteil).

Die Koeffizienten A und B der Anpassung entsprechen jeweils der Steigung der Regressionsgerade in den zwei verschiedenen Auftragungsarten (a) und (b) (Abb.3.5).

$$(a) \quad \frac{K}{T^3} \text{ vs. } \frac{1}{T^2} \rightarrow A\text{-Term}$$

$$(b) \quad \frac{K}{T} \text{ vs. } T^2 \rightarrow B\text{-Term}$$

Die relative Abweichung der Anpassung von den Meßwerten liegt für Temperaturen $T < 1\text{K}$ generell unter 5% .

Die Schwankung des Exponenten im Zusatzwärmeleitfähigkeitsterm beträgt ± 0.1 .

$$(K = AT^{1,1 \pm 0.1} + BT^3)$$

3.4.1. Meßergebnisse

(a) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Die Wärmeleitfähigkeit wurde für drei verschiedene Sr-Konzentrationen untersucht ($X=0,1;0,13;0,15$).

Abbildung 3.5 zeigt die Auftragung κ/T^3 vs. $1/T^2$ für die Sr-Konzentrationen $X=0,10$ und $X=0,13$, wobei sich der jeweilige A-Term als Steigung ergibt.

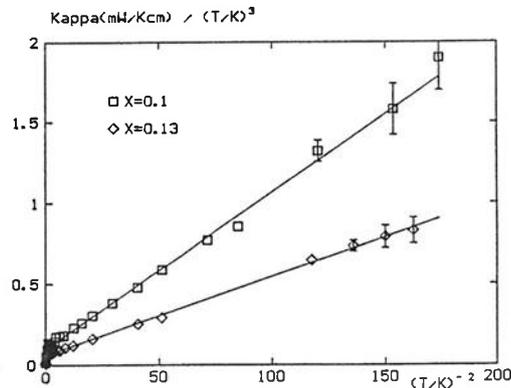


Abb.3.5 κ/T^3 vs. $1/T^2$

Abbildung 3.6 zeigt für die $X=0,1$ -Probe eine lineare Auftragung der Wärmeleitfähigkeit für $T \leq 0,4\text{K}$. Die Gültigkeit der Anpassung und ein nahezu linearer Verlauf der Wärmeleitfähigkeit ist hier deutlich zu erkennen.

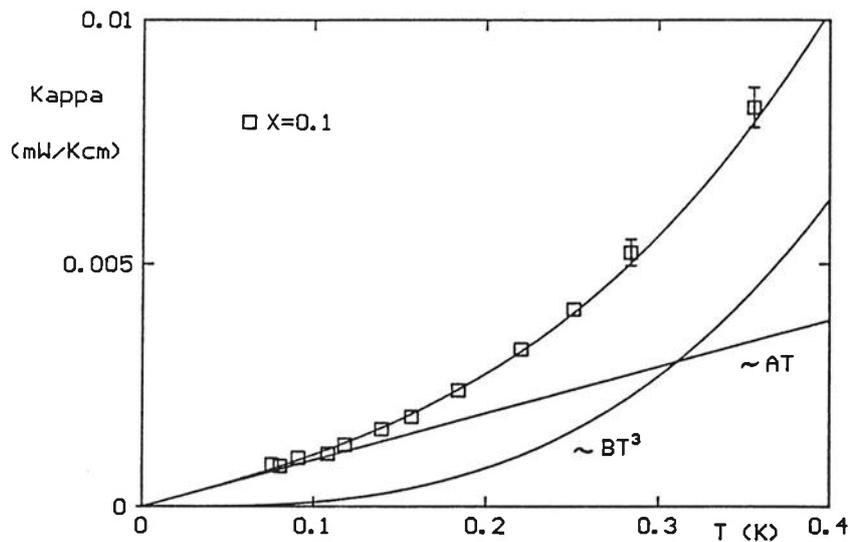


Abb.3.6 Lineare Auftragung der Wärmeleitfähigkeit von $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CuO}_4$ (T.Ph.32.2) für $T \leq 0,4\text{K}$. Die durchgezogenen Linien stellen die einzelnen Beiträge und deren Summe dar.

Wegen des starken Anstieges von K gemäß $AT+BT^3$ ist es zweckmäßig ein doppellogarithmische Darstellung der Ergebnisse zu wählen (Abb.3.7).

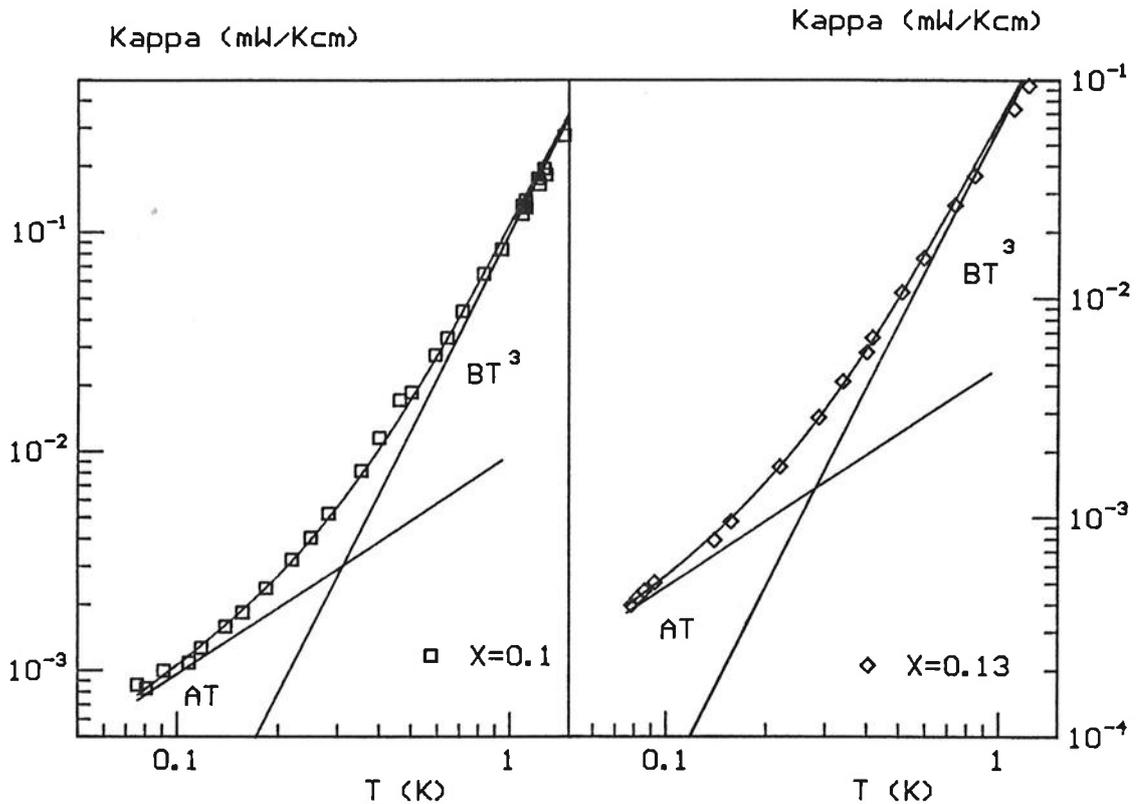


Abb.3.7 Wärmeleitfähigkeit im Tieftemperaturbereich $T < 1$ K in doppellogarithmischer Auftragung. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Anpassung, b.z.w. den einzelnen Beiträgen.

Oberhalb von $T \approx 1$ K weicht die Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Proben rasch vom $AT+BT^3$ -Verlauf ab. Es ist auffällig, daß die Wärmeleitfähigkeit der $X=0,15$ -Probe bei $T \approx 1$ K ein Potenzgesetz ($K \propto T^n$) mit kleinerem Exponenten (=Steigung in der doppellogarithmischen Auftragung) als die $X=0,13$ und $X=0,1$ Probe zeigt (Abb.3.8).

Unterhalb von $T \approx 1$ K zeigt sich absolut eine deutlich größere Wärmeleitfähigkeit der $X=0,15$ Probe gegenüber der $X=0,1$ und $X=0,13$ Probe (Abb.3.8).

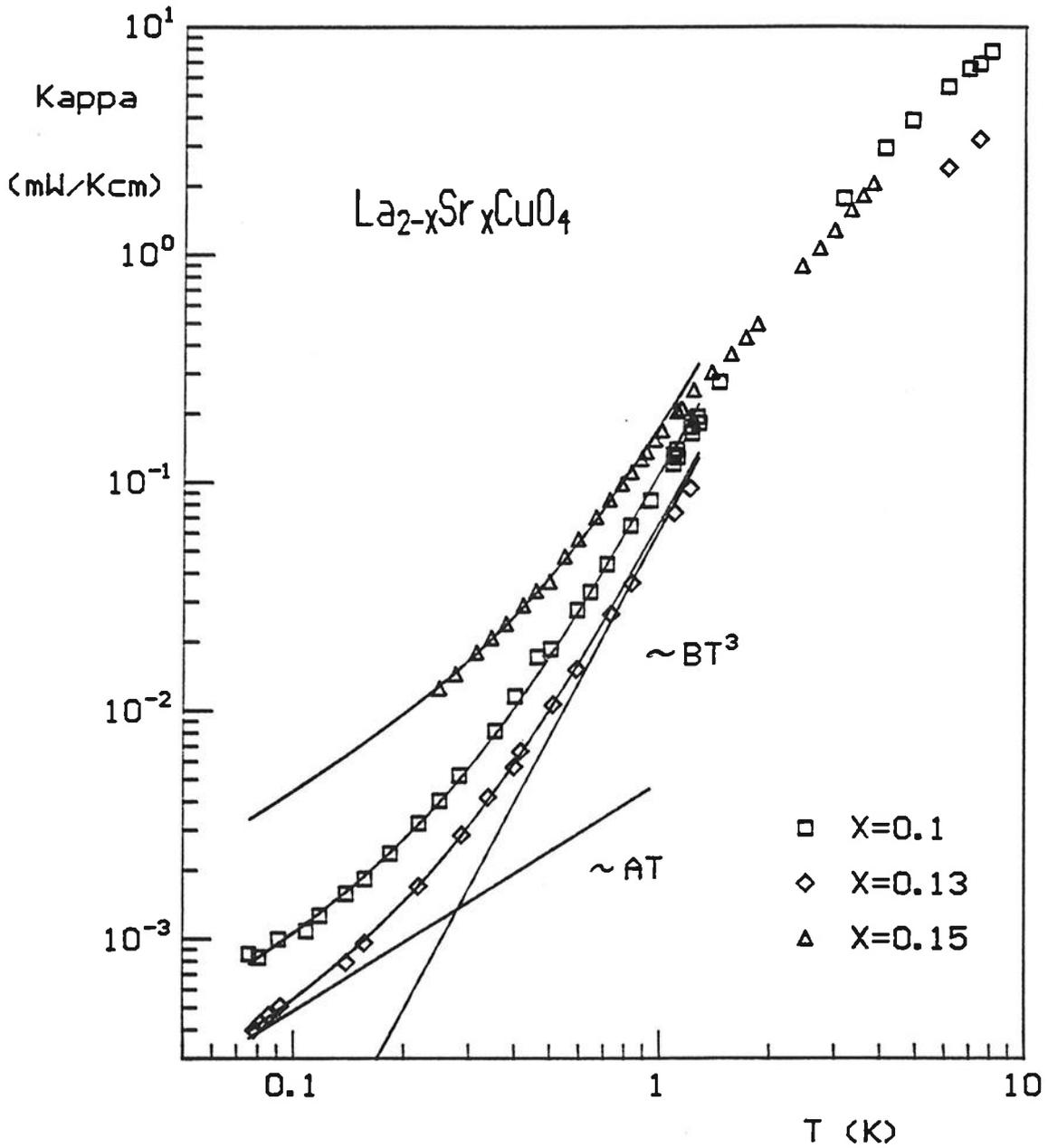


Abb.3.8 Wärmeleitfähigkeit von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ $\log K$ vs. $\log T$, für $T \leq 10\text{K}$

Unterhalb von $T \approx 1\text{K}$ entsprechen die durchgezogenen Linien den jeweiligen Anpassungen, b.z.w. den Teilbeiträgen.

Für $T \geq 1\text{K}$ weicht die Wärmeleitfähigkeit vom $AT+BT^3$ -Verlauf ab.

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	A ($\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$)	B ($\mu\text{W}/\text{K}^4\text{cm}$)
T.Ph.31.2 X=0,15 $T_C=36\text{K}$	43,4	131,0
T.Ph.33.2 X=0,13 $T_C=25\text{K}$	4,7	61,2
T.Ph.32.2 X=0,10 $T_C=18,5\text{K}$	9,7	98,9
(Uher 1988) X=0,25 $T_C=15\text{K}$	75,0	141,0
X=0.20 $T_C=30\text{K}$	40,5	85,4
X=0.20 Halbleitend Vakuum getempert	-----	80,0

Tab.3.1 A- und B-Koeffizienten für $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Eine Aussage über den Zusammenhang zwischen A-Term und Sr-Konzentration b.z.w. Sprungtemperatur ist auch unter Zuhilfenahme von Ergebnissen der Literatur (Uher 1988) nicht eindeutig möglich (Tab.3.1).

Aufgrund der Proben mit einem Sr-Anteil von $X=0,25$; $0,20$; $0,15$ läßt sich ein Skalieren des A-Terms mit dem Sr-Anteil vermuten, dem scheinen jedoch die Ergebnisse der $X=0,10$ und $X=0,13$ Proben zu widersprechen.

Die Sr-Konzentration ist jedoch nicht der einzige Parameter des Systems. Der Sauerstoffgehalt beeinflußt auch hier entscheidend die Supraleitfähigkeit.

C.Uher und J.L.Cohen haben gezeigt, daß eine Sauerstoffreduktion zu halbleitendem Verhalten ($K \propto T^3$) führt, wobei der A-Term völlig verschwindet (Abb.3.9) (Uher 1988).

Die Existenz des linearen Wärmeleitfähigkeitsbeitrags AT ist also mit der Eigenschaft der Supraleitung verknüpft.

Die halbleitende Probe besitzt für $T < 1\text{K}$ nahezu den gleichen phononischen Anteil wie die supraleitende Probe und ist somit quasi deren phononische Referenz. Diese Tatsache zeigt den additiven Charakter des A -Terms auf und rechtfertigt die $AT+BT^3$ -Anpassung.

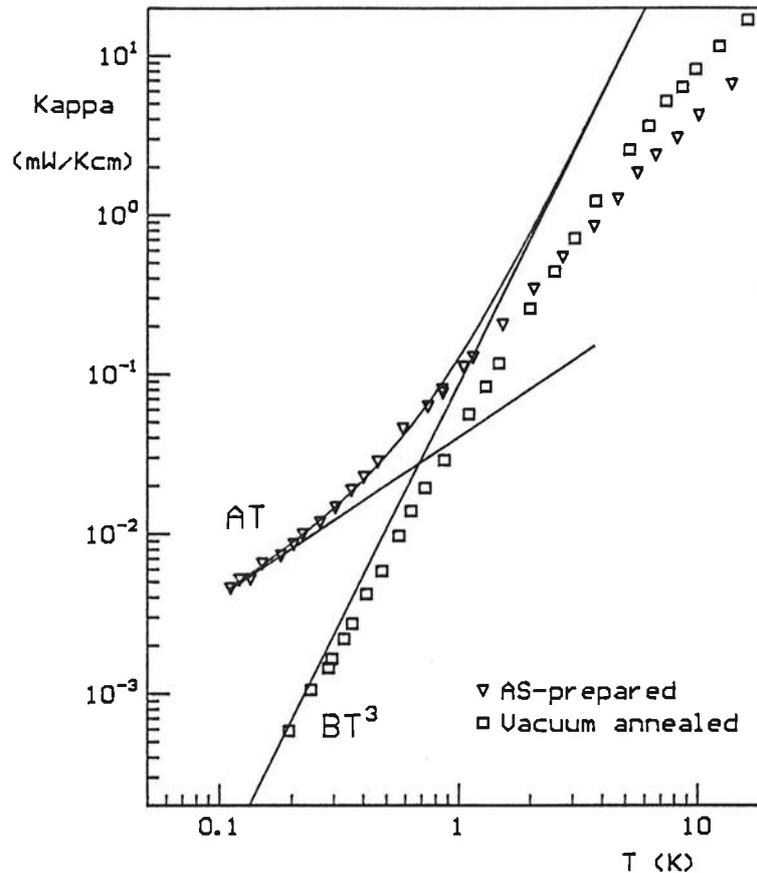


Abb.3.9 Vergleich zwischen halb- und supraleitender $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ -Probe in doppellogarithmischer Auftragung (Uher 1988)

(b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Wärmeleitfähigkeitsmessungen wurden an drei supraleitenden Proben durchgeführt. Die Proben T.Ph.40.1 und T.Ph.7.1 wurden im Bereich $0,1\text{K} \leq T \leq 10\text{K}$, die Probe T.Ph.24.1 nur zwischen $T \approx 0,1\text{K}$ und $T \approx 1\text{K}$ untersucht. Der Sauerstoffgehalt der einzelnen Proben wurde jeweils aus der c-Achse bestimmt (Flükiger 1988).

Sowohl supra- als auch halbleitende Proben wurden auch von W.Denz untersucht (Denz 1989). Die Koeffizienten dieser Messungen werden der Übersicht und weiteren Auswertung halber hier mit aufgeführt (Tab.3.2).

YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	7-δ	A (μW/Kcm)	B (μW/K ⁴ cm)
T.Ph. 40.1	6.90	26,5	375
T.Ph. 24.1	6.86	31,0	213
T.Ph. 7.1 T _C =91,3K	6.87	24,4	182
Y1 T _C =90,3K	-----	11,5	74
Y1+ T _C =91,2K	-----	8,6	50
Y2 T _C =91,4K	6.90	15,0	99
T.Ph. 6.1	6,00	-----	460
T.Ph. 9.4	6,37	-----	380
(Cohn 1988) ursprüngliche Probe		14,0	88
Vakuum getempert	6,25+.05	-----	280
Probe erneut mit Sauerstoff beladen		9,2	135

Tab.3.2 A- und B-Koeffizienten für YBa₂Cu₃O_{7-δ}

Der Absolutwert der Wärmeleitfähigkeit der drei untersuchten Proben liegt deutlich über dem der anderen YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Proben (Tab.3.2).

Besonders die T.Ph.40.1 Probe zeigt eine hohe phononische Wärmeleitfähigkeit, was für große charakteristische Grenzflächenabstände (= große mittlere freie Weglänge der Phononen) spricht.

Die A-Terme der hier untersuchten Proben sind ebenfalls größer als alle anderen A-Terme. Der A-Term scheint allgemein mit dem B-Term zu wachsen wie man an einem nahezu konstanten Verhältnis (B/A) ≈ 6-8 erkennen kann.

Eine Ausnahme ist hierbei die Probe 40.1 mit einem erhöhten Verhältnis von (B/A) ≈ 14. Hier hat sich der A-Term, bei großer Variation des B-Terms gegenüber den Proben T.Ph.24.1 und T.Ph.7.1 kaum verändert (Abb.3.10).

Der A-Term wächst also nur innerhalb gewisser Grenzen mit dem B-Term.

