

Untersuchungen supraleitender Eigenschaften
binärer und ternärer
alkalimetall (K,Rb,Cs)– und Ba–dotierter
Fullerene
mit Hilfe der
Wechselfeldsuszeptibilitätsmethode

Inaugural–Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Michael Baenitz
aus Darmstadt

Berlin 1995

1. Referent: Prof. Dr. K. Lüders

2. Referent: Prof. Dr. K.-H. Bennemann

Tag der Disputation: 08.11.95

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Dotiertes C₆₀	5
2.1	Einleitung	5
2.2	Kristallographische Struktur	7
2.3	Elektronische Struktur und Phononenspektrum	10
2.4	Supraleitung dotierter Fullerene	13
3	Theoretische Grundlagen	22
3.1	Supraleitung	22
3.2	Der Mischzustand	24
3.3	Das obere kritische Magnetfeld	25
4	Die Meßgröße AC-Suszeptibilität	29
4.1	Motivation zu AC-Suszeptibilitätsmessungen dotierter Fullerene	29
4.2	Parameter und Meßprinzip	30
4.3.	AC-Suszeptibilität und Supraleitung	34
4.3.1	Phänomenologische Beschreibung der AC-Suszeptibilität	35
4.3.2	Das Beansche Modell	36
4.3.3	Einfluß der Partikelgröße	40
4.3.4	Einfluß der Granularität	41
4.4	Vergleich zwischen AC- und DC-Suszeptibilität am Beispiel K ₃ C ₆₀ und Rb ₃ C ₆₀	44

5	Probenpräparation und Charakterisierung	48
5.1.	Präparation	48
5.1.1	Synthese des C ₆₀ -Ausgangsmaterials	48
5.1.2	Dotierungsprozeß	50
5.2	Charakterisierung	51
5.3	Übersicht über die wichtigsten strukturellen und elektronischen Parameter der Fulleren-supraleiter Ba ₄ C ₆₀ , K ₃ C ₆₀ und Rb ₃ C ₆₀	59
6	AC-Suszeptibilität der Fulleride A₂BC₆₀ (A,B:K,Rb,Cs) und Ba_xC₆₀	62
6.1	Übergangstemperatur	62
6.1.1	Einfluß der Probenqualität am Beispiel Rb ₃ C ₆₀	63
6.1.2	Dotierungsexperimente: Übergangstemperatur und Gitterparameter	66
6.2	AC-Suszeptibilität bei Variation der Wechselfeldamplitude B ₀	73
6.2.1	Proben mit intergranularer Kopplung	74
	(a) $\chi'(T)$ und $\chi''(T)$ für verschiedene Felder B ₀	74
	(b) Diskussion von $\chi'(T)$ für T→0: Einfluß der Granularität	84
	(c) Diskussion des dissipativen Anteils $\chi''(T)$: Intergranulare kritische Stromdichten j _c (T)	86
	(d) Diskussion der Auftragung χ'' vs. χ'	88
6.2.2	Proben ohne intergranulare Kopplung	90
	(a) $\chi'(T)$ und $\chi''(T)$ für verschiedene Felder B ₀	90
	(b) Diskussion von $\chi'(T)$ für T→0: Einfluß der Partikelgröße	94
	(c) Diskussion des dissipativen Anteils $\chi''(T)$: Intragranulare kritische Stromdichten j _c (T)	95
	(d) Diskussion der Auftragung χ'' vs. χ'	97
6.3	Beschreibung von $\chi'(T)$ und $\chi''(T)$ durch das Beansche Modell	98
6.4	Vergleich mit einem HoBa ₂ Cu ₃ O _{7,6} -Sinterkörper	99
6.5	Zusammenfassung	101

7	AC-Suszeptibilität in externen Magnetfeldern	106
7.1	Einleitung	106
7.2	Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit von $\chi'(T)$	106
7.3	Bestimmung und Analyse des oberen kritischen Magnetfeldes $B_{c2}(T)$	111
7.3.1	Einfluß der Präparation auf $B_{c2}(T)$ am Beispiel Rb_3C_{60}	112
7.3.2	Einfluß der Dotierung auf $B_{c2}(T)$	113
7.3.3	Temperaturabhängigkeit von $B_{c2}(T)$ für $T \rightarrow 0$	116
7.3.4	Ginzburg-Landau-Parameter, thermodynamisches- und unteres kritisches Feld	127
7.3.5	Bestimmung der Zustandsdichte $N(E_F)$ und Diskussion der Übergangstemperatur	131
7.4	Auswertung und Diskussion des dissipativen Anteils $\chi''(T)$	140
7.5	Zusammenfassung	143
8	Zusammenfassung	148
	Danksagung	151
	Lebenslauf	152
	Publikationsliste	153

1 Einleitung

Am Anfang der vorliegenden Arbeit stand die überraschende Meldung der Supraleitfähigkeit von kaliumdotiertem C_{60} mit einer relativ hohen Übergangstemperatur von $T_C = 18$ K [1]. Die Entdeckung eines effizienten C_{60} -Syntheseverfahrens von W. Krätschmer und D. Huffman Anfang 1990 [2,3] machte festkörperphysikalische Untersuchungen dieser schon seit 1985 [4] bekannten Kohlenstoffmodifikation erst möglich. Mit dem Zugang zu dieser weitgehend unbekanntem Substanzklasse starteten weltweit intensive Aktivitäten zur Erforschung der physikalischen Eigenschaften. Die große Anziehungskraft, die das C_{60} -Molekül und seine Derivate auf Physiker und Chemiker ausübt, spiegelt sich in der enormen Anzahl der Veröffentlichungen auf diesem Gebiet wider. Im Bereich der Supraleitung überschlugen sich anfangs die Meldungen von immer höheren T_C -Werten. Einige der veröffentlichten Ergebnisse waren jedoch nicht reproduzierbar oder entpuppten sich als experimentelle Artefakte.

Der C_{60} -Festkörper besitzt eine kubisch flächenzentrierte Struktur und eignet sich aufgrund relativ großer Zwischengitterplätze (2 Tetraederplätze und 1 Oktaederplatz pro Einheitszelle) zum Einbau von Fremdatomen. Der halbleitende C_{60} -Kristall, dessen Bandlücke mit $\Delta E \approx 1,5$ eV vergleichbar mit der von GaAs ($\Delta E \approx 1,4$ eV) ist, kann durch den Einbau ein- oder zweiwertiger Donatoren metallisch leitend werden. Die Leitfähigkeit hängt hierbei vom Dotierungsgrad ab. Die größte metallische Leitfähigkeit und auch die Supraleitfähigkeit wird für die alkalimetalldotierten Fullerene A_xC_{60} in einem relativ schmalen Bereich um $x=3$ beobachtet. Der gezielte Einbau verschiedener Ionen auf den unterschiedlich großen Tetraeder- und Oktaederplätzen führt, neben den binären A_3C_{60} -Systemen, zur Klasse der ternären Fullerenesupraleiter A_2BC_{60} .

Neben den binären und ternären alkalimetalldotierten C_{60} -Verbindungen mit Li, Na, K, Rb und Cs kann der C_{60} -Festkörper auch mit Ba, Sr und Ca dotiert werden. Supraleitung im erdalkalimetalldotierten $(AE)_xC_{60}$ -System wird für einen Stöchiometriebereich von $x \approx 4-6$ beobachtet [5,6,7,8]. In Kapitel 2 wird ein Überblick über dotiertes C_{60} , und, insbesondere über den momentanen Stand der Supraleitung dotierter Fullerene, gegeben. Im Anschluß daran gibt Kapitel 3 einen kurzen Einblick in die theoretischen Grundlagen der Supraleitung.

Diese Arbeit behandelt allgemein das Phänomen der Supraleitung dotierter Fullerene. Im Mittelpunkt stehen hierbei die folgenden Themen: Suche nach neuen Fullerenesupraleitern, Identifikation der supraleitenden Phase, Einfluß der Präparation auf das Mikrogefüge und die Supraleitung (T_C , j_C), Zusammenhang zwischen der Kristallstruktur und der Übergangstemperatur, Bestimmung der intrinsischen Größen $B_{c2}(0)$, $\xi_{GL}(0)$, $\lambda(0)$ und $N_\gamma(E_F)$, sowie Klärung der Frage nach dem eigentlichen Kopplungsmechanismus der Supraleitung.

Als Methode wurde hierbei die Bestimmung der Wechselfeldsuszeptibilität als Funktion

der Temperatur, der Feldamplitude und statischer externer Felder eingesetzt. Aufgrund der hierbei benutzten Wechselströme ("alternating current") wird die Suszeptibilität auch oft als AC-Suszeptibilität bezeichnet. Die Einsatzmöglichkeiten dieser Methode zur Untersuchung granularer Supraleiter werden in Kapitel 4 erläutert. Zahlreiche ergänzende Untersuchungen wurden im Rahmen von Kooperationen durchgeführt, so daß zu den einzelnen Proben eine Fülle von Information zur Verfügung stand (Kapitel 5).

Aufgrund der recht problematischen Probenpräparation (Kapitel 5) und der starken Reaktivität der untersuchten Proben wurden diese im Arbeitskreis von Prof. R. Schlögl am Fachbereich Chemie der Universität Frankfurt a.M. synthetisiert. Im Rahmen dieser recht fruchtbaren Kooperation wurde nach neuen Fulleren-supraleitern gesucht, die Präparationsmethode erheblich verbessert und zahlreiche strukturelle Untersuchungen durchgeführt.

Die alkalimetall-dotierten C_{60} -Verbindungen mit K, Rb und Cs standen bei den Untersuchungen zur Supraleitung zunächst im Vordergrund. Es wurde beispielsweise gezeigt, daß, im Gegensatz zu Referenz [9] ($RbTl_2C_{60}$ mit $T_C=48$ K), eine Dotierung mit binären Rb-Tl-Legierungen nicht zu höheren Übergangstemperaturen als bei Rb_3C_{60} ($T_C \approx 30$ K) führt [10,11]. Auch die Existenz einer supraleitenden Fullerenverbindung Cs_3C_{60} mit $T_C \approx 30$ K [12] muß anhand der durchgeführten Syntheseveruche in Frage gestellt werden. Weiterhin konnte durch eine gezielt unterstöchiometrische Präparation von $Rb_{3-\delta}C_{60}$ -Proben ($\delta=0,25$) gezeigt werden, daß die Supraleitung nicht exakt auf die Stöchiometrie $x=3$ begrenzt ist, sondern innerhalb einer endlichen Phasenbreite vorliegt.

Neben den binären Systemen K_3C_{60} und Rb_3C_{60} wurden auch die ternären Systeme K_2RbC_{60} , K_2CsC_{60} und Rb_2CsC_{60} untersucht. Hier wird die Übergangstemperatur gegenüber dem binären System durch Substitution von Rb oder Cs erhöht. Insgesamt demonstrieren die AC-Suszeptibilitätsmessungen recht deutlich die Steigerung der Probenqualität hinsichtlich der Übergangstemperatur, der Phasenreinheit und des Kristallwachstums.

Da das Erdalkalimetall Barium im doppelt ionisierten Ba^{2+} -Zustand nahezu den gleichen Ionenradius wie K^+ besitzt, wurden Dotierungsexperimente mit Ba durchgeführt. Das Ba_xC_{60} -System weist im gesamten Stöchiometriebereich ($x \leq 6$) eine innen-zentrierte Struktur auf. Die Gitterabstände sind für alle Stöchiometrien kleiner als beim kalium-dotierten C_{60} . Dies ist auf einen erhöhten Ladungsübertrag im Ba_xC_{60} -System zurückzuführen. Die hier präsentierten Untersuchungen weisen eindeutig die Supraleitung im Ba_xC_{60} -System nach, wobei als Träger der Supraleitung die Ba_4C_{60} -Phase diskutiert wird. Allgemein ist zu den erdalkalimetall-dotierten Systemen anzumerken, daß es sich im Unterschied zu den alkalimetall-dotierten Systemen um Verbindungen mit kovalenten Bindungsanteilen handelt.

Zur Präparation von Akzeptorverbindungen wurden Dotierungsexperimente mit den Halogenen Jod und Brom durchgeführt. Bei Graphit existiert beispielsweise die Verbindung

BrC_8 , die zwar metallisch ist, jedoch keine Supraleitung zeigt. Die Verbindungen $(\text{J}_2)_{1,9}\text{C}_{60}$ und $(\text{JBr})_x\text{C}_{60}$ wurden präpariert und charakterisiert [13,14,15], zeigen jedoch (im Gegensatz zu ersten Veröffentlichungen anderer Gruppen mit $T_c=60\text{ K}$! [16]) keine Supraleitung. Sie werden deshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter diskutiert. Die Verbindungen sind ähnlich wie $\text{O}_2\text{-C}_{60}$ -Verbindungen in die Klasse der Clathratverbindungen einzuordnen. Das Halogen ist mit großer Wahrscheinlichkeit als Molekül im Kristallverbund eingebaut, und es findet kein Ladungsübertrag statt. Bei den meisten Proben ist ein stark paramagnetisches Suszeptibilitätsverhalten beobachtbar [11].

Die Resultate der Suszeptibilitätsuntersuchungen an Ba-, K-, Rb-, und Cs-dotierten binären und ternären Fullerenverbindungen werden in den Kapiteln 6 und 7 vorgestellt. In Kapitel 6.2 wird der Einfluß verschiedener Wechselfelder auf die AC-Suszeptibilität untersucht. Hierbei geht es nicht nur um den Nachweis der Supraleitung, sondern vielmehr um materialwissenschaftliche Aspekte. Die AC-Suszeptibilität bietet sich in der hier benutzten Form zur Untersuchung des Mikrogefüges des Probenmaterials an. Der Übergang vom normalleitenden Zustand in den supraleitenden Zustand wird wesentlich durch die Anordnung der Flußschläuche im Shubnikovzustand bestimmt. Bei polykristallinen Supraleitern wird zwischen einer schwachen Flußschlauchverankerung durch sog. "Weak Link"-Stromkontakte zwischen den einzelnen Körnern und einer starken Flußschlauchverankerung innerhalb der Körner unterschieden. Der Imaginärteil $\chi''(T)$ der AC-Suszeptibilität ist proportional zur Dissipation im Probeninneren und weist in der Regel eine ausgeprägte Peakstruktur auf. Die Verschiebung der Dissipationspeaks mit dem Wechselfeld ist ein Maß für die kritische Stromdichte der jeweiligen Stromkontakte. Die Auswertung von inter- und intragranularen Dissipationspeaks in $\chi''(T)$ auf der Basis des Beanschen Modells ermöglicht die Abschätzung der kritischen Stromdichten $j_c(T)$.

Die Übergangstemperatur T_c der hier untersuchten Proben hängt stark vom jeweiligen intermolekularen C_{60} -Abstand ab. In Kapitel 6.1 wird diese Systematik anhand der durch die Röntgenstrukturanalyse bestimmten Gitterkonstanten diskutiert. Des weiteren wird der Bezug zu den Zustandsdichtebestimmungen in Kapitel 7 hergestellt. Die Übergangstemperatur wird hier in Relation zur Zustandsdichte diskutiert. Dies führt zur Beschreibung der Supraleitung im konventionellen Bild einer nicht allzustarken Elektron-Phonon-Kopplung ($\lambda_{EP} \leq 1$) über intramolekulare Phononenmoden.

Suszeptibilitätsmessungen in externen Magnetfeldern wurden zur Bestimmung des oberen kritischen Magnetfeldes durchgeführt. Die in Kapitel 7 vorgestellte Analyse ermöglicht die Bestimmung von $B_{c2}(0)$, der Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge $\xi_{GL}(0)$ und der Zustandsdichte $N_\gamma(E_F)$. Magnetisierungsmessungen wurden zur Ermittlung des unteren kritischen Feldes $B_{c1}(0)$ und der Eindringtiefe $\lambda(0)$ in Kooperation mit anderen Gruppen durchgeführt. Die dotierten Fullerene können anhand der hier durchgeführten Untersuchungen der Klasse der schmutzigen Supraleiter zugeordnet werden. Der Zusammenhang zu der Pippardschen

Kohärenzlänge ξ_0 und der London-Eindringtiefe λ_L wird im Rahmen der Theorien von Ginzburg, Landau, Maki und deGennes hergestellt. Neben $B_{c2}(T)$ läßt sich aus dem dissipativen Anteil $\chi''(T)$ der AC-Suszeptibilität eine weitere wichtige Linie im Phasendiagramm eines Hochtemperatursupraleiters abschätzen: die Irreversibilitätslinie. Sie ist die Grenze zwischen einem glasartigen Zustand unregelmäßig verankerter Flußschläuche bei tiefen Temperaturen und einem Zustand mit endlicher Flußschlauchmobilität bei höheren Temperaturen. Die Existenz einer Irreversibilitätslinie wird am Beispiel Rb_2CsC_{60} diskutiert.

Literaturverzeichnis zu Kapitel 1

- [1] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palsta, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* 350 (1991) 600.
- [2] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* 170 (1990) 167.
- [3] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* 347 (1990) 354.
- [4] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C.O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162.
- [5] A.R. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E.M. Gyorgy, A.P. Ramirez, R.M. Fleming, O. Zhou, F.A. Thiel, P.L. Trevor, R.C. Haddon, *Nature* 360 (1992) 566.
- [6] M. Baenitz, M. Heinze, K. Lüders, H. Werner, R. Schlögl, M. Weiden, G. Sparr, F. Steglich, *Solid State Commun.* 96 (1995) 539.
- [7] A.R. Kortan, N. Kopylov, E. Özdas, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, R. C. Haddon, *Chem. Phys. Lett.* 223 (1994) 501.
- [8] A.R. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E. M. Gyorgy, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, F. A. Thiel, R. C. Haddon, *Nature* 355 (1992) 529.
- [9] Z. Iqbal, R.H. Baughman, B.L. Ramakrishna, S. Khare, N. S. Murphy, H.J. Bornemann, D.E. Morris, *Science* 254 (1991) 826.
- [10] M. Baenitz, M. Kraus, S. Gärtner, H.M. Vieth, H. Werner, R. Schlögl, W. Krätschmer, M. Kanowski, K. Lüders, in "Electronic Properties of High- T_C Superconductors" H. Kuzmany, M. Mehring, J. Fink (eds.), Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 113, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1993) 475.
- [11] M. Kraus, Dissertation, Freie Universität Berlin, in Vorbereitung.
- [12] S.P. Kelty, C.C. Chen, C.M. Lieber, *Nature* 352 (1991) 223.
- [13] G. Wortmann, YU.S. Grushko, A. Bolotov, E.A. Bychkov, W. Bensch, H. Werner, R. Schlögl, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 245 (1993) 313.
- [14] G. Wortmann, J. Freund, G. Nowitzke, H. Werner, R. Schlögl, in "Electronic Properties of High- T_C Superconductors" H. Kuzmany, M. Mehring, J. Fink (eds.), Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 113, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1993) 492.
- [15] J.E. Fischer, P.A. Heiney, *J. Phys. Chem. Solids* 54 (1994) 1725.
- [16] L.W. Song, K.T. Fredette, D.D.L. Chung, Y.H. Kao, *Solid State Commun.* 87 (1993) 387.

2 Dotiertes C₆₀

2.1 Einleitung

Die Existenz einer neuen kugelförmigen Kohlenstoffmodifikation neben den bislang bekannten Modifikationen Diamant und Graphit wurde schon 1966 von Jones vermutet [1]. Eine stabile kugelförmige Anordnung von genau 60 Kohlenstoffatomen, das C₆₀-Molekül, wurde 1970 von Osawa vorgeschlagen [2] und in den darauffolgenden Jahren durch Molekülorbitalrechnungen unterstützt [3,4,5]. Kroto et al. gelang dann 1985 erstmalig der experimentelle Nachweis der Existenz des C₆₀-Moleküls durch massenspektroskopische Untersuchungen (erhöhte Anwesenheit der Massezahl 720) [6]. Die Laserverdampfung von Graphit mit Heliumquenchgase wurde hier soweit optimiert, daß auch noch eine höhere Kohlenstoffstruktur, bestehend aus 70 Kohlenstoffatomen, das C₇₀-Molekül identifiziert werden konnte. Aufgrund der kleinen Ausbeute der Laserverdampfung standen Fullerenmoleküle eine recht lange Zeit nur für massenspektroskopische Untersuchungen zur Verfügung. Zahlreiche Versuche, C₆₀ in makroskopischen Mengen zu synthetisieren, scheiterten.

Der Durchbruch in der Fulleren synthese gelang erst 1990 durch die Experimente von Krätschmer und Huffman et al. [7,8]. Zur Simulation des Absorptionsspektrums von interstellarem Nebel wurde Graphit in einer Heliumunterdruckatmosphäre verdampft. Man vermutete, daß die dabei entstehenden Kohlenstoffcluster dem interstellaren Nebel gleichen. Der bei der Reaktion entstandene Ruß zeigte unter bestimmten Bedingungen schmale Absorptionsbanden im IR- und UV-Spektrum, welche Kohlenstoffmolekülen aus 60 und mehr Atomen zugeordnet werden konnten. Eine neue Methode zur Herstellung von C₆₀ und höheren Fullerenen war entdeckt. C₆₀ stand nun erstmalig im makroskopischen Maßstab für festkörperphysikalische Untersuchungsmethoden zur Verfügung. In der Folgezeit wurde die Synthesemethode weiter optimiert, und die Effizienz der Reaktion wurde erhöht. Für die Experimente stehen mittlerweile C₆₀-Mengen im Gramm-Bereich zur Verfügung.

Diese neue Kohlenstoffmodifikation wird aufgrund ihrer "käfigartigen" Struktur nach dem Architekten Richard Buckminster-Fuller (1895-1983) benannt (*Fulleren* oder auch *Bucky-Ball*). Fünf- und Sechsringsegmente werden von Buckminster-Fuller wegen ihrer hohen Stabilität oft in seinen Entwürfen verwendet. Sein bekanntestes Bauwerk ist die Kuppel des amerikanischen Pavillons auf der Weltausstellung 1967 in Montreal.

Das C₆₀-Molekül besteht aus einer kugelförmigen fußballähnlichen Anordnung von 60 Kohlenstoffatomen in 12 Fünfeck- und 20 Sechsecksegmenten (Abb. 2.1.1). Der Durchmesser des C₆₀-Fullerens beträgt 7,1 Å. Die Valenzelektronen des Kohlenstoffs sind, ähnlich wie im Graphit, in der sp²-Konfiguration hybridisiert. Die drei σ-Bindungen bilden die Pentagon- und Hexagon-Kohlenstoffanordnung aus und ihre Orbitale liegen parallel zur

Kugeloberfläche. Die schwächer π -Bindung liegen nur zwischen den einzelnen Pentagonsegmenten vor. Ihre Orbitale stehen senkrecht zur Kugeloberfläche. Die π -Orbitale bestimmen hauptsächlich die elektronischen Eigenschaften des C_{60} -Fullerens, während die σ -Bindungen die hohe Stabilität des C_{60} -Moleküls begründen. Die Bindungsabstände entsprechen etwa den Abständen im Graphit (1,40 Å für die Doppelbindung (π, σ) und 1,45 Å für die σ -Bindung) [9,10].

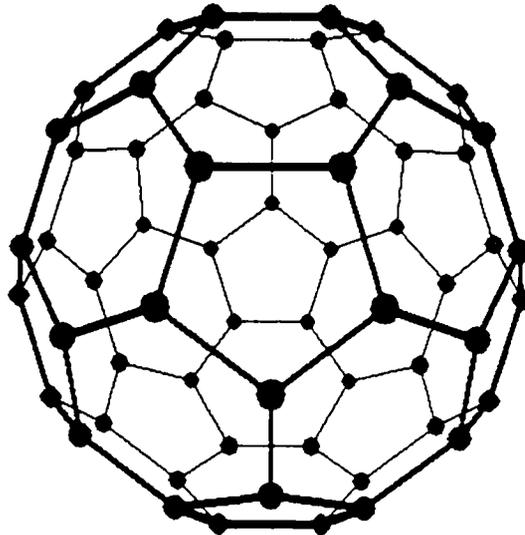


Abb. 2.1.1: Geometrie eines C_{60} -Moleküls (nach [9]). Innerhalb der Pentagon- und Hexagon-Flächen befinden sich σ -Bindungen. Die π -Bindungen treten nur zwischen den Pentagon-Flächen auf.

Graphit eignet sich sehr gut als Wirtsgitter zum Einbau von Donatoren und Akzeptoren. Die Vermutung lag daher nahe, daß der C_{60} -Festkörper mit seiner kubisch flächenzentrierten Struktur, welche zwei Tetraederplätze und einen Oktaederplatz pro Einheitszelle aufweist, ebenfalls mit Fremdatomen beladen werden kann¹. Erste Dotierungsexperimente von Haddon et al. [11] mit Alkalimetallen (Li,Na,K,Rb,Cs) zeigten, daß der Einbau eines einwertigen Elements in das Wirtsgitter des halbleitenden C_{60} -Kristalls zu metallischer Leitfähigkeit führt. Die kurz darauf folgende Entdeckung eines supraleitenden Übergangs bei einer relativ hohen Übergangstemperatur von $T_c = 18$ K in K_3C_{60} von Hebard et al. [12] stimulierte weltweit die Forschungsaktivität auf diesem Gebiet. Dies führte innerhalb kürzester Zeit zur Entdeckung einer Vielzahl binärer und ternärer alkalimetalldotierter Supraleiter (Tab. 2.4.1) [13,14,15].

¹ Der Chemiker unterscheidet zwischen "Dotieren" und "Intercalieren". Während beim Intercalieren Zwischengitterplätze stöchiometrisch aufgefüllt werden, bedeutet Dotieren ein allgemeines Einbringen von Fremdatomen in eine bestehende Gitterstruktur unabhängig von der Stöchiometrie. Dieser etwas allgemeinere Ausdruck des Dotierens beinhaltet somit auch eine substöchiometrische Substitution über Defektzustände, wie beispielsweise beim dotierten Halbleiter.

Insbesondere die ungewöhnlich hohe Übergangstemperatur dieser neuen Substanzklasse weckte das Interesse. Die T_c -Werte liegen oberhalb derer organischer und intermetallischer Verbindungen und übersteigen sogar den Wert von $T_c=23,3$ K des langjährigen Rekordhalters Nb_3Ge (A15-Verbindung) [16]. Die Übergangstemperaturen der Fullerenesupraleiter werden nur von den keramischen Oxidsupraleitern übertroffen. Aus diesem Grund werden die Fullerenesupraleiter auch oft als "Hochtemperaturesupraleiter" bezeichnet.

Die elektronischen Eigenschaften dotierter Fullerene werden weitgehend durch die Bandstruktur des C_{60} -Wirtsgitters (Kap. 2.3.) und die Wertigkeit des Donators bestimmt. Untersuchungen der Kristallstruktur zeigen jedoch, daß, abhängig vom Ionenradius der Donatoren, nicht alle Stöchiometrien erlaubt sind.

2.2. Kristallographische Struktur

Der C_{60} -Molekülkristall besitzt bei Raumtemperatur eine kubisch flächenzentrierte Struktur (Fm $\bar{3}$ m-Symmetrie) mit einer Gitterkonstante von $a_0=14,152$ Å aus. Bei $T=260$ K findet eine Phasenumwandlung in eine einfach kubische Struktur (Pa $\bar{3}$ -Symmetrie) statt. Die Gitterkonstante beträgt bei $T=200$ K $a_0=14,091$ Å [17].

Beim Einbau von Fremdatomen in den kfz-Kristallverbund des reinen C_{60} -Molekülkristalls wird der Erhalt der kfz-Struktur angestrebt. Pro Einheitszelle können zwei Tetraederlücken (mit einem Radius von $1,12$ Å) und eine größere Oktaederlücke (mit einem Radius von $2,06$ Å) aufgefüllt werden (Abb. 2.2.1). Nur für Elemente mit kleinem Ionenradius (siehe Tab. 2.2.1) ist dies uneingeschränkt bis zur Stöchiometrie A_6C_{60} möglich. Der Oktaederplatz wird hierbei für $x>3$ mehrfach in leicht versetzter Koordination besetzt. Für die größeren Elemente K, und Rb hingegen kommt es oberhalb von $x=3$ zur strukturellen Umwandlung in raumzentrierte Strukturtypen. Beim Dotieren mit Cs kommt es schon oberhalb von $x=1$ zu einer Umwandlung zum raumzentrierten Strukturtyp. Für Sr und Ba dotierte Fullerene existiert schließlich keine stabile flächenzentrierte Struktur mehr, und man findet nur noch eine einfach kubische Struktur für $x=3$ und raumzentrierte Strukturtypen oberhalb von $x=3$. Die verschiedenen Strukturtypen sind in Abbildung 2.2.2 schematisch dargestellt. Die Referenzen [13,19,20] geben eine gute Übersicht über die verschiedenen Strukturen.

Die Stöchiometrie der supraleitenden Verbindungen liegt nahe $x=3$. Neben den binären Supraleitern A_3C_{60} ($A=K,Rb$) lassen sich auch ternäre Supraleiter A_2BC_{60} (A :Tetraederplatz, B :Oktaederplatz) präparieren. Hier ist die kristallographische Ordnung dann am größten, wenn die Gitterplätze selektiv bezüglich der Größe der Ionen besetzt werden. Für die Verbindungen mit K, Rb und Cs ergeben sich als stabilste ternäre Phasen K_2RbC_{60} , K_2CsC_{60} und Rb_2CsC_{60} . Die Belegung der kleineren Tetraederplätze mit dem größeren Ion in einem

makroskopischen Maßstab (phasenreine Probe) ist fraglich, so daß diese Verbindungen eher als eine Art Defektstruktur anzusehen sind (Tab. 2.4.1).

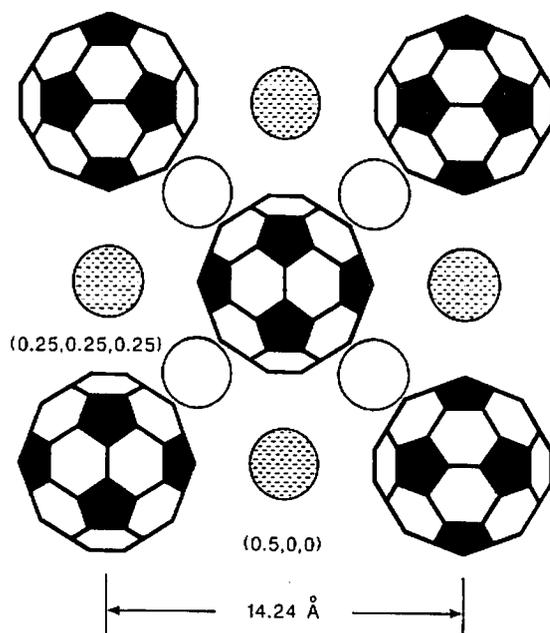
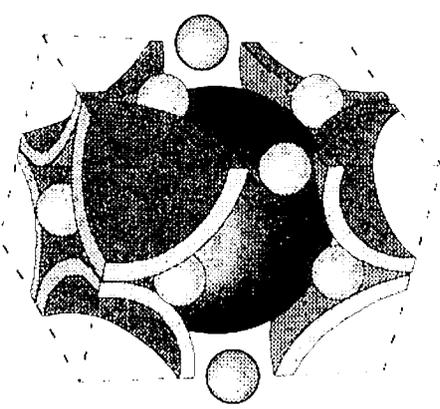


Abb. 2.2.1: Kristallstruktur von K_3C_{60} . Die Darstellung entspricht einer Draufsicht auf die kfz-Elementarzelle. Die offenen Kreise kennzeichnen die Tetraederplätze. Die schraffierten Kreise kennzeichnen die Oktaederplätze (aus [18]).

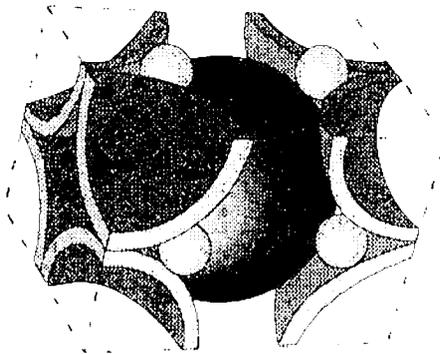
A_xC_{60}	Li	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Ba
x=1	×	×	kfz	kfz	kfz	×	×	×
x=2	×	kfz	×	×	×	×	×	×
x=3	×	kfz	kfz	kfz	×	kfz	k	k
x=4	×	×	trz	trz	trz	×	×	orz
x=5	×	×	×	×	×	kfz	×	×
x=6	×	kfz	krz	krz	krz	kfz	krz	krz
r_A (Å)	0,60	0,97	1,33	1,47	1,67	0,99	1,14	1,35

Anmerkungen: r_A : Ionenradius des einwertigen bzw. zweiwertigen Donators, kfz: kubisch flächenzentrierte Struktur, krz: kubisch raumzentrierte Struktur, trz: tetragonal raumzentrierte Struktur, orz: orthorhombisch raumzentrierte Struktur, k: einfach kubische Struktur (A15). ×: Phase nicht stabil oder unklare Situation.

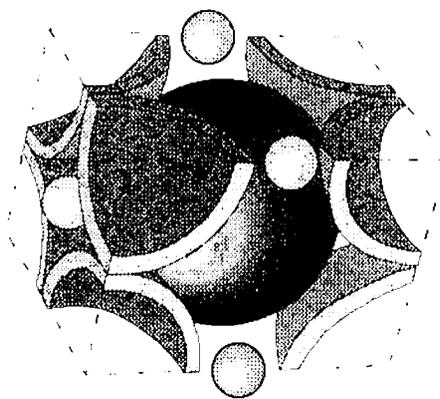
Tab. 2.2.1: Übersicht der bislang bekannten stabilen Phasen binärer Verbindungen A_xC_{60} .



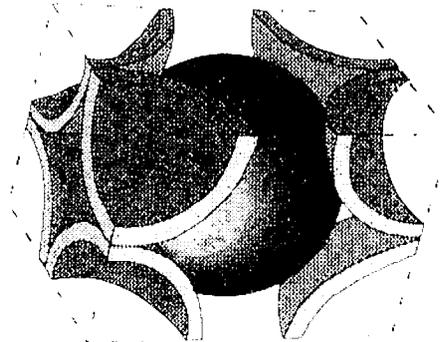
A_3C_{60} fcc



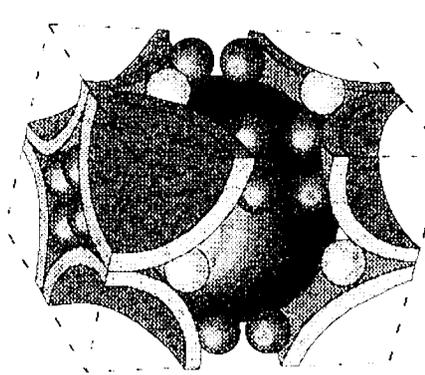
A_2C_{60} fcc



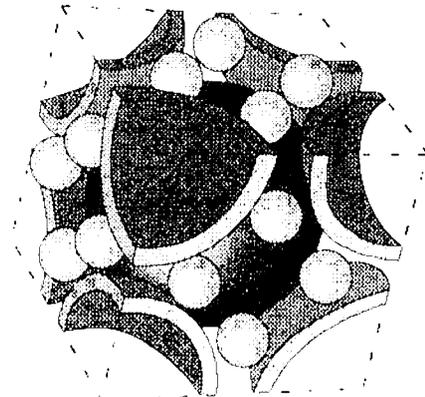
A_1C_{60} fcc ($T > 150K$)



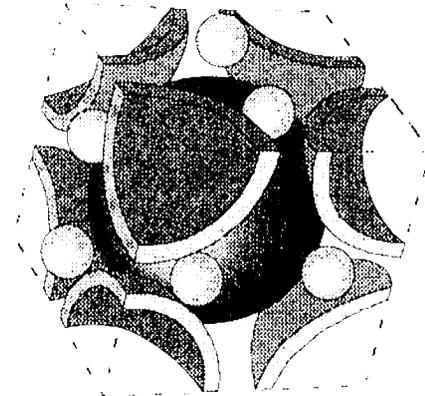
C_{60} fcc



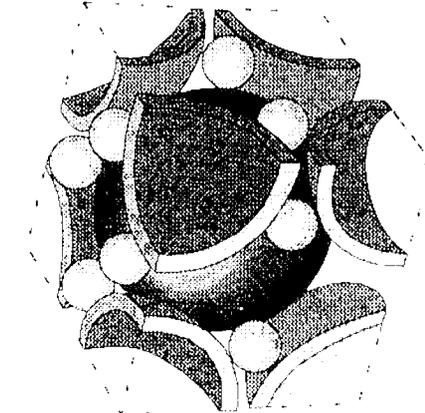
A_6C_{60} fcc



A_6C_{60} bcc



A_3C_{60} A15 (cubic)



A_4C_{60} bct

Abb. 2.2.2: Strukturmodelle der A_xC_{60} -Verbindungen (aus [19]). Zur besseren Übersicht wurde bei den $kfz(fcc)$ - Strukturtypen auf die Darstellung der kompletten Einheitszelle verzichtet. In dieser reduzierten Darstellung der kfz -Struktur bleibt allein die c -Achse erhalten und entspricht der kfz -Gitterkonstanten a_0 . Die beiden anderen Achsen sind kleiner und entsprechen dem Abstand der nächsten C_{60} -Nachbarn ($=a_0\sqrt{2}$). In der A_1C_{60} -Struktur sind nur die Oktaederplätze besetzt, während in der A_2C_{60} -Struktur nur die Tetraederplätze besetzt sind. Für die raumzentrierten Strukturtypen sind die vollständigen Elementarzellen dargestellt. Supraleitung tritt in $A_3C_{60}(kfz)$, $A_6C_{60}(krz)$ und einer orthorhombischen Modifikation der raumzentrierten A_4C_{60} -Struktur auf. Für Ca_3C_{60} wird die Supraleitung einer unterstöchiometrischen kfz - A_6C_{60} -Struktur zugeordnet.

2.3 Elektronische Struktur und Phononenspektrum

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, sind die Valenzelektronen des C_{60} -Kohlenstoffs in der sp^2 -Konfiguration hybridisiert. Die Orbitale der drei stärkeren σ -Bindungen liegen hauptsächlich innerhalb der Kugeloberfläche, während die Orbitale der schwächeren π -Bindungen senkrecht zur Oberfläche stehen. Die π -Elektronen befinden sich bevorzugt zwischen den Pentagon-Flächen des C_{60} -Moleküls. Abbildung 2.3.1 (links) zeigt das Energieniveauschema der π -Elektronen im C_{60} . Bei der Kondensation zum C_{60} -Festkörper werden die σ -Bindungen kaum beeinflusst, während sich die π -Bindungen benachbarter C_{60} -Moleküle gegenseitig überlappen, was zur Ausbildung von π -Bändern führt. Die Entartung wird zum Teil aufgehoben. Im reinen C_{60} sind die Bänder bis zum h_u -Band aufgefüllt. Die Energielücke zum nächsten unbesetzten t_{1u} -Band beträgt 1,5 eV, was reines C_{60} , im Gegensatz zum Graphit, als Halbleiter ausweist. Das zweite unbesetzte t_{1g} -Band besitzt, ebenso wie das erste t_{1u} -Band, drei Zustände pro Spinrichtung. Die Bandbreiten beider Bänder betragen etwa 0,5 eV [21].

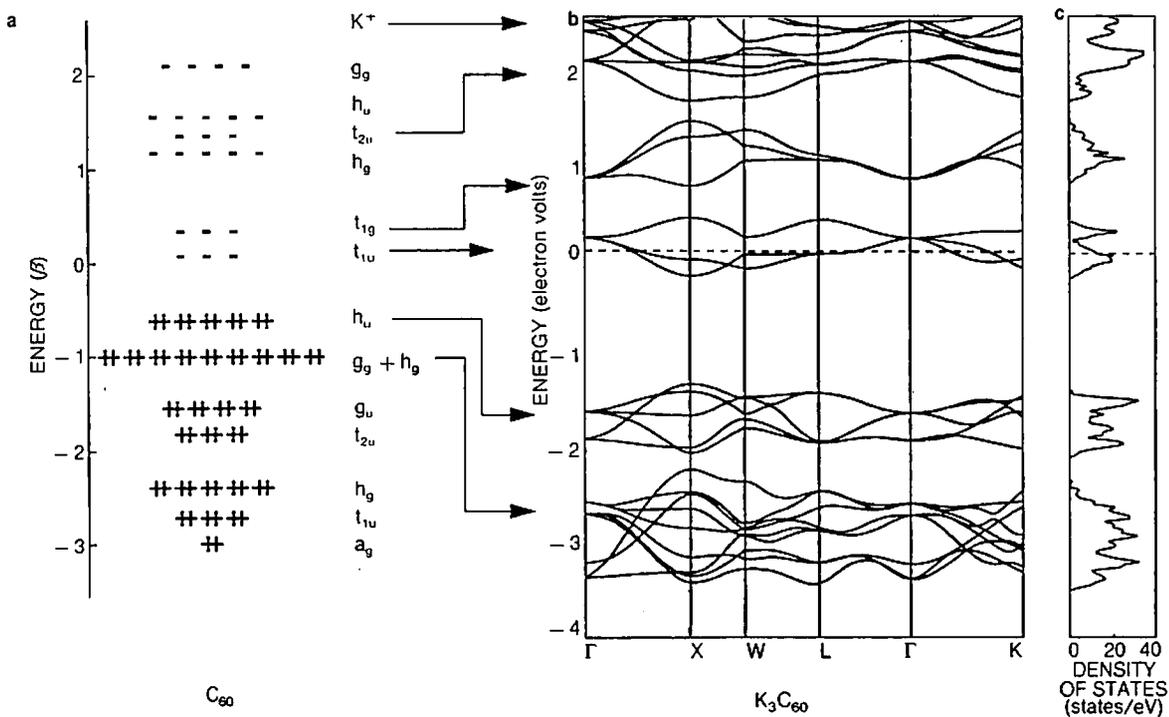


Abb. 2.3.1: Energieniveauschema der π -Elektronen im C_{60} (nach [21], links). Bandstrukturrechnung nach der lokalen Dichtenäherung für den Fulleren-supraleiter K_3C_{60} von Erwin et al. [22] (Mitte). Rechts ist die aus der Bandstruktur abgeleitete Zustandsdichte für K_3C_{60} dargestellt. Die Fermienergie ist durch die gestrichelte horizontale Linie gekennzeichnet.

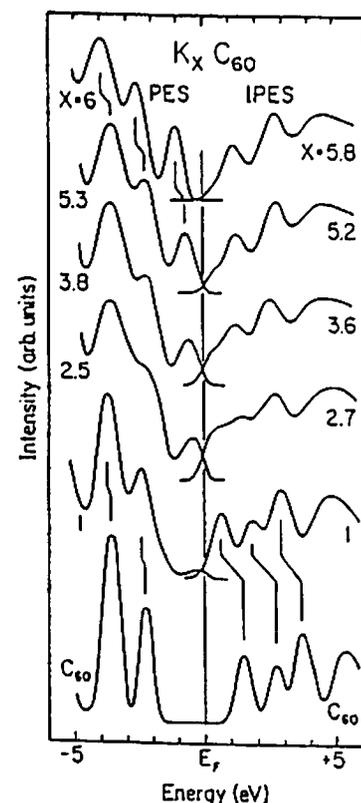
Beim Dotieren von C_{60} mit unterschiedlichen Alkalimetallen kommt es im allgemeinen zu einer Gitteraufweitung, wodurch sich die Bandstruktur dergestalt ändert, daß sich die Bandbreiten verkleinern, da sich der Überlapp der π -Orbitale benachbarter C_{60} -Moleküle reduziert. Dieser Effekt ist die Hauptursache für die unterschiedlichen Übergangstemperaturen der A_3C_{60} -Systeme. Durch die schmalere Leitungsbander erhöht sich bei

gleichem Dotierungsgrad die Zustandsdichte an der Fermikante $N_0(E_F)$, was zu einer Erhöhung der Übergangstemperatur führt (Kap. 2.4, 6.2, 7.3.5). Aufgrund des π -Elektronencharakters der Zustandsdichte, hängt diese jedoch zusätzlich auch noch von der Molekülsymmetrie im Kristallverbund ab [23]. Dies führt zu Unterschieden zwischen den Verbindungen $\text{Na}_2\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{C}_{60}$ ($x \leq 1$, $\text{Pa}\bar{3}$ -Symmetriegruppe) und den C_{60} -Verbindungen mit K, Rb und Cs (Fm3m-Symmetriegruppe).

Eine kontinuierliche Variation der Donatorkonzentration innerhalb eines Systems zeigt qualitativ das sukzessive Auffüllen des t_{1u} -Bandes. Mit zunehmender Konzentration verschiebt sich die Fermienergie. Abbildung 2.3.1 (Mitte) zeigt das Ergebnis einer Bandstrukturrechnung in der lokalen Dichtenäherung (LDA) für den Fulleren-supraleiter K_3C_{60} [22]. Hier liegt die Fermienergie nahezu in der Mitte des t_{1u} -Bands. Das t_{1u} -Band ist mit drei Elektronen halb gefüllt. Dieser Stöchiometrie wird aus "In-Situ"-Widerstandsmessungen an dünnen Filmen eine maximale metallische Leitfähigkeit zugeordnet. Erhöht man den Dotierungsgrad auf $x=6$, so ist das t_{1u} -Band vollständig gefüllt, und ein hableitendes Widerstandsverhalten wird beobachtet [24].

Photoemissionsuntersuchungen (PES,IPES) an reinem C_{60} und K_xC_{60} unterstützen das Modell einer nahezu starren Bandstruktur des C_{60} -Wirtsgitters [25]. Das t_{1u} -Band wird beim Dotieren sukzessive mit Elektronen aufgefüllt, wobei zumindest bei den Alkalimetallen die zugrundeliegende C_{60} -Bandstruktur kaum verändert wird. Bei den erdalkalimetalldotierten Systemen wird aufgrund einer erwarteten Elektronegativität nahe 2 das zusätzliche Auffüllen des t_{1g} -Bandes erwartet. Qualitativ wird dies auch beobachtet, wobei jedoch PES-, IPES- und XANES-Untersuchungen ([26,27], Kap. 5.2.) auf eine Hybridisierung der Donatorzustände mit den C_{60} -Niveaus hinweisen. Aufgrund der stark kovalenten Bindungsanteile kann somit nicht mehr vom Bild des reinen Ionenkristalls mit elektronisch starrem C_{60} -Wirtsgitter ausgegangen werden.

Abb. 2.3.2: PES- und IPES-Spektrum von C_{60} und K_xC_{60} (aus [25]).



Das Phononenspektrum dotierter Fullerene ist für die Supraleitfähigkeit von besonderem Interesse, da eine konventionelle BCS-artige Elektron-Phonon-Kopplung vermutet wird. Die Abbildung 2.3.3 stellt schematisch das Spektrum der Phononen im $[A^+]_3(C_{60})^{-3}$ -Supraleiter dar [14]. Man unterscheidet zwischen inter- und intramolekularen Phononenmoden. Die intramolekularen Phononenmoden (d,e) besitzen die höchsten Energien ² ($\hbar\omega = 25 \text{ meV} - 250 \text{ meV}$) und liegen im Spektrum zwischen 200 cm^{-1} und 2000 cm^{-1} . Die intermolekularen Phononenmoden sind niederenergetischer ($\hbar\omega < 12,5 \text{ meV}$) und lassen sich nochmals in drei Klassen unterteilen: (a) C_{60} -Librationsmoden, (b) C_{60} - C_{60} -Schwingungsmoden, (c) C_{60} -Donator-Schwingungsmoden. Die Darstellung der Phononenzustandsdichte in Abbildung 2.3.3 ist sehr schematisch, und je nach Donatorelement ergeben sich kleinere Abweichungen vom gezeigten Verlauf [14,28].

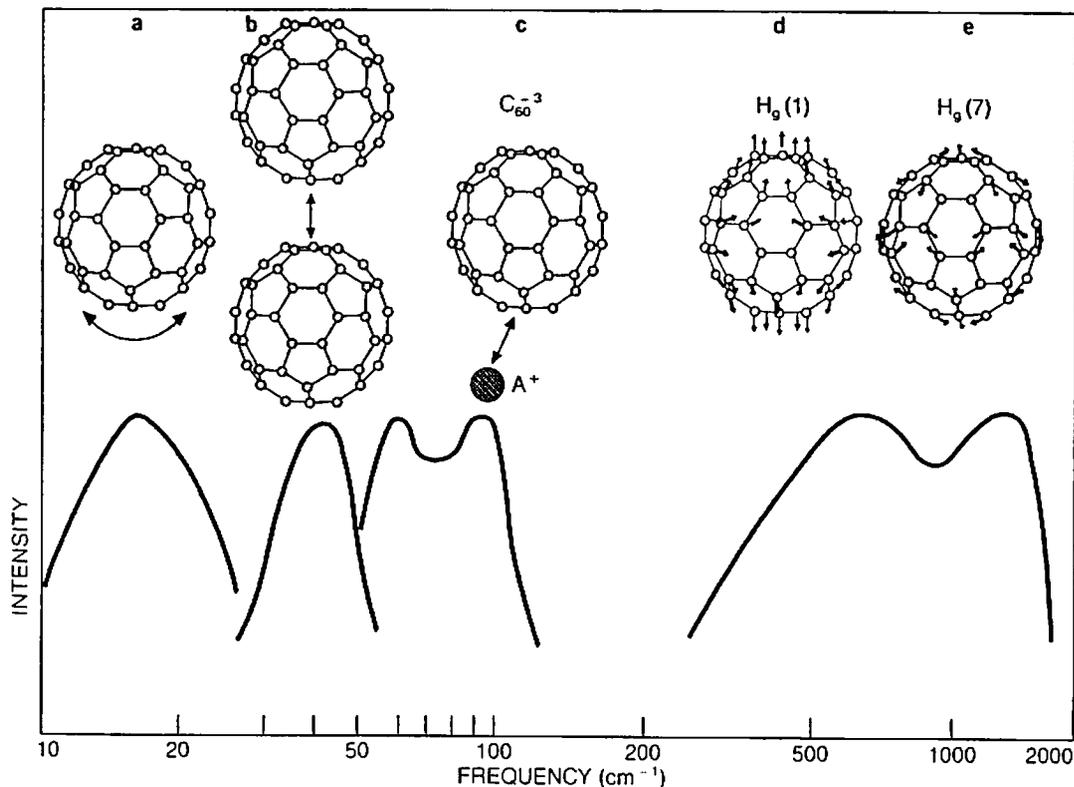


Abb. 2.3.3: Schematische Darstellung der Phononenzustandsdichte binärer alkalimetall-dotierter Fullerenesupraleiter A_3C_{60} (aus [14,28]). Man beachte die logarithmische Auftragung der Phononenfrequenz. Die Schwingungsmoden (a-e) der Einzelbeiträge zum gesamten Phononenspektrum sind schematisch im oberen Teil der Graphik dargestellt.

² $100 \text{ cm}^{-1} \equiv 144 \text{ K} \equiv 12,5 \text{ meV}$.

2.4 Supraleitung dotierter Fullereene

Nach der Entdeckung der Supraleitung in K_3C_{60} bei einer ungewöhnlich hohen Übergangstemperatur von $T_C=18$ K [12] wurden eine Vielzahl von weiteren binären und ternären Fullerenesupraleitern synthetisiert [13,14,28]. Als Donatoren dienten hierbei die einwertigen Alkalimetalle Li, Na, K, Rb, Cs und die zweiwertigen Erdalkalimetalle Ca, Sr, Ba. Die stürmische Entwicklung gipfelte in der Entdeckung des $Rb_{3-x}Cs_xC_{60}$ -Systems mit T_C -Werten von bis zu 33 K für $x=2$ [29]³. Die Übergangstemperaturen liegen über den Werten für A15-Supraleiter (mit einem maximalen Wert von $T_C=23,3$ K für Nb_3Ge [16]) und werden nur von den Kupratsupraleitern übertroffen. Die Existenz supraleitender Kohlenstoffverbindungen, wie die Graphiteinlagerungsverbindungen (mit einem maximale T_C -Wert von $T_C=2,7$ K für $KTl_{1,5}C_4$ [31]) oder die Carbide (NbC mit $T_C=11,5$ K [32]), ist schon länger bekannt, doch liegen die T_C -Werte hier relativ niedrig. Die neueste Entdeckung supraleitender Borcarbide wie XNi_2B_2C ($X:Lu, Y, Tm, Er, Ho$) [33] mit T_C -Werten von bis zu 16,6 K ($X:Lu$) zeigt, daß auch hier ungewöhnlich hohe Übergangstemperaturen möglich sind.

Ein wesentlicher Grund für die hohen Übergangstemperaturen ist die Bandstruktur des C_{60} -Wirtsgitters. Beim Dotieren des C_{60} -Wirtsgitters bilden sich aufgrund der recht schmalen Leitungsbänder (t_{1u} - und t_{1g} -Band) relativ hohe Zustandsdichten an der Fermikante aus. Hohe Zustandsdichten begünstigen im allgemeinen hohe Übergangstemperaturen. Beispielsweise findet man bei den A15-Supraleitern ähnlich hohe Werte der Zustandsdichte. Verantwortlich hierfür sind dort die d-artigen Zustände der Übergangsmetalle. Im Fullerenesupraleiter gibt der Donator seine Valenzelektronen nahezu vollständig (zumindest bei den reinen Ionenkristallverbindungen) an das Leitungsband des C_{60} -Wirtsgitters ab. Die hohe Zustandsdichte ist die Folge der schmalen t_{1u} - und t_{1g} -Bänder. Vergrößert sich der Abstand zwischen den C_{60} -Molekülen, beispielsweise durch Substitution mit einem größeren Donators, so reduziert sich der Überlapp der π -Orbitale benachbarter C_{60} -Moleküle, und die Bänder werden noch schmaler. Dies hat einen Anstieg der Zustandsdichte und auch der Übergangstemperatur zur Folge (siehe Kapitel 6.1.2 und 7.3.5). Verkleinert man den Abstand durch hydrostatischen Druck auf das Probenmaterial, so erreicht man den gegenteiligen Effekt, T_C nimmt ab [34,35].

Im einfachen Bild der starren Wirtsgitterbandstruktur ist maximale metallische Leitfähigkeit bei einem halbgefüllten t_{1u} - bzw. t_{1g} -Band zu erwarten. Bei einwertigen Donatoren (Alkalimetalle) entspricht dies einer Stöchiometrie von $x=3$. Der metallische Zustand ist eine Grundvoraussetzung zur Supraleitung. Die Höhe der Übergangstemperatur

³ Diese Verbindung setzt eine Belegung der kleineren Tetraederlücken des C_{60} -Wirtsgitters durch die relativ großen Cs-Ionen voraus. Da die kristallographische Ordnung einer solchen Struktur nicht sehr groß ist, liegt das Probenmaterial meist mehrphasig vor. Die höchste Ordnung und die größte Phasenstabilität wird hingegen für die Zusammensetzung Rb_2CsC_{60} gefunden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine einphasige Rb_2CsC_{60} -Probe mit einer Übergangstemperatur von $T_C=32,5$ K präpariert [30].

wird wesentlich durch die Gitteraufweitung beim Einbau des Donators mitbestimmt. Bei zweiwertigen Donatoren (Erdalkalimetalle) erwartet man, daß für $x > 3$ auch das t_{1g} -Band teilweise gefüllt wird. Unter der Annahme einer starren Bandstruktur ist maximale metallische Leitfähigkeit und Supraleitung bei einer Stöchiometrie $x = 4,5$ zu vermuten. Hier ist das t_{1u} -Band mit 6 Elektronen vollständig und das t_{1g} -Band mit 3 Elektronen gerade halb gefüllt. Für den Fulleren-supraleiter Ca_5C_{60} mit $T_C = 8,4$ K ist dieses recht einfache Bild halbwegs anwendbar. Aufgrund der Mehrfachbelegung des Oktaederplatzes (Kap. 2.2) wird jedoch eine relativ schwache Hybridisierung von Ca-Zuständen mit C_{60} -Zuständen vermutet. Für die C_{60} -Verbindungen mit Ba und Sr ist die Hybridisierung jedoch stärker, und man kann diese Systeme nicht mehr als reine Ionenkristalle bezeichnen (Kap. 5.2).

Eine weitere Grundvoraussetzung für die Supraleitung ist, daß die bezüglich der Bandstruktur für die Supraleitung optimale Dotierung im A_xC_{60} -System auch kristallographisch erlaubt und stabil ist. Bei den alkalimetalldotierten Systemen ist diese Voraussetzung in jedem Falle erfüllt, bei erdalkalimetalldotierten Systemen oder beim Alkali-Erdalkalimetall-Mischsystemen jedoch nicht immer.

Im folgenden wird eine kurze Übersicht der bislang bekannten supraleitenden Fullerenverbindungen gegeben. Im Anschluß daran wird nochmals kurz auf den Zusammenhang zwischen T_C , $N_0(E_F)$ und Gitterkonstante eingegangen.

Alkalimetalldotierte Fullerene A_2BC_{60}

B ↓ A →	Cs	Rb	K	Na	Li
Cs	40 ^a	32,5	24	12	— ^b
Rb	33 ^c	30,7	21,5	3,5	—
K	×	27 ^c	18	2,5	×
Na	×	×	×	—	×
Li	×	×	×	×	×

Anmerkungen: A: Tetraederplatzbelegung, B: Oktaederplatzbelegung (A_2BC_{60}). (—) Phase existiert, ist jedoch nicht supraleitend oberhalb von 2 K. (×) Phase nicht stabil oder unklare Situation. ^a: nur unter Druck supraleitend ($p = 14,3$ kbar) [36]. ^b: nicht supraleitend oberhalb von $T = 50$ mK [37], ^c: keine selektive Belegung der Oktaeder- und Tetraederplätze.

Tab. 2.4.1: T_C -Werte (in Kelvin) binärer und ternärer alkalimetalldotierter Fulleren-supraleiter A_2BC_{60} . Die Werte für $\text{K}_{3-x}\text{Rb}_x\text{C}_{60}$, $\text{K}_{3-x}\text{Cs}_x\text{C}_{60}$ und $\text{Rb}_{3-x}\text{Cs}_x\text{C}_{60}$ ($x = 0$ und 1) entstammen der vorliegenden Arbeit ($\text{Na}_2\text{BC}_{60}$ (B = Cs, Rb, K) siehe Referenz [38]).

Erdalkalimetalldotierte Fullerene

	$\text{Ca}_5\text{C}_{60}^*$	$\text{Ba}_x\text{C}_{60}^{**}$	$\text{Sr}_6\text{C}_{60}^{***}$
T_c (K)	8,4	6,8	4

Tab. 2.4.2: Übergangstemperaturen erdalkalimetalldotierter Fullerenesupraleiter (* [39], ** $x=4$ [41] und 6 [40], *** [42]).

Alkalimetall-Erdalkalimetall-Mischsysteme

Verbindungen dieses Typs sind schwierig zu präparieren, und bislang existieren nur gesicherte Daten zum $\text{Rb}_{3-x}\text{Ba}_x\text{C}_{60}$ -System. Für die Verbindung mit der höchsten kristallographischen Ordnung $\text{Ba}_2\text{RbC}_{60}$ wird oberhalb von $T=2$ K kein supraleitender Übergang beobachtet. Für die Zusammensetzung $\text{Ba}_{0,5}\text{Rb}_{2,5}\text{C}_{60}$ (2 der 12 möglichen Zwischengitterplätze pro Elementarzelle sind hier mit Ba besetzt) hingegen wird eine Übergangstemperatur von $T_c=24$ K gefunden [43].

Seltene-Erden-Fullerenesupraleiter

Das erst in jüngster Zeit entdeckte System Yb_xC_{60} zeigt bei einer Yb-Konzentration $x \approx 2,75$ einen Übergang in den supraleitenden Zustand bei $T_c=6$ K [44]. Die Präparation ist kompliziert, und die Struktur zeichnet sich durch eine Mehrfachbelegung der Oktaederplätze und nur zum Teil besetzte Tetraederplätze aus. Allgemein zeigen Verbindungen mit Seltenen-Erden meist magnetische Phänomene.

Strukturell modifizierte Systeme

Aufgrund der beobachteten Zunahme der Übergangstemperatur mit dem intermolekularen C_{60} -Abstand liegt der Einbau elektronisch inerer (passiver) Moleküle zur Gitteraufweitung nahe. Als sogenannte "Spacer"-Moleküle bieten sich Ammoniak NH_3 oder auch einfacher Stickstoff (z.B.: $\text{Nb}(T_c=9,2 \text{ K}) + \text{N} \rightarrow \text{NNb}$ mit $T_c=17,3$ K [32]) an (Tab. 2.4.3).

$\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ $T_c=10,5$ K*	$(\text{NH}_3)_4\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ $T_c=29,6$ K [45]
K_3C_{60} $T_c=19$ K	$(\text{NH}_3)\text{K}_3\text{C}_{60}$ normalleitend** für $T > 2$ K [46]
Na_3C_{60} normalleitend für $T > 2$ K	$\text{N}_y\text{Na}_x\text{C}_{60}$ $T_c=12$ K [47,48]

Tab. 2.4.3: Durch Einbau von Molekülen modifizierte alkalimetalldotierte C_{60} -Verbindungen (*gegenüber Ref. [38] reduzierter Wert, ** unter Druck wieder supraleitend [49]).

Übergangstemperatur, Gitterparameter und Zustandsdichte

Wie bereits diskutiert, wird die Supraleitung dotierter Fullerene wesentlich durch die schmalbandige Struktur des π -Elektronensystems des C_{60} -Wirtsgitters bestimmt. Die Zustandsdichte $N_0(E_F)$ und die Übergangstemperatur T_C erhöhen sich durch eine Gitteraufweitung beim Einbau verschiedener Donatoren. Durch externen Druck läßt sich der entgegengesetzte Effekt, eine Reduktion der Übergangstemperatur, erreichen. T_C hängt hierbei nicht vom Alkalimetall, sondern nur vom Gitterparameter a_0 ab.

Nimmt man eine Elektron-Phonon-Kopplung über die vom Gitter unabhängigen intramolekularen Phononenmoden an, so kann dieses Verhalten mit einem konstanten Parametersatz (mittlere Phononenmode Ω_p , Wechselwirkungspotential V , Coulombwechselwirkungsparameter μ^*) im Rahmen des McMillan-Formalismus für stark koppelnde Systeme beschrieben werden [50,51] (siehe auch Diskussion in Kap. 6.1.2 und 7.3.5). Für die Zustandsdichte wird hierbei eine Abhängigkeit vom intermolekularen Kohlenstoffabstand d_{C-C} gemäß $N_0(E_F) \propto d_{C-C}^{-3} = (d_{C60-C60} - 7,1 \text{ \AA})^{-3}$ angesetzt. $d_{C60-C60}$ ist hierbei der intermolekulare C_{60} -Abstand, und $7,1 \text{ \AA}$ ist der C_{60} -Durchmesser.

Sowohl die Druckexperimente von Sparr et al. [34,35] an K_3C_{60} und Rb_3C_{60} , als auch die Beobachtung eines ^{13}C -Isotopeneffekts [52,53] und die Abwesenheit eines Alkalimetallisotopeneffekts [54], weisen stark auf eine Kopplung der Elektronen über intramolekulare Phononenmoden (siehe Phononenspektrum Abb. 2.3.3) hin.

Neueste Resultate am $Na_2Rb_{1-x}Cs_x$ -System ($x \leq 1$) zeigen eine Abweichung vom $T_C(a_0)$ -Verlauf der C_{60} -Verbindungen mit K, Rb, Cs [55,56]. Hier wird eine stärkere Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom Gitterparameter beobachtet (Abb. 2.4.1). In diesem System liegt ein einfach kubischer Strukturtyp vor, und die Symmetriegruppe der C_{60} -Moleküle ist die $Pa\bar{3}$ -Gruppe, wie im reinen C_{60} -Molekülkristall (unterhalb von 260 K), und nicht die $Fm\bar{3}m$ -Gruppe wie bei den C_{60} -Verbindungen ohne Na. Die Ordnung der Moleküle hat somit ebenfalls einen starken Einfluß auf die Übergangstemperatur. Eine Abhängigkeit der Zustandsdichte von der C_{60} -Orientierung ergibt sich auch aus Bandstrukturechnungen in lokaler Dichtenäherung (LDA) von Satpathy et al. [23] und Gupta et al. [57].

Abbildung 2.4.1 zeigt die Abhängigkeit der Übergangstemperatur binärer und ternärer Fullerenverbindungen vom Gitterparameter a_0 . Der Unterschied zwischen den beiden Symmetriegruppen $Fm\bar{3}m$ und $Pa\bar{3}$ ist signifikant.

Die im Rahmen dieser Arbeit am Ba_xC_{60} -System durchgeführten Untersuchungen [41] zeigen gemeinsam mit den Ergebnissen von Kortan et al. [39,40,42] klar, daß die Klasse der erdalkalimetalldotierten Fullerene ebenfalls vom für A_3C_{60} (A:K,Rb) bestimmten Verlauf abweicht. Ein Grund hierfür ist der kovalenten Charakter dieser Verbindungen.

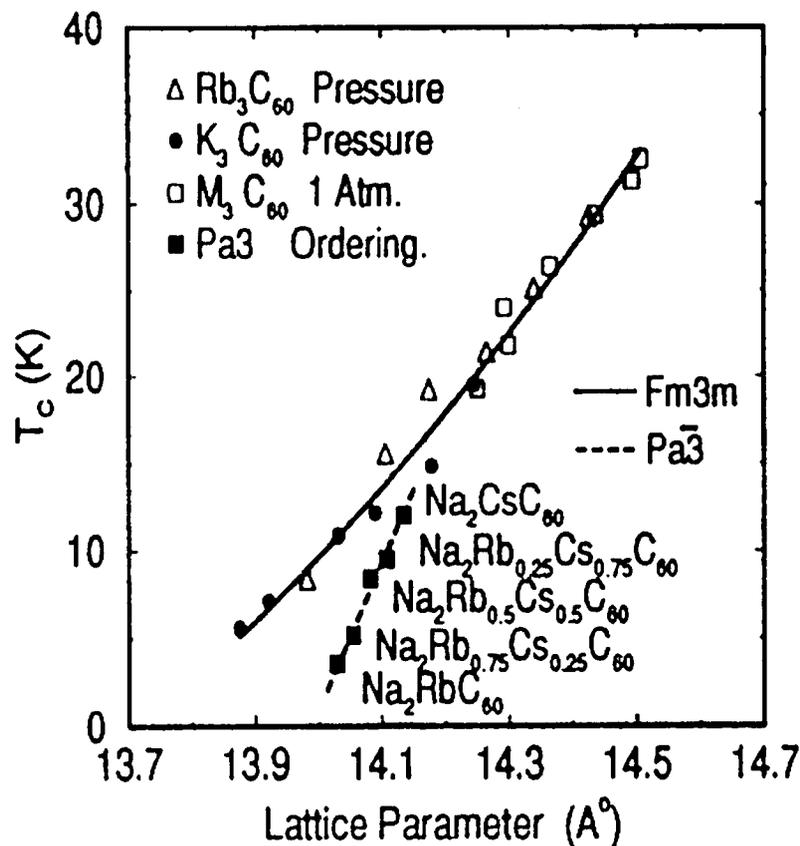


Abb. 2.4.1: Übergangstemperatur T_c als Funktion des Gitterparameters a_0 der kfz-Struktur. Die durchgezogene Linie kennzeichnet die $T_c(a_0)$ -Abhängigkeit der $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ -Symmetriegruppe binärer und ternärer C_{60} -Verbindungen mit K, Rb und Cs. Die gestrichelte Linie verdeutlicht den $T_c(a_0)$ -Verlauf der $\text{Pa}\bar{3}$ -Symmetriegruppe der ternären $\text{Na}_2\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{C}_{60}$ -Verbindungen ($x \leq 1$). Offene (\square) und geschlossene (\blacksquare) Quadrate kennzeichnen Messungen unter Normalbedingungen, während Druckexperimente durch offene Dreiecke (Δ) und geschlossene Kreise (\bullet) markiert sind (aus [55]).