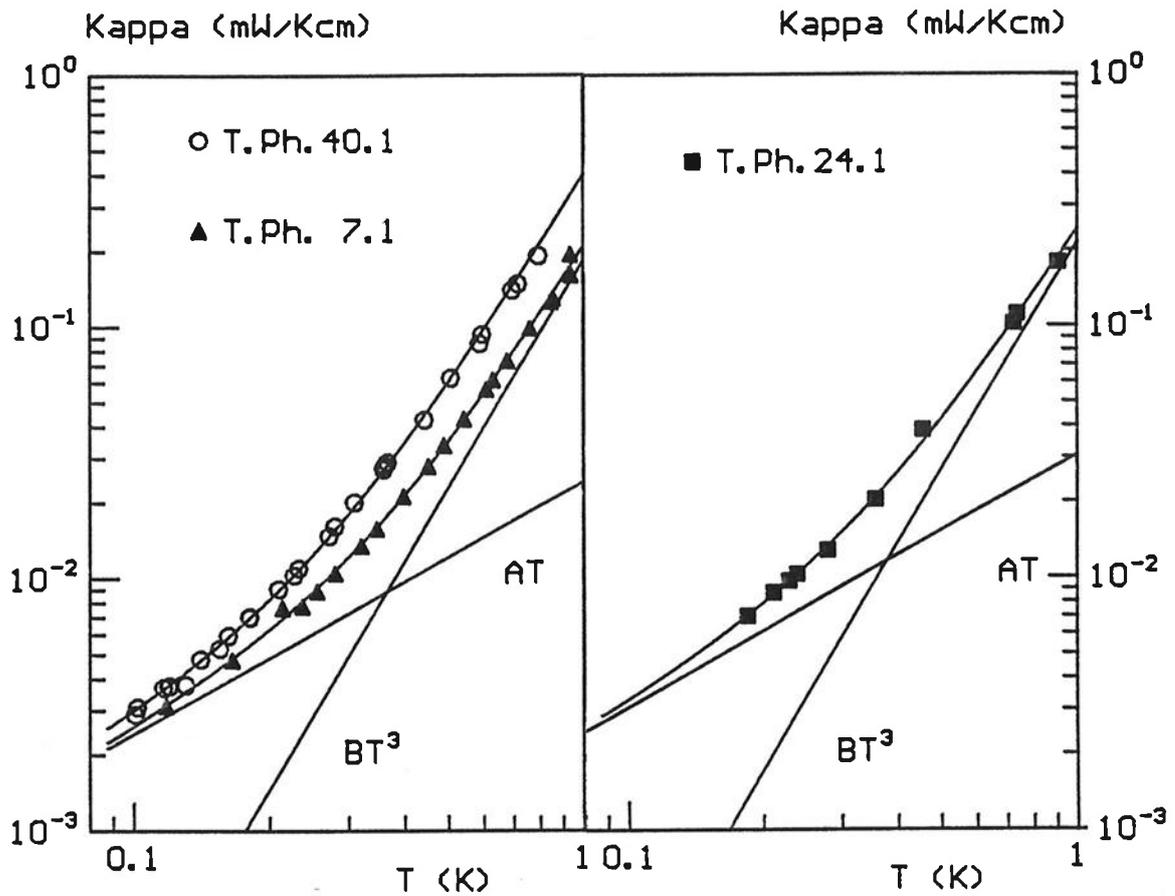


Abb.3.10 Wärmeleitfähigkeit, Anpassung $AT+BT^3$ und die Beiträge AT und BT^3 , in doppellogarithmischer Darstellung für $0,1K \leq T < 1K$.

Sauerstoffentzug bewirkt auch im $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -System ein rein phononisches Wärmeleitungsverhalten. Für tiefe Temperaturen läuft die Wärmeleitfähigkeit der O_6 -Probe asymptotisch in ein T^3 -Gesetz ein. Ein erneutes Beladen mit Sauerstoff führt wieder zur Supraleitfähigkeit und einem reduzierten A -Term (Abb.3.11) (Cohen 1988).

Es zeigt sich somit auch im $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -System der Zusammenhang zwischen der Existenz des Zusatzwärmeleitfähigkeitstermes und der Supraleitfähigkeit.

Die Existenz eines reduzierten A -Terms bei der erneut mit Sauerstoff beladenen Probe läßt den Schluß zu, daß der A -Term vom Sauerstoffgehalt der Proben abhängt, da die erneute Beladung mit Sauerstoff wahrscheinlich nicht zu dem ursprünglichen Sauerstoffanteil führt.

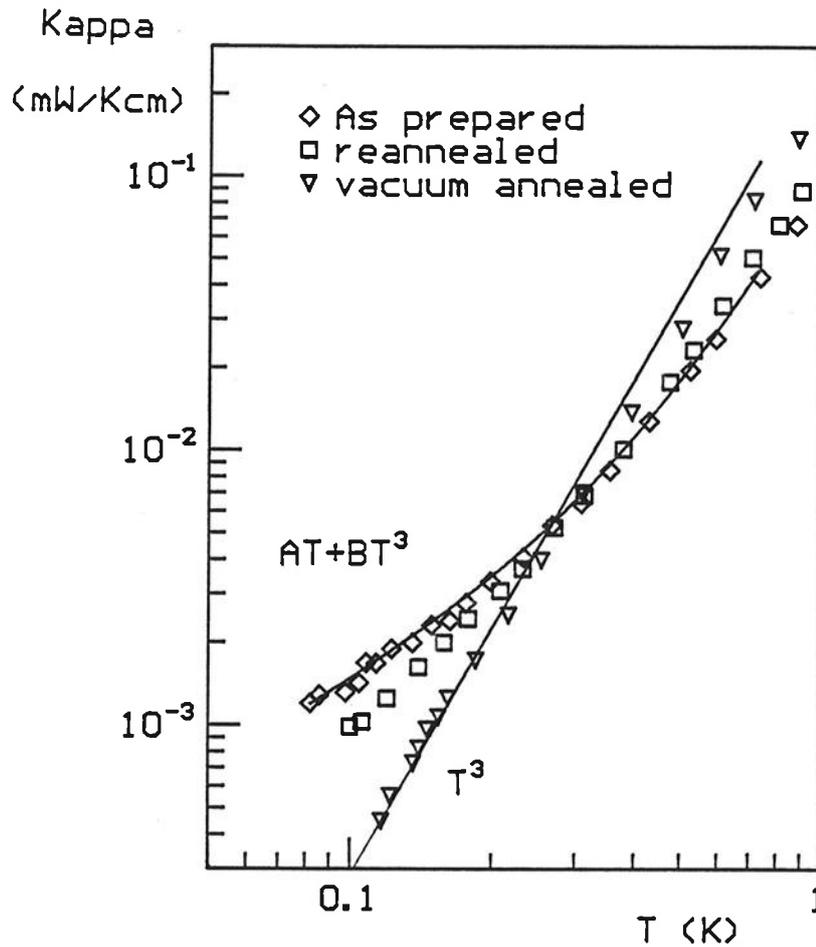


Abb.3.11 Temperexperiment von J.L.Cohen und C.Uher 1988. Wärmeleitfähigkeit einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Probe mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt, $\log\kappa$ vs. $\log T$

Oberhalb von 1Kelvin weicht die Wärmeleitfähigkeit beider Proben rasch vom $AT+BT^3$ -Verlauf ab (Abb.3.12).

Für die T.Ph.40.1-Probe zeigt sich hier eine T^2 -Abhängigkeit. Der Koeffizient der Anpassung $C \cdot T^2$ entspricht dem B -Term. (Schnittpunkt beider Anpassungen bei 1K)

Die Wärmeleitfähigkeit der Probe T.Ph.7.1. hingegen zeigt hier einen $T^{2,3}$ -Verlauf.

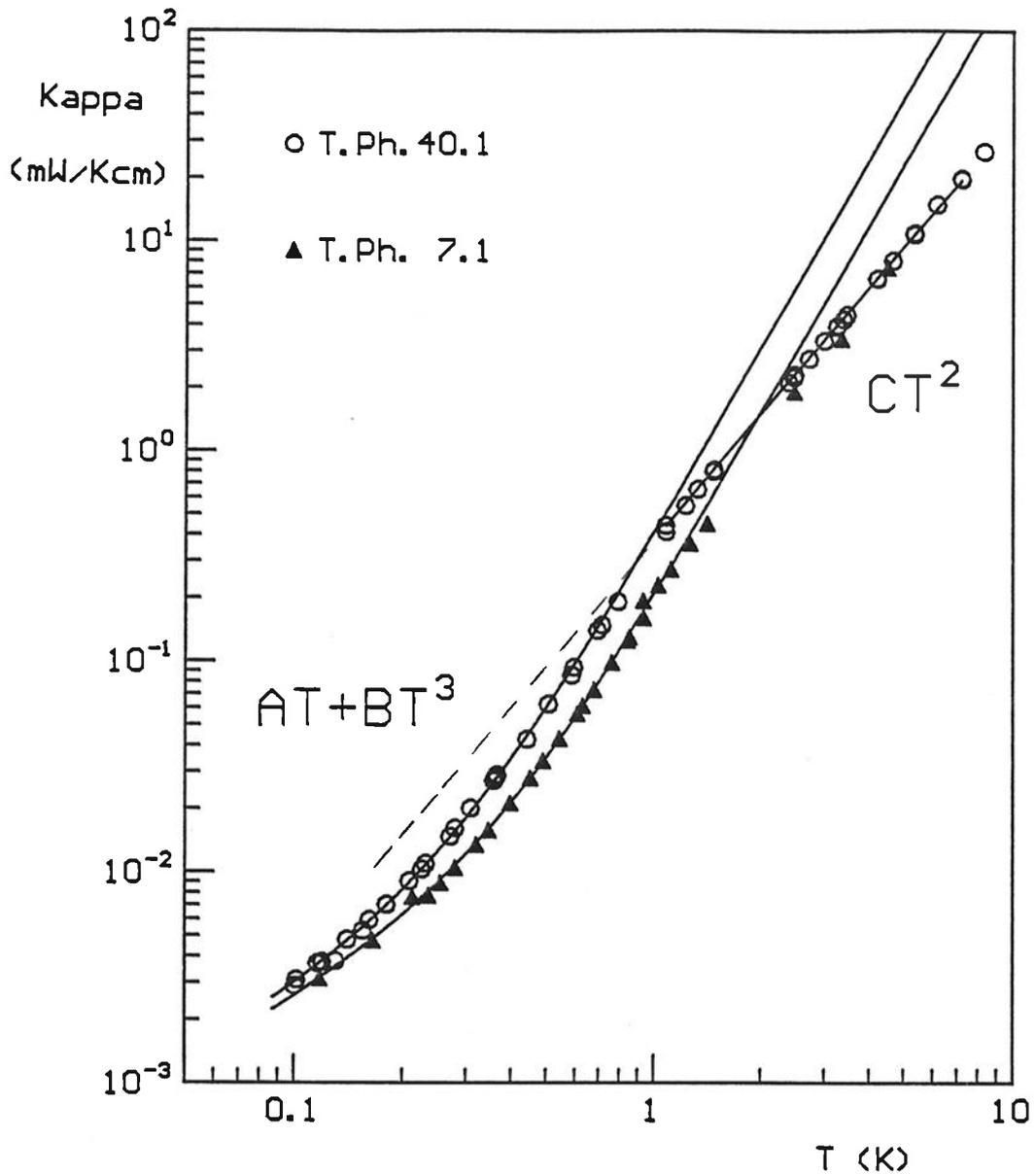


Abb.3.12 Wärmeleitfähigkeit zweier $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Proben $\log\kappa$ vs. $\log T$. Die durchgezogenen Linien zeigen für $T < 1\text{K}$ die $AT+BT^3$ -Anpassung, b.z.w. den CT^2 -Verlauf für $T > 1\text{K}$ bei Probe T.Ph. 40.1.

(c) $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ -

Abbildung 3.13 zeigt die Wärmeleitung von $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ für den Temperaturbereich $0,1 \leq T \leq 100\text{K}$. Der Hochtemperaturbereich wurde vor R.Held untersucht (Held 1989). Auffällig ist hier das Fehlen einer Anomalie der Wärmeleitfähigkeit bei $T \approx T_C$.

Unterhalb von $T \approx 2\text{K}$ fällt die Wärmeleitfähigkeit rasch ab ($\propto T^3$) und zeigt für tiefe Temperaturen ($T \approx 0.4\text{K}$) das Auftreten eines extrem kleinen A-Terms. Oberhalb von 2Kelvin zeigt sich in der Wärmeleitung ein immer flacherer Verlauf und es läßt sich hier kein einfaches Potenzgesetz der Form T^n anpassen (Abb.3.13).

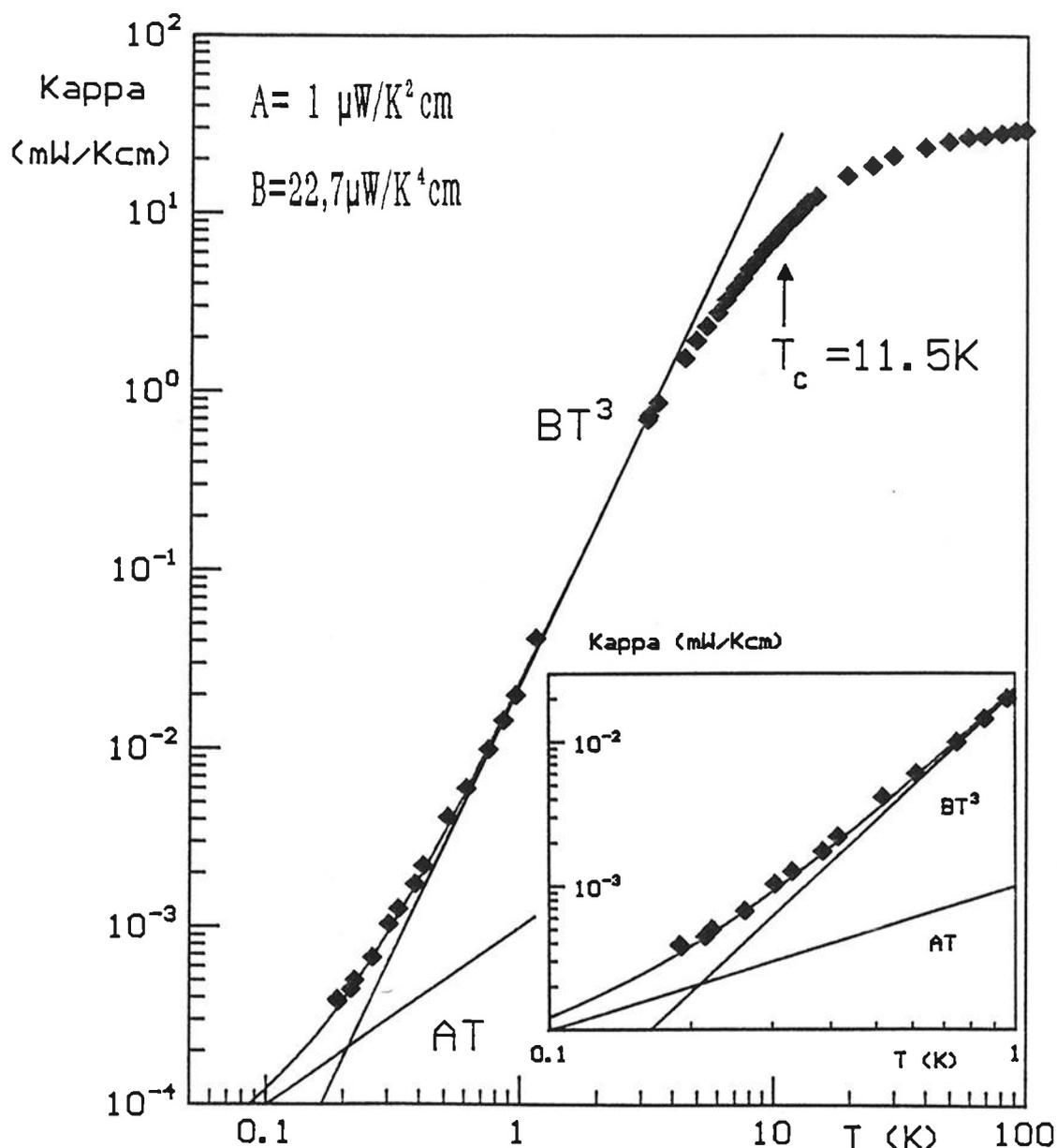


Abb.3.13 Wärmeleitfähigkeit von $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ in doppellogarithmischer Auftragung für $T < 100\text{K}$, und für $T < 1\text{K}$ im Inset. Die durchgezogenen Linien stellen jeweils die Anpassung und die Teilbeiträge dar.

3.4.2 Auswertung und Diskussion

Um zu klären, ob der A-Term phononischer Natur ist, beispielsweise ein resonanter Übergang in einen weiteren T^3 -Verlauf bei tieferen Temperaturen (vergl. Abb. 2.1), wird zunächst die phononische Komponente BT^3 untersucht und diskutiert.

Der phononische Beitrag:

Der Absolutwert der Wärmeleitfähigkeit der Hochtemperatursupraleiter im Temperaturbereich $T \geq 1\text{K}$ wird durch die Phononen bestimmt.

Absolut besitzt die $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ -Probe die kleinste, die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben die größte Wärmeleitfähigkeit (Faktor 10 bei $T=1\text{K}$). Die Wärmeleitfähigkeit der $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ -Verbindungen liegt absolut zwischen den oben genannten Verbindungen.

Der phononische Beitrag wird im wesentlichen durch die spezifische Wärme und die auftretenden Streuprozesse (abhängig von den relevanten Streuzentren) bestimmt.

Die Variation des Phononenanteils eines HTSL-Systems für sich betrachtet resultiert aus der verschiedenen präparationsbedingten Streuzentren.

Es hat sich beispielsweise gezeigt, daß die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Proben jüngeren Datums einen höheren phononischen Anteil und somit größere Grenzflächenabstände besitzen als die älteren Proben, was für eine Qualitätsverbesserung der Proben spricht.

Die direkte Proportionalität zwischen phononischem Wärmeleitfähigkeitsanteil ($BT^3 = V_{\text{ph}} \cdot C_{\text{ph}} \cdot L/3$) und der spezifischen Wärme ($C_{\text{ph}} = \beta \cdot T^3 \cdot \rho/M$) im Fall der dominanten Grenzflächenstreuung ($L = \text{const.} = d$) ermöglicht die Bestimmung des mittleren Grenzflächenabstands d .

$$(3.2) \quad d = \frac{3 \cdot B}{V_{\text{ph}} \cdot \beta} \cdot \frac{M}{\rho}$$

M : Molare Masse

ρ : spezifisches Gewicht

Der Koeffizient der molaren spezifischen Wärme β und die mittlere Schallgeschwindigkeit V_{ph} wird der Literatur entnommen.

Eine Berechnung ist auch alleine mit Hilfe der *Debye*-Temperatur für tiefe Temperaturen $\Theta_{T \rightarrow 0}$ über Gl.(2.10) und mit dem Ausdruck für die Schallgeschwindigkeit ($V_{Ph} = k_B \cdot \Theta / (h \cdot (6 \cdot \pi^2 \cdot N)^{1/3})$) (Busch, Schade 1973) möglich.

HTSL	B ($\mu\text{W}/\text{K}^4\text{cm}$)	β (mJ/molK^4)	V_{Ph} (km/s)	d (μm)
$\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$	22,7	0,25 ⁽¹⁾	2,86 ⁽¹⁾	0,4
<hr/>				
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$				
X=0,15	131,0	0,23 ⁽²⁾	2,94 ⁽³⁾	3,3(8)
X=0,13	61,2			1,5
X=0,10	98,9			2,5
X=0.25 ⁽⁶⁾	141,0			3,1
X=0.2 ⁽⁶⁾ SL	85,4			1,9
X=0.2 ⁽⁶⁾ HL	80,0			1,8
<hr/>				
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$				
T.Ph. 40.1	375	0,33 ⁽⁴⁾	2,80 ⁽³⁾	12,7(50)
T.Ph. 24.1	213			7,2
T.Ph. 7.1	182			6,2(8)
Y2	99			3,4(6)
Y1	74			2,5(2)
Y1+	50			1,7
T.Ph. 6.1 HL	460	0,59 ⁽⁵⁾	2,88 ⁽⁵⁾	8,5
T.Ph. 9.4 HL	380			7,0
ungetempert ⁽⁷⁾	88	0,33 ⁽⁴⁾	2,80 ⁽³⁾	3,0
getempert ⁽⁷⁾	280 HL	0,59 ⁽⁵⁾	2,88 ⁽⁵⁾	5,2
erneut mit Sauerstoff beladen ⁽⁷⁾	135	0,33 ⁽⁴⁾	2,80 ⁽³⁾	4,6

⁽¹⁾(Phillips 1988) ⁽²⁾(Junod 1990) ⁽³⁾(Gottwick 1988) ⁽⁴⁾(Caspary 1989)

⁽⁵⁾(Stupp, Ginsberg 1989) ⁽⁶⁾(Uher 1988) ⁽⁷⁾(Cohn 1988)

Tab.3.3 Berechneter Grenzflächenabstand der einzelnen Proben

(Der Wert in Klammern gibt eine Abschätzung aus Elektronenmikroskopaufnahmen wieder)

Folgende Grenzflächen sind charakteristisch für HTSL:

(Wohlleben 1988)

Zwillingsgrenzen $d=0.1 - 0.01 \mu\text{m}$

Korngrenzen $d= 1 - 100 \mu\text{m}$

Probengeometrie $d= 1000 \mu\text{m}$

Die berechneten Grenzflächenabstände zeigen, daß die Phononen in allen Proben primär an Korngrenzen gestreut werden.

Der extrem kleine Grenzflächenabstand von nur $d \approx 0,4 \mu\text{m}$ bei $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ könnte auch für die Existenz großer Zwillingsgrenzen sprechen, was jedoch wegen der tetragonalen Struktur ausscheidet.

Abschätzungen aus Elektronenmikroskopaufnahmen einiger Proben (Werte in Klammern Tab.3.3) (Gottwick 1988) (Held 1989) liefern teilweise größere Körner (Faktor 1-4). Diese Abweichung läßt sich durch eine Erhöhung des effektiven Geometriefaktors infolge der Anwesenheit interner Risse und Hohlräume in der Probe erklären. Die in Tabelle 3.3 berechneten Grenzflächenabstände stellen somit eine untere Grenze dar. (Zu dem Faktor 4 bei der Probe T.Ph.40.1 ist zu vermerken, daß es sich hierbei um eine Probe mit elliptischen Körner handelt. Hauptachsen: $100 \mu\text{m}:20 \mu\text{m}$ (Wolf 1989)). Die im Rahmen dieser Diplomarbeit untersuchten $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ -Proben besitzen eine Dichte von ca.90% (Wolf 1989).

Resonante Streuung findet nur dann statt, wenn die Phononenwellenlänge in die Größenordnung des Abstandes der jeweiligen Streuzentren kommt. Eine Abschätzung der Temperatur bei der der resonante Übergang stattfindet, ist mit dem Modell der *dominanten Phononen* möglich (Berman 1976).

Beim Modell der *dominanten Phononen* werden nur Phononen der Frequenz ω_{dom} betrachtet, bei der die spektrale Energieverteilung $(dE/d\omega) = \hbar \cdot \omega \cdot f_{(\omega, T)} \cdot D_{(\omega)}$ ein Maximum annimmt. Somit ergibt sich der Zusammenhang zwischen der dominanten Phononenwellenlänge λ_{dom} und der Temperatur zu:

$$(3.3) \quad \frac{\hbar \cdot V_{\text{Ph}}}{k_B \cdot T \cdot \lambda_{\text{dom}}} = 2,7$$

Abbildung 3.14 zeigt den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit von $\text{La}_{1,90}\text{Sr}_{0,10}\text{CuO}_4$ und der nach Gleichung (3.3) bestimmten dominantn Wellenlänge der Phononen λ_{dom} .

Es ist deutlich zu erkennen, daß der A -Term nicht Resultat eines resonanten Streuprozesses sein kann, da eine resonante Streuung an Korngrenzen erst zu tieferen Temperaturen ($T_{\text{Res,K}} \ll T_0$) stattfinden würde.

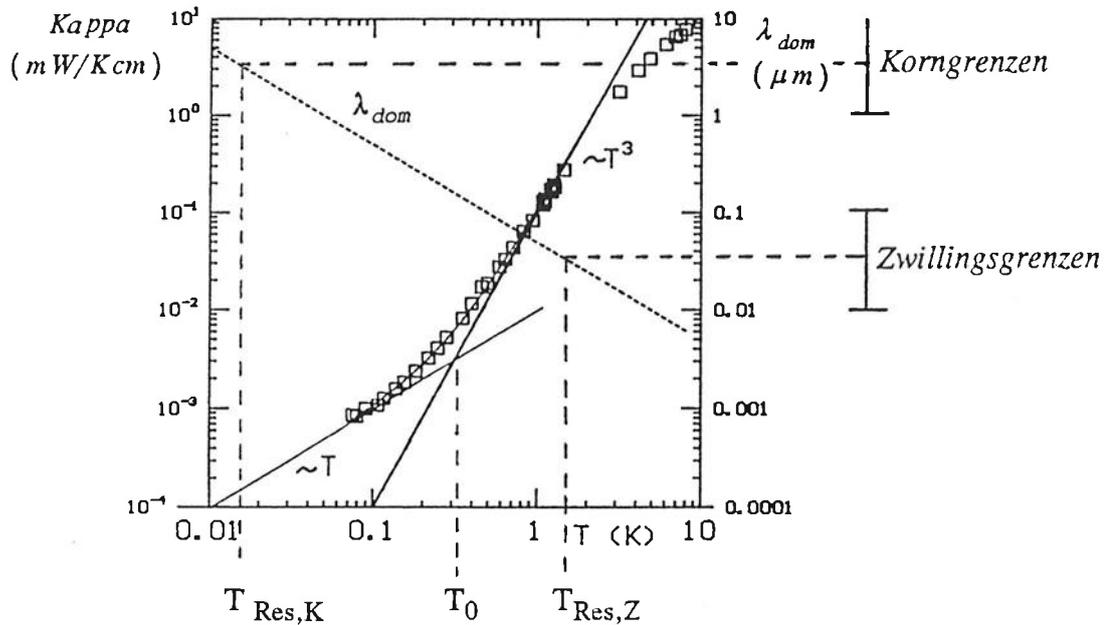


Abb.3.14 Doppellogarithmische Darstellung von Wärmeleitfähigkeit und dominanter Phononenwellenlänge für $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{10}\text{CuO}_4$.

Uher und Cohn haben bei ihren Temperexperimenten an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ (Abb.3.9, Abb.3.11) mittels Elektronenmikroskopaufnahmen auch gezeigt, dass der A -Term nicht Folge einer strukturellen Umwandlung, das heißt, des Auftauchens eines weiteren Grenzflächen-Typs (oder gravierende Veränderung der Körner) beim Übergang von der halb- zur supraleitenden Probe ist (Cohen 1988) (Uher 1988).

Bis auf die Umwandlung zwischen tetragonaler und orthorhombischer Struktur und dem Auffüllen von Sauerstoffplätzen gibt es keine weiteren strukturellen Veränderungen.

Durch die orthorhombische Struktur der supraleitenden Phase kommen so auch noch Zwillingslamellen als mögliche Grenzflächen hinzu, welche jedoch wegen des kleinen Abstands ($0,1$ - $0,01 \mu\text{m}$) erst bei höheren Temperaturen ($T_0 < T_{\text{Res,Z}}$) zur Streuung von Phononen beitragen (Abb.3.14).

Streuung an Sauerstofffehlstellen, oder allgemein an atomaren Defekten wirkt sich wegen der extrem kleinen Abstände (\AA) ebenfalls erst bei viel höheren Temperaturen aus.

Auch wenn man annimmt, daß der A -Term Folge eines resonanten Streuprozesses wäre, erklärt dies nicht, daß die Wärmeleitung der halbleitenden Probe zu höheren Temperaturen hin größer ist als die der supraleitenden Probe (Abb.3.9, Abb.3.11). Eine resonante Streuung bei tiefen Temperaturen läßt den Hochtemperaturbereich unverändert.

Der Unterschied im phononischen Hochtemperaturverhalten ist ein erster Hinweis darauf, daß sich der A -Term möglicherweise durch die Anwesenheit leichter Ladungsträger erklären läßt. Beispielsweise zeigen dotierte Halbleiter ($\text{Si}_{78}\text{Ge}_{22}$ mit Bor (p) dotiert, Ladungsträgerdichte $\sim 10^{19}\text{cm}^{-3}$) zu tiefen Temperaturen hin einen linearen Wärmeleitfähigkeitsverlauf aufgrund der Ladungsträger und zu höheren Temperaturen hin zeigt sich ein durch Phonon-Elektron Streuung gestörter phononischer T^n ($2 \leq n \leq 3$) - Verlauf der Wärmeleitfähigkeit. Undotierte Halbleiter liegen im Absolutwert höher und zeigen ein reines T^3 -Gesetz (Abb.3.15) (Slack 1985).

Im folgenden soll deswegen die mögliche Anwesenheit normalleitender Ladungsträger im supraleitenden Zustand diskutiert werden.

Der Beitrag normalleitender Ladungsträger:

Ein Vergleich zwischen dem Wärmeleitfähigkeitsanteil normalleitender Ladungsträger im NL-Zustand und dem beobachteten linearen Beitrag im supraleitenden Zustand erlaubt die Abschätzung eines relativen Ladungsträgeranteils n_{SL}/n_{NL} .

Mit Hilfe des *Wiedemann Franz*-Gesetzes (Gl.2.14) und dem Ausdruck für den spezifischen elektrischen Widerstand $\rho = m^*/(n \cdot e^2 \cdot \tau)$ folgt :

$$(3.) \quad K_{NL} = \frac{L_0}{\rho_0} \cdot T = \frac{L_0 \cdot n_{NL} \cdot e^2 \cdot \tau_{0,NL}}{m_{NL}^*} \cdot T \quad , \quad K_{SL} = A \cdot T = \frac{L_0 \cdot n_{SL} \cdot e^2 \cdot \tau_{0,SL}}{m_{SL}^*} \cdot T$$

$$(4.) \quad \Rightarrow \left(\frac{K_{SL}}{K_{NL}} \right) = const. = \left(\frac{A \cdot \rho_0}{L_0} \right) = \left(\frac{n_{SL}}{n_{NL}} \right) \cdot \left(\frac{m_{NL}^*}{m_{SLM}^*} \right) \cdot \left(\frac{\tau_{0,SL}}{\tau_{0,NL}} \right)$$

m^* : effektive Masse im normalleitenden b.z.w. supraleitenden Zustand

τ_0 : Relaxationszeit für Ladungsträger-Störstellen-Streuung im jeweiligen Zustand

Unter der Voraussetzung gleicher Streuprozesse und gleicher effektiver Massen der Ladungsträger in den verschiedenen Zuständen läßt sich eine relative Ladungsträger-

konzentration bestimmen. Der Restwiderstand im normalleitenden Zustand ist nicht direkt zugänglich ($Bc_2 \approx 40T$) und muß daher über die Anpassung des *Bloch-Grüneisen* Gesetzes aus den Widerstandswerten für $T > T_C$ bestimmt werden. Eine einfache lineare Extrapolation der $\rho(T)$ -Werte ist nur für $T \geq 2\Theta$ sinnvoll (ρ_0 wird sonst zu klein bestimmt). Aufgrund des Auftretens eines zusätzlichen Widerstandsbeitrages im Bereich $T < 2T_C$ (Gottwick 1988), wird die Anpassung des *Bloch-Grüneisen*-Gesetzes noch erschwert und der Fehler in ρ_0 erhöht (20% Fehler bei YBaCuO, 35% Fehler bei LaSrCuO). Die Anpassung des *Bloch-Grüneisen* Gesetzes und die Bestimmung des Restwiderstands wird in der Diplomarbeit von R.Held beschrieben. Die Widerstandsmessungen der einzelnen Proben wurde von R.Held und U.Gottwick durchgeführt (Gottwick 1988) (Held 1989).

Widerstandsmessungen liegen leider nicht für alle Proben vor, da die elektrische Kontaktierung der Proben noch Schwierigkeiten bereitet.

HTSL	A ($\mu W/K^2 cm$)	ρ_0 (m Ωcm)	(n_{SL}/n_{NL}) (%)
BaPb _{0.75} Bi _{0.25} O ₃	1	0,5	2
La _{2-x} Sr _x CuO ₄ X=0.15	43,4	0,28±0,08	50±18
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}			
T.Ph.7.1	24,4	0,15	15
Y1	11,5	0,25	12
Y1+	8,6	0,29	10
Y2	15	0,18	11

Tab.3.4 Berechnete relative Ladungsträgerdichte im SL-Zustand und durch das *Bloch Grüneisen* Gesetz bestimmte ρ_0 -Werte.

Tabelle 3.4 zeigt, daß der A-Term (zumindest innerhalb eines Systems) grob mit $1/\rho_0$ skaliert. Dies läßt sich dadurch erklären, daß der reziproke Restwiderstand ja proportional zur Ladungsträgerdichte im NL-Zustand ist, von der eben gerade ein (zumindest für ein System) konstanter Anteil auch im SL-Zustand bestehen bleibt, der dann letztendlich für den beobachteten linearen Term verantwortlich ist. Ob dieser Anteil nun für die verschiedenen HTSL variiert wie es Tabelle 3.4 zeigt, oder ob dies auf die Ungültigkeit der zu Beginn gemachten Annahmen, d.h. gleicher effektiver Massen und Relaxationszeiten zurückzuführen ist läßt sich hier nicht entscheiden.

Oxid-HTSL besitzen typischerweise Ladungsträgerkonzentrationen von ca. $n_{NL} \approx 10^{21} \text{1/cm}^3$ (Spam 1987), woraus dann im SL-Zustand Ladungsträgerkonzentrationen der Größenordnung $n_{SL} \approx 10^{19} \text{1/cm}^3$ folgen. Vergleicht man nun diese Ladungsträgerkonzentration mit der erwähnten SiGe-Verbindung so erkennt man die gleiche Größenordnung.

Abbildung 3.15 zeigt die Wärmeleitfähigkeit der erwähnten SiGe-Verbindung für Bor(p)-dotierte und undotierte Proben verschiedener Korngrößen. Man erkennt hier im Vergleich zu den HTSL einerseits die (aufgrund der ähnlichen Ladungsträgerdichte erwartete) gleiche Größendnung im A-Term, und andererseits auch einen äquivalenten Verlauf der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Korngröße.

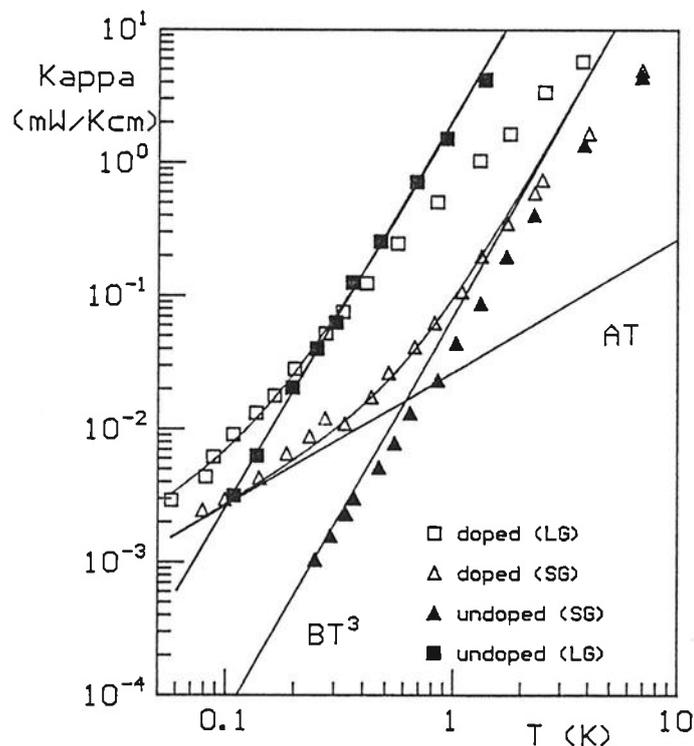


Abb.3.15 Wärmeleitfähigkeit von dotierten und undotierten $\text{Si}_{78}\text{Ge}_{22}$ -Proben mit großen (LG) und kleinen (SG) Korngrößen. ($A(\text{SG})=26,7 \mu\text{W/Kcm}$, $A(\text{LG})=31,5 \mu\text{W/Kcm}$)

Die Messungen an Proben kleiner Korngrößen ($d < 5 \mu\text{m}$, SG) sind direkt vergleichbar mit den $(\text{LaSr})_2\text{CuO}_4$ -Wärmeleitfähigkeitsmessungen (Abb.3.9). Bei großen Körnern ($d \approx 100\text{-}200 \mu\text{m}$, LG) zeigt sich die Ähnlichkeit zum $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -System. Das $AT+BT^3$ -Gesetz der dotierten Probe geht zu höheren Temperaturen in eine T^2 -Abhängigkeit über. Dies ist charakteristisch für die Streuung von Phononen an Ladungsträgern.

Ein Überblick der gemessenen HTSL-Systems (Abb.3.16) zeigt, daß der Wärmeleitfähigkeitsverlauf bei $T \approx 1\text{K}$ mit wachsendem B-Term (größere Körner) eine T^2 -Abhängigkeit annimmt. Hier zeigt sich ebenfalls die Zunahme der Phonon-Ladungsträger Wechselwirkung mit wachsender Korngröße. Zur Diskussion der Phonon-Ladungsträger-Wechselwirkung möchte ich auf Kapitel 3.5.2 verweisen.