Die Entdeckung supraleitender Fullerene stimulierte nicht nur experimentelle Gruppen, sondern auch zahlreiche theoretische Arbeitsgruppen beschäftigen sich seitdem intensiv mit der theoretischen Beschreibung dieses Phänomens. Anfangs wurden neben der konventionellen Elektron-Phonon-Kopplung auch andere Paarungsmechanismen (wie beispielsweise eine rein elektronische Kopplung [58,59]) diskutiert. Weitere Experimente, wie die Untersuchung des ^{13}C -Isotopeneffekts von Rb_3C_{60} [52,53], die Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom Gitterparameter [60] und die druckabhängigen T_c -Messungen an K_3C_{60} und Rb_3C_{60} [34,35], weisen jedoch stark auf eine Kopplung der Elektronen über Phononen hin.

Es stellt sich jedoch die Frage, welche Phononenmoden des Spektrums in Abb. 2.3.3 für den Paarungsmechanismus relevant sind. Aus der Beobachtung des ^{13}C -Isotopeneffekts und der alleinigen Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom Gitterparameter (und nicht etwa vom Donator) läßt sich auf eine Kopplung über intramolekulare Phononenmoden schließen. Eine nicht allzstarke Kopplung ($\lambda_{\text{EP}} \approx 0,5-1,0$ und $\mu^* \approx 0,1-0,2$) über intramolekulare

Phononenmoden ($\omega_{\log} \approx 200 \text{ cm}^{-1} - 1000 \text{ cm}^{-1}$) wurde von zahlreichen Gruppen [23,50, 51,61,62] vorausgesagt und liefert im allgemeinen eine recht gute Beschreibung der oben genannten Experimente (^{13}C -Isotopeneffekt, Druckexperimente, $T_c(a_0)$).

Es gibt jedoch auch experimentelle Resultate, die eine Kopplung über intermolekulare Phononenmoden unterstützen. Erste Bestimmungen der supraleitenden Energielücke $\Delta(0)$ aus Tunnelexperimenten mit dem STM ergaben in reduzierten Einheiten einen Wert von $2\Delta/k_B T_c = 5,3$ für K_3C_{60} und $5,2$ für Rb_3C_{60} . Dieser Wert liegt weit oberhalb des nach der BCS-Theorie erwarteten Wertes von $3,52$ (Gl.3.2) und läßt eine starke Elektron-Phonon-Kopplung ($\lambda_{\text{EP}} > 1$) vermuten [63]. Ebenso die Unterdrückung des im Rahmen der BCS-Theorie erwarteten sogenannten Hebel-Slichter-Peaks in der Spin-Relaxationsrate T_1 (^{13}C -NMR) [64] kann (unter anderem) als Folge einer relativ starken Kopplung gedeutet werden. Da eine starke Kopplung an intramolekulare Phononenmoden im Rahmen des McMillan-Formalismus zu sehr hohen T_c -Werten führen würde, muß zwangsläufig eine Kopplung über intermolekulare Phononenmoden ($\omega_{\log} \leq 100 \text{ cm}^{-1}$) gefordert werden. Die Beschreibung der Supraleitung im Bild der starken Elektron-Phonon-Kopplung wurde deshalb ebenfalls von einigen Gruppen in Betracht gezogen. Übergangstemperatur T_c , supraleitende Energielücke $\Delta(0)$ und ^{13}C -NMR-Resultate lassen sich hier recht gut berechnen [22,65,66]. Um eine konsistente Beschreibung aller Experimente zu erreichen wurden auch Modelle vorgeschlagen, die sowohl die inter-, als auch die intramolekularen Phononemoden mit entsprechenden Kopplungskonstanten ($\lambda_{\text{INTRA}} = 0,5$; $\lambda_{\text{INTER}} = 2,7$ [68]) berücksichtigen [67,68].

Neueste optische Bestimmungen der supraleitenden Energielücke an Einkristallen ergeben Werte von $2\Delta/k_B T_c = 3,44$ für K_3C_{60} und $3,45$ für Rb_3C_{60} [69] und zeigen somit eine gute Übereinstimmung mit der BCS-Theorie. Ebenso wird die Existenz eines (wenn auch recht breiten) Hebel-Slichter-Peak bei ^{13}C -NMR-Untersuchungen an K_3C_{60} berichtet [70]. Diese neuesten experimentellen Befunde favorisieren somit die nicht allzuarstarke Kopplung an intramolekulare Phononenmoden. Raman- und Neutronenstreuungsexperimente [71,72] unterstützen ebenfalls diesen Kopplungsmechanismus. Die intermolekularen Moden tragen somit nur recht wenig zur Kopplung bei, sind aber, wie neueste Rechnungen zeigen, zur Beschreibung der normalleitenden Eigenschaften (wie $\rho(T)$) von großer Bedeutung [73,74].

Abschließend ist zur Kopplung der Elektronen über intramolekulare Phononen noch folgendes anzumerken: Die Energien der intramolekularen Phononen liegen bei maximal $\hbar\omega \approx 250 \text{ meV}$ und somit im Bereich der Fermienergie von K_3C_{60} ($E_F = 350 \text{ meV}$) und Rb_3C_{60} ($E_F = 190 \text{ meV}$) [75]. Eine uneingeschränkte Anwendung der von McMillan für T_c und α (Isotopenexponent) abgeleiteten Gleichungen ist hier nur bedingt möglich, da bei der Lösung der Eliashberg-Gleichungen $\hbar\omega \ll E_F$ vorausgesetzt wurde (Migdal-Theorem) [76,77]. Zheng und Bennemann [62] berücksichtigten dies durch eine direkte Lösung der Eliashberg-Gleichungen. Die hier vorgestellten Rechnungen zum $T_c(a_0)$ -Verlauf und zur Druckabhängigkeit von T_c zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Literaturverzeichnis zu Kapitel 2

- [1] D.E. Jones, *New Sci.* 32 (1966) 245.
- [2] E. Osawa, *Kagaku (Kyoto)* 25 (1970) 845, *Chem. Abst.* 74 (1971) 75698.
- [3] D.A. Bochvar, E.G. Gal'pern, *Proc. Acad. Sci. UDSSR* 209 (1973) 239.
- [4] R.A. Davidson, *Theor. Chem. Acta* 58 (1981) 193.
- [5] I.V. Stankevich, M.V. Nikerov, D.A. Bochvar, *Russian Chem. Rev.* 53 (1984) 640.
- [6] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162.
- [7] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* 170 (1990) 167.
- [8] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* 347 (1990) 354.
- [9] J.M. Hawkins, A. Meyer, T.A. Lewis, S. Loren, J.J. Hollander, *Science* 252 (1991) 312.
- [10] Ein guter Überblick über den Beginn der Fullerenforschung geben:
H.W. Kroto, A.W. Allaf, S.P. Balm, *Chem. Rev.* 91 (1991) 1213.
J. Fink, E. Sohmen, *Phys. Bl.* 48 (1992) 1.
S. Gärtner, *Festkörperprobleme/ Advances in Solid State Physics* 32 (1992) 295.
K. Lüders, *Phys. Bl.* 50 (1994) 166.
- [11] R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, S. J. Duclos, K. B. Lyons, B. Miller, J. M. Rosamilla, R. M. Fleming, A. R. Kortan, S. H. Glarum, A. V. Makhija, A. J. Muller, R. H. Eick, S. M. Zahurak, R. Tycho, G. Dabbagh, F. A. Thiel, *Nature* 350 (1991) 320.
- [12] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palsta, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* 350 (191) 600.
- [13] D. W. Murphy, M.J. Rosseinsky, R.M. Fleming, R. Tycko, A.P. Ramirez, R.C. Haddon, T. Siegrist, G. Dabbagh, J.C. Tully, R.E. Walstedt, *J. Phys. Chem. Solids* 53 (1992) 1321.
- [14] A. F. Hebard, *Physics Today* 12 (1992) 26.
- [15] K. Holczer, R.L. Whetten, *Carbon* 30 (1992) 261.
- [16] J.R. Gavaler, *Appl. Phys. Lett.* 23 (1973) 480.
- [17] P.A. Heiney, J.E. Fischer, A.R. McGhie W.J. Romanov, A.M. Denenstein, J.P. McCauley, A.B. Smith, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 2911.
- [18] P.W. Stephens, L. Mihaly, P.L. Lee, R.L. Whetten, S.-M- Huang, R.B. Kaner, F. Diederich, K. Holczer, *Nature* 351 (1991) 633.
- [19] R.M. Fleming, O.Zhou, D.W. Murphy, T. Siegrist, in "Progress in Fullerene Research", H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth (eds.), World Scientific, Singapore (1994) 211.
- [20] A.R. Kortan, N. Kopylov, E. Özdaz, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, R. C. Haddon, in "Progress in Fullerene Research", H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth (eds.), World Scientific, Singapore (1994) 239.
- [21] S. Saito, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 2637.
- [22] S.C. Erwin, W.E. Pickett, *Science* 254 (1991) 842.
- [23] S. Satpathy, V.P. Antropov, O.K. Andersen, O. Jepsen, O. Gunnarson, A.I. Liechtenstein, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 1773.
- [24] G.P. Kochanski, A.F. Hebard, R.C. Haddon, A.T. Fiory, *Science* 255 (1991) 184.
- [25] J.H. Weaver, *J. Phys. Chem. Solids* 53 (1992) 1433.

- [26] Y. Chen, F. Stepniak, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, R. E. Smaley, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 8845.
- [27] G. K. Wertheim, D. N. E. Buchanan, *J. Phys. Chem. Solids* 56 (1995) 745.
- [28] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, in "Physical Properties of High-Temperature-Superconductors IV", D.M. Ginsberg (ed.), World Scientific, Singapore (1994) 471.
- [29] K. Tanigaki, T.W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J.S. Tsai, Y. Kubo, S. Kuroshima, *Nature* 352 (1991) 222.
- [30] M. Baenitz, M. Heinze, K. Lüders, H. Werner, R. Schölgl, *Solid State Commun.* 91 (1994) 337.
- [31] Eine Übersicht über supraleitende Graphiteinlagerungsverbindungen: K. Lüders -Superconducting Intercalation Compounds of C₆₀ and Graphit-, in "Chemical Physics of Intercalation II" P. Bernier (ed.), Plenum Press, New York, (1993) 31.
- [32] J.C. Phillips "Physics of High-T_c-Superconductors", Academic Press, INC. (1989) New York.
- [33] R.L. Cava, H. Takagi, H.W. Zandbergen, J.J. Krajewski, W.F. Peck, T. Siegrist, B. Batlogg, R.B. van Dover, R.J. Felder, K. Mizuhashi, J.O. Lee, H. Eisaki, S. Uchida, *Nature* 367 (1994) 252.
- [34] G. Sparn, J.D. Thompson, S.-M. Huang, R.B. Kaner, F. Diederich, R.L. Whetten, G. Grüner, K. Holczer, *Science* 252 (1991) 1829.
- [35] G. Sparn, J.D. Thompson, R.L. Whetten, S.-M. Huang, R.B. Kaner, F. Diederich, G. Grüner, K. Holczer, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1228.
- [36] T.T.M. Palstra, O.Zhou, Y. Iwasa, P.E. Sulewski, R.M. Fleming, B.R. Zegarski, *Solid State Commun.* 93 (1995) 327.
- [37] K. Prassides, K. Tanigaki, J. Mizuki, I. Hirosawa, in "Progress in Fullerene Research", H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth (eds.), World Scientific, Singapore (1994) 495.
- [38] K. Tanigaki, I. Hitosawa, T.W. Ebbesen, J. Mizuki, J. Tsai, *J. Phys. Chem. Solids* 54 (1993) 1645.
- [39] A.R. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E. M. Gyorgy, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, F. A. Thiel, R. C. Haddon, *Nature* 355 (1992) 529.
- [40] A.R. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E. M. Gyorgy, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, O. Zhou, F. A. Thiel, P. L. Trevor, R. C. Haddon, *Nature* 360 (1992) 566.
- [41] M. Baenitz, M. Heinze, K. Lüders, H. Werner, R. Schölgl, M. Weiden, G. Sparn, F. Steglich, *Solid State Commun.* 96 (1995) 539.
- [42] A.R. Kortan, N. Kopylov, E. Özdas, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, R. C. Haddon, *Chem. Phys. Lett.* 223 (1994) 501.
- [43] T. Yildirim, L. Barbedette, J.E. Fischer, C.L. Lin, P.W. Stephens, P.E. Sulewski, in "Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives", H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth (eds.), World Scientific, Singapore (1995) 379.
- [44] E. Özdas, A.R. Kortan, N. Kopylov, A.P. Ramirez, T. Siegrist, K.M. Rabe, H.E. Bair, S. Schuppler, P.H. Citrin, *Nature* 375 (1995) 126.
- [45] O. Zhou, R.M. Fleming, D.W. Murphy, M.J. Rosseinsky, A.P. Ramirez, R.B. van Dover, R.C. Haddon, *Nature* 362 (1993) 433.
- [46] M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, R.M. Fleming, O. Zhou, *Nature* 364 (1993) 425.
- [47] K. Imaeda, I.I. Khairullin, K. Yakushi, M. Nagata, N. Mizutani, H. Kitagawa, H. Inokuchi, *Solid State Commun.* 87 (1993) 375.
- [48] I.I. Khairullin, K. Imaeda, K. Yakushi, H. Inokuchi, *Physica C* 231 (1994) 26.

- [49] O. Zhou, T.T.M. Palstra, Y. Isawa, R.M. Fleming, A.F. Hebard, P.E. Sulewski, D.W. Murphy, B.R. Zegarski, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 483.
- [50] M. Schlüter, M. Lanoo, N. Needels, G. A. Baraff, D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 526.
- [51] M. Schlüter, M. Lanoo, N. Needels, G. A. Baraff, D. Tomanek, *J. Phys. Chem. Solids*, 53 (1992) 1473.
- [52] Substitution von 75 % des natürlichen Isotopengemisches durch ^{13}C führt zu $\alpha=0.37\pm 0.05$, A.P. Ramirez, A.R. Kortan, M.J. Rosseinsky, S.J. Duclos, A.M. Muijsce, R.C. Haddon, D.W. Murphy, A.V. Makhija, S.M. Zahurak, K.B. Lyons, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1058.
- [53] Substitution von 99 % des natürlichen Isotopengemisches durch ^{13}C führt zu $\alpha=0.30\pm 0.05$, C.C. Chen, C.M. Lieber, *Science* 259 (1993) 655.
- [54] B. Burk, V.H. Crespi, A. Zettl, M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 3706.
- [55] T. Yildirim, J.E. Fischer, P.W. Stephens, A.R. McGhie, in "Progress in Fullerene Research", H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth (eds.), World Scientific, Singapore (1994) 235.
- [56] T. Yildirim, J.E. Fischer, R. Dinnebier, P.W. Stephens, C.L. Lin, *Sol. State Commun.* 93 (1995) 269.
- [57] R.P. Gupta, M. Gupta, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 11635.
- [58] S. Chakravarty, M.P. Gelfand, S. Kivelson, *Science* 254 (1991) 970.
- [59] S. Chakravarty, S. Kivelson, *Europhys. Lett.* 16 (1991) 751.
- [60] R.M. Fleming, A.P. Ramirez, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, R.C. Haddon, S.M. Zahurak, A.V. Makhija, *Nature* 352 (1991) 787.
- [61] C.M. Varma, J. Zaanen, K. Raghavachari, *Science* 254 (1991) 989.
- [62] H. Zheng, K.-H. Bennemann, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 11993.
- [63] Z. Zhang, C.C. Chen, C.M. Lieber, *Science* 254 (1991) 160.
- [64] R. Tycko, G. Dabbagh, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, A.P. Ramirez, R.M. Fleming, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1912.
- [65] Y.O. Nakamura, Y. Yokoya, N. Matsuda, Y. Shiina, *Solid State Commun.* 86 (1993) 627.
- [66] H.C. Gupta, *Physica C* 235-240 (1994) 2498.
- [67] O.V. Dolgov, I.I. Mazin, *Solid State Commun.* 81 (1992) 935.
- [68] I.I. Mazin, O.V. Dolgov, A. Golubov, S.V. Shulga, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 538.
- [69] L. Digiori, G. Briceno, M.S. Fuhrer, A. Zettl, P. Wachter, *Nature* 369 (1994) 541.
- [70] S. Sasaki, A. Matsuda, C.W. Chu, *J. Phys. Soc. Jpn.* 63 (1994) 1670.
- [71] P. Zhou, K.-A. Wang, P.C. Eklund, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 8412.
- [72] K. Prassides, J. Tomkinson, C. Christides, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, R.C. Haddon, *Nature* 354 (1992) 462.
- [73] K. Tanaka, Y. Huang, T. Yamabe, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 12715.
- [74] S.-L. Drechsler, O.V. Dolgov, U. Nitzsche, S. Shulga, T. Galbaatar, in "Progress in Fullerene Research", H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth (eds.), World Scientific, Singapore (1994) 518.
- [75] T. Inabe, H. Ogata, Y. Maruyama, Y. Achiba, S. Suzuki, K. Kikuchi, I. Ikemoto, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 3797.
- [76] A.B. Migdal, *Sov. Phys. JETP* 34, (1958) 996.
- [77] C. Grimaldi, L. Pietronero, S. Strässler, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 1158.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Supraleitung

Bardeen, Cooper und Schrieffer beschreiben in ihrer mikroskopischen Theorie der Supraleitung [1] 1957 die Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen über den Austausch virtueller Phononen. Zur Absenkung der Energie gegenüber dem normalleitenden Zustand durch die Bildung sogenannter Cooperpaare wird die Paarung zweier Elektronen mit entgegengesetztem Spin und mit einem Gesamtimpuls von Null verlangt. Zur Kondensation der Elektronen in einem Bereich $\pm\Delta(T)$ um die Fermienergie E_F in den Grundzustand wird innerhalb von $2\hbar\omega_D \ll E_F$ ein konstantes Wechselwirkungspotential $-V$ angesetzt. Für die resultierende Energielücke 2Δ für $T \rightarrow 0$ im Anregungsspektrum der Elektronen wurde der folgende Ausdruck gefunden:

$$2 \Delta (0) = 4 \hbar \omega_D \exp \left[\frac{-1}{N_0(E_F) V} \right]. \quad (3.1)$$

$N_0(E_F)$ ist hierbei die Elektronenzustandsdichte für eine Spinrichtung an der Fermienergie für $T \rightarrow 0$ und ω_D die Debyefrequenz.

Die sogenannte BCS-Energielücke 2Δ für $T \rightarrow 0$ ist direkt proportional zur Übergangstemperatur T_C . Es gilt:

$$2 \Delta (0) = 3,52 k_B T_C . \quad (3.2)$$

Hieraus folgt direkt die Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Debye-Temperatur $\Theta_D = \hbar\omega_D k_B^{-1}$ und dem Exponentialterm gemäß Gl. 3.1.

McMillan erklärte 1968 Abweichungen der Übergangstemperatur T_C von dem nach der BCS-Theorie erwarteten Wert durch starke Elektron-Phonon-Kopplung [2]. Er definierte die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante zu: $\lambda_{EP} = 2 \int d\omega [\alpha^2(\omega) F(\omega) \omega^{-1}]$. Sie berücksichtigt das gesamte Phononenspektrum des Gitters durch die Phononenzustandsdichtefunktion $F(\omega)$ und einer Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion $\alpha^2(\omega)$. Zur Berücksichtigung der abstoßenden Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen wird ein weiterer Kopplungsparameter μ^* eingeführt. Im Rahmen der Eliashberg-Theorie [3] folgt nach McMillan:

$$T_C = \frac{\theta_D}{1,45} \exp \left[\frac{-1,04 (1 + \lambda_{EP})}{\lambda_{EP} - \mu^* (1 + 0,62 \lambda_{EP})} \right]. \quad (3.3)$$

Für die Phononenenergie wird hierbei $\hbar\omega_D/E_F \approx 10^{-2} - 10^{-3}$ vorausgesetzt.

Allen und Dynes analysierten 1975 den Gültigkeitsbereich der nach McMillan benannten Gleichung 3.3 [4]. In einem Bereich $\lambda_{EP} \leq 1,5$ zeigt sich allgemein eine recht gute

Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell bestimmten Übergangstemperaturen. Statt des Faktors $\Theta_D/1,45$ in Gl. 3.3 wird hier der Ausdruck $\hbar\omega_{\log}/1,2k_B = \Omega_p/1,2$ benutzt. ω_{\log} entspricht hierbei einer logarithmisch gewichtet gemittelten Phononenfrequenz und Ω_p entspricht der mittleren Phononentemperatur [4,5].

Zur Beschreibung des Supraleiters im Magnetfeld führte London schon 1935 die sogenannte Londonsche Eindringtiefe λ_L ein [6]. Diese charakteristische Länge beschreibt den Abfall eines äußeren Magnetfelds B_0 im Inneren des Supraleiters gemäß: $B(x) = B_0 \exp\{-x/\lambda_L\}$. Die London-Eindringtiefe hängt von der Elektronendichte n_e und der Elektronenmasse m wie folgt ab:

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{n_e e^2 \mu_0}} . \quad (3.4)$$

Die zweite charakteristische Länge zur Beschreibung des supraleitenden Zustandes ist die sogenannte Pippardsche Kohärenzlänge ξ_0 . ξ_0 wurde von Pippard [7] 1955 eingeführt und in die BCS-Theorie (mit geändertem Vorfaktor $1/\pi$) übernommen. Sie entspricht der mittleren Ausdehnung der Wellenfunktion der Cooperpaare und ist somit ein Maß für den Abstand, über den die Korrelation zu Cooperpaaren wirksam ist. Es gilt:

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta(0)} , \quad (3.5)$$

wobei v_F die Fermigeschwindigkeit ist.

In Legierungssystemen und gestörten Metallen kommt es zu einer Reduktion der mittleren freien Weglänge ℓ der Elektronen durch die Streuung an Verunreinigungen. Man unterscheidet zwischen dem sauberen Grenzfall mit $\ell \gg \xi_0$ und dem schmutzigen Grenzfall mit $\ell \ll \xi_0$. Für Systeme im schmutzigen Grenzfall findet man experimentell für die Kohärenzlänge Werte unterhalb der nach Pippard erwarteten Kohärenzlänge und für die Eindringtiefe Werte oberhalb der nach London erwarteten Werte.

Die Arbeiten von Ginzburg, Landau, Abrikosov und Gorkov (GLAG-Theorie) und von Maki und deGennes (MdG-Theorie) berücksichtigen den Einfluß einer reduzierten mittleren freien Weglänge auf die Supraleitung [8,9,10]. Es werden Ausdrücke für die Kohärenzlänge $\xi_{GL}(T)$ und die Eindringtiefe $\lambda_{GL}(T)$ in Abhängigkeit von der mittleren freien Weglänge und den charakteristischen Längen nach Pippard und London angegeben (Kap. 7.3.4). Das Verhältnis der Eindringtiefe zur Kohärenzlänge wird als Ginzburg-Landau-Parameter $\kappa = \lambda/\xi$ bezeichnet. Je nach Größe dieses Parameters unterscheidet man zwischen Typ-I-Supraleitern ($\kappa \leq 1/\sqrt{2}$) und Typ-II-Supraleitern ($\kappa \geq 1/\sqrt{2}$). Beispielsweise wird aus einem sauberen Typ-I-Supraleiter mit $\kappa = \lambda_L/\xi_0$ durch den Einbau von Fremdatomen und die Reduktion der Kohärenzlänge auf $\xi \approx \ell \ll \xi_0$ ein schmutziger Typ-II-Supraleiter mit $\kappa \approx \lambda_L/\ell$.

3.2 Der Mischzustand

Für Supraleiter zweiter Art existiert ein Mischzustand, der sogenannte Schubnikov-Zustand. In einem Feldbereich $B_{c1} < B < B_{c2}$ ist es energetisch günstiger, wenn magnetischer Fluß in Form von Flußschläuchen in den Supraleiter eindringt, da die Gesamtenergie um den Beitrag der Grenzflächenenergie $\Delta E \propto (\xi_{GL} - \lambda_{GL}) B^2_{cTh}$ abgesenkt wird. Die Flußschläuche ordnen sich im Innern des Supraleiters in einer regelmäßigen Struktur an. Vergleicht man bei konstanter Flußliniendichte ein quadratisches Flußliniengitter mit einem dreieckigen Gitter, so ist der Abstand in der Dreieckskonfiguration am größten ($a_s = 1,075(\Phi_0/B)^{1/2}$, $\Phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-7} \text{ Gcm}^2$), was diese Struktur aufgrund der gegenseitigen abstoßenden Wechselwirkung favorisiert. Diese gilt jedoch nur für relativ reine Materialien. Liegen im Material Haftzentren in Form von normalleitenden Bereichen oder Gitterdefekten vor, so ist es für den Flußschlauch energetisch günstiger, sich an diese zu haften und man spricht von sogenanntem Flußlinienpinning. Anstelle des Gitters wird jetzt ein glasartiger Zustand beobachtet, bei dem die Flußlinien in einem ungeordneten Zustand quasi eingefroren sind. Zur technischen Anwendung von Supraleitern als Träger von Transportströmen sind diese Haftzentren unbedingt erforderlich, da es ohne Flußschlauchpinning zu Dissipation aufgrund der Bewegung der Flußschläuche durch die Lorentz-Kraft kommt [11,12].

Bei Supraleitern mit hohen Sprungtemperaturen, wie beispielsweise bei den Kupratsupraleitern, ist das Flußliniengitter in der Regel nicht stabil und bildet sich erst bei tieferen Temperaturen aus. Hier spricht man dann vom sogenannten Flußlinien-Festkörper ("vortex-solid"), wohingegen man den Zustand bei höheren Temperaturen als Flußlinien-Flüssigkeit ("vortex-liquid") bezeichnet [11,12]. Hier werden einzelne Flußschläuche durch die Wärmebewegung des Gitters zu Schwingungen angeregt und lösen sich je nach Haftkraft und Stärke der thermischen Anregung vom Haftzentrum ("thermal-activated-depinning"). Der Übergang zwischen den beiden Zuständen definiert somit eine weitere Phasengrenze im Phasendiagramm, die mit Irreversibilitätslinie B_{IR} bezeichnet wird. Der Name resultiert aus dem reversiblen Verhalten der Magnetisierung in der Flußlinien-Flüssigkeit und dem irreversiblen Verhalten im Flußlinien-Festkörper. Für konventionelle Typ-II-Supraleiter wie die A15-Supraleiter ist der Effekt des "Flußschmelzens" vernachlässigbar klein, so daß hier $B_{IR} \approx B_{c2}$ gilt. Für die Kupratsupraleiter ist der Effekt jedoch stark ausgeprägt, was im wesentlichen zwei Gründe hat: 1. Aufgrund der hohen Sprungtemperaturen von bis zu $T_C = 135 \text{ K}$ für Hg-Kuprate [13] ist die thermische Aktivierungsenergie des Gitters recht hoch. 2. Die Schwingungsamplitude der Flußschläuche hängt vom Verhältnis der Eindringtiefe zur Kohärenzlänge ab. Große Ginzburg-Landau-Parameter (von über 100, siehe weiter unten im Text) führen zu relativ großen Schwingungsamplituden.

Der Ginzburg-Landau-Parameter verknüpft das im Rahmen der GL-Theorie aus dem thermodynamischen Gleichgewicht abgeleitete kritische Feld B_{cTh} mit dem unteren kritischen

Feld B_{c1} und dem oberen kritischen Feld B_{c2} mittels folgender Gleichungen:

$$B_{c2} = \sqrt{2} \kappa B_{cTh} \quad \text{und} \quad B_{c1} = \frac{\ln(\kappa + 0,5)}{\sqrt{2} \kappa} B_{cTh} . \quad (3.6)$$

Die Größe des Ginzburg-Landau-Parameters ist ein Maß für den Unterschied zwischen unterem und oberem kritischen Feld. Von den reinen Elementen zählen nur Nb, Tc und V zu den Typ-II-Supraleitern. Der Ginzburg-Landau-Parameter von Vanadium liegt bei $\kappa \approx 0,85$ [14]. Für A15-Supraleiter findet man typischerweise Werte von $\kappa \approx 30$ für V_3Si bis zu $\kappa \approx 40$ für Nb_3Sn [14] und für die sogenannten "Hoch- T_C "-Kupratsupraleiter findet man Werte von bis zu $\kappa \approx 130$ für $HgBa_2Cu_2O_{6+\delta}$ [13].

3.3 Das obere kritische Magnetfeld

Basierend auf der GLAG-Theorie berechneten Werthamer, Helfand und Hohenberg [15, 16] das obere kritische Magnetfeld unter Berücksichtigung der orbitalen Paarbrechung, der paarbrechenden Wirkung des Spin-Paramagnetismus nach Maki [17] und Clogston [18] und der Spin-Bahn-Streuung. Der folgende Ausdruck ist zur Beschreibung von $B_{c2}(T)$ im schmutzigen Grenzfall gegeben:

$$\begin{aligned} \ln \frac{1}{t} = & \left(\frac{1}{2} + \frac{i \lambda_{SO}}{4 \gamma} \right) \Psi \left\langle \frac{1}{2} + \left(h + \frac{\lambda_{SO}}{2} + i \gamma \right) / 2t \right\rangle \\ & + \left(\frac{1}{2} - i \frac{\lambda_{SO}}{4 \gamma} \right) \Psi \left\langle \frac{1}{2} + \left(h + \frac{\lambda_{SO}}{2} - i \gamma \right) / 2t \right\rangle - \Psi \left\langle \frac{1}{2} \right\rangle . \end{aligned} \quad (3.7)$$

Hierbei ist Ψ die Digamma-Funktion Γ'/Γ und es gilt: $\gamma = [(\alpha h)^2 - \lambda_{SO}^2/4]^{1/2}$. h und t sind reduzierte Größen: $t = T/T_C$ und $h = 4h^*/\pi^2$ mit $h^* = -B_{c2}(t)/[dB_{c2}(t)/dt]_{t=1}$. λ_{SO} ist der Spin-Orbital-Parameter und beschreibt die Spin-Bahn-Wechselwirkung und α der Maki-Parameter, er beschreibt den Einfluß des Spin-Paramagnetismus.

Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und dem Magnetfeld setzt sich grundsätzlich aus zwei Beiträgen zusammen. Beide führen zur Paarbrechung oberhalb eines kritischen Feldwertes $B_{c2}(T)$.

Die Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes mit der Bahnbewegung der Elektronen führt zur sogenannten "orbitalen" Paarbrechung ("Kraftwirkung auf bewegte Ladung"). Dieser Beitrag ist insbesondere bei kleinen Feldern dominierend und bestimmt somit die Anfangssteigung von $B_{c2}(T)$. Das kritische Feld, das alleine durch orbitale Paarbrechung bestimmt wird, wird im folgenden als $B_{c2}^*(T)$ bezeichnet. Diese Art von Paarbrechung findet in jedem Supraleiter statt, unabhängig ob konventioneller ($L=0$) oder

nicht konventioneller ($L=2,4,\dots$) Singulett-Supraleiter ($S=0$) oder Triplett-Supraleiter ($S=1, L\neq 0$) [19,20]. Der Verlauf der $B_{c2}^*(T)$ -Kurven ist für alle Modelle ähnlich, und ein merklicher Unterschied ist erst für $T\rightarrow 0$ zu beobachten.

Nach Werthamer, Helfand und Hohenberg (WHH-Theorie) ergeben sich für einen konventionellen Supraleiter bei $T=0$ für den schmutzigen ($\ell \ll \xi_0$) bzw. sauberen Grenzfall ($\ell \gg \xi_0$) ohne Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkung und Spin-Paramagnetismus folgende einfache Abhängigkeiten von der Anfangssteigung des kritischen Magnetfeldes und von der Sprungtemperatur:

$$B_{c2}^*(0) = K T_c \left[\frac{-dB_{c2}(T)}{dT} \right]_{T=T_c}, \quad (3.8)$$

mit $K=0,693$ im schmutzigen Grenzfall und $K=0,726$ im sauberen Grenzfall.

Die zweite Wechselwirkung ist die Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin und Magnetfeld. Sie wurde schon 1962 von Clogston untersucht. In einem konventionellen Supraleiter ist der Gesamtspin eines Cooperpaares Null ($S=0$), und auch der Wert der Spinsuszeptibilität des gesamten Systems beträgt Null. Dieser Zustand wird durch die Absenkung der freien Energie um $F_N - F_S = N(E_F)\Delta(0)^2/2$ (=Kondensationsenergie) beim Übergang in den supraleitenden Zustand erreicht. Ein Magnetfeld H erhöht die Energie des supraleitenden Zustandes jedoch wieder um den Betrag $\chi_s H^2/2$ (wobei $\chi_s = 2\mu_B^2 N(E_F)$ die Spinsuszeptibilität der Elektronen im normalleitenden Zustand ist). Hat H einen bestimmten Wert, das Clogston- oder Pauli-Limit erreicht, d.h. sind beide Energieterme gleich groß, so wird der normalleitende Zustand für das System energetisch günstiger, und die Supraleitung wird zerstört. Es folgt:

$$H_p = \frac{\Delta(0)}{\sqrt{2} \mu_B}. \quad (3.9)$$

Im Fall schwacher Elektron-Phonon-Kopplung ergibt sich aus $2\Delta(0)/k_B T_c = 3,52$ eine einfache Abhängigkeit zur Übergangstemperatur:

$$B_p = \mu_0 H_p = \left(1,84 \frac{T}{K} \right) T_c. \quad (3.10)$$

Die Begrenzung des oberen kritischen Feldes aufgrund des Spin-Paramagnetismus wird als paramagnetische Unterdrückung bezeichnet. Die paramagnetische Unterdrückung reduziert $B_{c2}^*(0)$ aus Gl. 3.2 auf einen Wert $B_{c2}^{**}(0)$, der durch die folgende Gleichung gegeben ist:

$$B_{c2}^{**}(0) = \frac{B_{c2}^*(0)}{\sqrt{1 + \alpha^2}}. \quad (3.11)$$

Die Stärke der paramagnetischen Unterdrückung wird durch den sogenannten Maki-Parameter bestimmt:

$$\alpha = \sqrt{2} \frac{B_{c2}^*(0)}{B_p} = 0,533 \left[\frac{-dB_{c2}(T)}{dT} \right]_{T=T_C} . \quad (3.12)$$

Der rechte Teil obiger Gleichung ergibt sich für den schmutzigen Supraleiter mit schwacher Elektron-Phonon-Kopplung unter Verwendung der Gleichungen 3.8 und 3.10.