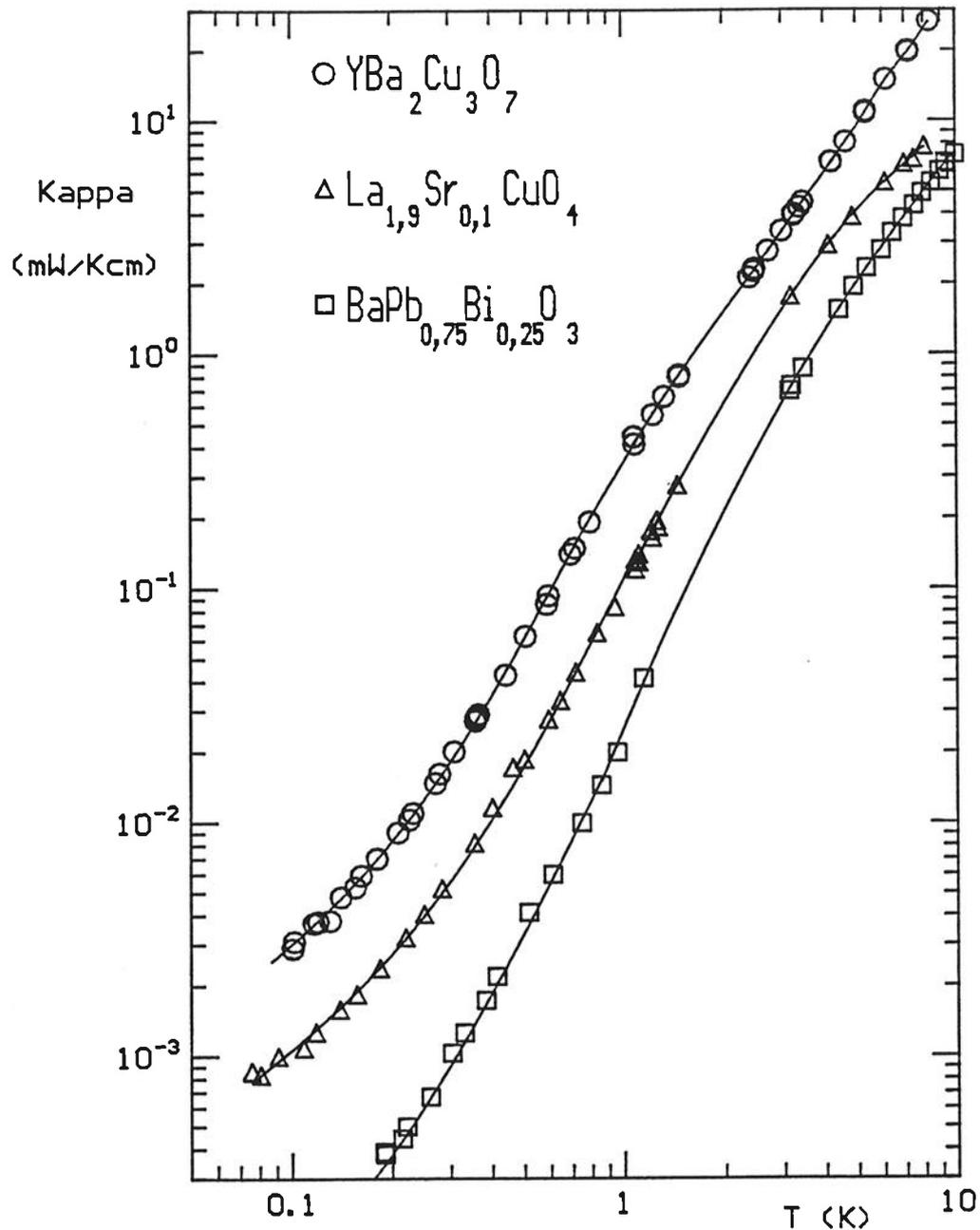


Abb.3.16 Wärmeleitfähigkeit polykristalliner HTSL-Proben.

Die beobachtete begrenzte Variation des A-Terms mit der Korngröße läßt sich möglicherweise durch die Anisotropie der einkristallinen Bereiche erklären. Nach einem Modell von M.Tachiki (Tachiki 1989) ist der Ordnungsparameter der Supraleitung in c-Richtung moduliert und zwar dergestalt, daß dieser am Ort der CuO-Ebenen ein Maximum und zwischen diesen Ebenen ein Minimum besitzt. Diese örtliche Variation der Cooperpaardichte spricht für die Anwesenheit normalleitenden Ladungsträger zwischen den CuO-Ebenen. Diese normalleitende Ladungsträger zwischen den supraleitenden CuO-Ebenen können durch diese in c-Richtung abgeschirmt werden und sollten somit nur in (a/b)-Richtung einen Beitrag zur Wärmeleitung liefern.

Bei Messungen an Polykristallen jedoch sind die CuO-Ebenen der einkristallinen Bereiche statistisch zueinander verkippt, und es ist zu erwarten, daß dies die Kopplung der Ladungsträger der einzelnen Körner untereinander behindert.

Auch andere Meßgrößen weisen auf die Existenz normalleitender Ladungsträger im supraleitenden Zustand hin.

Raman-Streuexperimente an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einkristallen bestätigen die Anwesenheit von Energiezuständen innerhalb der supraleitenden Energielücke (Cooper 1988).

Aus Messungen der spezifischen Wärme läßt sich für tiefe Temperaturen ein linearen Beitrag γ abschätzen. Die Separation dieses linearen Beitrages aus der gemessenen spezifischen Wärme ist jedoch schwierig, da hier zu tiefen Temperaturen noch nukleare Beiträge hinzu kommen und auch eventuell vorhandene magnetische Fremdphasen oder lokaler magnetische Defekte berücksichtigt werden müssen.

γ -Koeffizienten aus der Literatur sind somit eine obere Grenze für einen durch normalleitende Ladungsträger im SL-Zustand erzeugten linearen Beitrag der spezifischen Wärme.

Mit Hilfe der ermittelten A-Koeffizienten läßt sich quasi ein γ_0 -Term der normalleitenden Ladungsträger abschätzen und mit den Literaturdaten vergleichen.

$$(3.5) \quad \gamma_0 = \frac{3 \cdot A}{\Lambda_0 \cdot V_F} \cdot \frac{M}{e}$$

Die mittlere freie Weglänge wurde mit $\Lambda_0 = 10 \text{ \AA}$ und die Fermigeschwindigkeit mit $V_F = 2 \cdot 10^5 \text{ m/s}$ (Gottwick 1988) abgeschätzt.

HTSL	A ($\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$)	γ_0 (mJ/molK^2)	γ (mJ/molK^2)
$\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$	1	0,07	0,75 ⁽¹⁾
$(\text{LaSr})_2\text{CuO}_4$	5 - 75	0,4 - 6	<1,2 ⁽²⁾
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	9 - 31	1,4 - 4,7	<2 ⁽³⁾

(1) (Fisher 1988) (2) (Junod 1990) (3) (Caspary 1988)

Tab.3.5 Vergleich zwischen berechnetem und beobachteten linearem Term der spezifischen Wärme.

γ_0 in Tabelle 3.5 ist eher als obere Grenze anzusehen, da die mittlere freie Weglänge mit 10\AA eher unterschätzt wurde.

Um den universellen Charakter des A-Terms aufzuzeigen werden nun im weiteren Messungen an Einkristallen vorgestellt.

3.5 Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Einkristallen

Die Wärmeleitfähigkeit wurde allgemein in a- b.z.w. in b-Richtung gemessen. Eine klare Unterscheidung zwischen a- und b-Richtung ist bei der orthorhombischen Struktur der Supraleiter aufgrund von Zwillingsbildung nicht möglich.

Eine $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Probe konnte sowohl in (a/b)- als auch in c-Richtung untersucht werden. Da bei der Präparation der Einkristalle das Wachstum in (a/b)-Richtung stärker ist, als das in der c-Richtung, ist diese Dimension der Proben am kleinsten ($\leq 1\text{mm}$), was eine Messung oft unmöglich macht.

Einkristalle besitzen im Vergleich zu Polykristallen je nach Qualität eine stark erhöhte phononische Wärmeleitfähigkeit, (keine granulare Struktur, idealer EK: $d = \text{Probendimension}$). Es ist zu erwarten, daß sich bei einem A-Term der von der gleichen Größenordnung (oder geringem Zuwachs) ist wie bei den Polykristallen, ein Abweichen vom phononischen Hochtemperaturverhalten erst zu tieferen Temperaturen hin bemerkbar macht.

3.5.1. Meßergebnisse

(a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Zwei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einkristalle wurden in der Wärmeleitfähigkeit untersucht.

Der Einkristall T.Ph.13.1. wurde von Herrn Aßmus (Universität Frankfurt a.M.) angefertigt, wobei hier die Probendimensionen von $(1,54 \times 2 \times 3) \text{mm}^3$ auch eine Messung in c-Richtung erlaubten.

Herr Wolf vom Kernforschungszentrum Karlsruhe stellte den zweiten Einkristall zur Verfügung (T.Ph.29), bei dem jedoch die Probendimensionen mit $(1 \times 1 \times 2,5) \text{mm}^3$ für eine Messung in c-Richtung zu ungünstig waren.

Abbildung 3.17 zeigt die Wärmeleitfähigkeit der Probe T.Ph.13.1 in (a/b)-und (c)-Richtung im Temperaturbereich $0,06 \text{K} \leq T \leq 2 \text{K}$.

Die Wärmeleitfähigkeit längs der a,b-Achse liegt oberhalb derer der polykristallinen Proben (z.B. Faktor 2 bei $T=1 \text{K}$ T.Ph.40.1)

In c-Richtung ist die Wärmeleitfähigkeit absolut kleiner als in (a/b)-Richtung ($K_C = K_{ab}/3$ bei $T=1 \text{K}$) und läuft zu tiefen Temperaturen ($T \leq 150 \text{mK}$) asymptotisch in ein T^3 -Gesetz ein. (lineare Regression der doppeltlogarithmischen Auftragung führt zu einer $T^{2,6}$ -Abhängigkeit).

In (a/b) Richtung zeigt sich erst für $T \leq 0,3 \text{K}$ ein $AT+BT^3$ -Verlauf, wobei die Wärmeleitfähigkeit oberhalb ca. $0,3 \text{K}$ mit $T^{2,2}$ extrem flach verläuft. Eine Beschreibung des gesamten Verlaufs mit einem $T^{2,2}$ -Gesetz ist nicht möglich (20% Abweichung der Meßwerte bei $0,1 \text{K}$)

Ein Abzug der Zusatzwärmeleitfähigkeit AT von der gesamten in (a/b)-Richtung gemessenen Wärmeleitfähigkeit zeigt die Ähnlichkeit zum in c-Richtung gemessenen Wärmeleitfähigkeitsverlauf.

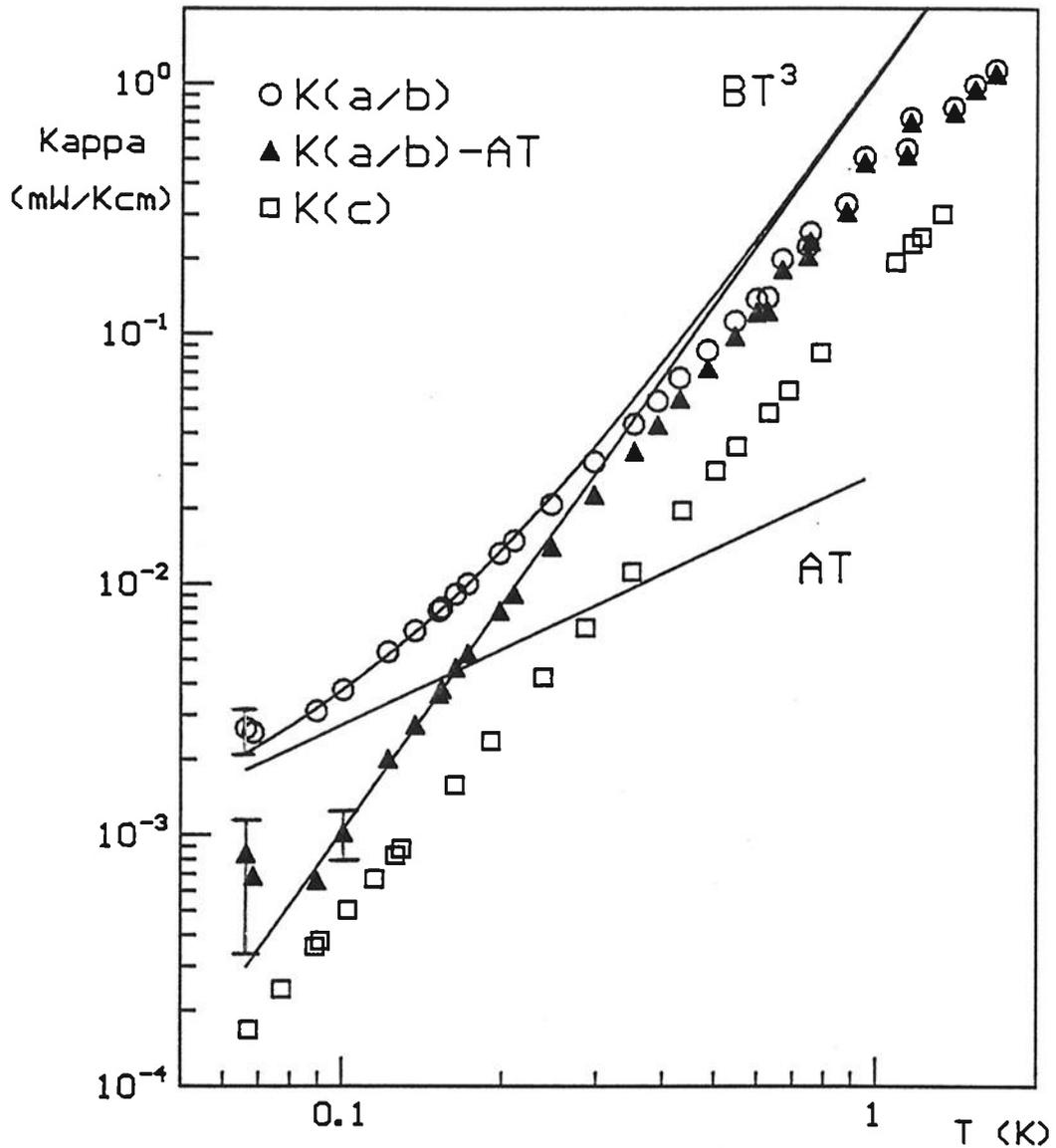


Abb.3.17 Wärmeleitfähigkeit von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (T.Ph.13.1) in (a/b)-und (c)-Richtung, mit Anpassung $AT+BT^3$ und den Teilbeiträgen für die (a/b)-Richtung.

Die Probe T.Ph.29 zeigt absolut eine größere Wärmeleitfähigkeit als die Probe T.Ph.13.1 (Faktor 3, bei 1K) und einen insgesamt noch flacheren Verlauf der Wärmeleitfähigkeit (Abb.3.18). Dieser wird oberhalb von 0,3K gut ($\Delta K/K \leq 5\%$) durch ein Potenzgesetz der Form $T^{2 \pm 0,1}$ beschrieben. Zu tiefen Temperaturen zeigt sich ein Unterlaufen des Hochtemperaturgesetzes (vergl. Abb.3.12, T.Ph.40.1), das heißt, bei ca.250mK wird der Verlauf steiler und flacht dann für $T \leq 100\text{mK}$ wieder ab.

Dieses Verhalten läßt sich wiederum durch ein $AT+BT^3$ -Gesetz beschreiben.

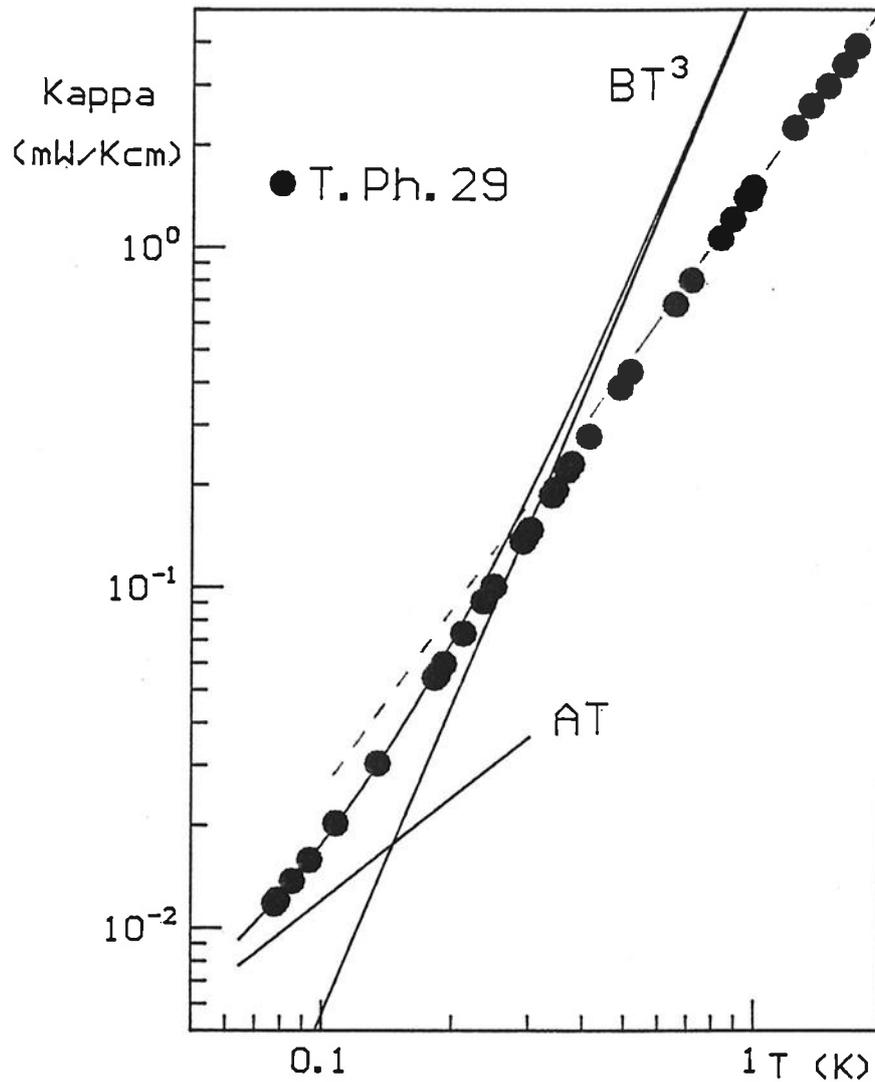


Abb.3.18 Auftragung $\log K$ vs. $\log T$ für die Probe T.Ph.29

$\text{YBa}_3\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$	A ($\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$)	B ($\mu\text{W}/\text{K}^4\text{cm}$)
T.Ph.13 (a/b)	27,5	1000
(c)	-----	560
T.Ph.29 (a/b)	120,0	5500
(Graebner 1988)	192,0	4560

Tab.3.6 A- und B-Koeffizienten der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einkristalle

Tabelle 3.6 zeigt die A- und B-Koeffizienten der jeweiligen Anpassungen für $T \leq 0,3\text{K}$. Bei der T.Ph.13-Probe zeigt sich ein gegenüber Polykristallen erhöhter B-Term bei einem A-Term gleicher Größenordnung. Die Koeffizienten der Probe T.Ph.29 zeigen hingegen eine starke Erhöhung von A und B. Eine Anpassung des $AT+BT^3$ -Verlaufs an eine der Literatur entnommene Messung von J.Graebner führt zu A- und B-Koeffizienten gleicher Größenordnung wie bei der Probe T.Ph.29.

(b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Wärmeleitfähigkeitsexperimente wurden an drei verschiedenen Proben durchgeführt.