Eine Spin-Bahn-Streuung wirkt dem begrenzenden Effekt des Spin-Paramagnetismus entgegen und kann diesen teilweise oder vollständig aufheben, so daß der experimentell beobachtete Wert des oberen kritischen Feldes für $T \rightarrow 0$ zwischen den beiden durch die Gleichungen 3.8 und 3.11 definierten Werte liegt. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung wird in der WHH-Theorie durch den Spin-Orbital-Parameter λ_{so} berücksichtigt. Dieser hängt im wesentlichen von der Spin-Orbital-Streuzzeit τ_{so} und der Übergangstemperatur T_C ab. Es gilt:

$$\lambda_{so} = \frac{2 \hbar}{3 \pi k_B T_C \tau_{so}} . \quad (3.13)$$

Die Beschreibung im WHH-Modell berücksichtigt nicht den Fall starker Elektron-Phonon-Kopplung. Rainer und Bergmann [21] berücksichtigten die Kopplungsstärke durch temperaturabhängige Korrekturfaktoren $\eta(T)$. Der Einfluß starker Kopplung auf das paramagnetische Unterdrückungsfeld wurde von Orlando et al. bei der Beschreibung der A15-Supraleiter V_3Si und Nb_3Sn berücksichtigt [22]). Ein weiterer Term berücksichtigt den Einfluß von Spin-Fluktuationen (Stoner-Erhöhung der "nackten" Spinsuszeptibilität χ_S auf $\chi = S\chi_S$) auf das Unterdrückungsfeld [23]. Das paramagnetische Unterdrückungsfeld ergibt sich nun durch Renormierung mit der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante λ_{EP} , dem Spin-Flip-Parameter λ_{sf} und dem Stoner-Faktor S zu:

$$B_p^* = B_p (1 + \lambda_{EP} + \lambda_{sf}) S^{-1} . \quad (3.14)$$

Der Zusammenhang zwischen der Kohärenzlänge $\xi_{GL}(T)$ und dem oberen kritischen Magnetfeld $B_{c2}(T)$ ist allgemein durch die Ginzburg-Landau-Theorie gegeben [8]. Es gilt:

$$B_{c2}(T) = \frac{\Phi_0}{2 \pi \xi_{GL}^2(T)} . \quad (3.15)$$

Hierbei ist $\Phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-7} \text{ Gcm}^2$ das magnetische Flußquant. Diese Abhängigkeit ist folgendermaßen zu verstehen. Mit zunehmendem Magnetfeld $B \rightarrow B_{c2}$ wird die Flußschlauchdichte im Supraleiter erhöht, und der Gitterparameter des Flußliniengitters verkleinert sich gemäß $a \propto B^{-1/2}$. Der kleinste Abstand zwischen den Flußschläuchen im supraleitenden Zustand ist in erster Näherung auf $\xi_{GL}(T)$ begrenzt, um eine nichtverschwindende Cooperpaardichte zu gewährleisten. Dies zeigt, daß $B_{c2}(T)$ um so größer ist, je kleiner die Kohärenzlänge ist. Beachtet man noch die Flußquantisierung, d.h. $\Phi = \int B dA \equiv \Phi_0$, so ergibt sich bis auf einen Vorfaktor von 1/2 der gleiche Ausdruck wie Gleichung 3.15.

Literaturverzeichnis zu Kapitel 3

- [1] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108 (1957) 1175.
- [2] W.L. McMillan, Phys. Rev. 167 (1968) 331.
- [3] G.M. Eliashberg, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 38 (1960) 966.
Sov. Phys. JETP 11 (1960) 696.
- [4] P.B. Allen, R.C. Dynes, Phys. Rev. B 12 (1975) 905.
- [5] W.H. Butler, Phys. Rev. B 15 (1977) 5267.
- [6] F. London, H. London, Proc. R. Soc. Lond. A 149 (1935) 71.
- [7] A.B. Pippard, Proc. R. Soc. Lond. A 216 (1953) 547.
T.E. Faber, A.B. Pippard, Proc. R. Soc. Lond. A 231 (1955) 53.
- [8] M. Tinkham, "Introduction to Superconductivity" (1975) McGraw Hill, New York.
- [9] A.L.Fetter, P.C. Hohenberg, in "Superconductivity Part II", R.D. Parks (ed.), Marcel Decker, New York (1969) 817.
- [10] P.G. deGennes, "Superconductivity of Metals and Alloys" (1966) W.A. Benjamin, INC. New York.
- [11] D.J. Bishop, P.L. Gammel, D.A. Huse, Spektrum der Wissenschaft 5 (1993) 46.
- [12] D.J. Bishop, P.L. Gammel, D.A. Huse, C.A. Murray, Science 255 (1992) 165.
- [13] R. Puzniak, K. Isawa, R. Usami, H. Yamauchi, Physica C 223 (1994) 21.
- [14] "Supraleitende Werkstoffe", O. Henkel, E.N. Sawitzkij (eds.), VEB Deutscher Verlag der Grundstoffindustrie, Leipzig, (1982).
- [15] E. Helfand, N.R. Werthamer, Phys. Rev. 147 (1966) 288.
- [16] N.R. Werthamer, E. Helfand, P.C. Hohenberg, Phys. Rev. 147 (1966) 295.
- [17] K. Maki, Phys. Rev. 148 (1966) 362.
- [18] A.M. Clogston, Phys. Rev. Lett. 9 (1962) 266.
- [19] U. Rauchschwalbe, Dissertation (1986), TH Darmstadt.
- [20] R.K. Klemm, K. Scharnberg, Physica B 135 (1985) 53.
- [21] D. Rainer, G. Bergmann, J. Low Temp. Phys. 14 (1974) 501.
- [22] T.P. Orlando, E.J. McNiff, S. Foner, M.R. Beasley, Phys. Rev. B 19 (1979) 4545.
- [23] T.P. Orlando, M.R. Beasley, Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 1598.

4 Die Meßgröße AC-Suszeptibilität

4.1 Motivation zu AC-Suszeptibilitätsmessungen dotierter Fullerene

Da die supraleitenden Fullerenverbindungen extrem reaktiv sind, müssen generell alle Untersuchungsmethoden unter Luftabschluß durchgeführt werden. Die hier untersuchten Proben sind deshalb unter Vakuumbedingungen ($p \approx 10^{-5}$ mbar) in Glasröhrchen abgeschmolzen worden. Allgemein verlieren die Fullerenverbindungen an Luft rasch ihre Supraleitfähigkeit, und selbst das Umfüllen von Probenmaterial in der inerten Atmosphäre der Argonkammer kann einen Einfluß auf die supraleitende Übergangstemperatur und den supraleitenden Volumenanteil haben. Um für alle an den Proben im Rahmen von Kooperationen angewandten Methoden wie NMR-Untersuchungen, Röntgenabsorptionsuntersuchungen (EXAFS, XANES) und SQUID-DC-Suszeptibilitätsuntersuchungen die gleiche Probenqualität zu garantieren, wird das Probenmaterial in der Regel gleich nach der Präparation in Glasröhrchen abgeschmolzen, die danach nicht mehr geöffnet werden.

Die hohe Reaktivität und das bisherige Fehlen von Einkristallen ausreichender Größe macht eine Untersuchung der supraleitenden Eigenschaften mittels Widerstandsmessungen sehr problematisch. In der Regel verliert der Kristall hier im Laufe der Messung seine Supraleitfähigkeit und ist somit zerstört. Messungen an Filmen werden meist "in situ" durchgeführt, d.h. der Widerstand wird während der Dotierung des reinen C_{60} -Films gemessen. Untersuchungen dieser Art liefern wertvolle Ergebnisse über metallische, halbleitende und isolierende Phasen der Fullerenverbindungen. Aufgrund der meist starken Granularität der Filme lassen sich die Widerstandswerte in der Regel nicht mit denen von Massivkörpern (Einkristalle, Polykristalle) vergleichen. Des weiteren sind die Übergangstemperaturen in Filmen aufgrund der Granularität meist reduziert.

Magnetische Untersuchungsmethoden, wie die hier vorgestellte Wechselfeldsuszeptibilität, bieten sich daher hier als zerstörungsfreie und berührungslose Methode zur Untersuchung der supraleitenden Eigenschaften von Fullerenverbindungen an. Diese Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit hinsichtlich der speziellen Anforderungen zur Untersuchung dotierter Fullerene erweitert und optimiert. Beispielsweise mußte die Auflösung erhöht werden, um die relativ schlechten Proben der Anfangsphase untersuchen zu können. Die Partikelgrößen der Pulverproben liegen nur knapp oberhalb der supraleitenden Eindringtiefe, was sich stark auf die diamagnetischen Eigenschaften auswirkt. Die Partikel bestehen aus Körnern, die über Tunnelkontakte gekoppelt sind. Um Information über diese Substruktur und die Stärke der Kopplung zu erhalten, wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit die Variation der Wechselfeldamplitude im Bereich von 0,01 G - 20 G als weitere Methode neu eingeführt.

Die Möglichkeiten der AC-Suszeptibilitätsmethode gehen weit über die Bestimmung der supraleitenden Übergangstemperatur hinaus. Messungen der AC-Suszeptibilität als Funktion

der Temperatur geben Information über die Übergangstemperatur und den supraleitenden Volumenanteil. Messungen als Funktion der Wechselfeldamplitude lassen Aussagen über eine mögliche Mehrphasigkeit der Probe und über das Mikrogefüge, d.h. inter- und intragranulares Flußpinning, zu. Mit Hilfe theoretischer Modelle wie beispielsweise dem Beanschen Modell, lassen sich aus dem dissipativen Anteil $\chi''(T,B)$ inter- und intragranulare kritische Stromdichten $j_c(T)$ bestimmen. Frequenzabhängige Messungen geben Information über thermisch aktivierte Prozesse (Flußschmelzen, Flußkriechen). Suszeptibilitätsmessungen in externen Feldern (Kap.7.) geben Auskunft über das obere kritische Magnetfeld $B_{c2}(T)$ und über Flußbewegung und Dissipation im Shubnikov-Zustand (Irreversibilitätslinie).

4.2 Parameter und Meßprinzip

Im folgenden werden nur kurz einige grundlegende und für die Untersuchung der Fullerenverbindungen wichtige experimentelle Details beschrieben. Eine ausführliche Beschreibung des experimentellen Aufbaus, sowie der meisten Neukonstruktionen und eine Fehlerbetrachtung findet sich in den Diplomarbeiten von E. Straube [1] und M. Heinze [2] sowie in Referenz [3].

Die komplexe AC-Suszeptibilität $\chi = \chi' - i\chi''$ wurde im Rahmen dieser Arbeit als Funktion der Größen Temperatur, Wechselfeldamplitude B_0 und externes Magnetfeld B untersucht.

Magnetfeld

Für die Suszeptibilitätsmessungen standen externe statische DC-Magnetfelder von bis zu 8 (14) Tesla zur Verfügung. Das Feld wurde mittels einer Hall-Sonde als Funktion des Stroms geeicht und das gesamte Feldprofil wurde ausgemessen, um Feldgradienten über die Probe zu vermeiden. Der relative Fehler der Magnetfeldbestimmung liegt unter 0,5 % [1].

Auf die Homogenität des Wechselfeldes wurde besonderer Wert gelegt, um apparativ bedingte Verbreiterungen der Übergangskurve $\chi'(T)$ und der Dissipationspeaks in $\chi''(T)$ zu vermeiden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Primärspulen gewickelt, um Feldgradienten über die Probe zu minimieren. Die Homogenität kann nicht beliebig durch Erhöhung der Windungszahl und der Spulenlänge erhöht werden, da bei hohen Wechselfeldern von bis zu 100 G die Stromwerte und die ohmschen Verluste klein gehalten werden müssen, um Aufheizeffekte zu vermeiden. Abb. 4.2.1 zeigt den theoretisch berechneten Verlauf für eine endlich lange Spule (durchgezogene Linie: Spule 3, gestrichelte Linie: Spule 2) im Vergleich mit dem mittels der Hall-Sonde bestimmten Feldprofil (Spule 3). Die beiden vertikalen Linien kennzeichnen den Probenort und die typische Probengröße. Die größere Homogenität der Primärspule 3 ist deutlich erkennbar. Der relative Fehler des Wechselfeldes liegt in der Regel unterhalb von 3 %. Die Frequenz des Wechselfeldes beträgt bei allen Messungen, falls nicht anders vermerkt, $\nu = 107$ Hz.

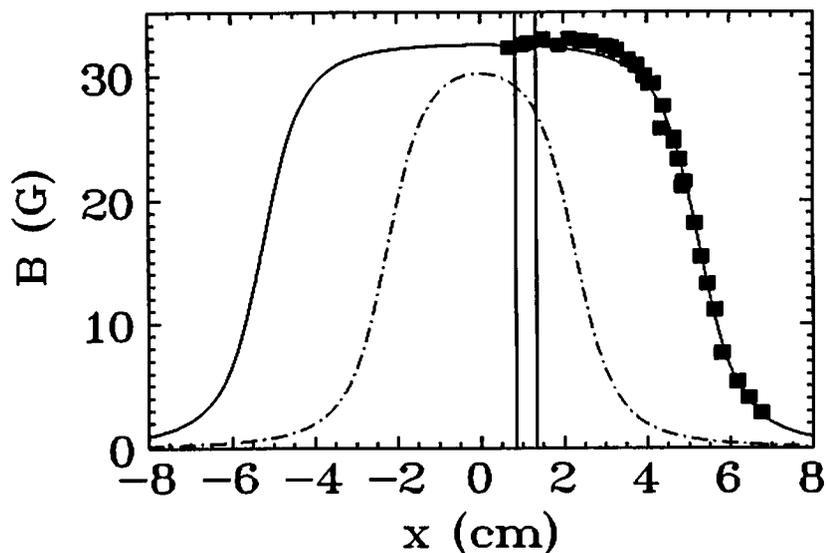


Abb. 4.2.1: Axiale Feldverteilung zweier Primärspulen (■:Meßdaten, Linien: theoretisch berechnete Feldverteilung, durchgezogene Linie: Spule 3, gestrichelte Linie Spule 2). Die beiden vertikalen Linien kennzeichnen den Probenort und die typische Probengröße.

Temperatur

Die Messungen wurden an zwei unterschiedlichen Kryostatentypen durchgeführt. Der sogenannte "continuous flow"-Kryostat basiert auf der Kühlung des Probenraums durch einen Heliumgasstrom. Die tiefsten erreichbaren Temperaturen liegen bei ca. 4 K. Der Kryostat besitzt kein Helium-Reservoir und bezieht sein Gas direkt aus der Vorratskanne, was Langzeitmessungen von über 20 Stunden ermöglicht, da ein Nachfüllen des Heliums, wie beim VTI-Kryostat, entfällt. Der zweite hier benutzte Typ ist der VTI-Kryostat ("variable-temperature-insert"). Die beiden benutzten Kryostaten dieses Typs sind mit supraleitenden Magneten für einen Feldbereich von bis zu 8 Tesla, bzw. 14 Tesla ausgestattet, welche sich in einem Reservoir mit flüssigen Helium befinden das auch zur Kühlung des Probenraums genutzt wird. Der experimentell zugängliche Temperaturbereich ist hier bis auf $T \approx 1,5$ K erweitert. Das Magnetfeld kann zwischen 0 und 8 Tesla variiert werden, und ergänzende Messung im Feld einer 14-Tesla-NMR-Magneten waren ebenfalls möglich. Der Vorteil des VTI-Kryostaten liegt in der Möglichkeit, die Probe im kalten Zustand zu wechseln.

Die Thermometrie basiert auf der 4-Punktmessung geeichter Kohle- und Platinwiderstände und auf der regelmäßigen Kontrolle der Eichung mittels Referenzproben. Die Temperaturmessung wurde automatisiert und hinsichtlich der Auflösung optimiert, so daß der Fehler im gesamten Temperaturbereich unter 0,2 K liegt.

Da alle Fullerenproben unter Vakuumbedingungen abgeschmolzen wurden, mußte die schlechte thermische Ankopplung an das He-Gas bei der Temperaturmessung berücksichtigt werden. Die Suszeptibilität wird im "on line"-Verfahren dynamisch während des Abkühlens, bzw. Aufwärmens gemessen. Um Hystereseeffekte zu vermeiden, ist die Rate der Temperaturänderung dT/dt möglichst klein zu wählen. Bei allen hier präsentierten Messungen

wurden Abkühlraten unter 6 Kelvin pro Stunde gewählt. In den meisten Fällen wurde durch einen Abkühl-Aufwärm-Meßzyklus getestet, ob eine $\chi(T)$ -Hysterese auftritt. Die Rate der Temperaturvariation wurde zusätzlich zu den Suszeptibilitätsdaten, als Funktion der Temperatur, per Computer protokolliert, um, insbesondere bei den Langzeitmessungen, zusätzliche apparative Hystereseeffekte durch Schwankungen des Temperaturreglers auszuschließen.

Meßprinzip

Der schematische Aufbau zur AC-Suszeptibilitätsmessung ist in Abb. 4.2.2 gezeigt. Das Meßprinzip beruht auf einer Gegeninduktionsmethode nach Hartshorn [4]. In einer konzentrischen Anordnung befindet sich das Paar identischer Sekundärspulen umgeben von der Primärspule. Die Primärspule erzeugt ein Wechselfeld $H(t) = H_0 \cos(\omega t)$, und das in Reihe geschaltete Paar gegenläufig gewickelter Sekundärspulen registriert die Magnetisierungsänderung der Probe infolge des alternierenden Erregerfeldes.

Bei kompensierten Sekundärspulen, d.h. $U_{\text{ind}} = 0$ für das leere Spulenpaar, folgt aus dem Induktionsgesetz für das Spannungssignal (Scheitelwert) durch die Suszeptilitätsänderung beim Übergang zur Supraleitung [5]:

$$U_{\text{ind}} = -n \frac{d}{dt} (\Phi_1 - \Phi_2) = \frac{1}{\alpha} V \nu H_0 \chi . \quad (4.1)$$

Hierbei ist V das Probenvolumen, das für Pulverproben über die kristallographische Dichte σ und die Probenmasse M bestimmt wird ($V = M/\sigma$). ν ist die Frequenz des Wechselfeldes.

α ist ein Kalibrierungskoeffizient [5], der für kleine Proben theoretisch nur durch das Sekundärspulensystem (Länge L , Radius r , Windungszahl n , β berücksichtigt die zweite Sekundärspule) bestimmt wird:

$$\alpha = \frac{1}{n \pi \mu_0} \beta \sqrt{r^2 + \left(\frac{L}{2}\right)^2} . \quad (4.2)$$

Tabelle 4.2.1 zeigt einen Vergleich des nach Gl. 4.2 berechneten Wertes für α mit den aus Messungen an pulverförmigen Referenzproben hoher Qualität ($\chi(T \rightarrow 0) = -1$) bestimmten Werten.

	Nb	Nb ₃ Sn	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	berechnet
α [10^{-1} A m ² /Vs]	3,86	3,36	3,38	3,74

Tab. 4.2.1: Vergleich der experimentell mit Hilfe von Referenzproben bestimmten Kalibrierungsfaktoren mit dem theoretisch für eine kleine Probe erwarteten Wert [5].

Der Vergleich zeigt für die experimentell bestimmten Werte eine maximale Abweichung vom theoretischen berechneten Wert von 10 %. Diese Abweichung resultiert einerseits aus der Näherung für die im Vergleich zur Spulendimension kleine Probe und andererseits aus dem Einfluß des Entmagnetisierungsfaktors N . Unter Berücksichtigung des Entmagnetisierungsfaktors reduziert sich der effektive Kalibrierungsfaktor um den Faktor $(1-N)^{-1}$. Ein Entmagnetisierungsfaktor von $N \approx 0,1$ würde obige Abweichungen erklären. Dieser Wert ist kleiner als der für eine kugelförmige Geometrie erwartete Wert von $N=0,33$. Magnetisierungsmessungen an der Probe Rb_3C_{60} (b) ([6], Kap. 7.3.4) zeigen eine schwache Temperaturabhängigkeit, wobei absolut $N \leq 0,1$ gilt. Eine Partikelgröße in der Größenordnung der Eindringtiefe $\lambda(0)$ führt zu einer Reduktion des Entmagnetisierungsfaktors und infolge der Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe auch zu einer Temperaturabhängigkeit. Um den schwachen Einfluß des Entmagnetisierungsfaktors zu berücksichtigen, wurde zur Berechnung der Suszeptibilität der Mittelwert $\alpha=0,35 \text{ Am}^2/\text{Vs}$ der experimentellen Werte benutzt. Dies entspricht, bezogen auf den theoretische Wert, einem mittleren Entmagnetisierungsfaktor von $N \approx 0,07$. Eine detaillierte Diskussion der Kalibrierung findet sich in den Diplomarbeiten von E.Straube und M.Heinze [1,2].

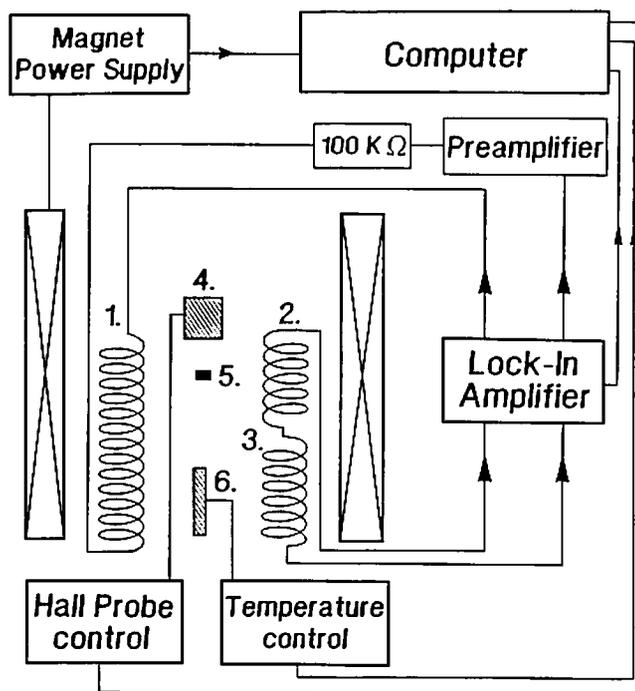


Abb. 4.2.2: Schematische Darstellung der Anlage zur Untersuchung der AC-Suszeptibilität. Die einzelnen Komponenten sind wie folgt gekennzeichnet: 1.Primärspule, 2,3.Sekundärspulen, 4.Hall-Sonde, 5.Probe, 6.Temperatursensor (aus [3]).

Das Induktionssignal besteht aufgrund des komplexen Charakters der AC-Suszeptibilität aus zwei um 90° verschobenen Anteilen $U' \propto \chi'$ und $U'' \propto \chi''$. Die beiden Spannungen werden mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers phasen- und frequenzempfindlich detektiert. Die Auflösung liegt hierbei bei $1 \mu\text{V}$, was bei einer Frequenz von 100 Hz einer Auflösung des magnetischen Momentes $M = \alpha U / \nu$ von $M \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ Am}^2 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ emu}$ entspricht.

4.3 AC-Suszeptibilität und Supraleitung

Die AC-Suszeptibilitätsmessung ist allgemein eine weit verbreitete Methode zur Untersuchung magnetischer Materialien [7]. In den meisten Materialien basiert der Magnetismus auf der Anwesenheit von lokalen magnetischen Momenten. In supraleitenden Materialien hingegen resultiert der Magnetismus aus der vollständigen Feldverdrängung im Meissnerzustand, was einem idealen Diamagnetismus mit $\chi = -1$ ($\underline{m} = -\underline{H}$) entspricht. Für das Feld B im Innern des Supraleiters gilt:

$$B = \mu_0(1 + \chi)H = \mu_0H + \mu_0m. \quad (4.3)$$

Die Magnetisierung wird mit m ($=M/V$) bezeichnet und entspricht dem magnetischen Moment M der gesamten Probe bezogen auf das Probenvolumen V .

Im Shubnikovzustand ist die Flußverdrängung nicht mehr vollständig, und es dringt magnetischer Fluß in Form von Flußschläuchen in die Probe ein. Die Magnetisierung der Probe wird kleiner ($m \leq H$). Setzt man die Probe einem magnetischen Wechselfeld aus, so treten Relaxationsprozesse auf. Aufgrund von Flußbewegungen und Flußschlauchpinning reagiert die Magnetisierung in der Regel nicht spontan, d.h. in Phase mit dem Feld $H(t) = H_0 \cos(\omega t)$, sondern erst nach einer Zeit τ , was einer Phasenverschiebung $\phi = \omega \tau$ entspricht. Für die Magnetisierung der Probe im Wechselfeld folgt demnach:

$$m(t) = \sum_{n=1}^{\infty} m_n \cos(n \omega t - \phi_n) \quad (4.4)$$

$$m(t) = \sum_{n=1}^{\infty} m_n' \cos n \omega t + m_n'' \sin n \omega t .$$

Die höherfrequenten Magnetisierungsanteile ($n > 1$) sind in der Regel sehr klein, wobei die geradzahligen Anteile ($n=2,4,6,..$) im allgemeinen nochmals deutlich gegenüber den ungeradzahligen Anteilen reduziert sind [8]. Untersuchungen der dritten harmonischen Komponente der Magnetisierung an Hochtemperatursupraleitern zeigen, daß diese Methode sich zur Bestimmung der Irreversibilitätslinie eignet [8]. An der hier vorgestellten Suszeptibilitäts-apparatur wurden im Rahmen der Arbeit auch erste Messungen der dritten harmonischen AC-Suszeptibilität an Fullerensupraleitern (Rb_3C_{60} (b)) durchgeführt. Die Resultate wurden mit Hilfe eines theoretischen Modells zur Beschreibung der Flußschlauchdynamik in kleinen Partikeln ("reversible flux motion") analysiert [9].

Beachtet man die erste Magnetisierungskomponente, so ergibt sich aus der Proportionalität der Magnetisierung $m = \chi H$ zum äußeren Feld H und zur Volumensuszeptibilität χ für diese:

$$m(t) = \chi' H_0 \cos \omega t + \chi'' H_0 \sin \omega t \quad \text{mit} \quad \chi \equiv \chi' - i \chi'' . \quad (4.5)$$

In der komplexen Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Magnetisierung wird die Wechselfeldsuszeptibilität ebenfalls zur komplexen Größe. Realteil χ' und Imaginärteil χ'' sind nicht voneinander unabhängig. Für Relaxationsprozesse gilt allgemein (Debye-Ansatz):

$$\chi' = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} |\chi|, \quad \chi'' = \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} |\chi|. \quad (4.6)$$

Durch das Flußschlauchpinning wird dem elektromagnetischen Feld der Spule Energie entzogen. Für den Energieverlust pro Periode und pro Volumen gilt:

$$\overline{W} = \oint \mathbf{B} \, d\mathbf{H} = \mu_0 \oint \mathbf{m} \, d\mathbf{H} = \pi \chi'' \mu_0 H_0^2. \quad (4.7)$$

Der Imaginärteil ist somit direkt proportional zur Dissipation im Innern der Probe. Im Meissnerzustand ist der magnetische Fluß völlig aus dem Innern des Supraleiters verdrängt, und es finden keinerlei dissipative Prozesse mehr statt, so daß hier $\chi''=0$ und $\chi'=-1$ gilt.

Ein detaillierter Überblick zur Anwendung der Wechselfeldsuszeptibilität und der Gleichfeldsuszeptibilität zur Untersuchung granularer Hochtemperatursupraleiter wird in Referenz [10] gegeben. In den folgenden Kapiteln werden nur kurz die wichtigsten Phänomene im Zusammenhang mit den hier untersuchten granularen Fulleren-supraleitern vorgestellt und diskutiert. Die Ergebnisse der AC-Suszeptibilitätsuntersuchungen werden in Kapitel 6 präsentiert.

4.3.1 Phänomenologische Beschreibung der AC-Suszeptibilität

Abbildung 4.3.1 (links) zeigt schematisch das Phasendiagramm eines Typ-II-Supraleiters. Für das untere kritische Feld werden typische Werte von $B_{c1}(0) \approx 150$ G für den Fulleren-supraleiter Rb_3C_{60} (Kap.7.3.4) $B_{c1}(0) \approx 300$ G für den A15-Supraleiter Nb_3Sn und $B_{c1}(0) = 100-400$ G für die Hg-Kupratsupraleiter gefunden. Die Werte der oberen kritischen Felder liegen in der Regel bei $B_{c2}(0) \approx 30$ T für Rb_3C_{60} (Kap.7.3.3), $B_{c2}(0) \approx 23$ T für Nb_3Sn und $B_{c2}(0) \approx 70-100$ T für Hg-Kupratsupraleiter. Vergleicht man diese Werte mit dem typischen Wert der Wechselfeldamplitude von $B_0 = 0-20$ G, so wird klar, daß AC-Suszeptibilitätsuntersuchungen Informationen über das Phasendiagramm in einem relativ kleinen Bereich in der Nähe der Übergangstemperatur T_c liefern. Der für die AC-Suszeptibilität zugängliche Bereich ist in Abb. 4.3.1 schraffiert gekennzeichnet und im rechten Teil der Abbildung nochmals vergrößert dargestellt. Der untere Teil gibt zusätzlich den schematischen Verlauf des Realteils χ' und des Imaginärteils χ'' der AC-Suszeptibilität als Funktion der Temperatur wieder. Die drei horizontalen gestrichelten Linien markieren hierbei drei verschiedene Wechselfeldamplituden B_0 (durch Pfeile gekennzeichnet). Mit zunehmender Wechselfeldamplitude wird beim Abkühlen ein größerer Bereich des Shubnikovzustands durchlaufen, was zu einer Verbreiterung der $\chi'(T)$ -Kurve beim Übergang in die Meissnerphase mit $\chi'=-1$ führt. Im Imaginärteil ist diese Verbreiterung ebenfalls

beobachtbar, wobei aufgrund von Dissipation im Shubnikovzustand in der Regel eine Peakstruktur zu beobachten ist. Das Auftreten eines $\chi''(T)$ -Peaks mit ausgeprägtem Maximum bei einer bestimmten Temperatur $T=T_p$ definiert im Phasendiagramm eine weitere Linie, die im folgenden mit B_p bezeichnet wird. Diese Linie $B_p(T)$ kennzeichnet das Feld, bei dem maximaler Energieverlust infolge von Flußschlauchpinning und möglicherweise auch anderen dissipativen Mechanismen (z.B. die Wechselwirkung zwischen den Flußschläuchen) im Inneren der Probe auftritt. Im nächsten Kapitel wird gezeigt, daß diese Linie $B_p(T)$ im Beanschen Modell direkt proportional zur kritischen Stromdichte ist, d.h. $j_c(T) \propto B_p(T)$ gilt.

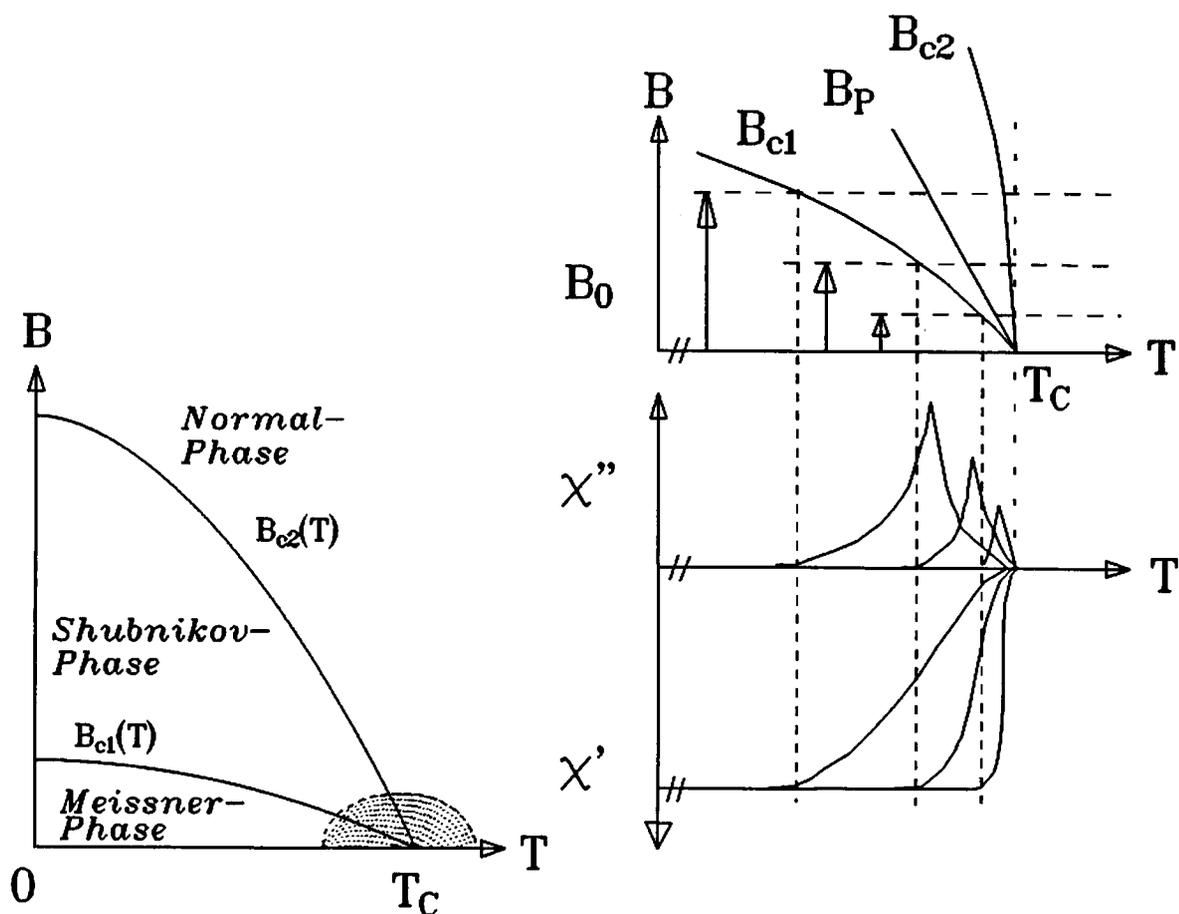


Abb. 4.3.1: Schematische Darstellung des Phasendiagramms eines Typ-II-Supraleiters (links). Der schraffierte Bereich kennzeichnet den Wirkungsbereich der AC-Suszeptibilität ohne externes Feld. Der rechte Teil zeigt diesen Bereich in einer vergrößerten Darstellung (oben) und gibt schematisch den Verlauf des Realteils $\chi'(T)$ und des Imaginärteils $\chi''(T)$ für drei verschiedene Wechselfeldamplituden B_0 (durch Pfeile gekennzeichnet) wieder.

4.3.2 Das Beansche Modell

1962 stellte Bean sein phänomenologisches Modell zur Beschreibung der Feldverteilung und der Stromverteilung im Innern harter Supraleiter vor [11]. Zahlreiche experimentelle Untersuchungen und der Vergleich mit resistiven Methoden demonstrieren die recht gute

Anwendbarkeit des Modells zur Bestimmung kritischer Stromdichten. Insbesondere bei der Untersuchung keramischer Hochtemperatursupraleiter und der Bestimmung der kritischen Stromdichten $j_c(T)$ der meist als Polykristalle vorliegenden Materialien wird das Beansche Modell oder das Kimsche Modell [12,13] angewendet. Das Modell von Kim unterscheidet sich durch eine etwas andere Annahme bezüglich der Stromverteilung im Innern des Supraleiters. Während beim Beanschen Modell die kritische Stromdichte im Innern des Supraleiters entweder konstant oder Null ist, nimmt sie beim Modell nach Kim zur Probenmitte hin zu. Chen et al. [14] berücksichtigte bei der Anwendung des Kimschen Modells für AC-Suszeptibilitätsmessungen an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ explizit den Einfluß der Granularität der Sinterproben in der Analyse seiner Daten. In den meisten Fällen genügt jedoch das Beansche Modell zur Abschätzung der Stromdichten, und Korrekturen nach Kim sind in der Regel klein.

Bean setzt anstelle der mikroskopischen Beschreibung des Shubnikovzustands durch Flußschläuche eine makroskopische Flußverteilung über den gesamten Probenquerschnitt. Erhöht man bei konstanter Temperatur $T=T^* < T_c$ das äußere Magnetfeld B_0 über das untere kritische Feld $B_{c1}(T^*)$ hinaus, so dringt von außen Fluß in die Probe ein. Abb. 4.3.2 (links) zeigt die Flußverteilung in Abhängigkeit des äußeren Feldes nach Bean für einen unendlich langen Stab der Dicke $2d$. Mit zunehmendem äußeren Feld dringt immer mehr Fluß in die Probe ein. Nach dem Modell von Bean nimmt die Stromdichte innerhalb des Randbereichs, dort wo Fluß eindringt, einen konstanten Wert an. Die Stromdichte entspricht hier der kritischen Stromdichte $j=j_c(T^*)$. Außerhalb der Randzone ist die Stromdichte Null. Die Verteilung der Stromdichte ist im rechten Teil der Abb. 4.3.2 gezeigt. Der Zusammenhang zwischen dem Magnetfeld und der Stromdichte ist durch das Amperesche Gesetz gegeben $\mathbf{j}=\text{rot}\mathbf{H}$. Unter Beachtung des Vektorcharakters der beiden Größen folgt direkt ein Ausdruck für den Feldgradient: $dB/dx=\mu_0 j_c$. Erreicht das äußere Feld einen charakteristischen Wert $B_0=B_p$, so ist die Probe völlig mit magnetischem Fluß durchsetzt und es gilt:

$$j_c = \frac{B_p}{\mu_0 d} \quad . \quad (4.8)$$

Auch bei weiterer Erhöhung des äußeren Feldes bleibt die Reduktion des Feldwertes in der Probenmitte um B_p erhalten, d.h. das Feldprofil ändert sich nicht mehr.

Bei AC-Suszeptibilitätsmessungen ändert sich das äußere Magnetfeld innerhalb einiger Millisekunden. Beim regulären Meßverfahren wird die Temperatur langsam erniedrigt. Da im allgemeinen jedoch die Temperaturänderung auf einer viel größeren Zeitskala stattfindet als die Magnetfeldänderung, sind die Resultate gut im Beanschen Modell zu verstehen. Das alternierende Wechselfeld ist in Abb. 4.3.1 dargestellt. Überschreitet der Wert des Wechselfeldes das Feld $B_p(T)$ ($< B(t)$), so kommt es zur Dissipation, und der Imaginärteil steigt an. Dies ist unmittelbar unterhalb von T_c zu beobachten. Liegt jedoch bei tieferen Temperaturen der Wert des Peakfelds $B_p(T)$ ($> B(t)$) aufgrund der Temperaturabhängigkeit über dem Wert des Wechselfeldes, so nimmt die Dissipation wieder ab. Aufgrund des

Anstiegs von $B_p(T)$ mit abnehmender Temperatur nimmt χ'' immer mehr ab. Das Maximum von χ'' liegt bei der Temperatur T_p , bei der $B_p=B_0$ gilt. Detaillierte Rechnungen von Clem et al. [15] für eine zylinderförmige Probe mit dem Radius r zeigen, daß das aus der AC-Suszeptibilität bestimmte Peakfeld mit dem des Beanschen Modells übereinstimmt und $j_c=B_p/\mu_0 r$ gilt. Somit läßt sich über die Peakposition die Linie $B_p(T)$ bestimmen und mit Hilfe des Beanschen Modells die kritische Stromdichte $j_c(T)$ abschätzen.

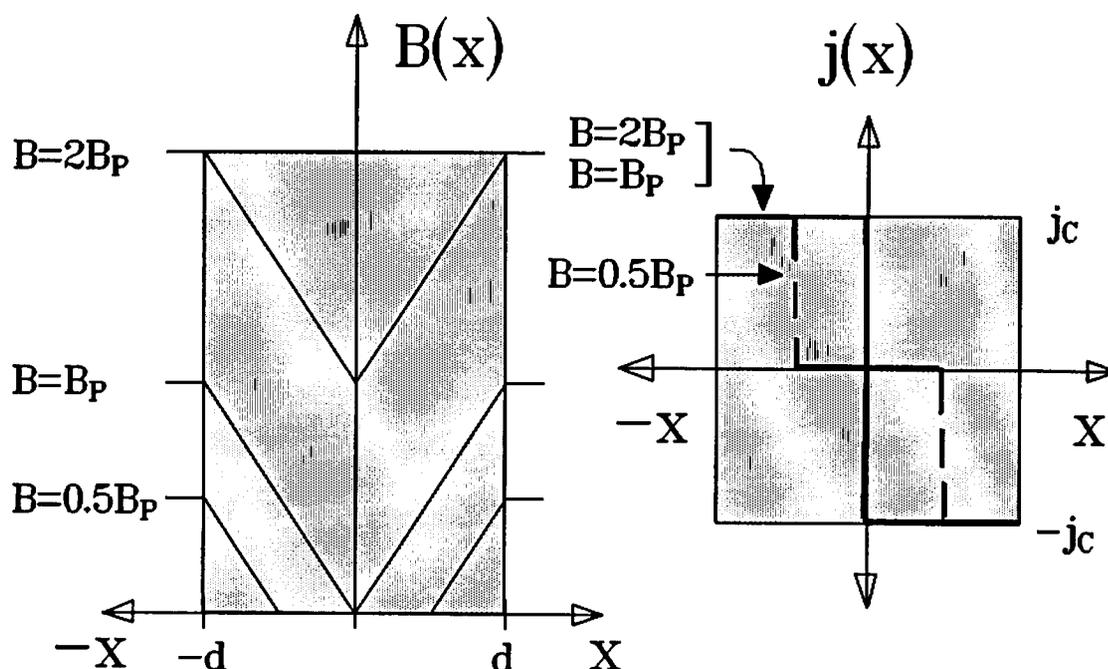


Abb. 4.3.2: Feldverteilung im Innern einer stabförmigen Probe der Dicke $2d$ nach Bean (links). Der rechte Teil zeigt die entsprechende Verteilung der kritischen Stromdichte im Probeninnern (nach [11]).

Im Rahmen des Beanschen Modells hängen Realteil χ' und Imaginärteil χ'' direkt vom Verhältnis der Wechselfeldamplitude B_0 und dem Feld B_p ab. Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit von $B_p(T)=\mu_0 dj_c(T)$. Eine genaue Berechnung von χ' und χ'' als Funktion des Quotienten $x=B_0/B_p$ für verschiedene Probengeometrien und Orientierungen im Wechselfeld wird in Referenz [16] präsentiert. Für eine stabförmige Probe der Dicke $2d$ gilt nach Bean:

$$\begin{aligned} \text{für } x < 1 : \quad \chi' &= -1 + \frac{1}{2} x \quad , \quad \chi'' = \frac{2}{3 \pi} x \\ \text{für } x > 1 : \quad \chi' &= -\frac{1}{2} x \quad , \quad \chi'' = \frac{2}{\pi} \frac{1}{x} - \frac{4}{3 \pi} \frac{1}{x^2} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Setzt man eine lineare Temperaturabhängigkeit für das Feld $B_p(T)$ bzw. für die kritische Stromdichte gemäß $B_p=\mu_0 dj_{c0}(1-T/T_c)$ an, ist die temperaturabhängige Darstellung von χ' und χ'' möglich. Für die typischen Werte von $d=0,5$ cm, $j_{c0} \approx 10^2$ A/cm² und zwei

Wechselfeldamplituden $B_0=10$ G und $B_0=1$ G ist der Verlauf in Abb. 4.3.3 (a) gezeigt. Zusätzlich ist hier noch der Imaginärteil χ'' über dem Realteil χ' aufgetragen. Charakteristisch für das Beansche Modell ist die Lage des Maximums von χ'' bei $\chi'=-0,375$ unabhängig vom Wechselfeld B_0 . Dies bedeutet, daß maximale Dissipation immer gerade dann auftritt, wenn der Realteil beim Abkühlen 37,5 % seiner gesamten Sprunghöhe erreicht hat. In einem einfachen Relaxationsmodell (Gl. 4.6, $\omega\tau=1$) erwartet man hingegen ein Maximum bei 50 % der Sprunghöhe [17]. Im Rahmen des Beanschen Modells gibt es in dieser Auftragung keine Abhängigkeit vom Wechselfeld.

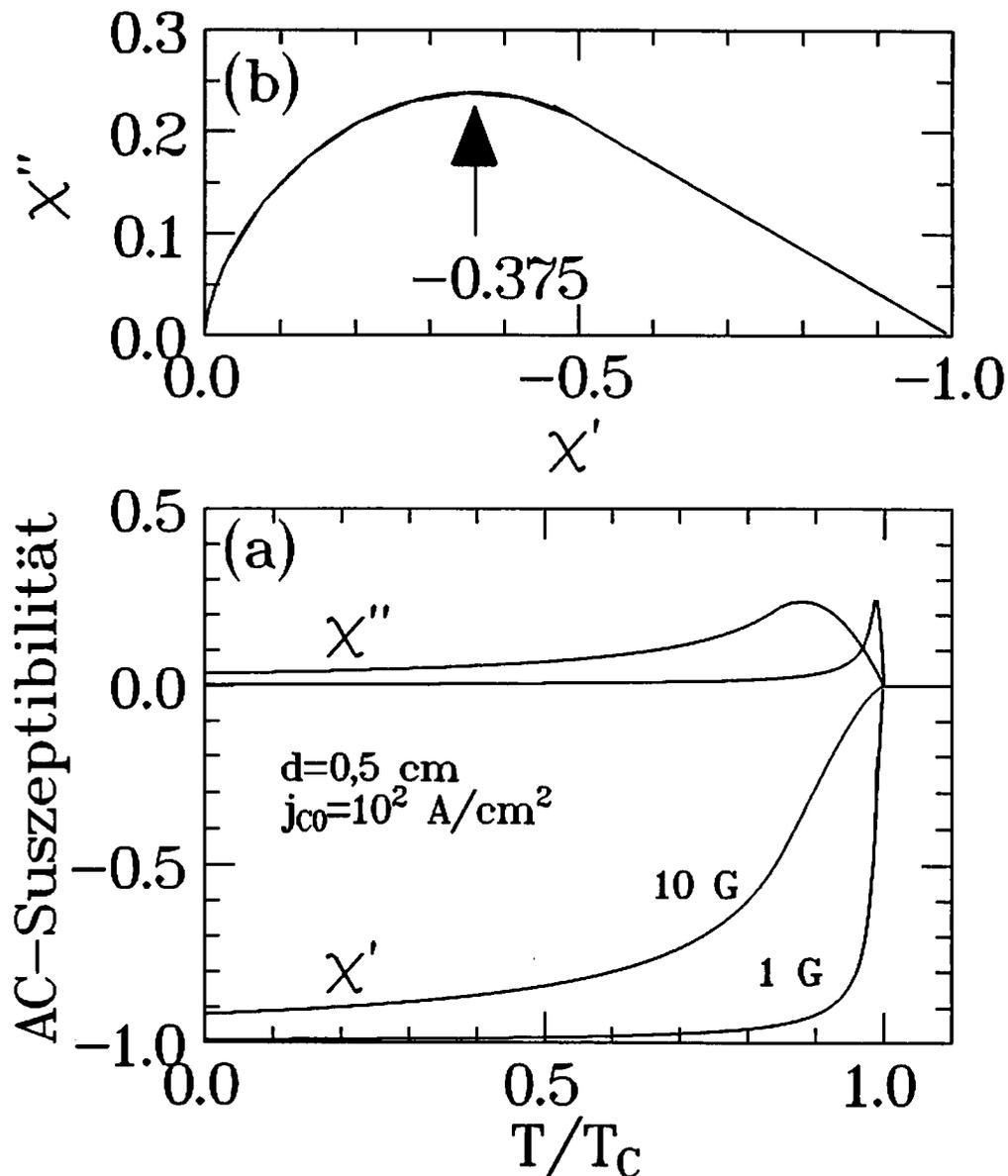


Abb. 4.3.3: Berechneter Verlauf des Realteils χ' und des Imaginärteils χ'' als Funktion der reduzierten Temperatur T/T_c für eine lineare Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte gemäß $j_c(T)=j_{c0}(1-T/T_c)$ für zwei unterschiedliche Wechselfelder B_0 . Die obere Darstellung (b) zeigt den Imaginärteil χ'' als Funktion des Realteils χ' . Das für das Beansche Modell typische Maximum bei $\chi'=-0,375$ ist deutlich zu erkennen. In dieser Darstellung gibt es keine Abhängigkeit vom Wechselfeld B_0 .

4.3.3 Einfluß der Partikelgröße

Da bei der AC-Suszeptibilitätsmethode die verwendeten Felder B_0 in der Regel sehr klein sind ($B_0 \ll B_{c1}(0)$), erreicht man beim Abkühlen für $T \rightarrow 0$ den Meissnerzustand. Hier existieren keine dissipativen Prozesse mehr und es folgt $\chi'' = 0$. Der Idealwert des Realteils beträgt $\chi' = -1$, was einem supraleitende Abschirmvolumen von 100 % entspricht. Der Entmagnetisierungseffekt führt jedoch zu einer scheinbaren Erhöhung, während der Einfluß der endlichen Partikelgröße r zur Reduktion der Suszeptibilität führt. Allgemein gilt im Meissnerzustand für die Suszeptibilität [18]:

$$\chi = \frac{-1}{1 - N} P(r/\lambda) . \quad (4.10)$$

$P(r/\lambda)$ ist ein Korrekturfaktor dessen Wert zwischen 0 und 1 liegt. Er berücksichtigt, daß bei kleinen Proben ($r \approx \lambda$) ein erheblicher Teil der Probe mit Fluß durchsetzt ist und somit nicht zur magnetischen Moment M der gesamten Probe beiträgt, was zu einer Reduktion der Suszeptibilität führt, da $\chi = M/VH$ gilt. Im Rahmen der London-Theorie läßt sich der Korrekturfaktor für verschiedene Probengeometrien und Orientierungen der Probe im Feld berechnen [19]. Für Pulverproben wird oft kugelförmige Probengeometrie angenommen. Hier gilt:

$$P(r/\lambda) = 3 \left[\frac{1}{3} - \frac{\lambda}{r} \coth \frac{r}{\lambda} + \frac{\lambda^2}{r^2} \right] . \quad (4.11)$$

Abb. 4.3.4 zeigt den Verlauf von $P(r/\lambda)$ für kugel-, zylinder und plattenförmige Probengeometrie. In allen drei Fällen ist der Verlauf insgesamt ähnlich. Für die Kugelgeometrie ist der Einfluß auf die Suszeptibilität am stärksten, für die plattenförmige Geometrie am schwächsten.

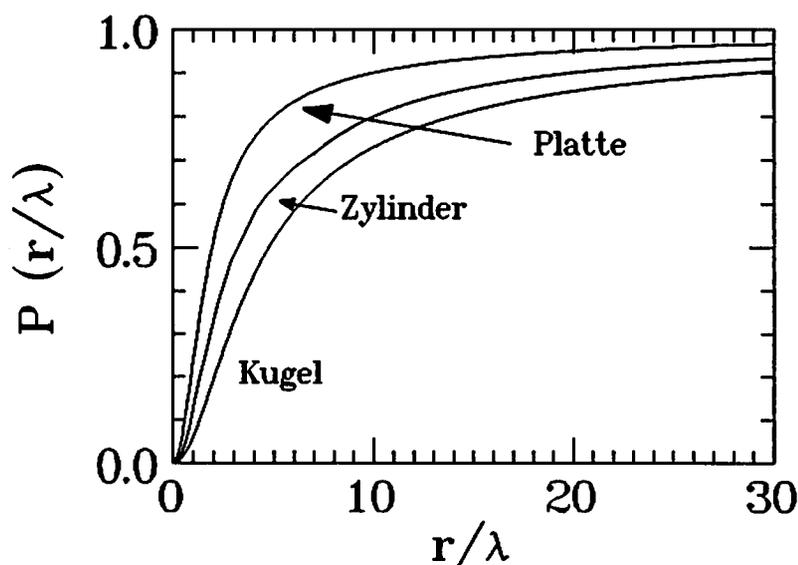


Abb. 4.3.4: Reduktionsfaktor $P(r/\lambda)$ für verschiedene Probengeometrien (Feldvektor \underline{H} parallel zur Zylinderachse, bzw. Plattenoberfläche).

Bei kleinen Partikeln ist der Einfluß des Entmagnetisierungsfaktors nur schwach. Das Eindringen von Feld ändert die effektive Dimension der Probe senkrecht zur Feldrichtung, so daß beispielsweise aus einer Kugel ein Ellipsoid wird, dessen Entmagnetisierungsfaktor vom Verhältnis der Hauptachsen abhängt, so daß $N \ll 1/3$ folgt. Wie Magnetisierungsmessungen am Fulleren-supraleiter Rb_3C_{60} (Kap.7.3.4) zeigen, gilt hier $N \leq 0,1$. Der dominierende Effekt bei Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen an Fulleren-supraleitern ist die Reduktion durch $P(r/\lambda)$. In den hier vorgestellten Suszeptibilitätsmessungen wird der schwache Einfluß des Entmagnetisierungsfaktors bereits in der Kalibrierung (Kap. 4.2) durch einen gegenüber dem theoretischen Wert leicht reduzierten Kalibrierungskoeffizienten berücksichtigt. Dies entspricht der Annahme eines mittleren Entmagnetisierungsfaktors von $N=0,07$ für alle Pulverproben.

4.3.4 Einfluß der Granularität

Bei der bisherigen Beschreibung der AC-Suszeptibilität wurde eine Einphasigkeit der Probe und eine wohldefinierte Probengeometrie vorausgesetzt. Fulleren-supraleiter liegen jedoch in der Regel als Pulverproben vor. Hier existiert eine Verteilung von Partikelgrößen und von Partikelgeometrien. Die Partikel bestehen nicht aus einkristallem Material, sondern sind wiederum aus einzelnen Körnern zusammengesetzt. Diese Körner bestehen aus nahezu einkristallem Material. Die einzelnen Körner sind über Stromkontakte gekoppelt, so daß unterhalb einer bestimmten Temperatur T_c^j ($\leq T_c$) ein Abschirmstrom fließen kann. Man spricht hier von intergranularer Kopplung. Koppeln die Körner nicht, so fließt in jedem einzelnen Korn ein Abschirmstrom. Abb. 4.3.5 zeigt schematisch die beiden Fälle.



Abb. 4.3.5: Schematische Darstellung der intragranularen Abschirmung (links) und der intergranularen Abschirmung (rechts) im supraleitenden Zustand.

Die intergranularen Stromkontakte besitzen je nach Art des Kontakts unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten. Im Bereich zwischen den Körnern kann isolierendes, aber auch metallisch leitendes Material vorliegen. Prinzipiell sind somit "Supraleiter-Isolator-Supraleiter"- und "Supraleiter-Metall-Supraleiter"-Tunnelkontakte möglich. Als weiterer Kontakt ist auch noch der "weak-link"-Kontakt möglich. Hier stoßen die Supraleiter auf kleiner Querschnittsfläche direkt aneinander. Die Stromdichte steigt hier schnell an, so daß

der Kontakt normalleitend wird und im wesentlichen als SL-M-SL-Kontakt wirkt. Im klassischen Bild hängt die Stromdichte von der Phasendifferenz zwischen den Cooperpaar-Wellenfunktionen auf beiden Seiten des Kontaktes ab [20].

Im SIS-Kontakt fließt auch ohne Belastungsstrom der sogenannte Josephson-Gleichstrom $j_c = j_c \sin(\psi_2 - \psi_1)$ [21]. Für den kritischen Josephson-Strom j_c beim Josephson-Effekt, der auch in intragranularen Bereichen an Gitterdefekten oder normalleitenden Fremdphasen auftritt, gilt nach Ambegaokar und Baratoff [22]:

$$j_c(T) = \frac{\pi \Delta(T)}{2 e R_n} \tanh \frac{\Delta(T)}{2 k T} \quad (4.12)$$

R_n ist hierbei der normalleitende Widerstand. Aus der Linearität von $\Delta(T)$ in der Nähe von T_c folgt:

$$j_c(T) = j_c(0) \left[1 - \frac{T}{T_c} \right]^m, \quad (4.13)$$

wobei im Fall des SIS-Kontaktes $m=1$ gilt.

Für den Stromkontakt über einen metallisch leitenden Bereich oder ein "weak link" wird eine Temperaturabhängigkeit mit der Potenz $m=2$ erwartet [20]. Experimentell werden diese Abhängigkeiten jedoch nur an idealen Kontakten (z.B. HTSL-Stufenkontakt, Einkristalle) beobachtet. In polykristallinen Proben liegt eine Verteilung von intergranularen Stromkontakten vor. Bei $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_3\text{O}_8$ werden beispielsweise Potenzgesetze mit $m \approx 2-2,5$ beobachtet [23]. Bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Polykristallen werden Potenzen von $m \approx 1,6-2,4$ [24] aber auch von $m \approx 4$ [25] gefunden. Die hohen Potenzen sind wahrscheinlich die Folge der Verteilung von Kontaktstellen mit verschiedenen Temperaturabhängigkeiten und verschiedenen Übergangstemperaturen T_c^j .

Die Verteilung intergranularer Kontakte wirkt makroskopisch wie eine zweite Phase mit "schlechteren" supraleitenden Eigenschaften [26]. Diese Phase ist im folgenden durch den Index "j" gekennzeichnet. Abb. 4.3.6 zeigt analog zu Abb. 4.3.1 schematisch das typische Phasendiagramm eines granularen Supraleiters und den erwarteten Verlauf von χ' und χ'' . Kühlt man die Probe ab, so wird unterhalb von T_c zuerst das einzelne Korn supraleitend und erzeugt somit ein Abschirmsignal χ' und einen Dissipationspeak in χ'' . Bei weiterer Abkühlung werden unterhalb von T_c^j die ersten Stromkontakte wirksam, so daß nun intergranulare Kopplung einsetzt, wodurch das Abschirmsignal χ' nochmals vergrößert wird, und im dissipativen Anteil χ'' ein zweiter sogenannter intergranularer Peak auftaucht. Insbesondere bei kleinen Körnern ist die Erhöhung des χ' -Signals durch intergranulare Kopplung besonders stark, da hier die effektive Probengeometrie gegenüber dem ungekoppelten Fall erhöht wird, was den Effekt der Eindringtiefe (Kap. 4.3.2) reduziert.

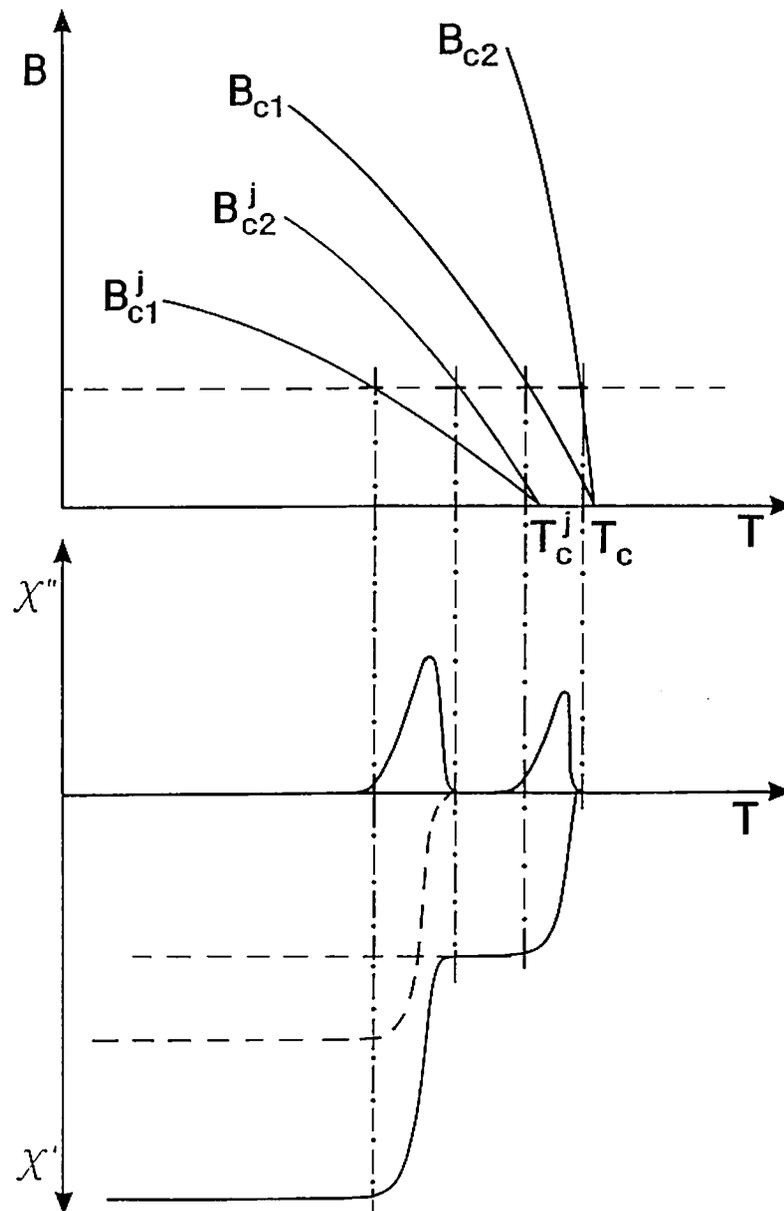


Abb. 4.3.6: Schematische Darstellung des Phasendiagramms eines granularen Supraleiters (oben) und der komplexen AC-Suszeptibilität (unten) (nach [27]). Die Größen mit dem Index "j" kennzeichnen den Einfluß der intergranularen Kopplung (siehe Text).

Abb. 4.3.7 zeigt die Resultate von AC-Suszeptibilitätsmessungen mit einem Feld von $B_0 = 1$ G an zwei unterschiedlichen Rb_3C_{60} -Proben. Die linke Darstellung zeigt eine stark granulare Probe mit kleiner Partikel- und Korngröße. Die für granulare Systeme erwartete Doppelpeakstruktur im dissipativen Anteil $\chi''(T)$ der AC-Suszeptibilität ist deutlich erkennbar. Die rechte Darstellung zeigt eine Probe mit größerer Partikelgröße und ohne merkliche intergranulare Dissipation. Der Verlauf entspricht qualitativ dem nach dem Beanschen Modell erwarteten Verlauf (Abb. 4.3.3) mit einem intragranularen Peak in $\chi''(T)$. Die AC-Suszeptibilitätsmessungen werden in Kap. 6.2 präsentiert und diskutiert.

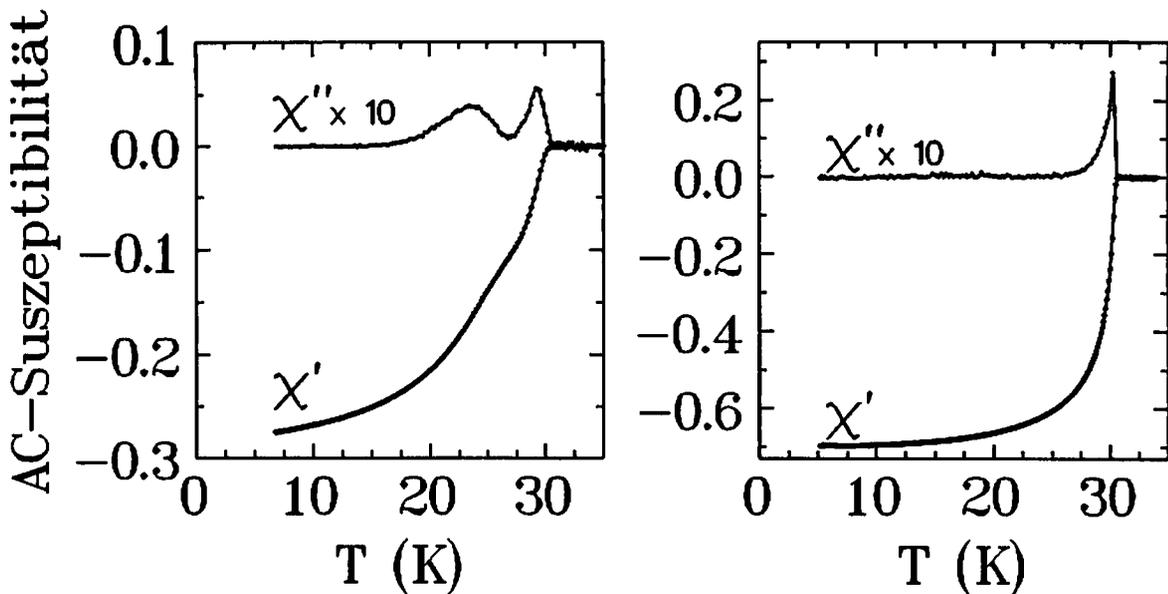


Abb. 4.3.7: Realteil χ' und Imaginärteil χ'' der komplexen AC-Suszeptibilität ($B_0=1$ G, $\nu=107$ Hz) als Funktion der Temperatur für eine stark granulare Probe (Rb_3C_{60} (b), links) und für eine Probe ohne intergranuläre Kopplung (Rb_3C_{60} (c), rechts).

4.4 Vergleich zwischen AC- und DC-Suszeptibilität am Beispiel K_3C_{60} und Rb_3C_{60}

Der Realteil der Wechselfeldsuszeptibilität $\chi'(T)$ entspricht bei gleichen Feldern $B_0 \approx B_{\text{DC}}$ und im Grenzfall kleiner Frequenzen $\nu \rightarrow 0$ dem Resultat der Gleichfeldsuszeptibilität einer Nullfeldkühlung (ZFC) des SQUID-Magnetometers. Zeitabhängige Prozesse, wie beispielsweise thermisch aktiviertes Flußkriechen, verbreitern zusätzlich den supraleitenden Übergang bei der Gleichfeldsuszeptibilitätsmessung. Bei AC-Suszeptibilitätsmessungen verschwinden diese Effekte in der Regel aufgrund der kürzeren Zeitskala des Experiments bei hohen Frequenzen, und die Übergangsbreite wird kleiner. Die Abschirmströme, die infolge des Wechselfeldes $B(t)$ in den Partikeln fließen ($\propto d\Phi/dt$), sind bei hohen Frequenzen im kHz-Bereich ($T \approx \text{ms}$) wesentlich größer als die Ströme, die bei einer Nullfeld-Gleichstromsuszeptibilitätsmessung beim Einschalten des Feldes ($t \approx \text{s}$) induziert werden. Dies kann insbesondere bei granularen Supraleitern mit schwacher intergranularer Kopplung zu Unterschieden in der Größe des Abschirmsignals (\propto supraleitendem Volumenanteil) für $T \rightarrow 0$ zwischen den beiden Methoden führen. Man erwartet, für $T \rightarrow 0$ das χ_{ZFC} entweder größer oder gleich dem Realteil der AC-Suszeptibilität χ' ist.

Die Abbildungen 4.4.1 und 4.4.2 zeigen den direkten Vergleich zwischen Gleichfeld- und Wechselfeldsuszeptibilität bei einer Frequenz von $\nu=107$ Hz für die Fulleren-supraleiter K_3C_{60} und Rb_3C_{60} (b). Die Messungen der DC-Suszeptibilität wurden von M. Kraus [28] durchgeführt. In beiden Fällen wurden gleiche Magnetfelder $B_0 \approx B_{\text{DC}}$ zur Messung benutzt. Qualitativ zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen $\chi_{\text{ZFC}}(T)$ und $\chi'(T)$. Die intergranuläre Kopplung der Körner unterhalb von $T_c^j \approx 26$ K für Rb_3C_{60} bzw. $T_c^j \approx 14$ K für K_3C_{60} ist auch in der Gleichfeldsuszeptibilität durch das Auftauchen einer Schulter im Verlauf der ZFC-Kurve deutlich zu erkennen.