Die Probe T.Ph.15.1 wurde von Herrn Z.X.Zhao vom Institute of Physics, in Peking China, zur Verfügung gestellt.

Der Einkristall T.Ph.19.1. stammt von Herrn Kapitulnik von der Stanford University USA. Herr Kowalevski von der Universität Frankfurt a. M. fertigte die einkristalline Probe T.Ph.37.1 an.

Der Absolutwert der Wärmeleitfähigkeit aller betrachteten BiSrCaCuO-Proben liegt zwischen dem der beiden einkristallinen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben.

Die Wärmeleitfähigkeit der Proben T.Ph.15.1 und T.Ph.37.1 zeigt im Bereich um 1Kelvin nahezu eine T^2 -Abhängigkeit und zu tiefen Temperaturen ($T \leq 0,3\text{K}$ für #15.1, $T \leq 0,2\text{K}$ für #37.1) einen $AT+BT^3$ -Verlauf.

Abbildung 3.18 zeigt die Wärmeleitfähigkeit für $0,08\text{K} \leq T \leq 10\text{K}$, wobei die für Oxid-Supraleiter charakteristische, hier abgeflachte, S-förmige Struktur noch zu erkennen ist.

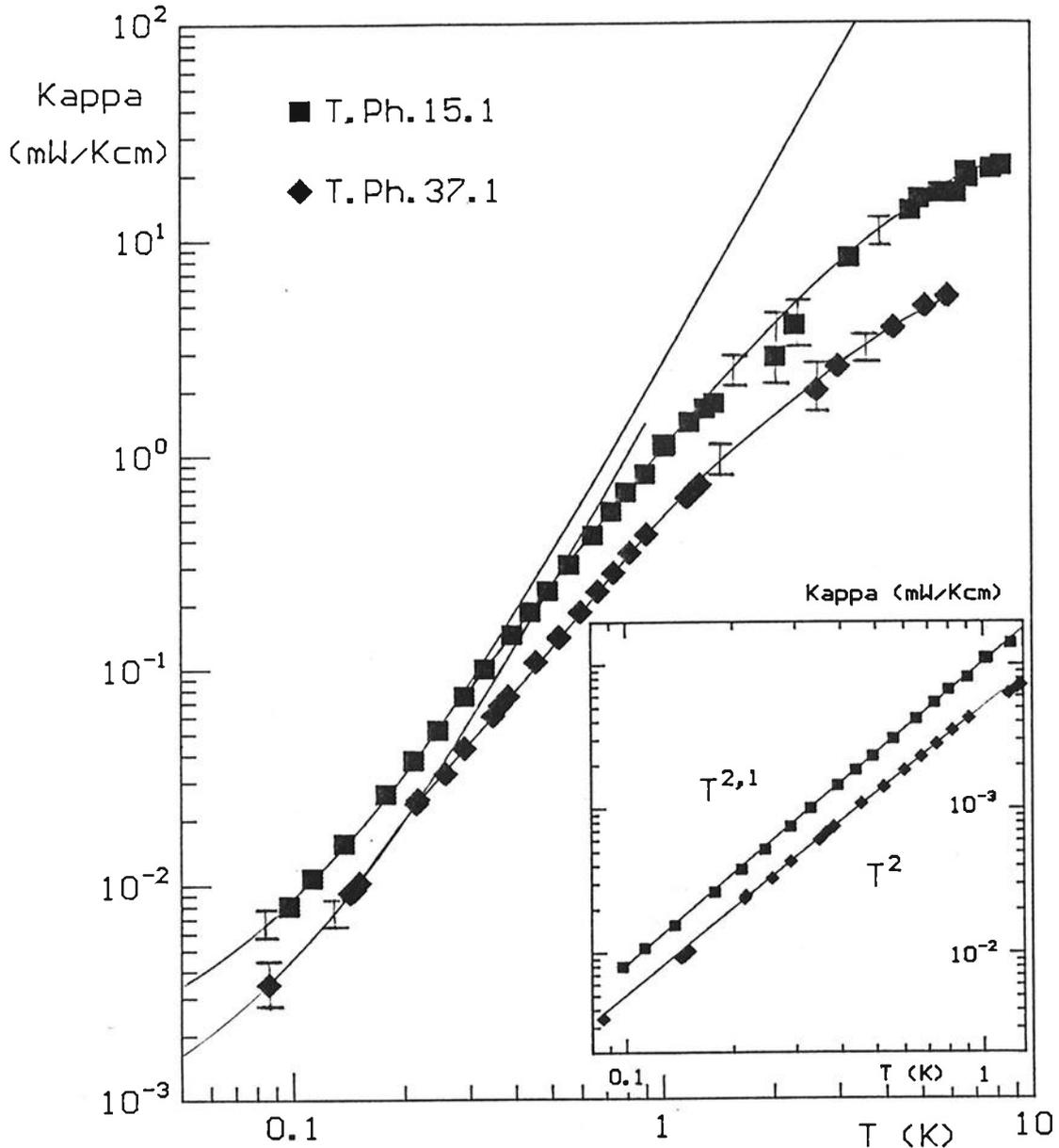


Abb.3.18 Wärmeleitfähigkeit von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ für $T \leq 10\text{K}$. Für $T \leq 0.3\text{K}$ stellen die durchgezogenen Linien den $AT+BT^3$ -Verlauf dar. Der Inset zeigt die Anpassung eines T^n -Gesetzes für $T \leq 1\text{K}$

Allerdings ist innerhalb der Fehlergrenzen auch ein einfaches Potenzgesetz der Form T^n für $T \leq 1\text{K}$ möglich (siehe Inset Abb.3.18). (lineare Regression in der doppellogarithmischen Auftragung liefert $n=2,1(=2)$ für #15.1 (#37.1))

Der Verlauf der prozentualen Abweichung $\Delta K/K$ der Meßwerte von den Fitwerten weist jedoch deutlich auf den $AT+BT^3$ -Verlauf zu tiefen Temperaturen hin (Unterlaufen des T^n -Verlaufs!).

Die Probe T.Ph.19.1 besitzt annähernd den gleichen Absolutwert wie die T.Ph.15.1.-Probe, wobei jedoch der A-Term leicht erhöht und allgemein die $AT+BT^3$ -Struktur deutlicher ausgebildet ist (Abb.3.19).

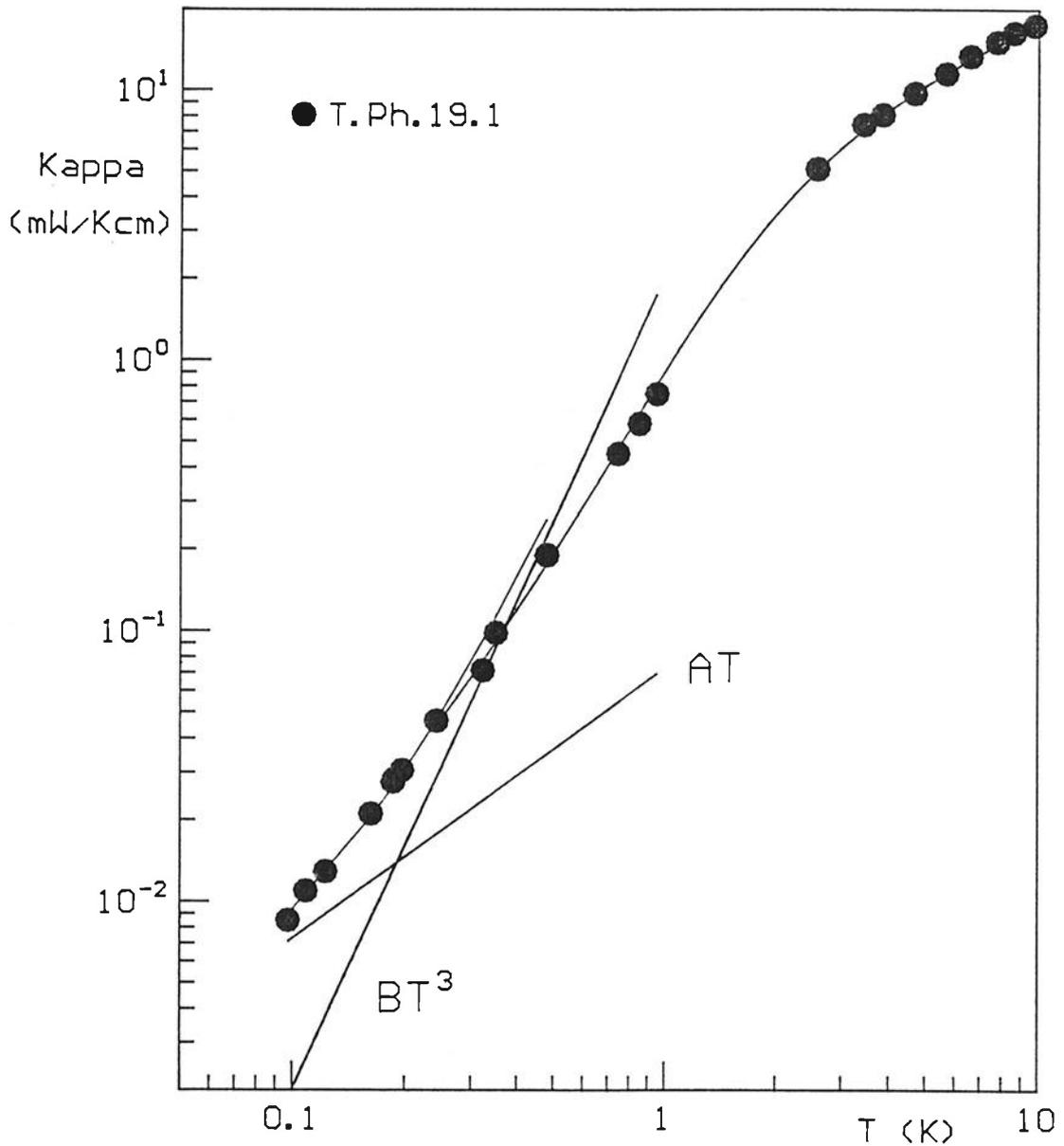


Abb.3.19 Wärmeleitfähigkeit von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ für $0,8\text{K} \leq T \leq 10\text{K}$. Die durchgezogenen Linien entsprechen für $T \leq 0,2\text{K}$ der $AT+BT^3$ -Anpassung b.z.w. den Teilbeiträgen

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	A ($\mu\text{W}/\text{Kcm}$)	B ($\mu\text{W}/\text{Kcm}$)
T.Ph.15.1. $T_c=84\text{K}$	62,5	2500
T.Ph.37.1.	27,2	1820
T.Ph.19.1. $T_c=80\text{K}$	73,0	2000

Tab.3.7 *A*- und *B*-Koeffizienten der einkristallinen $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ Proben

Im Fall des BiSrCaCu-Oxids gibt es recht wenig Literaturdaten zur Wärmeleitfähigkeit. Ginsberg und Mitarbeiter fanden an einem 2212-Einkristall einen T^2 -Verlauf (Fehlergrenze 15%) (Ginsberg 1989).

Polykristalline Proben hingegen besitzen nur 1/10 des Absolutwertes der Wärmeleitfähigkeit von Einkristallen und zeigen eine $T^{2,3}$ -Abhängigkeit (Uher 1989).

3.5.2. Auswertung und Diskussion

Der phononische Beitrag

Mit Hilfe von Gleichung (2.16) läßt sich der mittlere Grenzflächenabstand d für Einkristalle berechnen.

HTSL	B ($\mu\text{W}/\text{K}^4\text{cm}$)	β (mJ/molK^4)	V_{Ph} (km/s)	d (μm)
<hr/>				
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$				
T.Ph. 13 (a/b)	1000	0,37 ⁽¹⁾	2,8 ⁽²⁾	31,3
(c)	560			16,0
T.Ph. 29 (a/b)	5500			152,0
(Graebner 1988)	4560			137,0
<hr/>				
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$				
T.Ph. 15.1.	2500	2,2 ⁽³⁾	4,8 ⁽³⁾	9,7
T.Ph. 19.1	2000			7,7
T.Ph. 37.1	1820			7,0
<hr/>				
(1) (Stupp, Ginsberg 1989) (2) (Gottwick 1988) (3) (Caspary 1989)				

Tab.3.8 Berechnete Grenzflächenabstände für einkristalline YBaCuO- und BiSrCaCuO Proben.

Tabelle 3.8 zeigt, daß die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einkristalle größere Grenzflächenabstände besitzen, als die $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ Einkristalle.

Allgemein weisen jedoch alle Proben, mit Ausnahme von T.Ph.29 und der Probe von J.Graebner, bezüglich ihrer Grenzflächen eher einen polykristallinen Charakter auf.

Der, im Vergleich zur (a/b)-Richtung, reduzierte Grenzflächenabstand in c-Richtung bei der YBaCuO-Probe T.Ph.13. ist durch die Existenz sogenannter *Flußmittellamellen* erklärbar. Durch das verstärkte Wachstum in (a/b)-Richtung bei der Zucht der Kristalle bilden sich senkrecht zur c-Richtung, d.h. parallel zur (a,b)-Ebene, *Lamellen* aus Flußmaterial aus, die hier als zusätzliche Grenzfläche wirken.

Beitrag der normalleitenden Ladungsträger

Eine Abschätzung des relativen Ladungsträgeranteiles im supraleitenden Zustand (Tab.3.9) nach Gl.(3.4) unter der Annahme gleicher effektiver Massen ($m_{SL}^* = m_{NL}^*$) und gleicher Streuprozesse zeigt für die YBaCuO-Proben Prozentanteile wie bei Polykristallen, jedoch für die BiSrCaCuO-Probe einen stark erhöhten Anteil. Dieser erhöhte Anteil läßt sich durch den in Kap.3.4.2 diskutierten Fehler in der Bestimmung von ρ_0 erklären (80%).

HTSL		A ($\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$)	ρ_0 ($\mu\Omega\text{cm}$)	(n_{SL}/n_{NL}) (%)
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	#13	27,5	20 ⁽¹⁾	2,6
	#29	120,0		10
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _{8+δ}	#19.1	73	600 ⁽²⁾	179

(¹) (Ginsberg 1989) (²) (Batlogg 1990)

Tab.3.9 Relativer Ladungsträgeranteil der einkristallinen Proben

Tabelle 3.10 zeigt den Vergleich zwischen dem nach Gl.(3.5) berechneten und dem aus spezifische Wärme-Messungen abgeschätzten linearen Term γ , wobei für die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Einkristall $\Lambda_0 \approx 100\text{\AA}$ angenommen wurde (Winzer 1990).

HTSL	A ($\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$)	γ_0 (mJ/molK ²)	γ (mJ/molK ²)
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} -EK-	27,5-120	0,4-2	-----
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _{8+δ}	27-73	0,4-1	<1 ⁽¹⁾

(¹) (Caspary 1989)

Tab.3.10 Vergleich zwischen berechnetem und beobachtetem linearen Term der spezifischen Wärme

Das Verschwinden des A -Terms in c -Richtung ist entweder eine Folge der Probenpräparation, d.h. der Anwesenheit elektrisch isolierender *Flußmittellamellen*, und/oder durch die Kristallstruktur selbst, d.h. durch die Existenz supraleitender CuO_2 -Ebenen begründet. Normalleitende Ladungsträger werden so in jedem Falle in c -Richtung abgeschirmt und liefern alleine einen Beitrag in (a,b) -Richtung.

Die Phonon-Ladungsträger-Streuung

Die Phonon-Ladungsträger Wechselwirkung spielt gerade bei den Einkristallen wegen des gegenüber Polykristallen erhöhten mittleren Grenzflächenabstandes und des erhöhten A -Terms eine große Rolle.

Ein großer mittlerer Grenzflächenabstand d bedeutet eine Erhöhung der Relaxationszeit für Grenzflächenstreuung ($\tau_{B,EK} > \tau_{B,PK}$).

Eine Vergrößerung des A -Terms verursacht eine Verkleinerung der Relaxationszeit τ_{Ph-Ld} der Phonon-Ladungsträger-Streuung ($\tau_{Ph-Ld}^{-1} \propto n_{SL} \propto A, n_{SL}$: Ladungsträgerdichte im SL-Zustand).

Da der Prozeß mit der kleinsten Relaxationszeit dominiert, weisen beide oben genannten Effekte in Richtung einer dominanten Phonon-Ladungsträger Streuung.

Für den phononischen Anteil gilt somit nach Gl.(2.8) :

$$(3.6) \quad K \propto T^3 \cdot \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^4 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} \cdot \frac{1}{\tau_B^{-1} + \tau_{Ph-Ld}^{-1}} dx$$

$$\tau_B = \frac{d}{V_{Ph}}$$

$$\tau_{Ph-Ld} = \frac{1}{L \cdot x \cdot T}$$

Die Relaxationszeit für Phonon-Ladungsträger Streuung wird mit zunehmender Temperatur (Frequenz) kleiner und hängt absolut von der Größe des A -Terms ($\propto L$) ab.

Je nachdem von welcher Größenordnung nun B-Term ($\propto d \propto \tau_B$) und A-Term ($\propto \tau_{\text{Ph-Ld}}^{-1}$) sind, zeigt sich im phononischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit entweder ein T^3 -Gesetz ($\tau_B < \tau_{\text{Ph-Ld}}$), eine T^2 -Abhängigkeit ($\tau_B > \tau_{\text{Ph-Ld}}$) oder ein Übergang zwischen den beiden Abhängigkeiten ($\tau_{\text{Ph-Ld}} = \tau(T)$).

Der Übergang zwischen den möglichen Wärmeleitfähigkeitsverläufen in Abhängigkeit von A- und B-Term (wobei die Variation in B die entscheidendere ist) zeigt die folgende modellhafte Berechnung der Wärmeleitfähigkeit (Abb.3.21) im Bild der *dominanten Phononen* (Integration in Gl.(3.6) entfällt). Die Relaxationszeit für Grenzflächenstreuung wurde in den drei betrachteten Fällen im Verhältnis 1:3:30 ($\tau_{B,PK1}:\tau_{B,PK2}:\tau_{B,EK2}$) (Abb.3.22) und der A-Term im Verhältnis 1:2,5:2,5 ($A_{PK1}:A_{PK2}:A_{EK}$) variiert. $\tau_{\text{Ph-Ld}}$ wurde absolut nicht verändert (relative Normierung von $\tau_{\text{Ph-Ld}}$ innerhalb des Modells: $\tau_{\text{Ph-Ld}} = \tau_{B,PK2}$ bei $T \approx 2\text{K}$).