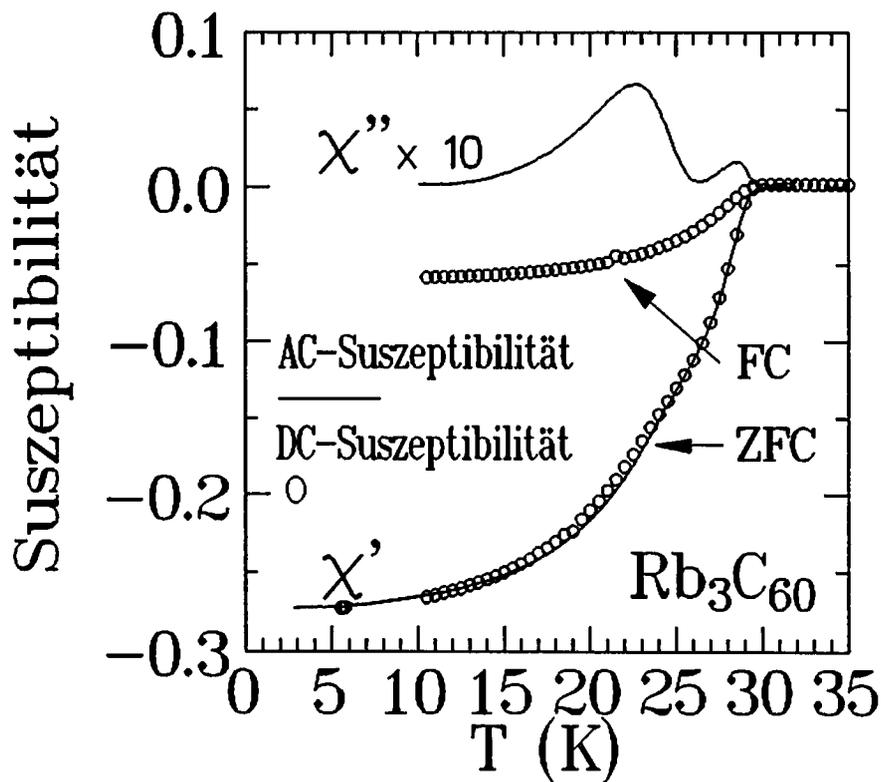


Abb. 4.4.1: Vergleich der AC-Suszeptibilitätsresultate $\chi(T)'$ und $\chi''(T)$ mit den Resultaten der Gleichfeldsuszeptibilität (ZFC,FC) der Probe Rb_3C_{60} (b) im Feld von $B_0=2$ G ($\nu=107$ Hz) bzw. $B_{\text{DC}}=3$ G.

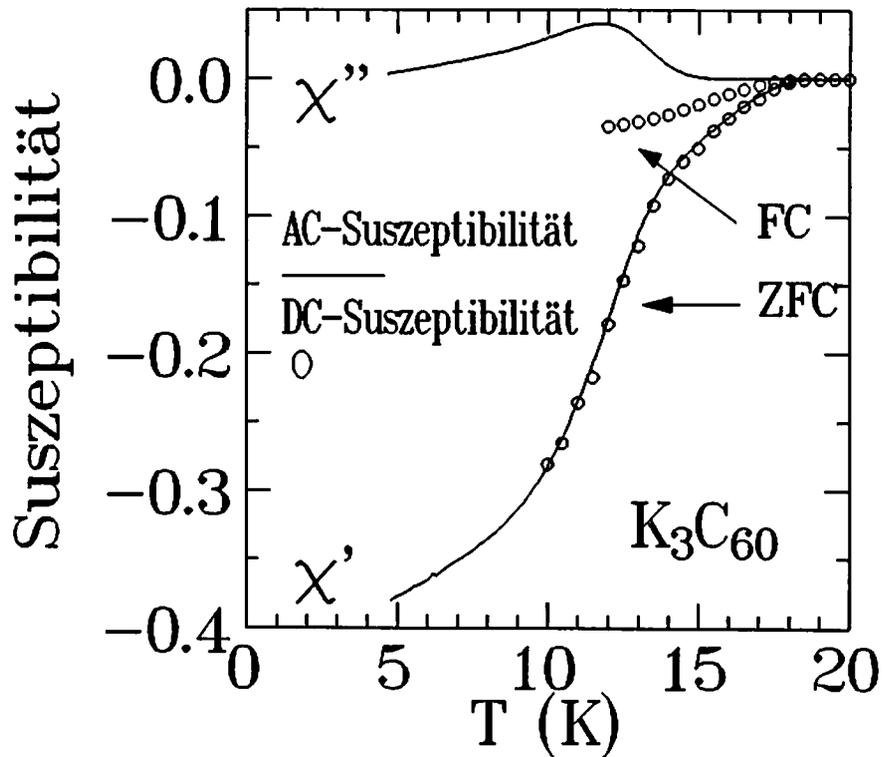


Abb. 4.4.2: Vergleich der AC-Suszeptibilitätsresultate $\chi(T)'$ und $\chi''(T)$ mit den Resultaten der Gleichfeldsuszeptibilität (ZFC,FC) der Probe K_3C_{60} im Feld von $B_0=2$ G ($\nu=107$ Hz) bzw. $B_{\text{DC}}=2$ G.

Literaturverzeichnis zu Kapitel 4

- [1] E. Straube, Diplomarbeit, FU-Berlin (1993).
- [2] M. Heinze, Diplomarbeit, FU-Berlin (1994).
- [3] M. Baenitz, M. Heinze, E. Straube, H. Werner, R. Schlögl, V. Thommen, H. -J. Güntherodt, K. Lüders, *Physica C* 228 (1994) 181.
- [4] L. Hartshorn, *Journ. Scient. Instr.* 5 II (1925) 10.
- [5] Zur Kalibrierung der AC-Suszeptibilität:
M.A. Couach, A.F. Kohder, F. Monnier, *Cryogenics* 25 (1985) 695.
R.B. Goldfarb, M. Leental, C.A. Thompson, Seite 49 und M. Couach, A.F. Kohder, Seite 25, beide in "Magnetic Susceptibility of Superconductors and other Spin Systems", R.A. Hein, T.L. Francavilla, D.L. Liebenberg (eds.), Plenum Press, New York (1991).
- [6] N. Sakamoto, T. Akune, Y. Matsumoto, E.S. Otabe, T. Matsushita, M. Baenitz, K. Lüders, eingereicht bei *Jpn. J. Appl. Phys.* (1995).
- [7] A.J. Duynveldt, "AC-Suszeptibilität in Solid State Magnetism", Informationsschrift von LAKE-SHORE INC. (1989).
- [8] T. Ishida, R.B. Goldfarb, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 8937.
K.-H. Müller, in "Magnetic Susceptibility of Superconductors and other Spin Systems", R.A. Hein, T.L. Francavilla, D.L. Liebenberg (eds.), Plenum Press, New York (1991) 229.
A. Shaulov, J.K. Krause, B.C. Dodrill, V. Wang, Informationsschrift der LAKE-SHORE INC. (1991) und alle hier genannten Referenzen.
- [9] E.S. Otabe, T. Matsushita, M. Heinze, M. Baenitz, K. Lüders, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol. 5, No. 2, (1995) 1383.
- [10] "Magnetic Susceptibility of Superconductors and other Spin Systems", R.A. Hein, T.L. Francavilla, D.L. Liebenberg (eds.), Plenum Press, New York (1991).
- [11] C.P. Bean, *Rev. Mod. Phys.* 36 (1964) 31.
- [12] Y.B. Kim, C.F. Hempstead, A.R. Strnad, *Phys. Rev. Lett.* 9 (1962) 306.
- [13] Y.B. Kim, C.F. Hempstead, A.R. Strnad, *Phys. Rev.* 129 (1963) 528.
- [14] D.X. Chen, A. Sanchez, T. Puig, L.M. Martinez, J.S. Munoz, *Physica C* 168 (1990) 652.
- [15] J.R. Clem, *Physica C*, 153 (1988) 50.
- [16] R.B. Goldfarb, M. Leental, C.A. Thompson, in "Magnetic Susceptibility of Superconductors and other Spin Systems", R.A. Hein, T.L. Francavilla, D.L. Liebenberg (eds.), Plenum Press New York (1991) 49.
- [17] X. Ling, J.I. Budnick, in "Magnetic Susceptibility of Superconductors and other Spin Systems", R.A. Hein, T.L. Francavilla, D.L. Liebenberg (eds.), Plenum Press New York (1991) 377.
- [18] F. London, in "Superfluids I, Macroscopic Theory of Superconductivity" John Wiley and Sons, New York, (1950).
- [19] D. Schoenberg, "Superconductivity", Cambridge University Press (1962).
- [20] P.G. DeGennes, "Superconductivity of Metals and Alloys" (1966) W.A. Benjamin INC. New York.
- [21] W. Buckel, "Supraleitung", VCH Verlagsgesellschaften Weinheim (1990).
- [22] V. Ambegaokar, A. Baratoff, *Phys. Rev. Lett.* 10 (1963) 486.
- [23] A.N. Ulyanov, V.N. Korenivski, K.V. Rao, A.M. Grishin, *Appl. Supercond.* 1 (1993) 1993.

- [24] Th. Schuster, M.R. Koblisha, T. Reiningger, B. Ludescher, R. Henes, H. Kronmüller, *Supercond. Sci. Technol.* 5 (1992) 614.
- [25] M. Forsthuber, F. Ludwig, G. Hilscher, *Physica C*, 177 (191) 401.
- [26] B. Schliepe, Dissertation, Freie Universität Berlin (1993).
- [27] B. Loegel, D. Bolmont, A. Mehdaoui, in "Magnetic Susceptibility of Superconductors and other Spin Systems", R.A. Hein, T.L. Francavilla, D.L. Liebenberg (eds.), Plenum Press New York (1991) 365.
- [28] M. Baenitz, E. Straube, M. Kraus, H. Werner, R. Schlögl, K. Lüders, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 245 (1994) 327.

5 Probenpräparation und Charakterisierung

5.1 Präparation

Die Präparation der Proben wurde, mit Ausnahme zweier Rb_3C_{60} -Proben, von H. Werner [1] im Arbeitskreis von Prof. R. Schlögl an der Universität Frankfurt a.M. (beide jetzt am Fritz-Haber-Institut, Berlin) durchgeführt. Die Probe Rb_3C_{60} (a) (siehe Tab. 5.2.1) entstammt einer Präparationsserie von M. Kraus [2] (FU-Berlin), wobei ein Gemisch aus 90 % C_{60} und 10 % C_{70} von W. Krätschmer (Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg) benutzt wurde. Die Probe Rb_3C_{60} (d) wurde von V. Thommen in der Arbeitsgruppe von Prof. H.-J. Güntherodt (Universität Basel, Schweiz) präpariert [3].

Die Probenpräparation kann im wesentlichen in zwei Schritte aufgeteilt werden. Der erste Schritt ist die Synthese von reinem C_{60} . Die Qualität der Proben wird stark durch das C_{60} -Ausgangsmaterial beeinflusst. Das Material muß frei von Fremdphasen (Lösungsmittel, höhere Fullerene, Sauerstoff) sein und eine hohe kristallographische Güte (große Partikel mit wenig Unterstruktur (Korngrenzen) und allgemein kleiner Defektdichte) aufweisen. Der zweite Präparationsschritt ist das Beladen des C_{60} -Wirtsgitters mit dem Dotierungselement.

Sowohl der Synthese- als auch der Dotierungsprozeß sind detailliert in der Dissertation von H. Werner [1] beschrieben. Die Präparation der Probe Rb_3C_{60} (a) wird in Referenz [2], die Präparation der Probe Rb_3C_{60} (d) in Referenz [3] beschrieben. Im folgenden werden deshalb nur kurz die wesentlichen Fakten diskutiert.

5.1.1 Synthese des C_{60} -Ausgangsmaterials

Eine schematische Darstellung des hier benutzten Syntheseverfahrens inklusive der Prozeßparameter (Temperatur, Druck, Reaktionszeiten) ist in Abbildung 5.1.1 zu finden. Die wichtigsten Punkte hierbei sind:

- Fullerenerzeugung im Lichtbogen und Optimierung der Ausbeute von C_{60} .
- Optimierung der chromatographischen Trennmethode des Rohextrakts.
- Effiziente Entfernung von Lösungsmittelrückständen im C_{60}
(sonst bilden sich sog. Clathratverbindungen zwischen dem Lösungsmittel und C_{60}).
- Effiziente Entfernung von Sauerstoff aus dem C_{60}
(Sauerstoff ist bei Raumtemperatur molekular und nahezu reversibel im C_{60} eingelagert, oberhalb von ca. 400 K kommt es jedoch zu irreversiblen Reaktionen mit dem C_{60}).
- Erhöhung der Kristallinität des C_{60} -Ausgangsmaterials durch einen zweiten Sublimationsschritt (Vergrößerung der Partikel und Ausheilen von Defekten).

Rohextrakt (C_{60} , Lösungsmittel, Ruß)

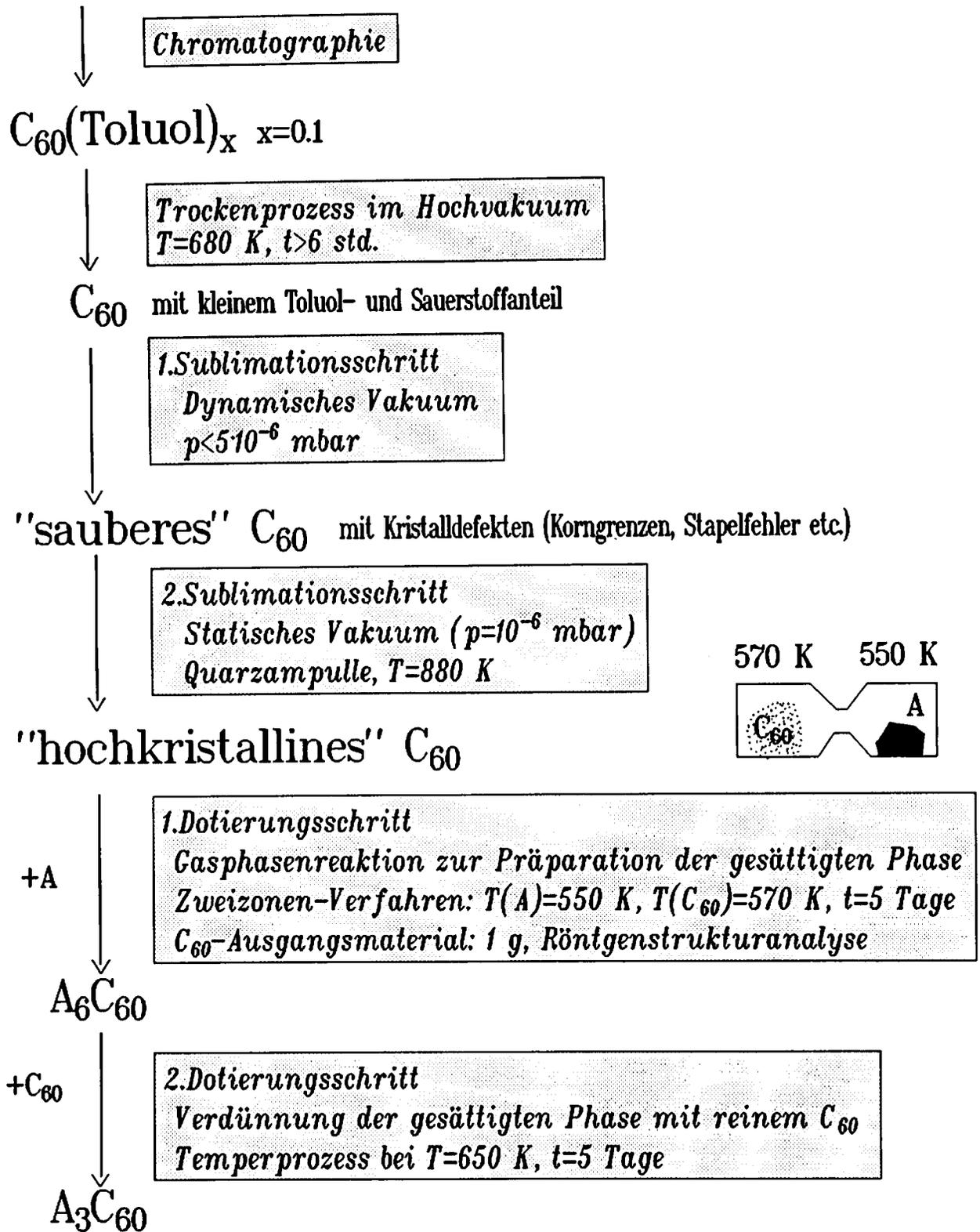


Abb. 5.1.1: Schematische Darstellung der C_{60} -Synthese und des Dotierungsprozesses mit Alkalimetallen zur Präparation der A_3C_{60} -Verbindungen (indirektes Verfahren).

Einer Erhöhung der Kristallinität durch die beiden Sublimationschritte ist im Röntgendiffraktogramm deutlich zu erkennen [1]. Die Gitterkonstante a_0 nimmt mit zunehmender Kristallinität leicht ab. Für $C_{60}(\text{Toluol})_x$ findet man $a_0=14,147(7)$ Å (diese Schreibweise ist unter Chemikern weit verbreitet und bedeutet das die letzte Stelle mit einem Fehler von ± 7 (also 0.007) behaftet ist). Nach dem 1. Sublimationsschritt findet man $a_0=14,171(1)$ Å, nach dem 2. Sublimationsschritt $a_0=14,152(1)$ Å.

5.1.2 Dotierungsprozeß

Das am häufigsten angewandte Dotierungsverfahren ist ebenfalls in Abbildung 5.1.1 dargestellt. Dieses Verfahren wird als "indirektes" Verfahren bezeichnet, da hier am Anfang die Präparation der gesättigten A_6C_{60} -Phase steht, aus der dann durch Verdünnung mit reinem C_{60} die A_3C_{60} -Phase entsteht. Die ternären Verbindungen A_2BC_{60} werden analog dazu durch Mischen der stöchiometrischen Anteile von A_6C_{60} , B_6C_{60} und reinem C_{60} präpariert. Beim Verdünnungsprozeß wird C_{60} mit A_6C_{60} vermischt und einer Temperprozedur unterzogen. Teilweise wurde das Material hierbei gepreßt, um den Kontakt zwischen dem reinen C_{60} und den A_6C_{60} -Partikeln zu verbessern (Tab. 5.2.1, Index "p"). Alle Proben bis auf Rb_3C_{60} (a) und Rb_3C_{60} (d) wurden mit dem indirekte Verfahren präpariert. Diese beiden Proben wurden mit der "direkten" Methode, d.h. über die Gasphasenreaktion des Alkalimetalls mit dem C_{60} im Verhältnis 3:1, präpariert.

Zur Dotierungsprozedur alkalimetalldotierter Fullerene sind folgende Punkte zu beachten:

- Durch die indirekte Methode über die gesättigte A_6C_{60} -Phase läßt sich die Stöchiometrie der A_3C_{60} -Phase genauer einstellen als durch die direkte Methode.
- Der Fehler der Probeneinwaage wird durch große Ansätze mit mehr als 1 g C_{60} reduziert, was ebenfalls die Einstellung der optimalen Stöchiometrie begünstigt.
- Eine sauerstofffreie Atmosphäre (O_2 -Gehalt unter 1 ppm) ist eine Grundvoraussetzung zur Vermeidung von Oxidbildung.
- Die Carbidbildung während der Gasphasenreaktion muß vermieden werden (tritt insbesondere bei Dotierung mit Ba aufgrund des hohen Schmelzpunkts von ca. 999 K auf).

Im Unterschied zu den alkalimetalldotierten Fullerenen eignet sich zur Präparation von Ba_xC_{60} die Gasphasenreaktion nicht. Der Schmelzpunkt liegt unter Normalbedingungen bei ca. 999 K. Die benutzten Temperaturen müssen jedoch allgemein unter 700 K gehalten werden, um eine Carbidbildung zu vermeiden. Der Dampfdruck ist während der Reaktion im Zweizonen-Verfahren sehr gering, was je nach Partikelgröße der C_{60} -Kristallite zu enorm langen Reaktionszeiten (einige Monate) führt. Zur Präparation der Ba_xC_{60} -Proben wird hier die Festkörperreaktion über den direkten Kontakt zwischen Ba und C_{60} benutzt. Einige binäre

Ba-Legierungen (z.B.:BaAg) bieten sich aufgrund ihres meist niedrigeren Schmelzpunktes ebenfalls zur Präparation an. Für hier untersuchten Proben wurde reines Ba mit C_{60} in der Stöchiometrie der gesättigten Ba_6C_{60} -Phase gemischt und anschließend gepreßt um den Kontakt zu verbessern. Das Material wurde dann bei ca. 650 K - 700 K für 5-7 Tage getempert. Verschiedene Stöchiometrien lassen sich nun, analog zur Dotierung der alkalimetallpräparierten Proben, durch Verdünnung der gesättigten Phase mit C_{60} und durch weiteren Temperschritten einstellen [1,4].

5.2 Charakterisierung

An den hier vorgestellten Proben wurde innerhalb der Arbeitsgruppe, aber auch im Rahmen externer Kooperationen eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse

Unmittelbar im Anschluß an die Probenpräparation wurde von H. Werner an allen Proben eine Strukturbestimmung durchgeführt. Hierfür wurde ein Pulverdiffraktometer in fokussierter Debye-Scherrer-Geometrie mit einem PSD ("position sensitive detector") und Cu- K_α -Strahlung benutzt. Das Material wird hierzu in Lindemann-Kapillaren mit einem Durchmesser von 0,5 mm eingeschmolzen.

Alle alkalimetalldotierten Fullerene lassen sich anhand ihres Diffraktogramms als kfz-Strukturtyp mit $Fm\bar{3}m$ -Molekülsymmetrie einordnen. Fremdphasen oder andere Alkalimetall-Fulleren-Verbindungen wurden nicht beobachtet. Die Gitterkonstanten a_0 sind in Tabelle 5.2.1 aufgeführt.

Zwei C_{60} -Proben sind der Vollständigkeit halber in Tab. 5.2.1 mit aufgelistet. Der Unterschied der Gitterkonstanten durch den 2-ten Sublimationsschritt bei C_{60} #2 ist deutlich zu erkennen. Die aufgelisteten Gitterkonstanten gehören zu der kfz-Kristallstruktur mit $Fm\bar{3}m$ -Symmetrie. Unterhalb von 260 K kommt es zu einem strukturellen Phasenübergang, und die C_{60} -Moleküle ordnen sich in einer einfach kubischen Struktur mit $Pa\bar{3}$ -Symmetrie an.

Abbildung 5.2.1 zeigt die Röntgendiffraktogramme zweier Rb_3C_{60} -Proben. Das C_{60} -Ausgangsmaterial wurde bei der Präparation von Rb_3C_{60} (c) doppelt sublimiert, während die Probe Rb_3C_{60} (b) nur mit einfach sublimiertem C_{60} -Ausgangsmaterial präpariert wurden. Der Vergleich der Linienbreiten der beiden Rb_3C_{60} -Proben zeigt deutlich, daß die Kristallinität der Proben stark vom C_{60} -Ausgangsmaterial abhängt. Es zeigt sich des weiteren eine Reduktion der Untergrundintensität, was ebenfalls auf eine höhere kristallographische Ordnung der Probe Rb_3C_{60} (c) schließen läßt. AC-Suszeptibilitätsmessungen (Kap. 6) bestätigen den Unterschied im Mikrogefüge (Defekte wie z.B.: Korngrenzen) und in der Größe der Probenpartikel (einige 0,1 μm bei Rb_3C_{60} (b) und einige μm bei Rb_3C_{60} (c)).

Nr	Probe	T _c (K)	a ₀ (Å)	Methode	2 x Sublimation
1	C ₆₀ #1	-	14,171(1)	-	nein
2	C ₆₀ #2	-	14,152(1)	-	ja
3	K ₃ C ₆₀	17,8	14,234(6)	indirekt/p	nein
4	Rb ₃ C ₆₀ (a)	27,5	-	direkt	nein
5	Rb ₃ C ₆₀ (b)	29,5	14,434(1)	indirekt/p	nein
6	Rb ₃ C ₆₀ (c)	30,7	14,432(2)	indirekt	ja
7	Rb ₃ C ₆₀ (d)	30	-	direkt	nein
8	Rb _{2,75} C ₆₀	30,1	14,432(2)	indirekt	ja
9	K ₂ RbC ₆₀	21,5	14,258(4)	indirekt/p	nein
10	K ₂ CsC ₆₀	24	14,292(1)	indirekt	ja
11	Rb ₂ CsC ₆₀	32,5	14,460(1)	indirekt	ja
12	Ba ₃ C ₆₀	- ⁺	11,340(3) einfach kubische Struktur (A15)-Pm3m	indirekt/p	nein
13	Ba ₄ C ₆₀	6,8	Phasengemisch aus Ba ₄ C ₆₀ : orthorhombisch-Immm a=11,25(1) b=11,60(2)	indirekt/p	nein
14	Ba ₆ C ₆₀	6,8	c=10,90(1) Ba ₆ C ₆₀ : krz-Im3m 11,120(1)	indirekt/p	nein

Anmerkung: Präparation über A₃C₆₀-Phase (direkt) oder über die gesättigte A₆C₆₀-Phase durch Reaktion mit reinem C₆₀ (indirekt), mit/ohne Preßvorgang (p). ⁺ Nicht supraleitend oberhalb von T=2 K. Verwendung von doppelt sublimierten C₆₀-Ausgangsmaterial (2 x Sublimation). Reines C₆₀ besitzt oberhalb von 260 K kfz-Struktur und gehört zur Fm3m-Symmetriegruppe. Unterhalb von 260 K ordnen sich die Moleküle in einer einfach kubische Struktur mit Pa $\bar{3}$ -Symmetrie an. Die alkalimetalldotierten Proben Nr.3-11 besitzen kfz-Struktur und gehören zur Fm3m-Symmetriegruppe.

Tab. 5.2.1: Liste der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben. Die Gitterkonstanten wurden von H. Werner durch die Auswertung der Röntgendiffraktogramme bestimmt [1]. Die Übergangstemperaturen wurden durch AC-Suszeptibilitätsmessungen (siehe Kapitel 6) bestimmt.

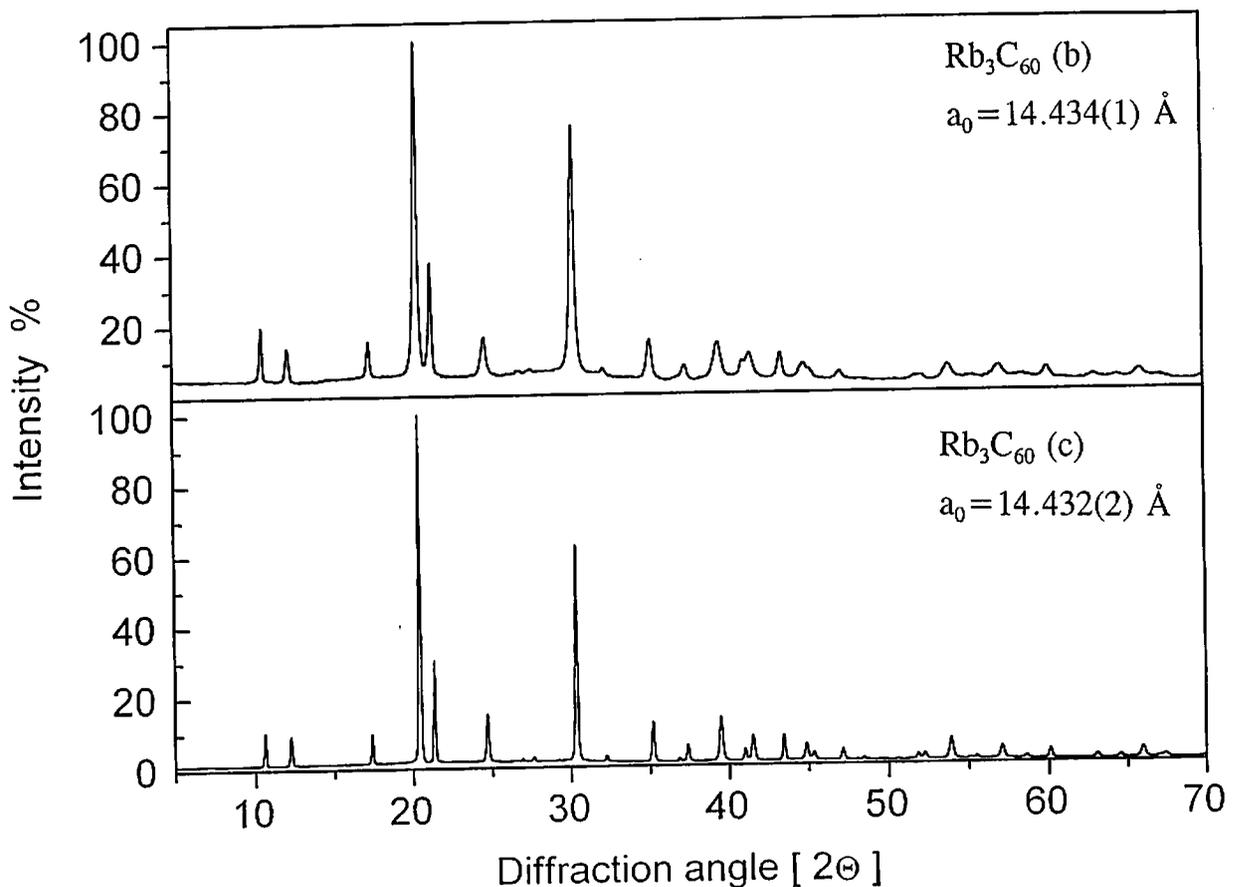


Abb. 5.2.1: Diffraktogramme von Rb_3C_{60} (b) und Rb_3C_{60} (c) (aus [1]).

Beim Ba_xC_{60} -System wurde eine Serie mit nominellen Zusammensetzungen von $x=3,4,5,6$ präpariert und mittels Röntgenbeugung untersucht. In Abbildung 5.2.2 sind die Röntgendiffraktogramme dieser Serie abgebildet. Die Auswertung der Diffraktogramme zeigt, daß nur die Probe mit der Zusammensetzung $x=3$ als einphasiges Material vorliegt. Ba_3C_{60} gehört zum sogenannten β -Wolframstrukturtyp (kubisch primitiv, A15). Die Proben mit den nominellen Zusammensetzungen $x=4,5,6$ sind Phasengemische. Im Ba_xC_{60} -System existieren nach der hier durchgeführten Analyse der Daten neben Ba_3C_{60} noch zwei weitere intrinsische Phasen Ba_4C_{60} und Ba_6C_{60} . Die Phasen Ba_3C_{60} und Ba_6C_{60} wurden erstmals von Kortan et al. [5] identifiziert. Die hier bestimmten Strukturtypen und Gitterkonstanten der Ba_3C_{60} - und Ba_6C_{60} -Phasen (Tab. 5.2.1) stimmen recht gut mit den Ergebnissen von Kortan et al. (Ba_3C_{60} : $a_0=11,34 \text{ \AA}$, Ba_6C_{60} : $a_0=11,17 \text{ \AA}$) überein.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Kortan et al. wird hier jedoch klar eine dritte intrinsische Phase des Ba_xC_{60} -Systems identifiziert. In Abbildung 5.2.2 sind die Reflexe der Ba_4C_{60} -Phase zusätzlich mit vertikal gestrichelten Linien gekennzeichnet. Es handelt sich hierbei um einen Modifikation (orthorhombische Struktur) der krz-Struktur der Ba_6C_{60} -Phase. Die Phase liegt im Probenmaterial (mit Ausnahme der Ba_3C_{60} -Probe) als Minoritätsphase vor. Qualitativ ist aus den Diffraktogrammen zu entnehmen, daß in der Probe mit nomineller Zusammensetzung $x=4$ der Anteil der intrinsischen Ba_4C_{60} -Phase am größten ist. Dies ist

auch aus den AC-Suszeptibilitätsuntersuchungen an den Proben mit nomineller Zusammensetzung $x=4$ und $x=6$ zu vermuten.

Allgemein liegt bei allen drei intrinsischen Ba_xC_{60} -Phasen eine kubisch raumzentrierte Packung der C_{60} -Moleküle vor. Ein Vergleich mit den alkalimetalldotierten Systemen zeigt, daß K_6C_{60} zwar ebenfalls krz-Struktur besitzt, die Gitterkonstante mit $a_0=11,39 \text{ \AA}$ jedoch signifikant größer ist. Aufgrund der nahezu gleichen Radien der K^+ -Ionen ($1,33 \text{ \AA}$) und der Ba^{2+} -Ionen ($1,35 \text{ \AA}$) würde man gleiche Gitterkonstanten erwarten. Andererseits ist der Ladungszustand des C_{60} -Moleküls in $[Ba^{2+}]_2[C_{60}]^{4-}$ größer, was allgemein bei Ionenkristallen zu einer stärkeren elektrostatischen Wechselwirkung führt. XPS- und XANES-Experimente am Ba_xC_{60} -System weisen jedoch klar auf kovalente Bindungsanteile hin, so daß hier im Gegensatz zu K_6C_{60} kein reiner Ionenkristall mehr vorliegt [1].

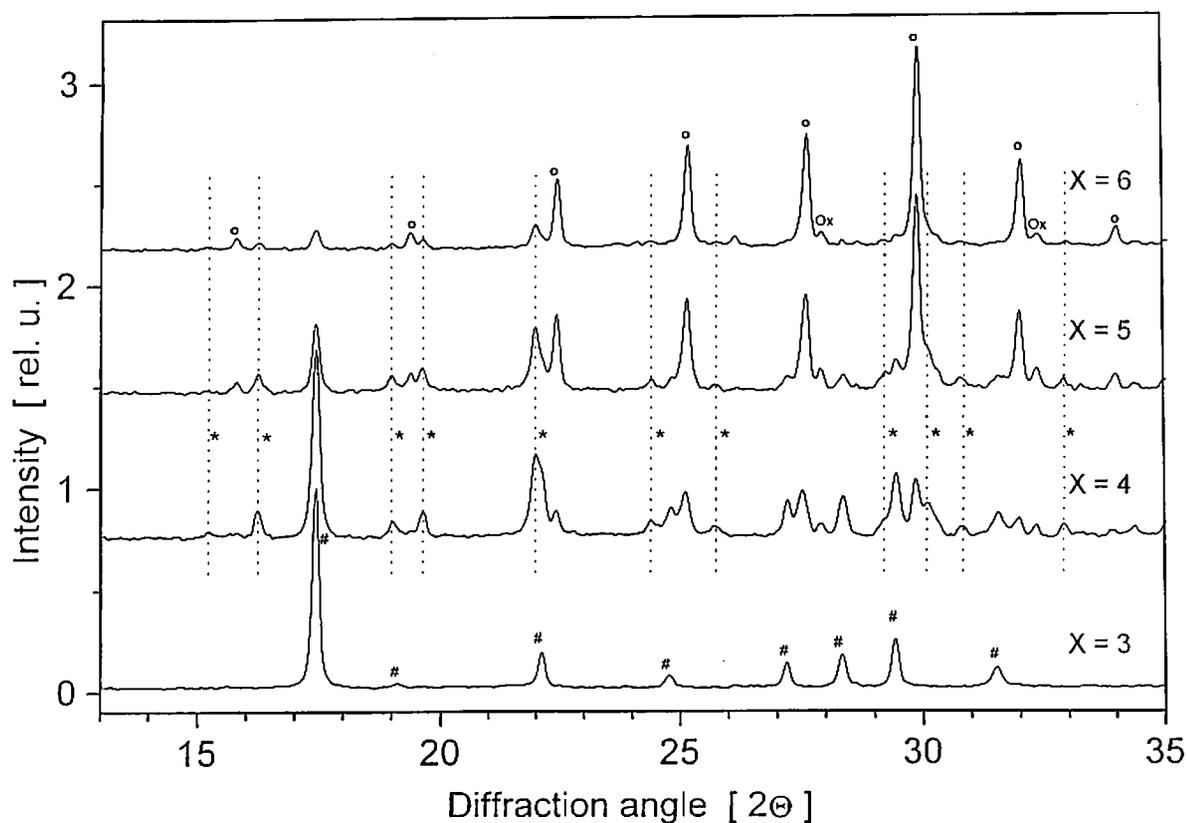


Abb. 5.2.2: Diffraktogramme der Ba_xC_{60} -Probenserie mit nominellen Zusammensetzungen $x=3,4,5,6$. Die Reflexe der identifizierten intrinsischen Phasen des Ba_xC_{60} -Systems sind wie folgt markiert: \circ für Ba_6C_{60} , \star für Ba_4C_{60} (vertikale gestrichelte Linie) und $\#$ für Ba_3C_{60} . Die Reflexe von BaO (weniger als 1 %) sind durch Ox markiert (aus [4]).

Die problematische Präparation der Ba_xC_{60} -Proben, hierbei insbesondere die Verwendung von vergleichsweise (Schmelzpunkt von Ba liegt bei 999 K) niedrigen Temperaturen ($\leq 700 \text{ K}$) zur Vermeidung der Carbidbildung, führt dazu, daß das Probenmaterial meist als Phasengemisch vorliegt. Bei den erlaubten Tempertemperaturen fehlt eine merkliche energetische Diskriminierung zwischen den einzelnen Phasen, so daß zur einphasigen Präparation eine Modifikation des Syntheseverfahrens (z.B. binäre Eutektika) notwendig ist.

Bei den ternären alkalimetalldotierten Fullerenen konnte, ebenso wie bei den binären Systemen, mittels der Röntgenstrukturanalyse die hohe kristallographische Ordnung und Kristallinität nachgewiesen werden. Ein typisches Röntgendiffraktogramm einer ternären Probe $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$, präpariert mit doppelt sublimiertem C_{60} -Ausgangsmaterial, ist in Abbildung 5.2.3 dargestellt. Die lokale Ordnung der Donatoren, d.h. die selektive Belegung der Oktaederplätze mit dem jeweils größeren der beiden Alkalimetalle läßt sich noch genauer mit Hilfe von NMR- und Röntgenabsorptionsexperimenten untersuchen.

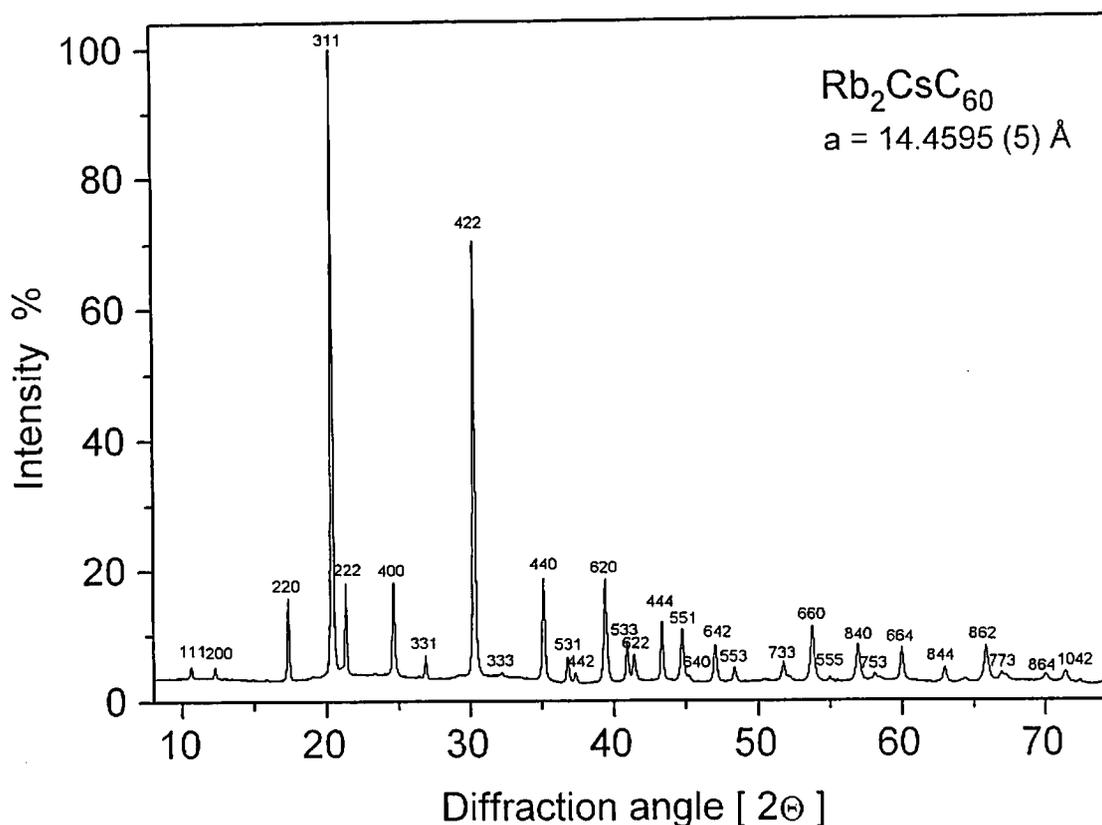


Abb. 5.2.3: Röntgendiffraktogramm von $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ (aus [6]).

NMR- und EXAFS-Untersuchungen

Zur Untersuchung der lokalen Ordnung der Donatorelemente innerhalb der kfc-Struktur wurden von M. Kanowski (FU-Berlin) NMR-Untersuchungen (^{13}C - und ^{87}Rb -NMR, [7]) und von G. Nowitzke (Arbeitsgruppe Prof. Wortmann, Universität Paderborn) Röntgenabsorptionsexperimente (K-Kante bei K und Rb, L-Kanten bei Cs, [8,9,10]) durchgeführt. In allen Fällen wurde ein hoher Ordnungsgrad der selektiven Belegung der Tetraederplätze (A) und Oktaederplätze (B) der ternären A_2BC_{60} -Verbindungen nachgewiesen. Sowohl NMR- und EXAFS-Untersuchungen als auch die Rietfeld-Analyse von H. Werner zeigt, daß in allen ternären Proben nahezu 95 % der Oktaederplätze durch die jeweils größeren Alkalimetallionen besetzt sind. Tendenziell ist zu beobachten, daß die höchste strukturelle Ordnung in dem System zu finden ist, bei dem der Unterschied der Ionenradien am größten ist (d.h. 94,7 % Cs auf dem Oktaederplatz bei $\text{K}_2\text{CsC}_{60}$ [1]).

Lichtmikroskopische Untersuchungen

Lichtmikroskopische Untersuchungen des C_{60} -Ausgangsmaterials und einiger dotierter Proben wurden von H.Werner, V.Thommen, und M.Kraus durchgeführt. Quantitative Aussagen in Form einer Statistik der Partikelgrößen liegen nicht vor. Abbildung 5.2.4 zeigt typische lichtmikroskopische Aufnahmen von C_{60} -Ausgangsmaterial. Die Unterschiede der Partikelgrößen sind deutlich zu erkennen. Die Probe Rb_3C_{60} (a) wurde beispielsweise aus einem C_{60} - C_{70} -Gemisch präpariert, das dem Bild links oben entspricht. Das doppelt sublimierte C_{60} der optimal präparierten Proben entspricht eher dem Bild rechts oben, wobei jedoch auch eine große Anzahl kleinerer Körner um $1 \mu m$ im Material vorliegt [2].

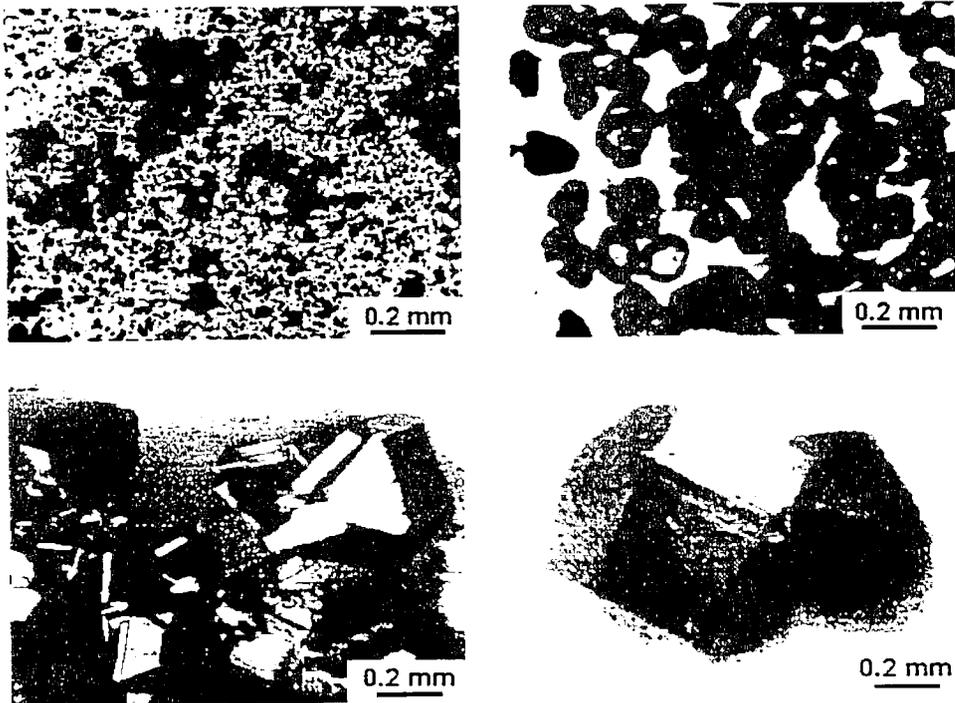


Abb. 5.2.4: Lichtmikroskopische Aufnahmen von C_{60} (Links oben: granulares $C_{60/70}$, rechts oben: granulares C_{60} , unten: C_{60} -Einkristalle, aus [11]).

Ein signifikanter Unterschied in der Partikelgröße lässt sich zwischen doppelt und einfach sublimiertem C_{60} feststellen. Die Partikelgrößen der einfach sublimierten C_{60} -Proben liegen im Bereich von einigen μm , wobei der Mittelwert bei einigen $0,1 \mu m$ liegt [1,11]. Bei dem doppelt sublimierten Material finden sich auch Partikel mit einem Durchmesser von $10-100 \mu m$, wobei der Mittelwert hier bei einigen μm liegt [1].

Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop

Zu Massivkörpern gepresste Proben (z.B.: Rb_3C_{60} (d)) wurden teilweise von P. Jess [12] und H.P. Lang [11] mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht. Hierbei wurde die supraleitende Energielücke Δ als Funktion der Temperatur ausgemessen [12,13]. Des Weiteren wurden für granulares Rb_3C_{60} typische Partikelgrößen von einigen $0,1 \mu m$ bestimmt [11,14].

Photoemissions- und XANES-Untersuchungen

Photoemissionsspektroskopische Untersuchungen und Röntgenabsorptionsuntersuchungen (nahe der Absorptionskante) wurden von H. Werner durchgeführt. Untersuchungen dieser Art geben Information über die Bandstruktur (besetzte Zustände: PES, unbesetzte Zustände IPES, XANES) der Fullerenverbindungen.

"In-situ"-Untersuchungen an alkalimetalldotierten A_xC_{60} -Fullerenfilmen zeigen klar das sukzessive Auffüllen des t_{1u} -Bandes des C_{60} -Wirtsgitters mit zunehmender Alkalimetallkonzentration x . Der Übergang vom halbleitenden Wirtsgitterzustand für $x=0$ über den metallischen Zustand beim halbgefüllten t_{1u} -Band bei $x=3$, hin zum wiederum nichtmetallischen Zustand beim vollständig gefülltem t_{1u} -Band für $x=6$, ist in den Photoemissionsexperimenten von Weaver et al. [15] (siehe Kap.2.3) recht schön zu beobachten. Typisch für die alkalimetalldotierten Systeme ist hierbei, daß die Struktur von Valenz- und Leitungsband über den gesamten Stöchiometriebereich kaum verändert wird, obwohl sich die kristallographische Struktur stark ändert. Dies zeigt erneut, daß bei den alkalimetalldotierten Systemen die elektronische Struktur im wesentlichen durch das Wirtsgitter vorgeprägt ist und keine Wechselwirkung zwischen Donator und Wirtsgitter stattfindet. Der Donator fungiert lediglich als Elektronenlieferant und weitet das Gitter etwas auf.

Da bei Ba_xC_{60} auch das t_{1g} -Band des Wirtsgitters aufgefüllt wird, sind Untersuchungen dieser Art hier von großem Interesse. Abbildung 5.2.5 zeigt PES- und XANES-Untersuchungen an Ba_xC_{60} -Filmen mit verschiedenen nominellen Zusammensetzungen. Qualitativ beobachtet man hier wie erwartet das sukzessive Auffüllen des t_{1u} - und t_{1g} -Bandes mit zunehmender Bariumkonzentration. Gleichzeitig ist jedoch auch eine relativ starke Verbreiterung der Bänder zu beobachten. Dieser Unterschied ist signifikant, wenn man diese Messung mit der entsprechenden Messung am K_xC_{60} -System (Kap. 2) vergleicht. Dieses Ergebnis zeigt recht deutlich, daß hier die elektronische Struktur des Wirtsgitters durch den Einbau der Ba-Ionen beeinflusst wird. Ba-Zustände hybridisieren mit C_{60} -Zuständen, was zu einer Verbreiterung der Bänder führt. Formal entspricht dies einem reduzierten Ladungsübertrag, so daß man im ionischen Modell nicht von einem Ba^{2+} -Zustand ausgehen kann. Allgemein kann jedoch aufgrund der kovalenten Bindungsanteile bei Ba_xC_{60} nicht mehr vom Modell des reinen Ionenkristalls ausgegangen werden.

Der Vergleich mit der Stufe-1-Graphiteinlagerungsverbindung BaC_6 liegt hier nahe. In BaC_6 wird eine starke Hybridisierung zwischen Ba-5d-Zuständen und Kohlenstoff- π -Orbitalen beobachtet. Dies führt dazu, daß im BaC_6 die 5d-Zustände des Bariums (im Vergleich zu atomarem Ba) energetisch näher an die 6s-Ba-Zuständen heranrückt. Die beiden 6s-Elektronen werden hier nicht vollständig ins π -Orbital des Graphits abgegeben, sondern etwa ein 6s-Elektron besetzt den stärker lokalisierten 5d-Zustand. Barium besitzt hier formal eine Wertigkeit von 1 [16,17,1]. Der Abstand zwischen den Kohlenstoffebenen wurde durch

Neutronenstreuung zu $d_{c-c}=5,29 \text{ \AA}$ bestimmt [17]. Für den Ba-C-Abstand ergibt sich somit ein Wert von $2,65 \text{ \AA}$. Im ternären System $\text{Rb}_{2,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_{60}$ ($T_c=24 \text{ K}$) beträgt der Abstand zwischen Ba (auf dem Tetraederplatz) und Kohlenstoff ca. $3,31 \text{ \AA}$, und für Ba wird hier eine Wertigkeit von 2 gefunden [18]. Der Ba-Kohlenstoffabstand in Ba_4C_{60} ist kleiner als im ternären System, aber mit $3,15 \text{ \AA}$ noch größer als bei der Graphiteinlagerungsverbindung. Nimmt man den Abstand grob als Maß für den Grad der Hybridisierung zwischen Kohlenstoff und Ba, so erwartet man im Ba_4C_{60} -System eine nicht ganz so starke Hybridisierung wie bei BaC_6 .

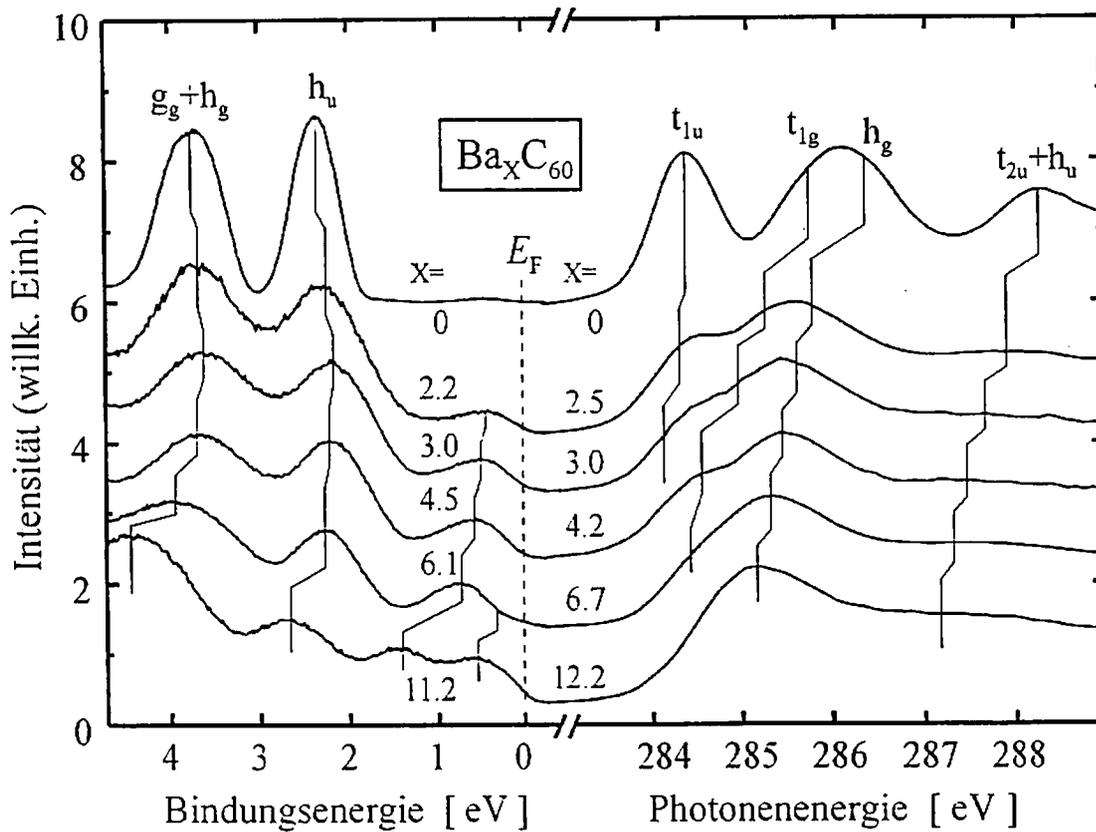


Abb. 5.2.5: Gemeinsame Darstellung von Valenzband (links, aus PES) und Leitungsband (rechts, aus XANES) für verschiedene Zusammensetzungen im Ba_xC_{60} -System (aus [1]).

Abschließend ist somit für Ba-dotiertes C_{60} anzumerken, daß die Beschreibung der elektronischen Eigenschaften im Bild eines starren Bandmodells des C_{60} -Wirtsgitters nicht mehr möglich ist. Die Bindungsverhältnisse sind eher vergleichbar mit intermetallischen Verbindungen mit gemischt ionisch-kovalenten Bindungsanteilen. Eine klare Zuordnung der supraleitenden Phase anhand von Bandstrukturuntersuchungen ist nicht möglich, da ein metallischer Zustand im Unterschied zu den alkalimetalldotierten Systemen bei allen Stöchiometrien zu beobachten ist. Maximale metallische Leitfähigkeit wird anhand von Widerstandsmessungen der Ba_5C_{60} -Stöchiometrie zugeschrieben. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Röntgenstrukturanalysen und die AC-Suszeptibilitätsresultate weisen auf eine supraleitende Ba_4C_{60} -Phase hin, wohingegen Kortan et al. die Supraleitung der Ba_6C_{60} -Phase zuschreibt [5].

5.3 Übersicht über die wichtigsten strukturellen und elektronischen Parameter der Fulleren-supraleiter Ba_4C_{60} , K_3C_{60} und Rb_3C_{60}

Zur Übersicht sind in Tabelle 5.3.1 alle wichtigen strukturellen und elektronischen Parameter der drei hier untersuchten binären Systeme Ba_4C_{60} , K_3C_{60} und Rb_3C_{60} aufgelistet.

Die strukturellen Parameter wurden mit Hilfe der in Kapitel 5.2 bestimmten Gitterkonstanten berechnet. Der intermolekulare C_{60} -Abstand $d_{\text{C}_{60}\text{-C}_{60}}$ und der intermolekulare Kohlenstoffabstand $d_{\text{C-C}}$ ($= d_{\text{C}_{60}\text{-C}_{60}} - 7,1 \text{ \AA}$, C_{60} -Durchmesser ist $7,1 \text{ \AA}$) sind besonders wichtig. Der Kohlenstoffabstand bestimmt wesentlich die Zustandsdichte an der Fermikante $N_0(E_F) (\propto d_{\text{C-C}}^3)$, was wiederum einen starken Einfluß auf die Übergangstemperatur T_C hat. Im reinen C_{60} -Molekülkristall beträgt der intermolekulare C_{60} -Abstand $d_{\text{C}_{60}\text{-C}_{60}} = 10,02 \text{ \AA}$, und der intermolekulare Kohlenstoffabstand beträgt $d_{\text{C-C}} = 2,92 \text{ \AA}$. Der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen ist beim C_{60} -Kristall somit kleiner als der Abstand zwischen den Kohlenstoffebenen im Graphit. Hier beträgt der Schichtabstand $d_C = 3,35 \text{ \AA}$ [1].

Der kleinste Abstand zwischen dem C_{60} -Kohlenstoff und dem Donatorelement ist ebenfalls von Interesse, um durch den Vergleich mit anderen Systemen (z.B. BaC_6) den Grad einer möglichen Hybridisierung zwischen Kohlenstoff- π - und Donatorzuständen abzuschätzen.

Die wichtigsten elektronischen Parameter der Fulleren-supraleiter lassen sich im Modell des freien Elektronengases abschätzen. Die Dispersion der Energiezustände $E(k)$ wird innerhalb des Modells durch eine mittlere effektive Bandmasse m^* berücksichtigt. Die Bandmasse wird allgemein über den Vergleich zwischen Theorie und Experiment abgeschätzt. Die hier aufgelisteten Werte von $m^* = 3$ für K_3C_{60} und $m^* = 5$ für Rb_3C_{60} ergeben sich aus den über Thermokraftmessungen bestimmten Werten für die Fermienergie E_F [19]. Die in der Literatur veröffentlichten Werte der Bandmasse schwanken zwar je nach Experiment, aber als Mittelwert haben sich die hier benutzten Werte etabliert.

Für Ba_4C_{60} existieren bisher keine Abschätzungen zur Bandmasse in der Literatur. Aus diesem Grund wird die Berechnung der Parameter exemplarisch für zwei Fälle ($m^* = 1; 2$) durchgeführt. Setzt man bei Ba dotiertem C_{60} eine starre Bandstruktur des Wirtsgitters voraus, so handelt es sich bei Ba_4C_{60} im Prinzip um einen Zweiband-supraleiter mit t_{1u} - und t_{1g} -Band. Aufgrund der beobachteten Hybridisierung der Zustände im Ba_xC_{60} -System (Kap. 5.2) muß jedoch die strikte Trennung der Bänder, insbesondere bei hohen Dotierungen, in Frage gestellt werden. Eine Abschätzung der elektronischen Parameter im Einbandmodell scheint gerechtfertigt zu sein.

Die hier für Ba_4C_{60} ($m^* = 2$), K_3C_{60} und Rb_3C_{60} bestimmten Werte der Pippard - Kohärenzlänge ξ_0 und der London-Eindringtiefe λ_L sind konsistent mit den Werten die im Rahmen der Ginzburg-Landau-Theorie aus $\xi_{\text{GL}}(0)$ und $\lambda(0)$ bestimmt wurden (Kap. 7.3.3 und 7.3.4).

Parameter	Einheit	Ba ₄ C ₆₀ orthorhombisch	K ₃ C ₆₀ kfz	Rb ₃ C ₆₀ kfz
Gitterkonstante	Å	a=11,25 b=11,60 c=10,90	14,234(6)	14,432(2)
intermolekularer C ₆₀ -Abstand	Å	9,70	10,06	10,20
intermolekularer Kohlenstoffabstand	Å	2,60	2,96	3,10
C ₆₀ -Donator-Abstand	Å	3,15	3,27	3,33
Übergangstemperatur ⁺ T _C	K	6,8	17,8	30,7
Elektronendichte ⁺⁺ n _e	10 ²¹ /cm ³	11,25	4,16	3,99
Fermiwellenvektor k _F =(3n _e π ²) ^{1/3}	10 ⁷ /cm	6,93	4,97	4,91
freie Fermienergie E _F ⁰ =ħ ² k _F ² /(2m ₀)	meV	1830	942	917
exp. Fermienergie [19] E _F =ħ ² k _F ² /(2m [*])	meV	—	350±50	190±10
Koeff. der effektiven Masse m [*] /m ₀ =E _F ⁰ /E _F	1	(1) 2	3	5
exp. Zustandsdichte [21] N _x (E _F)	states/eV-C ₆₀	—	28	38
Fermigeschwindigkeit v _F =ħk _F /m [*]	10 ⁷ cm/s	(8,0) 4,0	1,919 ⁺⁺⁺	1,137
Pippard-Kohärenzlänge ξ ₀ =ħv _F /πΔ(0) ⁺⁺⁺⁺	Å	(1626) 813	150	52
London-Eindringtiefe λ _L (0)=(m [*] /(n _e e ² μ ₀)) ^{1/2}	Å	(493) 700	1430	1880

Anmerkungen:

⁺ Die Übergangstemperaturen werden in Kapitel 6.1 bestimmt.

⁺⁺ 1+ Zustand für K und Rb, n_e=12/a₀³; 2+ Zustand für Ba, n_e=16/abc.

⁺⁺⁺ v_F=1,8·10⁷ cm/s in Ref. [20].

⁺⁺⁺⁺ für schwache Kopplung gilt: Δ(0)=1,76·k_B·T_C.

Tab. 5.3.1: Strukturelle und elektronische Parameter der hier untersuchten binären Fulleren-supraleiter Ba₄C₆₀, K₃C₆₀ und Rb₃C₆₀.

Literaturverzeichnis zu Kapitel 5

- [1] H. Werner, Dissertation, Universität Frankfurt a.M., (1994).
- [2] M. Kraus, Dissertation, Freie Universität Berlin, in Vorbereitung.
- [3] M. Baenitz, M. Heinze, E. Straube, H. Werner, R. Schlögl, V. Thommen, H. -J. Güntherodt, K. Lüders, *Physica C* 228 (1994) 181.
- [4] M. Baenitz, M. Heinze, K. Lüders, H. Werner, R. Schlögl, M. Weiden, G. Sparn, F. Steglich, *Solid State Commun.* 96 (1995) 539.
- [5] A.R. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E.M. Gyorgy, A.P. Ramirez, R.M. Fleming, O. Zhou, F.A. Thiel, P.L. Trevor, R.C. Haddon, *Nature* 360 (1992) 566.
- [6] M. Baenitz, M. Heinze, K. Lüders, H. Werner, R. Schlögl, *Solid State Commun.* 91 (1994) 337.
- [7] M. Kanowski, Dissertation , Freie Universität Berlin, in Vorbereitung.
- [8] G. Wortmann, J. Dumschat, G. Nowitzke, J. Röhler, H. Werner, R. Schlögl, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 245 (1994) 327.
- [9] G. Nowitzke, G. Wortmann, H. Werner, R. Schlögl, *Physica B*, 208&209 (1995) 273.
- [10] G. Nowitzke, Dissertation, Universität Paderborn (1994).
- [11] H.P. Lang, Dissertation, Universität Basel, Schweiz, (1994).
- [12] P. Jess, Diplomarbeit, Universität Basel, Schweiz, (1994).
- [13] P. Jess, S. Behler, M. Bernasconi, V. Thommen-Geiser, H.P. Lang, M. Baenitz, K. Lüders, H.-J. Güntherodt, *Physica C*, 235-240 (1994) 2499.
- [14] H.P. Lang, V. Thommen-Geiser, K. Lüders, M. Kraus, M. Baenitz, H.-J. Güntherodt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 245 (1994) 289.
- [15] J.H. Weaver, *J. Phys. Chem. Solids* 53 (1992) 1433.
- [16] M.E. Preil, J.E. Fischer, S.B. DiCenzo, G.K. Wertheim, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 3536.
- [17] J.E. Fischer, H.J. Kim, V.B. Cajipe, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 4449.
- [18] T. Yildirim, L. Barbedette, J.E. Fischer, C.L. Lin, P.W. Stephens, P.E. Sulewski, in "Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivates", H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth (eds.), World Scientific, Singapore (1995) 379.
- [19] T. Inabe, H. Ogata, Y. Maruyama, Y. Achiba, S. Suzuki, K. Kikuchi, I. Ikemoto, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1912.
- [20] S.C. Erwin, W.E. Picket, *Science* 254 (1991) 842.
- [21] A.P. Ramirez, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, R.C. Haddon, *Phys.Rev. Lett.* 69 (1992) 11.

6 AC-Suszeptibilität der Fulleride A_2BC_{60} (A,B:K,Rb,Cs) und Ba_xC_{60}

6.1 Übergangstemperatur

Aufgrund der starken Reaktivität der Fullerensupraleiter wird die Übergangstemperatur der verschiedenen Verbindungen in der Regel nicht resistiv über Widerstandsmessungen, sondern berührungslos über magnetische Messungen bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wechselfeldsuszeptibilität zur Bestimmung der Übergangstemperatur und allgemein zur Untersuchung der supraleitenden Eigenschaften benutzt. Aufgrund der großen supraleitenden Eindringtiefe $\lambda_{GL}(0)$ der Fullerensupraleiter von mehr als 1000 Å (siehe Kap. 7.3.4) und der zumeist nur um einen Faktor von 3-10 größeren Partikelradien kommt es nur zur unvollständigen Flußverdrängung beim Übergang in den Meissnerzustand. Durch diese unvollständige Feldverdrängung und durch das Auftreten von zum Teil sehr starkem Flußpinning ist der Übergang in den supraleitenden Zustand oft sehr breit. Ähnlich wie bei den Hochtemperatursupraleitern wird hier die Temperatur als Sprungtemperatur bezeichnet, bei der die erste merklich Abweichung vom normalleitenden Verlauf ($\chi' \approx 0$) zu beobachten ist. Die Definition der sogenannten "Onset"-Temperatur hängt somit von der Empfindlichkeit der Methode (AC-Suszeptibilität, SQUID, etc.) ab. Die Unterschiede sind jedoch in der Regel recht klein und liegen meist bei wenigen 0,1 K.

Das Dotieren von reinem C_{60} , d.h. der Einbau von Alkalimetallatomen in das C_{60} -Wirtsgitter, führt bei einer Stöchiometrie von A_3C_{60} (A_2BC_{60} bei unterschiedlichen Alkalimetallen) zur metallischen Leitfähigkeit und bei tiefen Temperaturen zur Supraleitung. Die kleineren Tetraederplätze (2 Plätze pro Einheitszelle) und die größere Oktaederplätze (1 Platz pro Einheitszelle) des C_{60} -Wirtsgitters werden entsprechend den Ionenradien der Dotierungselemente besetzt. Dies führt je nach Größe des Donators zu einer mehr oder minder starken Aufweitung des Gitters. Die Übergangstemperatur der alkalimetalldotierten Fullerensupraleiter wird im wesentlichen durch diese Gitteraufweitung bestimmt. Der Zusammenhang zwischen Gitterparameter und Übergangstemperatur wird ausführlich in Kapitel 6.1.2 diskutiert. Die Übergangstemperaturen liegen allgemein zwischen $T_C \approx 18$ K für K_3C_{60} und $T_C \approx 32,5$ K für Rb_2CsC_{60} .