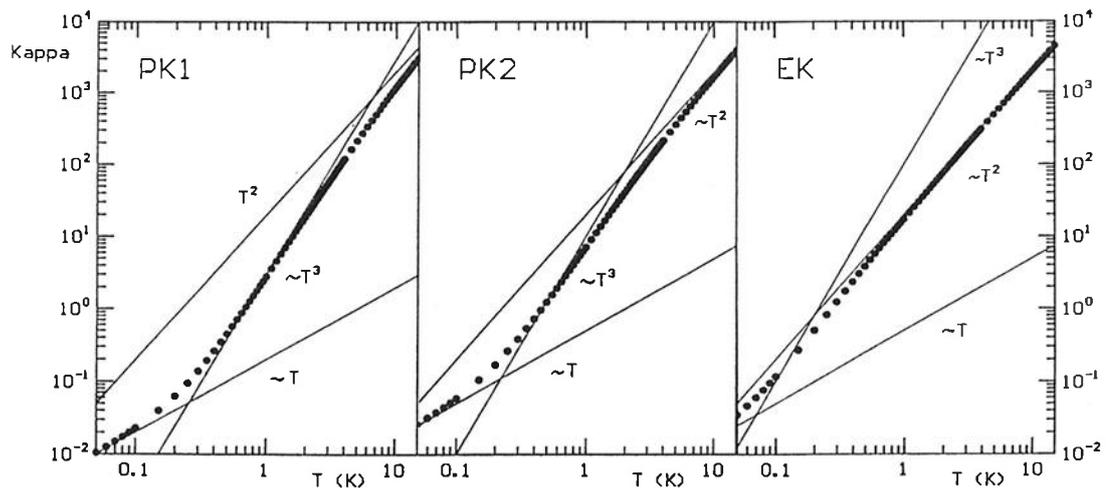
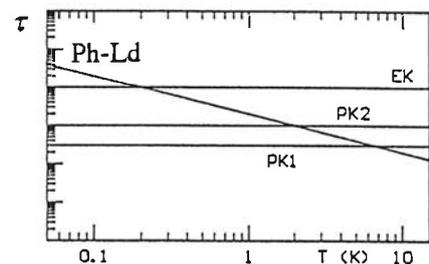


Abb.3.21

Modellrechnung zur Phonon-Ladungsträger-Wechselwirkung (K in rel. Einheiten)

Abb.3.22 Temperaturabhängigkeit und relative Größe der im Modell verwendeten Relaxationszeiten



Mit Hilfe der berechneten Grenzflächenabstände (Tab.3.3, Tab.3.8) lassen sich die Relaxationszeiten τ_B der Systeme abschätzen (Tab.3.11), was dann eine grobe Klassifizierung bezüglich des Modells zuläßt.

	Ba(PbBi)O ₃	(La,Sr) ₂ CuO ₄	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _{8+δ}	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} -EK
	PK1	PK1	PK1-PK2	EK	EK
τ_B (ns)	0,2	0,5-1	0,7-5	1,5-2	5,5-50

Tab.3.11 Relaxationszeit für dominante Grenzflächenstreuung

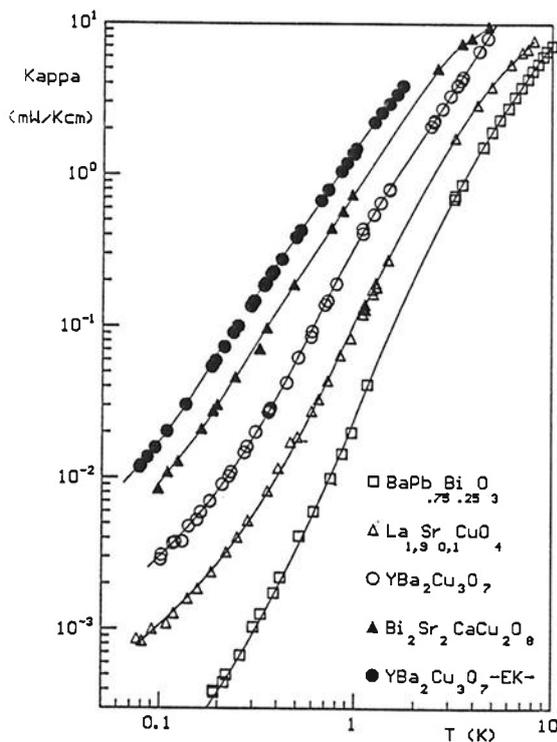


Abbildung 3.23 zeigt eine Übersicht der Wärmeleitung der verschiedenen Systeme unterhalb von 10 Kelvin. Der kontinuierliche Übergang des Wärmeleitfähigkeitsverlaufs vom einem $AT+BT^3$ -Gesetz bei Systemen mit kleinen Grenzflächenabständen zu einem T^2 -Verlauf bei großen Grenzflächenabstand ist deutlich zu erkennen (vergl. Modellrechnung Abb.3.21).

Abb.3.23 Überblick der Wärmeleitfähigkeit poly- und einkristallinen keramischer Supraleiter.

Eine genaue analytische Beschreibung des Verlaufs der Wärmeleitfähigkeit eines Systems nach $K=AT+K_{Ph}$ (K_{Ph} nach Gl.(3.6)) ist wegen des Beitrags des gesamten Phononenspektrums (Integration) und dem Auftreten von weiteren Streuprozessen zu höheren Temperaturen hin (z.B. Phonon-U-Prozesse bei $T \approx \Theta/10$, Streuung an atomaren Defekten, etc.) nicht möglich.

3.6. Zusammenfassung der Ergebnisse

In allen keramischen Supraleitern existiert ein intrinsischer, linearer Wärmeleitfähigkeitsterm als Folge der Anwesenheit leichter ungepaarter Ladungsträger weit unterhalb von T_C .

Diese niederenergetischen Anregungen sind möglicherweise durch die Existenz eines stark anisotropen Ordnungsparameters im Ortsraum erklärbar.

Räumlich befinden sich die ungepaarten Ladungsträger dort, wo die Dichte der Cooperpaare ihr Minimum besitzt, und zwar zwischen den CuO_2 -Ebenen, (in den BaO-Schichten bei YBaCuO , b.z.w. in den Bi(Sr)O-Ebenen bei BiSrCaCuO). Aufgrund der Anwesenheit normalleitender Ladungsträger zwischen den supraleitenden CuO-Ebenen ist eine Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit einkristalliner Proben zu erwarten, da die Ladungsträger möglicherweise durch die supraleitenden CuO-Ebenen in c-Richtung abgeschirmt werden und somit alleine einen Beitrag in (a/b)-Richtung liefern. Diese Anisotropie wurde an einem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einkristall beobachtet, wobei ein Effekt durch Flußmittellamellen nicht auszuschließen ist.

Um diese Anisotropie zweifelsfrei zu bestätigen sind weitere Messungen an Einkristallen ohne Flußmittellamellen nötig.

Die Anwesenheit normalleitender Ladungsträger zeigt sich in der Wärmeleitfähigkeit der untersuchten keramischen Supraleiter zu tiefen Temperaturen hin direkt durch einen linearen Beitrag ($K_{SL} \approx AT$ für $T \rightarrow 0$) und zu höheren Temperaturen hin indirekt über die Phonon-Ladungsträger-Streuung ($(K_{SL} \propto T^n, 2 \leq n \leq 3)$).

Der Anteil der normalleitenden Ladungsträger zur spezifischen Wärme ist klein und liegt unterhalb der Abschätzungen aus den Messungen der spezifischen Wärme.

4. Transportmessungen am Schwere-Fermionen System CePtSi

4.1. Einleitung

Die Physik intermetallischer Verbindungen mit magnetischen Ionen ist schon lange Gegenstand intensiver Forschungsarbeit. Schon 1930 fand man in verdünnten magnetischen Legierungen, wie beispielsweise Au mit 0.003 at % Fe, eine Anomalie in Form eines Anstieges des elektrischen Widerstandes für $T \rightarrow 0$.

Dieses ungewöhnliche Widerstandsverhalten konnte 1964 von *J. Kondo* im Rahmen des (*s-d*)-*Austauschmodelles* erklärt werden (Kondo 1964) (Kondo 1968).

Für $T \rightarrow T_K$, der sogenannten *Kondotemperatur* zeigt sich eine verstärkte Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und den Elektronen der nur teilweise gefüllten 3d-Schale der Kondoionen, was zu einer stärkeren Streuung der Leitungselektronen für $T \rightarrow 0$ führt (*Kondoeffekt*).

In metallischen Verbindungen und Legierungen, die Ionen mit teilweise gefüllten 4f- oder 5f-Schalen besitzen kommt es durch die erhöhte Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und den 4f/5f-Elektronen unterhalb einer charakteristischen Temperatur zur Ausbildung einer Resonanz in der Zustandsdichte $N(\epsilon_F)$ der Elektronen an der Fermikante (*Abrikosov-Suhl-Resonanz*) (Abrikosov 1965) (Suhl 1965).

Im Bild freier Elektronen nach *Sommerfeld* entspricht dies einer stark erhöhten effektiven Masse m^* ($m^* \approx 100-1000 \cdot m_0 = N(\epsilon_F) \cdot (\pi\hbar)^2 / k_F$) weshalb diese Systeme auch *Schwere-Fermionen-Systeme* genannt werden.

Die Ausbildung des schwere Quasiteilchenzustandes zeigt sich auch in einem Anstieg des elektronischen Beitrages zur spezifischen Wärme $\gamma(T) = C(T)/T$ ($= N(\epsilon_F) \cdot (\pi k_B)^2 / 3$) und in einer erhöhten Pauli-Suszeptibilität $\chi(T)$.

Die Größe des *Sommerfeldkoeffizient* $\gamma(T \rightarrow 0)$ wird zur Klassifizierung der Systeme herangezogen. Verbindungen mit $\gamma(T \rightarrow 0) \geq 400 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ bezeichnet man als *Schwere-Fermionen-Systeme* (Stewart 1984).

Die Austauschwechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und den 4f-Elektronen lässt sich nach Kondo durch einen Hamiltonoperator folgender Form beschreiben:

$$(4.1) \quad H = \mathfrak{J} \cdot \vec{s} \cdot \vec{S}$$

$$\mathfrak{J} = \frac{-V_{sf}^2}{\epsilon_F - E_{4f}} : \text{Austauschintegral}$$

V_{sf} : Hybridisierungsmatrixelement

\vec{s} : Spin des Leitungselektrons

\vec{S} : Spin des f-Elektrons

Die Wechselwirkung ist antiferromagnetisch $\mathfrak{J} < 0$, d.h. unterhalb der charakteristischen Temperatur kommt es zu einer Kompensation (b.z.w.Reduktion) der lokalen Momente aufgrund einer Polarisation der Spins der Leitungselektronen in der Umgebung der magnetischen Ionen (Spinpolarisation) (Grewe 1989).

Für die charakteristische Temperatur gilt (van Daal 1970):

$$(4.2) \quad T_K = T_F \cdot \exp\left(\frac{-1}{\|N(\epsilon_F) \cdot \mathfrak{J}\|}\right)$$

T_F = Fermitemperatur

Von großer Bedeutung für die Austauschwechselwirkung ist der energetische Abstand zwischen 4f-Niveau und Fermikante.

Ist dieser klein so kommt es zu einer starken s-f Hybridisierung, d.h. es finden reale Ladungsfluktuationen statt, und die Besetzung des 4f-Zustandes ist nicht ganzzahlig. Man spricht hierbei vom sogenannten *Zwischenvalenten Zustand* bei dem die charakteristische Temperatur T_{sf} im Bereich um einige 100K liegt.

Bei großem energetischen Abstand zwischen 4f-Niveau und Fermikante ist die Hybridisierung nur schwach und das 4f-Niveau nahezu ganzzahlig besetzt (*stabilvalent*). Die charakteristische Temperatur T_K der *Kondosysteme* liegt in der Größenordnung von $T_K \approx 10K$.

4.2. Transportgrößen Schwere-Fermionen-Systeme

4.2.1. Elektrischer Widerstand

Für den elektrischen Widerstand gilt (Kittel 1988):

$$(4.3) \quad \rho = \frac{m}{n \cdot e^2 \cdot \tau}$$

Für metallische Proben kommen als mögliche Streuzentren Gitterfehler, Phononen, und die Elektronen selbst in Frage. Die Relaxationszeiten der einzelnen Prozesse addieren sich nach der *Matthiessen'schen-Regel* reziprok.

$$(4.4) \quad \tau^{-1} = \tau_{el-st}^{-1} + \tau_{el-ph}^{-1} + \tau_{el-el}^{-1}$$

Der elektrische Widerstand ergibt sich somit als Summe der Beiträge.

$$(4.5) \quad \rho = \rho_0 + \rho_{el-ph} + \rho_{el-el}$$

ρ_{el-ph} wird durch das *Bloch-Grüneisen-Gesetz* beschrieben (Bloch 1930) (Ziman 1962):

$$(4.6) \quad \rho = 4 \cdot \rho_\theta \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^5 \cdot J_{5, \left(\frac{\theta}{T}\right)} \quad J_{5, \left(\frac{\theta}{T}\right)} = \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{z^5}{(e^z - 1) \cdot (1 - e^{-z})} dz$$

Der Beitrag ρ_{el-el} ist bei *normalen* Metallen vernachlässigbar klein und bei Systemen mit starker Elektron-Elektron Wechselwirkung, wie beispielsweise den Kondosystemen, zu tiefen Temperaturen meist dominant.

Kondosysteme

Bei den Kondosystemen kommt zu den oben genannten Beiträgen noch ein Anteil durch die Wechselwirkung der delokalisierten Leitungselektronen mit den lokalisierten Elektronen der magnetischen Schale der Kondoionen hinzu. Dieser Beitrag zeigt einen logarithmischen Anstieg für $T \rightarrow T_K$, der *Einzel-Ionen-Kondotemperatur*.

$$(4.7) \quad \rho = \rho_\phi \left\{ 1 + 2 \cdot N(E_F) \cdot \mathfrak{S} \cdot \ln \left(\frac{T}{T_K} \right) \right\}$$

Eine periodischen Anordnung der Kondoionen im Kristallgitter bezeichnet man als *Kondogitter*.

Die charakteristische Temperatur des Kondogitters T^* unterscheidet sich kaum von der Einzel-Ionen-Kondotemperatur T_K (Grewe 1989).

Für $T \geq T_K (\approx T^*)$ unterscheiden sich die physikalischen Eigenschaften von Kondogitter und verdünnten Kondosystem nicht. Für $T \leq T_K (\approx T^*)$ kommt es jedoch zu Kohärenzeffekten (Abb.4.1).

Die inkohärente Streuung im Falle des Einzel-Ionen-Kondoeffekts führt für $T \rightarrow 0$ zu einem weiteren Anstieg des Widerstandes bis zu einem Sättigungswert.

Beim Kondogitter kommt es zu einem Übergang der inkohärenten Streuung bei hohen Temperaturen zur kohärenten Streuung bei tiefen Temperaturen. Diese kohärente Streuung der Leitungselektronen am periodischen Untergitter der Kondoionen führt nach dem *Bloch'schem* Theorem zu einem für $T \rightarrow 0$ verschwindenden Widerstandsbeitrag.

Zu tiefen Temperaturen hin dominiert nun der Beitrag durch die erhöhte Elektron-Elektron Wechselwirkung, der nach der *Fermiflüssigkeitstheorie von Landau* zu einer T^2 -Abhängigkeit führt (Cox 1988).

$$(4.8) \quad \rho = \rho_0 + AT^2 \quad \text{mit } A \propto m^{*2}$$

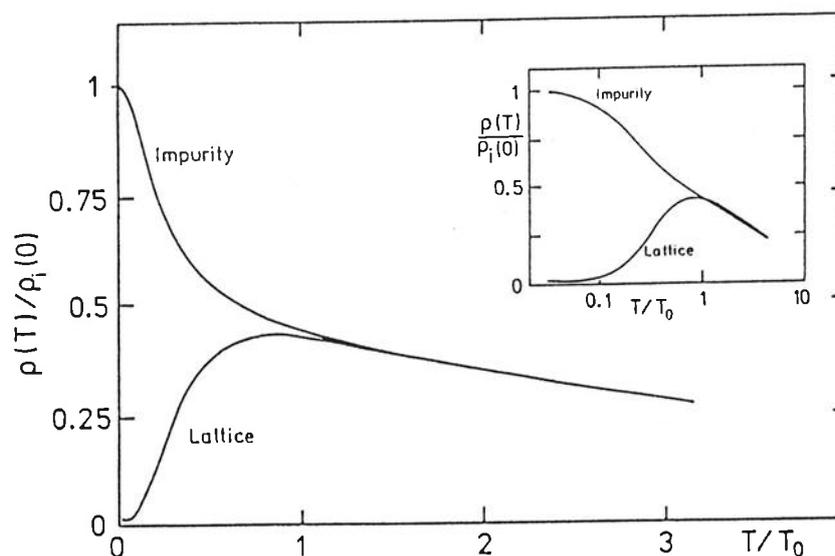


Abb.4.1 Widerstandsverlauf für Kondogitter und Einzel-Ionen-Kondosystem nach Cox 1988

Ein empirischer Zusammenhang zwischen dem Koeffizienten des quadratischen Widerstandsterms A und des linearen Terms der elektronischen spezifischen Wärme γ ($\propto m^*$) wurde von Kadowaki und Woods 1986 gefunden:

$$(4.9) \quad \frac{A}{\gamma^2} = 10^{-5} \frac{\mu \Omega \text{cm}}{(\text{mJ/molK})^2}$$

4.2.2. Thermokraft

Die Thermokraft setzt sich additiv aus der Diffusionsthermokraft und der sog. Phonon-Drag-Thermokraft (*Phononen-Mitführung*) zusammen (Blatt 1976) (Ziman 1972).

$$(4.10) \quad S = S_{\text{Diff}} + S_{\text{Phon-Drag}}$$

Das Lösen der *Boltzmann-Transportgleichung* unter der Annahme des Gleichgewichtszustandes der Phononen führt zu dem Ausdruck für die Diffusionsthermokraft.

$$S_{\text{Diff}} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B^2}{e} \cdot T \cdot \left[\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=\epsilon_F} \propto T \cdot \left[\frac{\partial \ln N(E)}{\partial E} + \frac{\partial v^2(E)}{\partial E} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial \tau}{\partial E} \right]_{E=\epsilon_F}$$

$$(4.11) \quad \text{mit } \sigma(E) = \frac{2}{3} \cdot \frac{e^2}{V} \cdot N(E) \cdot v^2(E) \cdot \tau(E)$$

Für tiefe Temperaturen wird die Thermokraft hauptsächlich durch die Änderung der elektronischen Zustandsdichte im Energieintervall $k_B \cdot T$ bestimmt ($V(E) \approx V_F, \tau(E) \propto N(E)^{-1}$)

Bei den Kondosystemen führt die Erhöhung der Zustandsdichte $N(\epsilon_F)$ für $T \rightarrow T_K$ (*Abrikosov-Suhl-Resonanz*) zu einer ungewöhnlich großen Thermokraft S_{Diff} ($\gg S_{\text{Phonon-Drag}}$) und zur Ausbildung eines Extremums bei $T \approx T_K$ (siehe beispielsweise Kap.: 1.2.3. AuFe).

Da das Vorzeichen der Thermokraft durch die Steigung der Zustandsdichte innerhalb $k_B \cdot T$ bestimmt wird, kann es bei den Kondogittern durch die temperaturabhängige Lücke (*Pseudo-Gap*) (Grewe 1984) in der *Abrikosov-Suhl-Resonanz* für $T \rightarrow 0$ zu einem Vorzeichenwechsel kommen (Lieke 1984) (Abb.4.2).

Für $T \ll T_K$ ist die Struktur der Zustandsdichte an der Fermikante voll ausgeprägt, d.h. die Variation im Intervall $k_B \cdot T$ ist klein und es zeigt sich ein lineares Temperaturgesetz der Thermokraft (siehe z.B. Au-Fe Abb.1.9).

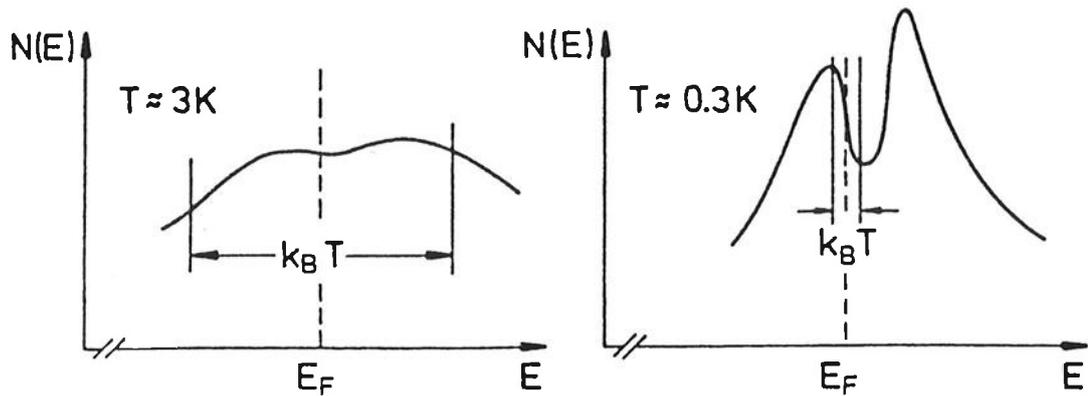


Abb.4.2 Temperaturabhängige Zustandsdichte für ein Kondogitter (Lieke 1984)

4.2.3. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit setzt sich additiv aus dem elektronischen und dem phononischen Anteil zusammen (siehe Kap.2.3.). Ein Maß für die Stärke beider Systeme ist das *Lorenzverhältnis*.

$$(4.12) \quad \frac{L}{L_0} = 1 + \frac{K_{ph}}{K_{el}}$$

Bei reinen Metallen und verdünnten Legierungen ist zu tiefen Temperaturen sowohl der phononische Anteil selbst, als auch die Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononen klein, so daß gilt:

$$\frac{L}{L_0} \approx 1 \text{ für } T \rightarrow 0$$

Für eine dominante Elektron-Elektron Wechselwirkung, wie im Falle der Kondogitter, wurde eine kleinere Lorenzzahl bestimmt (Blatt 1965).

$$\frac{L_{EE}}{L_0} \approx 0,65 \text{ für } T \rightarrow 0$$

4.3. Meßergebnisse, Diskussion und Ausblick

CePtSi kristallisiert in der tetragonalen LaPtSi-Struktur (Raumgruppe $I4_1md$) (Klepp 1982), einer Variante der $ThSi_2$ -Struktur.

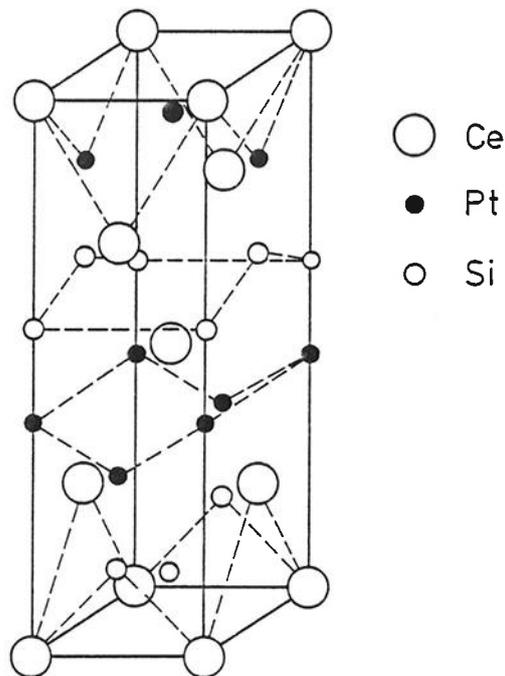


Abb.4.3 Einheitszelle von CePtSi

CePtSi wurde 1987 als neues Schwere-Fermionen System entdeckt (Lee 1987) (Sera 1987). Der Koeffizient der elektronischen spezifischen Wärme beträgt $\gamma(T \rightarrow 0) \approx 850 \text{ mJ/molK}^2$. Oberhalb von 70mK gibt es keine Anzeichen für das Auftreten von magnetischer Ordnung.

Die Messungen der spezifischen Wärme von Sera et al. zeigen, im Gegensatz zu den Messungen von Lee et al., das Auftauchen einer Anomalie bei $T \approx 3\text{K}$ und bei $T \approx 6\text{K}$.

L.Rebelsky und Mitarbeiter fanden 1988 sowohl in der spezifischen Wärme, als auch in der Suszeptibilität eine Anomalie bei $T \approx 2,8\text{K}$ (Rebelsky 1988).

Bei Messungen der Hallkonstanten von A.Hamzic et al. wurde bei $T \approx 2,8\text{K}$ ein scharfer Peak beobachtet (Hamzic 1988).

Diese Anomalien sind möglicherweise auf die Existenz von Fremdphasen zurückzuführen. Die Herstellung der reinen CePtSi-Phase ist schwierig und erfordert lange Temperzeiten bei hohen Temperaturen (ca. 1000°C) (Geibel 1990).

Die Proben von Sera, Rebelsky und Hamzic wurden im Gegensatz zu den Proben von Lee nur bei 800°C getempert, was einen erhöhten Fremdphasenanteil in diesen Proben zur Folge haben könnte.

Die von Sera entdeckte Anomalie bei $T \approx 6\text{K}$ läßt sich wahrscheinlich durch die Existenz einer Pt-Defizit-Phase erklären. Lee et al. fanden 1988, daß eine Pt-Reduktion (CePt_xSi , $0,70 \leq x \leq 0,97$) zu einer ferromagnetischen Ordnung mit Ordnungstemperaturen zwischen 5K und 6K führt (Lee 1988).

Messungen an einer von C.Geibel und C.Kämmerer hergestellten Probe (T.Ph.114 bei ca. 1000°C getempert) zeigen weder eine Anomalie in der Hallkonstante (Strobel 1990) noch in der spezifischen Wärme (Moog 1990), (Köhler 1990).

Suszeptibilitätsmessungen an dieser Probe hingegen zeigen einen starken Anstieg bei $T = 2,8\text{K}$, der mit zunehmendem Magnetfeld unterdrückt wird. Es handelt sich hierbei um eine ferromagnetisch ordnende Fremdphase (Anteil ca. 0,5%) mit einer Ordnungstemperatur von $T_N \approx 2,8\text{K}$ (Goering 1990).

Im Folgenden werden nun Messungen des elektrischen Widerstandes, der Thermokraft und der Wärmeleitfähigkeit an dieser Probe vorgestellt.

Elektrischer Widerstand

Für $T \leq 0,4\text{K}$ zeigt sich der für ein Kondogitter im kohärenten Zustand ($T \ll T^* \approx 15\text{K}$) erwartete quadratische Verlauf des Widerstandes (Abb.4.5).

$$\rho(T) = 45,0 \mu \Omega \text{cm} + 25,7 (\mu \Omega \text{cm}/\text{K}^2) \cdot T^2$$

Die Abweichung der Anpassung liegt für $T \leq 0,4\text{K}$ unterhalb von 1%.

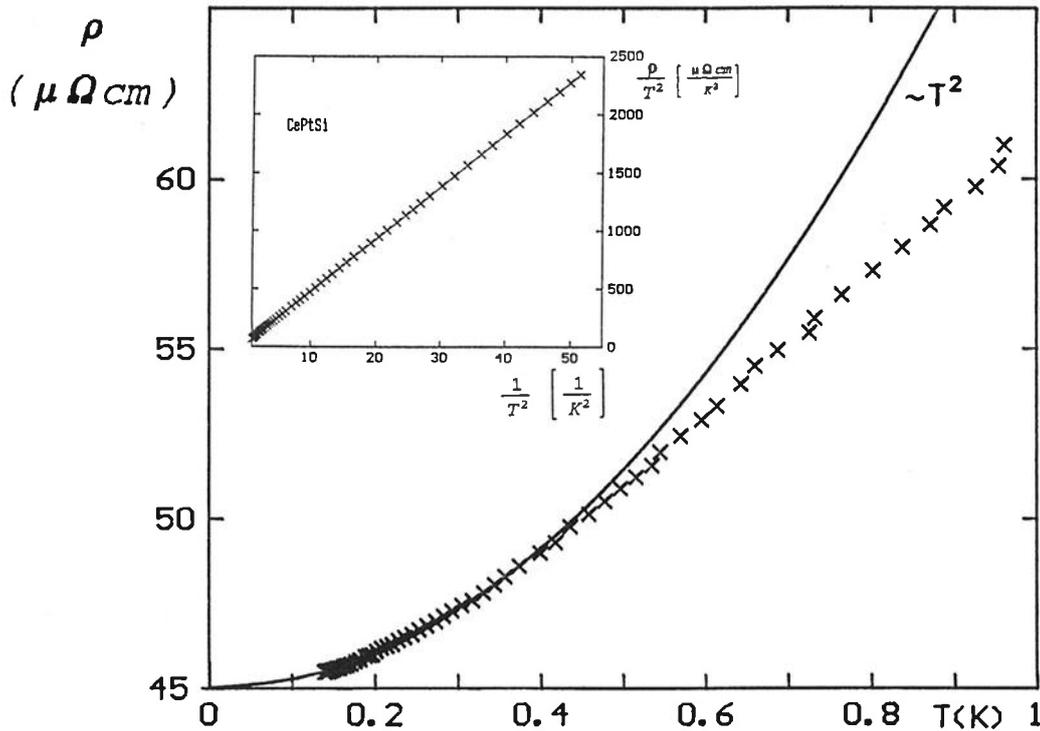
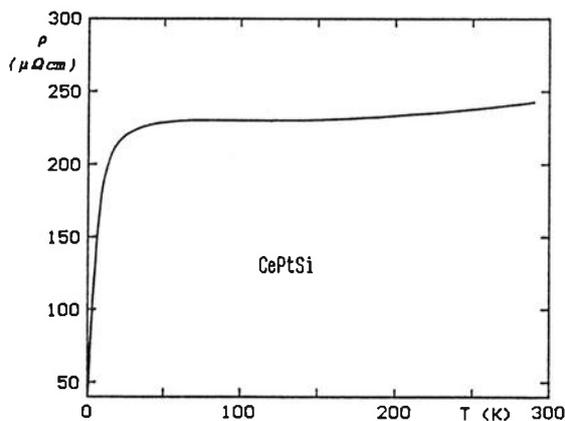


Abb.4.4 Widerstandsverlauf $\rho(T)$ vs. T für $T \leq 1K$, und $\rho(T)/T^2$ vs. $1/T^2$ im Inset

Zu höheren Temperaturen ($T \geq 0,4K$) verläuft der Widerstand nahezu linear und flacht bei $T \approx 10K$ stark ab. (Abb.4.5)



Der für ein Kondogitter nach Gl.(4.7) erwartete logarithmische Abfall des Widerstands für $T > T^*$ wird durch den anwachsenden Beitrag der Elektron-Phonon-Streuung überdeckt (Lee 1987).

Abb.4.5 Widerstandsverlauf für $T \leq 300K$ (Strobel 1990)

Eine Überprüfung des von Kadowaki und Woods gefundenen empirischen Zusammenhanges führt zu einem überhöhten Wert: $(A/\gamma^2) = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}\Omega\text{cm}/(\text{mJ}/\text{molK})^2$

Abbildung 4.6 zeigt die von Kadowaki veröffentlichte Darstellung der Beziehung zwischen A und γ^2 . Der Meßpunkt für CePtSi wurde hier zusätzlich eingetragen.

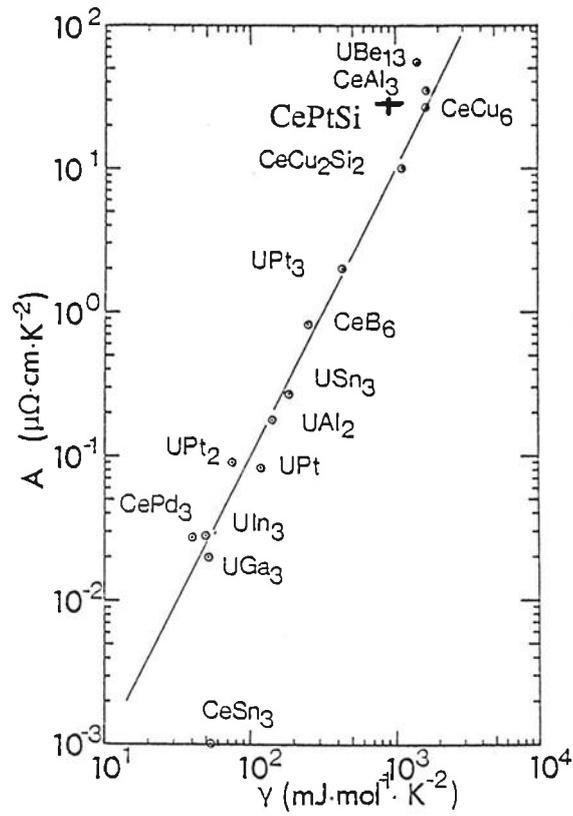


Abb.4.6 Doppellogarithmische Auftragung der Beziehung zwischen A und γ für typische Schwere-Fermion-Verbindungen nach (Kadowaki 1986). CePtSi wurde zusätzlich eingezeichnet.

Thermokraft

Die Thermokraft ist im Bereich $T \leq 8\text{K}$ negativ und zeigt tendenziell das Abfallen in ein Minimum bei höheren Temperaturen ($T^* \approx 15\text{K}$) (Abb.4.7).

Thermokraftmessungen im Hochtemperaturbereich sind zur Lokalisierung des Extremums nötig.

Bei $T \approx 2\text{K}$ zeigt sich eine ausgeprägte Schulter in der Thermokraft. Diese Anomalie ist möglicherweise die Folge der von E.Goering beobachteten ferromagnetischen Ordnung der Fremdphase oder eines intrinsischen Effektes von CePtSi, welcher mit der Fremdphase korreliert ist.

Eine Anomalie bei $T \approx 6\text{K}$ ist im Rahmen der Fehler nicht auflösbar.

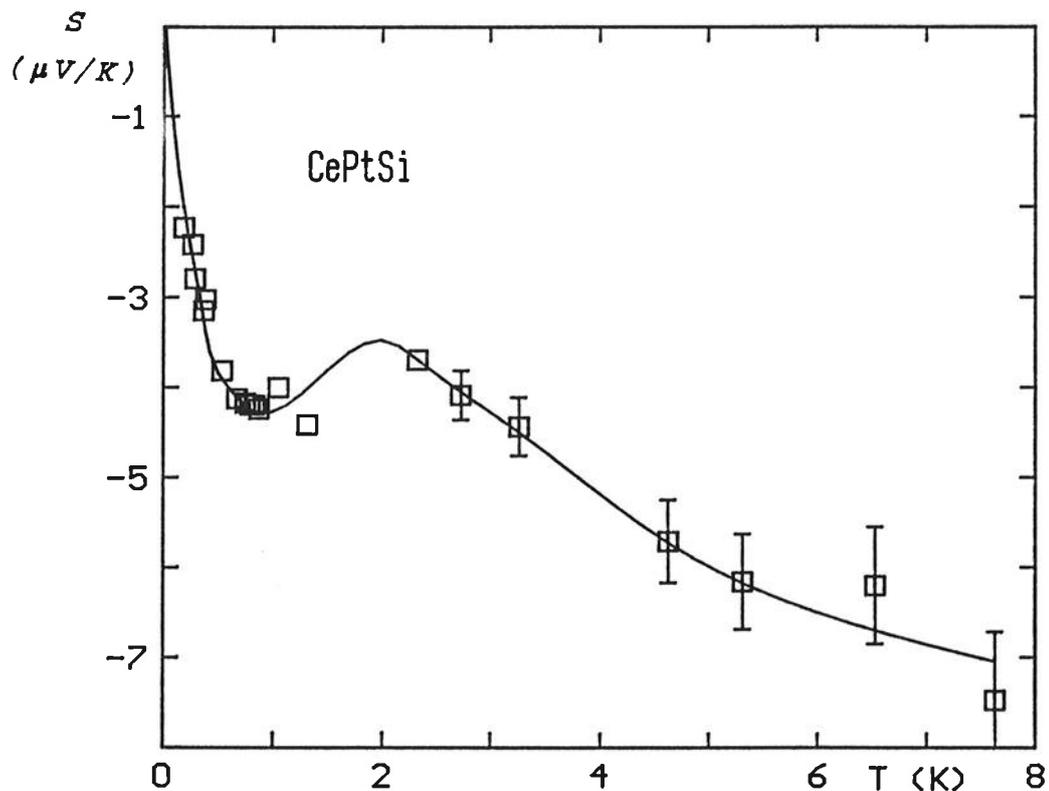


Abb.4.7 Thermokraft für $T \leq 8\text{K}$

Wärmeleitfähigkeit und Lorenzverhältnis

Abbildung 4.8 zeigt die gemessene Wärmeleitfähigkeit von CePtSi und den nach dem *Wiedemann-Franz-Gesetz* $K = (L_0/\rho(T)) \cdot T$ berechneten Verlauf des Anteils der Elektronen zur Wärmeleitfähigkeit in doppellogarithmischer Auftragung. Unterhalb von $T \approx 1\text{K}$ zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Meßwerten und dem nach *Wiedemann-Franz* bestimmten Wärmeleitfähigkeitsverlauf. Das Lorenzverhältnis besitzt hier nahezu den Wert 1 (Inset Abb.4.8). Für $T \geq 1$ zeigt sich ein zusätzlicher phononischer Wärmeleitfähigkeitsbeitrag.

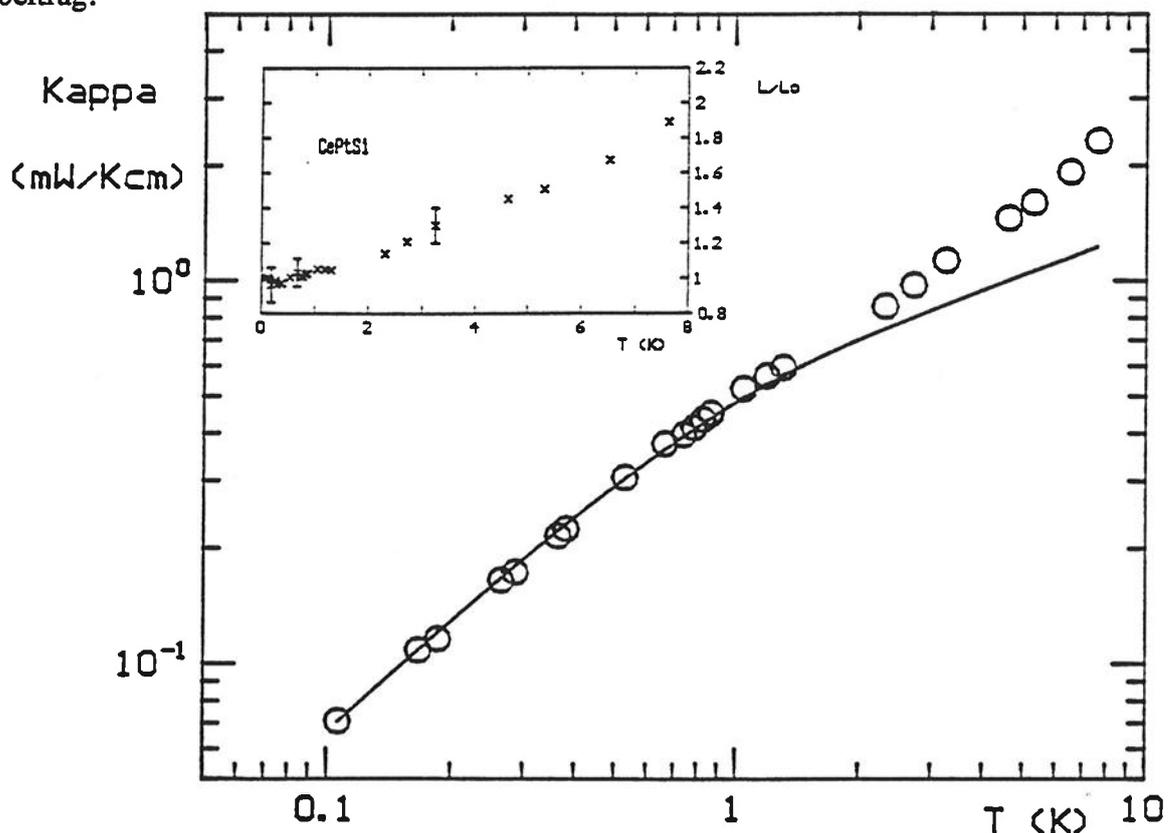


Abb.4.8 Wärmeleitfähigkeitsverlauf für $T < 8\text{K}$, $\log K$ vs. $\log T$

Die durchgezogene Linie entspricht $K = (L_0/\rho(T)) \cdot T$

Der Inset zeigt das Lorenzverhältnis.

Subtrahiert man nun die elektronische Wärmeleitfähigkeit nach *Wiedemann-Franz* von der gemessenen Wärmeleitfähigkeit, so ergibt sich eine T^2 -Abhängigkeit für den übrigbleibenden phononischen Anteil (Abb.4.9). Dieser quadratische Wärmeleitfähigkeitsbeitrag der Phononen ist charakteristisch für die Streuung von Phononen an Elektronen.

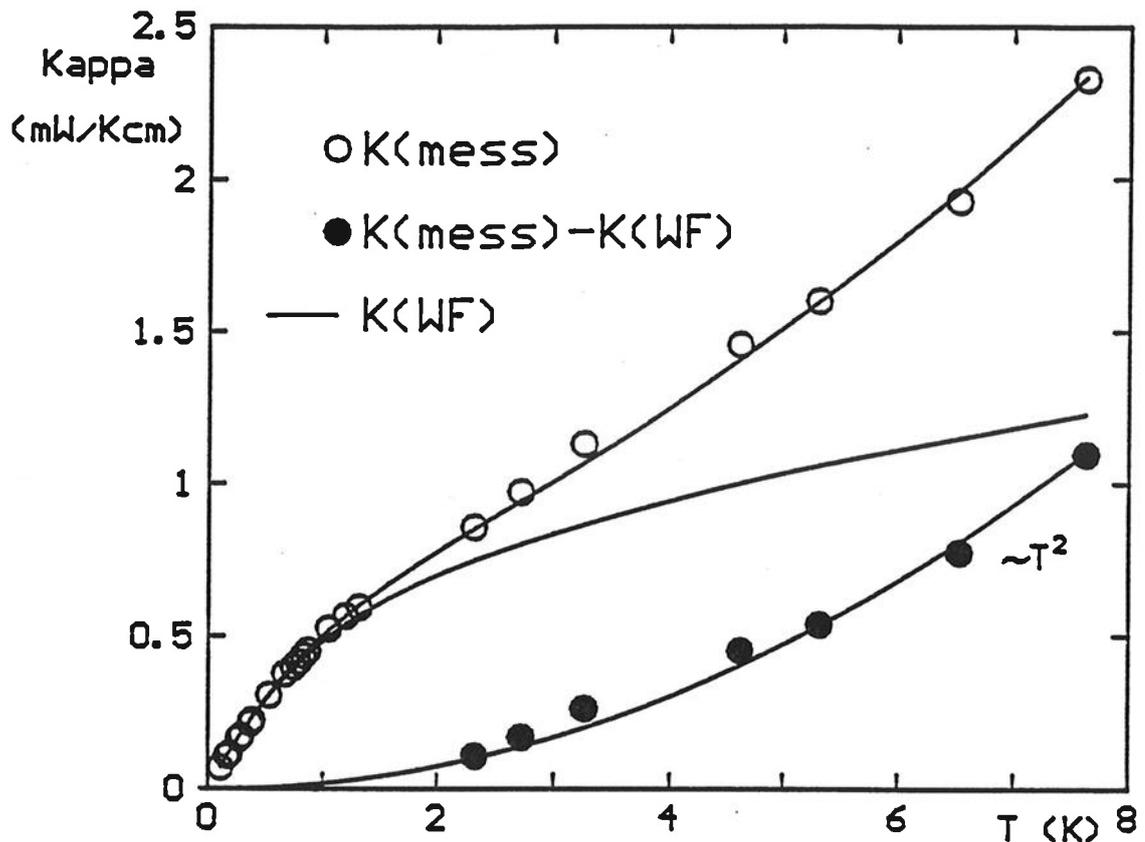


Abb.4.9 Wärmeleitfähigkeitsverlauf von CePtSi und der Verlauf der Wärmeleitfähigkeitsbeiträge der Elektronen (WF) und der Phononen ($\propto T^2$)

Die Dominanz der Phononen in der Wärmeleitfähigkeit für $T \geq 1\text{K}$ weist auf ein stark gestörtes Elektronensystem in CePtSi hin.

Wärmeleitfähigkeitsmessungen an (normalleitendem) CeCu_2Si_2 und an CeRu_2Si_2 zeigen prinzipiell das gleiche Verhalten, wobei CeCu_2Si_2 schon bei $T \approx 0.5\text{K}$ und CeRu_2Si_2 erst bei $T \approx 3\text{K}$ vom WF-Gesetz abweicht (Sporn 1985).

Abschließend ist zu vermerken, dass sich CePtSi in den Transportgrößen als *Schwere-Fermionen-System* mit den theoretisch erwarteten Eigenschaften darstellt.

Die einzige Anomalie zeigt sich in der Thermokraft. Es ist noch ungeklärt ob es sich hierbei alleine um den Effekt einer ferromagnetisch ordnenden Fremdphase, oder einer intrinsische Wechselwirkung von CePtSi mit dieser Fremdphase handelt.

Messungen der Thermokraft und der Wärmeleitfähigkeit im Hochtemperaturbereich sind diesbezüglich von besonderem Interesse.

Literaturverzeichnis

- | | | |
|--------------|------|---|
| Abrikosov | 1965 | A.A. Abrikosov, Physics 2, 1 (1965) 5-20 |
| Ashcroft | 1976 | N.M.Ashcroft, N.D.Mermin
"Solid State Physics" , Holt Saunders International Editions,
Tokyo (1976) |
| Bardeen | 1959 | J.Bardreen, G.Rickayzen, L.Trewordt,
Phys.Rev.B.113,4 (1959) 982-994 |
| Battlog | 1990 | B.Batlogg,HTSC:The Los Alamos Symposium 1989. eds
K.Bedell,D.Coffey, D.Meltzer, D.Pines, J.R. Schrieffer,
Addison-Wesley Pupliching Company, 1990 |
| Bednorz | 1986 | J.G. Bednorz, K.A. Müller,
Z. Phys. B 64 (1986) 189-193 |
| Berman | 1976 | R.Berman, "Thermal Conduction in Solids"
Clarendon Press Oxford 1976 |
| Betts | 1976 | O.S. Betts, "Refrigeration and Thermometry below one
Kelvin" Sussex University Press (1976) |
| Blatt | 1976 | F.J.Blatt, P.A.Schroeder, C.L.Foiles, D.Greig
"Thermoelectric Power of Metals" Plenum Press New
York (1976) |
| Blatt | 1965 | F.J.Blatt, H.R.Fankhauser
Phys. kondens. Materie 3 (1965) 183-186 |
| Bloch | 1930 | F.Bloch, Z. Physik 59 (1930) 208 |
| Bredl | 1985 | C.D.Bredl, Dissertation, TH Darmstadt (1985) |
| Busch,Schade | 1973 | G.Busch, H.Schade, "Vorlesung über
Festkörperphysik" Birkhäuser Verlag Basel 1973 |
| Caspary | 1988 | R.Caspary,Diplomarbeit, T.H.Darmstadt (1988) |
| Caspary | 1989 | R.Caspary, M.Winkelmann, F.Steglich,
Z.Phys.B.-Condensed Matter 77, (1989)41-45 |
| Cooper | 1988 | S.L.Cooper, M.V.Klein, B.G.Pazol, J.P.Rice,
D.M.Ginsberg
Phys. Rev. B 37, 10 (1988) 5920-5923 |
| Carruthers | 1961 | P.Carruthers
Rev.of.Modern Physics,33 1 (1961) 92 |

- | | | |
|--------------|------|--|
| Cohn | 1988 | J.L.Cohn, S.D.Peacor, C.Uher,
Phys.Rev.B, 38, 4 (1988) 2892-2895 |
| Cox | 1988 | D.L.Cox, N.Grewe
Z.Phys. B 71 (1988) 321 |
| Cox,Sleight | 1976 | D.E.Cox, A.W.Sleight
Solid State Commun.19, 969 (1976) |
| van Daal | 1970 | H.J.van Daal, K.H.J.Buschow,
Phys. Stat. Sol.8 (1970) 853 |
| Denz | 1989 | W.Denz, Diplomarbeit, TH Darmstadt (1989), |
| Eder | 1981 | F.X.Eder, H.Fey, R.A.Haefer
"Tieftemperaturtechnologie" VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf |
| Erdmann | 1969 | J.C.Erdmann, "Wärmeleitung in Kristallen, theoret.
Grundlagen und fortgeschrittene experimentelle Methoden"
Springer-Verlag 1969 |
| Fisher | 1988 | R.A.Fisher, S.Kim, S.E.Lacy, N.E.Phillips, D.E.Morris,
A.G.Markelz,J.Y.T.Wei, D.S.Ginley
Phys.Rev.B. 38, 16 (1988) 11942-11945 |
| Flükiger | 1988 | R.Flükiger, T.Müller, W.Goldacker, T.Wolf, E.Seibt,
I.Apfelstedt, H.Küpfer, W.Schauer,
Physica C 153-155 (1988) 1574 |
| Gavaler | 1973 | J.R. Gavaler,
Appl. Phys. Lett. 23, 480 (1973) |
| Geibel | 1990 | C.Geibel, persönliche Mitteilung |
| Ginsberg | 1989 | D.M.Zhu, A.C.Anderson, E.D.Bukowski, D.M.Ginsberg
Phys. Rev. B 40, 1 (1989) 841-843 |
| Ginsberg (a) | 1989 | D.M.Ginsberg in "Phys. Prop. of HTSC, Part 1"
ed. D.M.Ginsberg, World Scientific, 1990 |
| Goering | 1990 | E.Goering, Diplomarbeit, TH Darmstadt (1990) |
| Gottwick | 1988 | U.Gottwick, Dissertation, TH Darmstadt (1988) |
| Graebner | 1988 | J.E.Graebner, Proceedings of the Materials Research
Society, Boston, USA (1987) |
| Grewe | 1984 | N.Grewe
Solid State Com. 50, 1 (1984) 19-23 |

- Grewe 1989 N.Grewe, F.Steglich, Handbook on the Physics and Chemistry of rare Eaths, Vol. 14, K.A.Gschneider, Jr. and L. Eyring (eds.), Noth Holland, Amsterdam (1990), im Druck
- Hamzic 1988 A.Hamzic, A.Fert, M.Miljak, S.Horn
Phys.Rev.B. 38, 10 (1988) 7141-7143
- Held 1989 R.Held, Diplomarbeit, TH Darmstadt (1989),
- Junod 1990 A.Junod in " Phys. Prop. of HTSC Part2 " ed. D.M.Ginsberg World Scientific 1990
- Kadowaki 1986 K.Kadowaki, S.B.Woods
Sol. State Comm. 58, (1986) 507
- Kittel 1988 C.Kittel
"Einführung in die Festkörperphysik" 7.Auflage
R.Oldenburg Verlag, München (1988)
- Kondo 1964 J.Kondo
Prog. Theor. Phys. 32 (1964) 1, 37-49
- Kondo 1986 J.Kondo
Sol. State Phys 23 (1969) 184-280
- Köhler 1990 R.Köhler, B.Strobel, U.Gottwick, E.Goering, A.Höhr, S.Horn, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Frühjahrstagung Regensburg 1990
- Klepp 1982 K.Klepp, E.Parthe,
Acta Crystallogr. Sec.B38,(1982) 1105
- Lee 1987 W.H.Lee, R.N.Shelton
Phys.Rev.B. 35, 10 (1987) 5369-5371
- Lee 1988 W.H.Lee, H.C.Ku, R.N.Shelton
Phys.Rev.B. 38, 16 (1988) 11562-11565
- Lieke 1984 W.Lieke, Dissertation, TH Darmstadt (1984)
- Lounasmaa 1974 "Experimental Principles and Methods below 1K"
Academic Press, London, New York (1974)
- Maeda 1987 H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T.Asano
Jap. J. of Appl. Phys. 27, (1988) L209-L210
- Mattheiss 1983 L.F.Mattheiss,D.R.Hamann,
Phys.Rev.B. 28, 8 (1983) 4227-4214

- Morelli 1985 D.T.Uher, C.Morelli
Phys.Rev.B. 31, 10 (1985) 6721-6724
- Moog 1990 R.Moog, Diplomarbeit, TH Darmstadt (1990)
- Peacor 1989 S.D.Peacor, C.Uher,Phys.Rev.B.39,16(1989) 11559-11562
- Phillips 1988 N.E.Phillips, R.A.Fisher, J.E.Gordon,
Journal of Supercunductivity 1,3 (1988) 231-294
- Politis 1987 C.Politis, J. Geerk
Z. Phys. B 66 (1987) 141-146
- Rebelsky 1988 L.Rebelsky, K.Reilly, S.Horn, H.Borges, J.D.Thompson,
J.O.Willis, R.Aikin, R.Caspary, C.D.Bredel
J. Appl. Phys. 63, 8 (1988) 3405-3407
- Sera 1987 M.Sera, T.Satoh, T.Kasuya
J. Phys. Soc. Jpn. 56 (1987) 1932-1935
- Schooley 1967 J.F. Schooley, H.R.R.Frederiksen, W.R.Holsler E.R.
Pfeiffer, Phys. Rev. 159, 301 (1967) 783-785
- Sheng 1988 Z.Z.Sheng, A.M.Herman
Nature 332, (1988) 55-58
- Sleight 1975 A.W. Sleight, J.L. Gillsion, P.E.Bierstedt,
Solid State Commun. 17, (1975) 27-28
- Slack 1985 G.A.Slack, G.S.Kumar, J.W.Vandersande, T.Klisner,
R.O.Pohl
Phys.Rev.B.31, 4 (1985) 2157-2162
- Sparn 1985 G.Sparn, Diplomarbeit, TH Darmstadt (1989)
- Sparn 1987 U.Gottwick, R.Held, G.Sparn, F.Steglich, H.Rietschel,
D.Ewert, B.Renker, W.Bauhofer, s. von Molnar,
M.Wilhelm, .E.Hoenig
Europhys. Letters, 4, 10 (1987) 1183-1188
- Sparn 1989 G.Sparn, M.Baenitz, S.Horn, F.Steglich, W.Assmus,
T.Wolf, A.Kapitulnik, Z.X.Zhao
Physica C 162-164 (1989) 508-509
- Steglich 1988 F.Steglich, J.Phys. Chem. Vol.50 (1989) 225-232
- Stewart 1984 G.R.Stewart, Rev. Mod. Phys. 56 (1984) 755

- | | | |
|-----------|------|---|
| Stupp | 1989 | S.E.Stupp, D.M.Ginsberg
Physica C. 158 (1989) 299-310 |
| Strobel | 1990 | B.Strobel, Diplomarbeit, TH Darmstadt, in Vorbereitung |
| Suhl | 1965 | H.Suhl, Physics 2, 1 (1965) 39-59 |
| Tachiki | 1989 | M.Tachiki, S.Takahashi
Solid State Commun.70, 3 (1974) 291-295 |
| Torrance | 1988 | J.B.Torrance, Y.Tokura, A.L.Nazzal, A.Bezinge,
T.C.Huang, S.S.P.Parkin,
Phys.Rev.Lett. 61, (1988) 1127-1135 |
| Testardi | 1974 | L.R. Testari, J.H. Wernickel, W.A. Royer,
Solid State Commun. 15, (1974) 1 |
| Trewordt | 1989 | L.Tewordt, Th.Wölkhausen
Solid States Commun.70, 8, (1989) 839-844 |
| Uher | 1988 | C.Uher, J.L.Cohn,
J.Phys.C. 21 (1988) L957-L963 |
| Uher | 1989 | C.Uher, Invited Talk-to be published by Plenum Press |
| Vey | 1987 | K.Vey, Diplomarbeit, TH Darmstadt (1987) |
| Winzer | 1990 | K.Winzer, persönliche Mitteilung |
| Wohlleben | 1988 | D.Wohlleben, J.F.Smith, F.M.Müller, S.P.Shen
Physica C, 153-155 (1988) 586 |
| Wolf | 1989 | T.Wolf, persönliche Mitteilung |
| Wittig | 1988 | J.Wittig in "Supraleitung und verwandte Quanten-
phänomene" Kernforschungsanlage Jülich 1988 |
| Wu | 1987 | M.K. Wu, J.R.Ashburn, C.J. Torng,P.H.Hor, R.L. Meng,
L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu,
Phys. Rev. Lett. 58, (1987) 908 |
| Yvon | 1989 | K.Yvon, M.Francois
Z. Phys. B-Condensed Matter 76, (1989) 413-444 |
| Ziman | 1962 | J.M.Ziman
"Electrons and Phonons" Oxford University Press
(1962) |
| Ziman | 1972 | J.M.Ziman
"Principles of the Theory of Solids" Cambridge University
Press (1972) |

Danksagung

Herzlichen Dank an Herrn Professor Dr. F. Steglich für die interessante Themenstellung und die trotz der knappen Zeit immer anregenden Diskussionen.

Besonderer Dank an Herrn Dr. G. Sporn für die Einführung in das Gebiet der Tieftemperaturphysik und für die vielen fruchtbaren Diskussionen und Anregungen.

Allen Mitgliedern des Institutes danke ich für die freundliche und kollegiale Arbeitsatmosphäre und für ihre stetige Hilfsbereitschaft.

Den Mitgliedern der mechanischen und der elektronischen Werkstatt, sowie Herrn H. Lagerpusch und D. Freitag danke ich für ihre reibungslose Unterstützung.

Last but not least möchte ich mich besonders bei meinen Eltern bedanken, ohne deren stetige Unterstützung und deren Verständnis mein Physik-Studium und diese Arbeit sicher nicht möglich gewesen wären.