Der Einbau von Erdalkalielelementen (Ba,Ca,Sr) in das C_{60} -Wirtsgitter führt durchweg zu kleineren Übergangstemperaturen unter 10 K. Aufgrund des divalenten Charakters der Erdalkalimetalle und der im Vergleich zu den Alkalimetallen kleineren Ionenradien ändert sich die Kristallstruktur beim Dotieren, und die intermolekularen Abstände werden allgemein verkleinert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden binäre und ternäre alkalimetalldotierte Fullerensupraleiter untersucht (siehe Probenliste Tab. 5.2.1). Aus der Klasse der erdalkalimetalldotierten Fullerensupraleiter wurden Ba_xC_{60} -Proben mit verschiedenen Stöchiometrien

untersucht. Die Abbildung 6.1.1 zeigt den supraleitenden Übergang einiger binäre und ternärer alkalimetalldotierter Fullereene gemeinsam mit der Übergangskurve von Ba_4C_{60} (nominelle Zusammensetzung). Die K_3C_{60} -Probe fällt in dieser Darstellung durch die ungewöhnliche Form der Übergangskurve auf. Der $\chi'(T)$ -Verlauf läßt sich durch schwache intergranulare Kontakte erklären (Kap. 6.2).

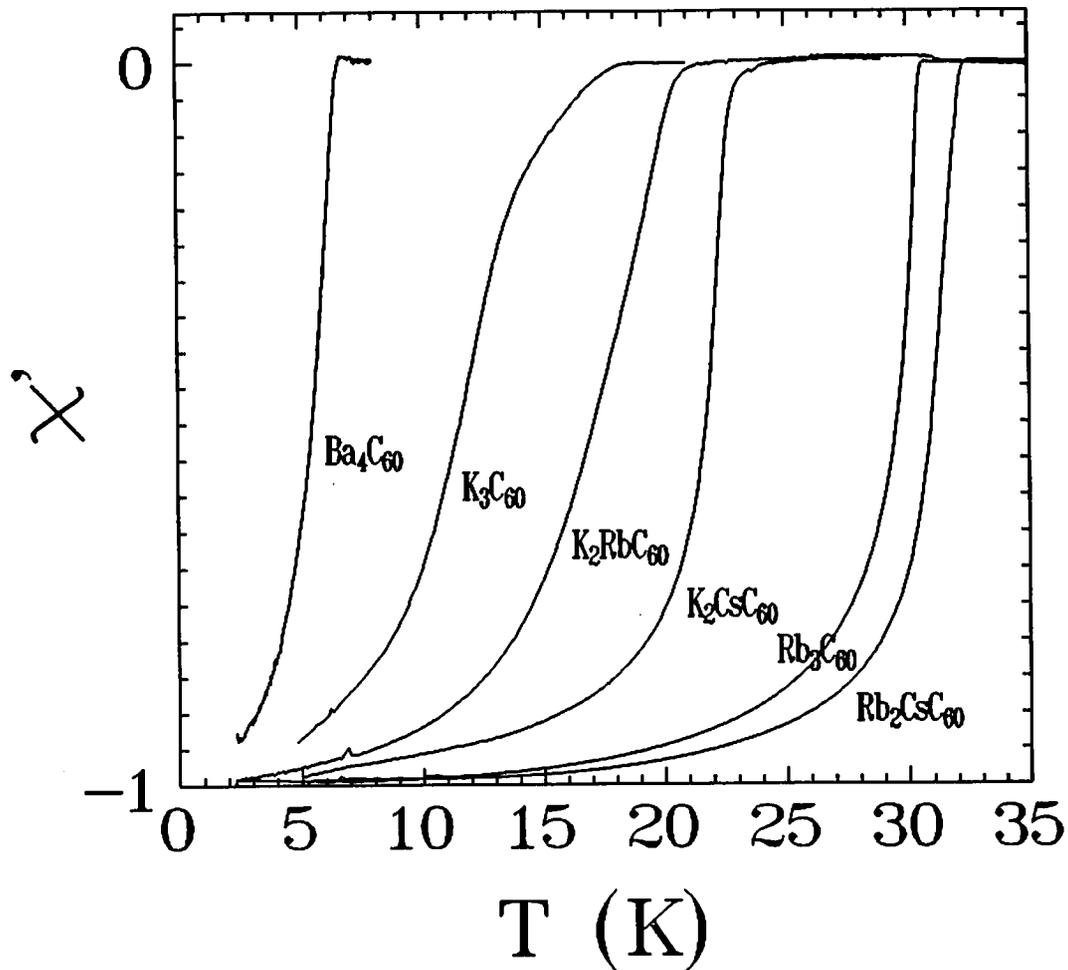


Abb. 6.1.1: Übergangskurven $\chi'(T)$ einiger binärer und ternärer Fullerenesupraleiter. Die χ' -Kurven sind zur besseren Übersicht auf $\chi'(T \rightarrow 0) = -1$ normiert. Das Wechselfeld beträgt $B_0 = 1$ G.

6.1.1 Einfluß der Probenqualität am Beispiel Rb_3C_{60}

Im Laufe dieser Arbeit wurde die Probenpräparation optimiert. Nicht nur das Mikrogefüge der einzelnen Partikel wurde positiv beeinflusst (Kristallwachstum und Defektdichte, siehe Kap. 6.2), sondern auch die Übergangstemperatur wurde hierdurch erhöht. Abbildung 6.1.2 zeigt exemplarisch den supraleitenden Übergang dreier unterschiedlich präparierter Rb_3C_{60} -Proben. Hier wird die Entwicklung der Probensynthese im Laufe dieser Arbeit demonstriert. Die Probe Rb_3C_{60} (a) wurde in der Anfangsphase der Fullerenforschung in Kooperation mit W. Krätschmer von M. Kraus [1] präpariert. Bei

dieser Probe ist ein zweiter diamagnetischer Übergang bei $T_c=2,4$ K zu beobachten (Inset), der metallischem Thallium zugeordnet wird. Die Probe entstammt einer Serie von K-Tl- C_{60} - und Rb-Tl- C_{60} -Proben verschiedener Zusammensetzungen [2,3]. Hier wurde, basierend auf den Erfahrungen der Arbeitsgruppe mit Graphiteinlagerungsverbindungen ($T_c=2,56-2,70$ K für $KTi_{1,5}C_4$ [4,5]), mit binären Legierungen experimentiert, um neue supraleitende Systeme zu finden. Die Probe Rb_3C_{60} (a) wurde mit nomineller Zusammensetzung $(RbTi_{1,5})_3C_{60}$ präpariert, um die recht hohen Übergangstemperaturen von bis zu $T_c=48$ K, einer Veröffentlichung von Iqbal et al. [6] für Rb-Tl- C_{60} -Verbindungen zu reproduzieren. Sowohl die Röntgenstrukturanalyse, als auch die AC-Suszeptibilitätsmessungen, weisen klar einen recht großen Anteil von metallischem Thallium im Probenmaterial nach. Die Auswertung des diamagnetischen Signals bei 2,4 K zeigt, daß mehr als 90 % des Thalliums der Probeneinwaage für dieses Signal verantwortlich ist [7]. ^{13}C -NMR- Untersuchungen zeigen ein Spektrum, das durch die Linienform und die Linienverschiebung auf die Anwesenheit von Rb_3C_{60} und Rb_4C_{60} im Probenmaterial schließen läßt. Aufgrund der durchgeführten Untersuchungen läßt sich klar aussagen, daß Thallium weder im makroskopischen Maßstab in den Kristallverbund eingebaut, noch am Prozeß der Supraleitung beteiligt ist.

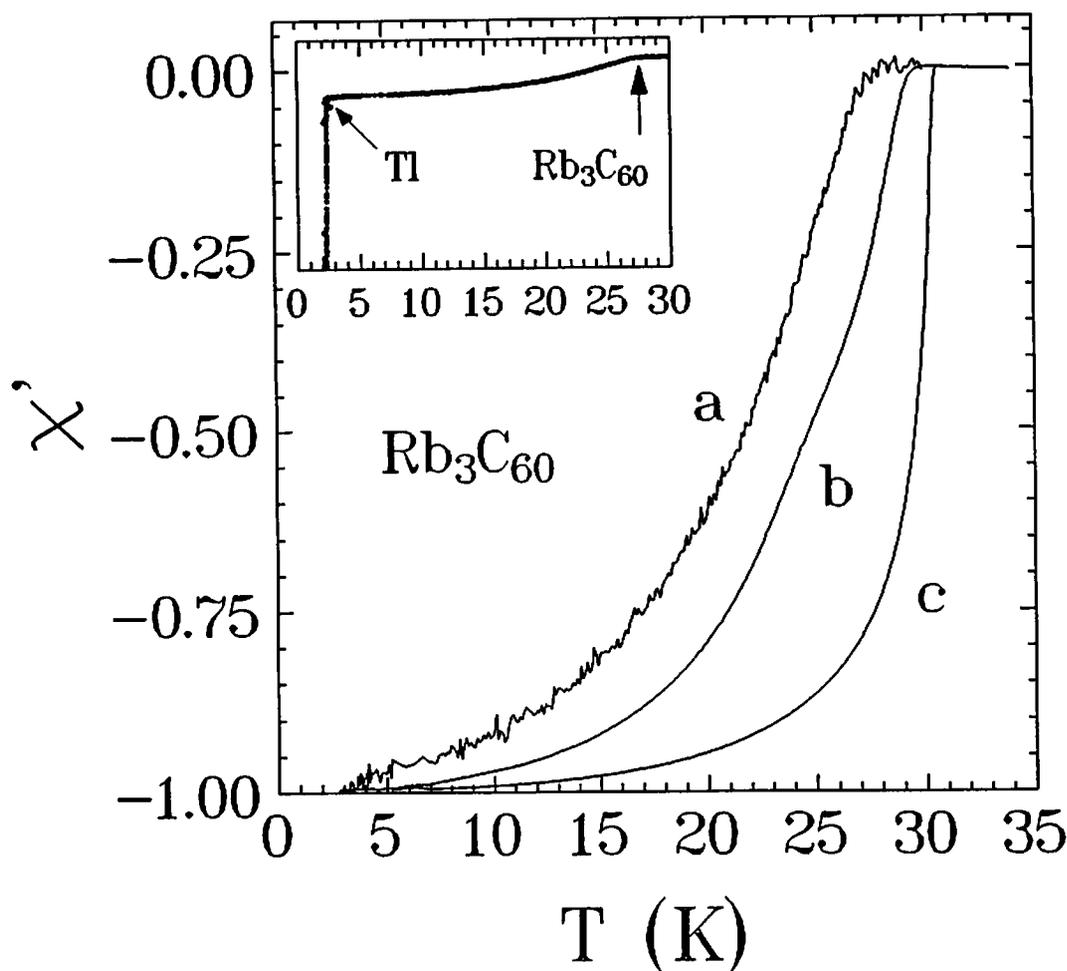


Abb. 6.1.2: Übergangskurven $\chi'(T)$ von drei verschieden präparierten Rb_3C_{60} -Proben (a,b, c). Die χ' -Kurven sind zur besseren Übersicht auf $\chi'(T \rightarrow 0) = -1$ normiert. Das Wechselfeld beträgt $B_0=1$ G. Das Inset zeigt die gesamte Übergangskurve der Probe Rb_3C_{60} (a). Der zweite diamagnetische Übergang bei $T_c=2,4$ K wird metallischem Thallium zugeordnet.

Die Verwendung binären Tl-Rb-Legierung oder auch (Bi,Hg)-Rb-Legierungen zur Präparation von Rb_3C_{60} ist vorteilhaft, da diese Legierungen in der Regel weniger reaktiv als die reinen Alkalimetalle sind [1,8].

Abbildung 6.1.2 zeigt deutlich eine Erhöhung der Übergangstemperatur für die Proben Rb_3C_{60} (b) und Rb_3C_{60} (c). Im folgenden wird kurz auf den Zusammenhang zwischen Präparation und Supraleitung eingegangen. Im Anschluß werden die Proben diskutiert. Die Probenqualität, d.h. insbesondere die Mikrostruktur, aber auch die Übergangstemperatur wird wesentlich durch das C_{60} -Ausgangsmaterial beeinflusst. Temperprozesse heilen Kristalldefekte schon im reinen C_{60} aus und verschiedene Sublimationsschritte reduzieren den Anteil von Lösungsmittel und Sauerstoff im C_{60} -Ausgangsmaterial drastisch. Insbesondere der Sauerstoff wirkt sich nachteilig auf die Supraleitung aus. Wie Desorptionsexperimente mit Sauerstoff zeigen, kann dieser molekular d.h. als O_2 , im C_{60} -Kristall eingelagert werden und auch wieder fast vollständig dem C_{60} -Kristall entzogen werden [9]. Ist das C_{60} bei der Präparation nicht ganz sauerstofffrei, so führt das beim Dotieren mit K, Rb oder auch Ba zur Oxidbildung. Dies verändert die Stöchiometrie der Probe so, daß in der Regel nicht die optimale Zusammensetzung mit maximalem T_c -Wert erreicht wird. Die Granularität der Probe spielt ebenfalls eine große Rolle. Reaktionen der dotierten Probe mit Sauerstoff beeinflussen die Stöchiometrie eines Partikels zuerst an der Oberfläche und erst bei stärkerer Kontaminierung auch im Innern. Der Kern kann beispielsweise noch aus supraleitendem Rb_3C_{60} bestehen, während die Hülle zu Rb_1C_{60} , RbO und reinem C_{60} abreagiert ist. Dieser Effekt ist umso gravierender je kleiner die Partikel sind.

Für die Präparation der Proben wurde unterschiedliches C_{60} -Ausgangsmaterial benutzt (Kap. 5.2). Die Probe Rb_3C_{60} (a) wurde mit einer Rb-Tl-Legierung und einem Gemisch aus C_{60} (90 %) und C_{70} (10 %) präpariert. Die Sprungtemperatur liegt bei $T_c=27,5$ K und der supraleitende Volumenanteil beträgt nur 4 %. Die Probe Rb_3C_{60} (b) wurde hingegen aus reinem C_{60} präpariert. Zur Reduktion des Sauerstoff- und Lösungsmittelanteils wurde eine Sublimation des C_{60} -Ausgangsmaterials durchgeführt. Dies führte zu einer relativ starken Erhöhung der Übergangstemperatur ($T_c=29,5$ K) und des supraleitenden Volumenanteils (~30 %). Die Abweichung des supraleitenden Volumenanteils von den für phasenreines Material erwarteten 100 % wird durch den Effekt der kleinen Partikelgrößen erklärt (Kap. 6.2). Für die Präparation der Probe Rb_3C_{60} (c) wurde das C_{60} -Ausgangsmaterial einem weiteren Sublimationsschritt ausgesetzt. Hierdurch wurde der Sauerstoffanteil weiter reduziert und eine hohe Kristallinität der Partikel erreicht. Die Übergangstemperatur liegt nun bei $T_c=30,7$ K und der supraleitende Volumenanteil bei ca. 70 %.

Abschließend ist zusammenzufassen, daß die T_c -Erhöhung die Folge der Präparation mit C_{60} -Ausgangsmaterial von hoher Reinheit (kein Sauerstoff oder Lösungsmittel) und großer Kristallinität (große Partikel, kleine Defektdichte) ist.

6.1.2 Dotierungsexperimente: Übergangstemperatur und Gitterparameter

Vorbemerkung

Eines der auffälligsten Phänomene der Physik supraleitender Fullerenverbindungen ist, daß die Übergangstemperatur der alkalimetalldotierten Systeme mit steigendem Gitterparameter anwächst. Der nahezu lineare Zusammenhang $T_C(a_0)$ mit einem Steigungswert von $dT_C/da_0 \approx 50 \text{ K/Å}$ wurde zuerst von Fleming et al. [10] beobachtet. Durch Substitution von größeren Ionen auf den Zwischengitterplätzen des kfz-Gitters der binären Systeme läßt sich die Gitterkonstante vergrößern, was zu höheren T_C -Werten führt. Die Substitution von Cs in Rb_3C_{60} führte bislang zu den höchsten Übergangstemperaturen von bis zu $T_C=33 \text{ K}$ für $\text{Cs}_2\text{RbC}_{60}$ [11]. Diese Proben sind jedoch in der Regel nicht einphasig. Kristallographisch am günstigsten ist die Belegung des größeren Oktaederplatzes mit Cs, was zur $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ -Phase führt. Die Stöchiometrie $\text{Cs}_2\text{RbC}_{60}$ fordert jedoch die Belegung eines der beiden Tetraederplätze mit Cs. Inwiefern diese Struktur einphasig präpariert werden kann, oder nur als eine Art der $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ -Struktur mit einer Fehlbelegung in einigen wenigen Elementarzellen vorliegt, ist noch offen. Die hier untersuchte $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ -Probe zeigt für eine einphasige Probe den im Vergleich zur Literatur [10,12] höchsten T_C -Wert von $T_C=32,5 \text{ K}$.

Eine weitere Aufweitung des kfz-Gitters durch den Einbau von Cs zur Bildung der Cs_3C_{60} -Phase ist, wie zahlreiche Versuche zeigen [8,13,14], anscheinend nicht möglich. Versuche von H. Werner die Cs_3C_{60} -Phase zu präparieren, waren ebenfalls erfolglos. In der Regel bilden sich Cs_1C_{60} und Cs_4C_{60} . Die Vermutung liegt somit nahe, daß bei einer bestimmten Gitterkonstanten ($\approx 14,55 \text{ Å}$) die Stabilitätsgrenze der kfz-Struktur erreicht ist.

Die Abhängigkeit der Sprungtemperatur vom Gitterparameter wird auch durch Druckexperimente bestätigt. Die Untersuchungen der Übergangstemperatur als Funktion des Drucks dT_C/dp für K_3C_{60} und Rb_3C_{60} von Sparn et al. [15,16] bestätigen gemeinsam mit den von Zhou et al. [17] bestimmten Werten der Kompressibilität da_0/dp recht gut den von Fleming gefundenen linearen Verlauf von $T_C(a_0)$. Aus den Druckexperimenten folgen lineare Beziehungen mit Steigungswerten von $dT_C/da_0=(45\pm 1) \text{ K/Å}$ für Rb_3C_{60} und $dT_C/da_0=(33\pm 2) \text{ K/Å}$ für K_3C_{60} . Neueste detaillierte Studien der Kompressibilität von Fullerenverbindungen von Ludwig et al. [18] erlauben eine Neuberechnung des T_C -(a_0)-Verlaufs basierend auf den Daten von Sparn et al. Diese Reskalierung mit einem neuen und wesentlich genaueren Datensatz führt für beide Systeme zum gleichen Steigungswert. Die $T_C(a_0)$ -Daten lassen sich nun in einem Temperaturbereich bis zu $T_C \approx 7,5 \text{ K}$ durch eine lineare Relation mit einem Steigungswert von $dT_C/da_0=60 \text{ K/Å}$ beschreiben [19].

Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einphasige Proben der Zusammensetzung $\text{K}_{3-x}\text{Rb}_x\text{C}_{60}$, $\text{K}_{3-x}\text{Cs}_x\text{C}_{60}$ und $\text{Rb}_{3-x}\text{Cs}_x\text{C}_{60}$ ($x=0$ und 1) untersucht. Die Gitterkonstanten wurden von H. Werner mittels hochauflöser Pulverdiffraktometrie (Cu-K_α -Strahlung) bestimmt ([9], Kap.

5.2, Tab. 5.2.1). Abbildung 6.1.3 zeigt die Übergangstemperaturen T_c als Funktion der Gitterkonstante a_0 . Die hier untersuchten Proben sind hinsichtlich ihrer Qualität durch geschlossenen Kreise (optimal präparierte Proben) und geschlossene Quadrate (stark granulare Proben) gekennzeichnet. Zum Vergleich sind die Werte von Fleming et al. [10] mit eingezeichnet (offene Dreiecke). Der bisherige Rekordhalter Cs_2RbC_{60} [11] ist ebenfalls eingetragen. Es zeigt sich, daß die Werte der granularen Proben, mit Ausnahme von K_2RbC_{60} , recht gut mit der linearen Beziehung von Fleming et al. übereinstimmen (untere durchgezogene Linie, $dT_c/da_0=53\pm 3$ K/Å). Die drei optimal präparierten Proben liegen hingegen auf einer quasi parallel verschobenen Geraden mit ähnlichem Steigungswert ($dT_c/da_0=50\pm 2$ K/Å). Am Rb_3C_{60} -System ist die Verschiebung der Geraden durch eine Erhöhung der Sprungtemperatur um etwa $\Delta T_c=1$ K deutlich erkennbar. Ein Vergleich mit weiteren $T_c(a_0)$ -Daten binärer und ternärer A_2BC_{60} -Verbindungen (A,B:K,Rb,Cs) der Literatur (z.B. Tanigaki et al. [12]) zeigt, daß die Werte alle innerhalb des schraffierten Bereichs zwischen den beiden Geraden liegen (vergl. mit Abb. 2.4.1). Die von Sparn et al. aus Druckexperimenten bestimmten $T_c(a_0)$ -Werte liegen ebenfalls innerhalb dieses Bereichs.

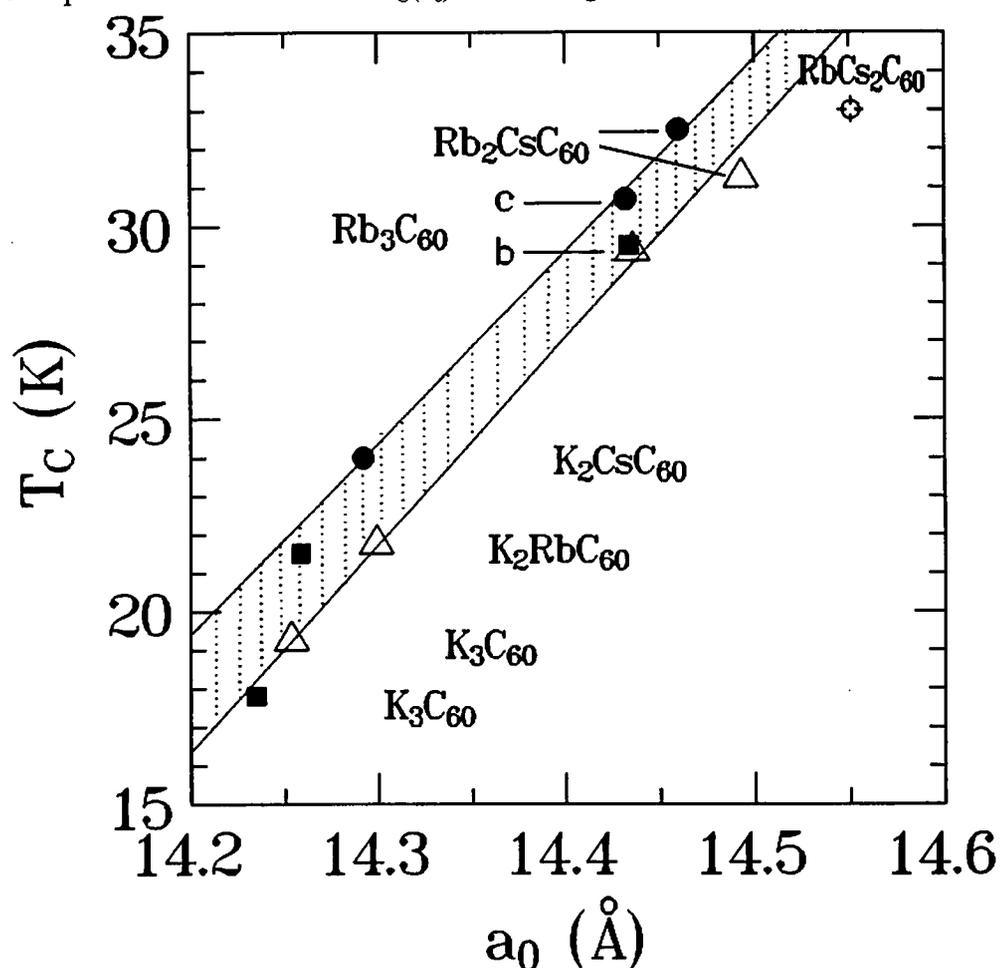


Abb. 6.1.3: Übergangstemperatur T_c als Funktion des Gitterparameters a_0 der optimal präparierten Proben (●) und der mit stark granularem C_{60} präparierten Proben (■). Zum Vergleich sind Resultate von Fleming et al. [10] (Δ) und Tanigaki et al. [11] (⊕) mit eingezeichnet. Die obere Linie entspricht einer linearen Extrapolation der Werte der optimal präparierten Proben. Die untere Linie entspricht einer linearen Extrapolation der Daten von Fleming et al. [10].

Der Wert von Tanigaki et al. für $\text{Cs}_2\text{RbC}_{60}$ fällt jedoch völlig heraus. Allgemein ist anzumerken, daß insbesondere bei mehrphasigen Proben die Übergangstemperatur durch eine Minoritätsphase bestimmt werden kann, während die Röntgenstrukturanalyse den Gitterparameter der Majoritätsphase liefert.

In Abbildung 6.1.3 ist deutlich der Einfluß der Probenqualität auf die Übergangstemperatur und somit auch auf die $T_c(a_0)$ -Relation erkennbar. Die ersten im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Proben (Quadrate in Abb. 6.1.3) spiegeln den damaligen Entwicklungsstand der Probenpräparation wider. Sie sind von der Qualität mit den Proben von Fleming et al. vergleichbar. Diese ersten Proben zeigen, bis auf $\text{K}_2\text{RbC}_{60}$, eine gute Übereinstimmung mit dem von Fleming gefundenen $T_c(a_0)$ -Verlauf. Die Optimierung der Probensynthese führt zu einer T_c -Erhöhung gegenüber den zu Beginn der Arbeit präparierten Proben. Der Verlauf der $T_c(a_0)$ -Relation der optimal präparierten Proben (Kreise in Abb. 6.1.3) ist ebenfalls linear. Der Steigungswert entspricht nahezu dem von Fleming et al. bestimmtem Wert. Die Entwicklung der Präparationsmethode hin zu weniger stark granularen Proben mit erhöhter Sprungtemperatur ist auch in der Literatur zu beobachten, wobei die Werte absolut jedoch unterhalb der hier präsentierten $T_c(a_0)$ -Geraden liegen.

Ba_4C_{60} wurde als Vertreter der erdalkalimetalldotierten Supraleiter untersucht. Die Struktur von Ba_4C_{60} ist, im Unterschied zu den in Abb. 6.1.3 präsentierten Proben mit kfz-Struktur, orthorhombisch. Zum Vergleich von Ba_4C_{60} mit den alkalimetalldotierten Systemen bietet sich eine Auftragung der Übergangstemperatur als Funktion des kleinsten intermolekularen C_{60} - C_{60} -Abstandes im jeweiligen Gittertyp an (für alkalimetalldotierte Systeme gilt $d_{\text{C}_{60}\text{-C}_{60}} = a_0/\sqrt{2}$). Diese "universelle" Auftragung ermöglicht den direkten Vergleich von Fulleren-supraleitern unterschiedlicher Kristallstruktur. Die Übergangstemperatur der Fulleren-supraleiter wird wesentlich durch die Zustandsdichte $N_0(E_F)$ bestimmt (siehe Gl. 3.1 bis 3.3 in Kap. 3 und Kap. 7.3.5). Diese hängt wiederum vom Überlapp der π -Orbitale der C_{60} -Kohlenstoffe ab. Ein kleiner Überlapp durch große intermolekulare Abstände führt zu schmalen Bändern mit hohen Zustandsdichten.

Abbildung 6.1.4 zeigt die Übergangstemperatur als Funktion des intermolekularen C_{60} -Abstands. Zum Vergleich sind die Werte von Kortan et al. [20,21] für die erdalkalimetalldotierten Systeme Sr_6C_{60} und Ca_5C_{60} mit eingezeichnet. Der schraffierte Bereich entspricht dem in Abbildung 6.1.3 definierten Bereich. Innerhalb dieses Bereichs liegen alle binären und ternären Verbindungen mit K, Rb und Cs. Die Na-Verbindungen bilden hierbei eine Ausnahme (Abb. 2.4.1) und werden in Kap. 2.4 diskutiert.

Sowohl der erdalkalimetalldotierte Fulleren-supraleiter Ca_5C_{60} , als auch die durch hydrostatischen Druck verschobenen T_c -Werte von K_3C_{60} , liegen innerhalb des markierten Bereichs. Dies demonstriert die Linearität der $T_c(a_0)$ -Relation für Fulleren-supraleiter mit kfz-Struktur und $\text{Fm}3\text{m}$ -Symmetriegruppe.

Die beiden erdalkalimetalldotierten Systeme Sr_6C_{60} und Ba_4C_{60} zeigen im Unterschied zu Ca_5C_{60} eine signifikante Abweichung vom Verlauf der alkalimetalldotierten Systeme. Hier wird eine schwächere Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom intermolekularen Abstand beobachtet, wobei in erster Näherung wieder eine lineare Abhängigkeit zu beobachten ist. Im Gegensatz zu den alkalimetalldotierten Systemen mit $dT_c/dd_{\text{C}_{60}\text{-C}_{60}} = 70\text{-}75 \text{ K/\AA}$ findet man für die erdalkalimetalldotierten System einen Steigungswert von $(11 \pm 2) \text{ K/\AA}$.

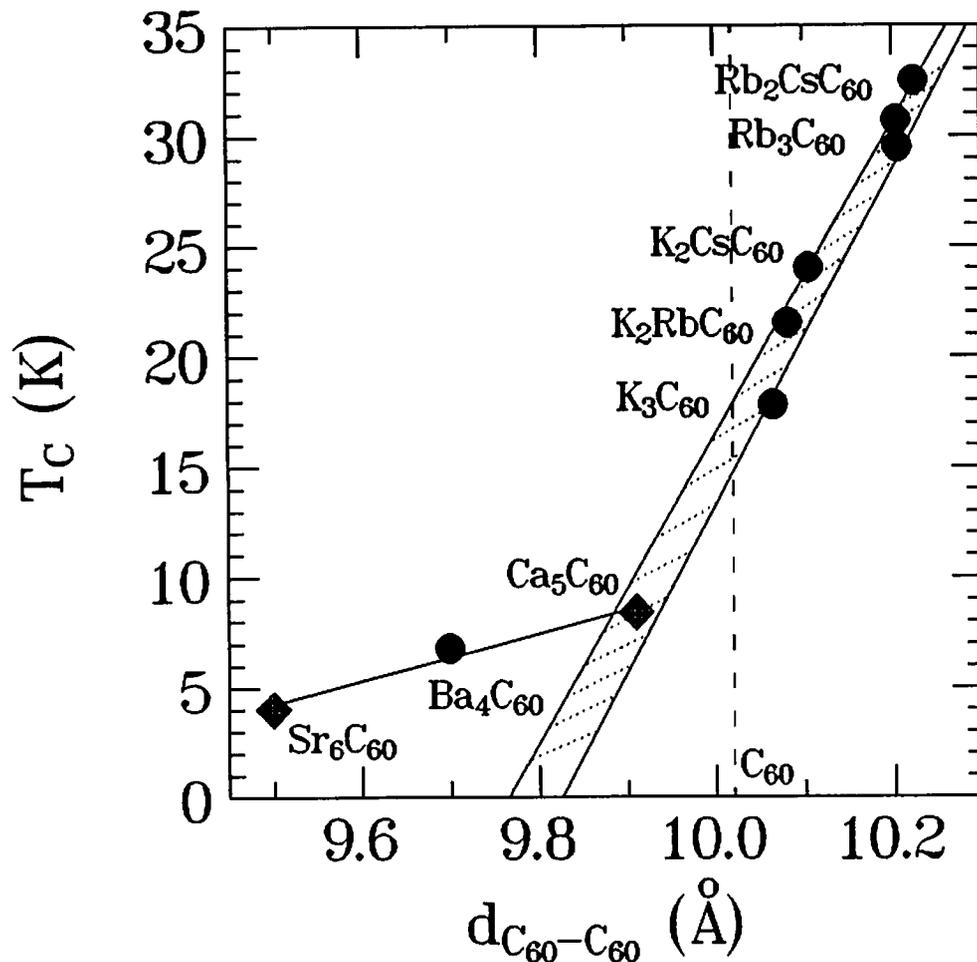


Abb. 6.1.4: Übergangstemperatur T_c der alkalimetall- und erdalkalimetalldotierten Fulleren-supraleiter als Funktion des kleinsten intermolekularen C_{60} -Abstands. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben sind durch geschlossene Kreise (●) gekennzeichnet. Zum Vergleich sind des weiteren die Daten von Kortan et al. [20,21] für Sr_6C_{60} und Ca_5C_{60} eingezeichnet (◆). Die beiden durchgezogenen Geraden entsprechen den beiden Geraden aus Abb. 6.1.3 ($d_{\text{C}_{60}\text{-C}_{60}} = a_0/\sqrt{2}$ für die kfz-Struktur). Die vertikale gestrichelte Linie kennzeichnet den intermolekularen C_{60} -Abstand des reinen undotierten Molekülkristalls.

Ca_5C_{60} nimmt innerhalb der erdalkalimetalldotierten Fullereene eine Sonderstellung ein. Es besitzt kfz-Struktur und liegt im schraffierten Bereich der alkalimetalldotierten Fulleren-supraleiter. Die Stöchiometrie $x=5$ wird plausibel, wenn man ein einfaches Bandstrukturmodell mit einem t_{1u} - und t_{1g} -Band des C_{60} -kfz-Molekülkristalls zugrunde legt. Die Bänder können jeweils maximal mit 6 Elektronen gefüllt werden. Fordert man nun

analog zu den alkalimetalldotierten Systemen ein halbgefülltes Band als Grundvoraussetzung zur Supraleitung, so ergibt sich für einen 2-wertigen Donator eine Stöchiometrie von $x \approx 4,5$.

Ba_4C_{60} und Sr_6C_{60} weisen jedoch keine kfz-Struktur mehr auf. Sr_6C_{60} besitzt eine krz-Struktur und bei Ba_4C_{60} ist die Struktur orthorhombisch raumzentriert. Allgemein wird beim Dotieren mit Erdalkalielelementen tendenziell eine Mehrfachbelegung des Oktaederplatzes im kfz-Gitter des C_{60} -Kristalls angestrebt [22]. Für das kleinste Erdalkalimetallion Ca mit einem Ionenradius von 0.99 Å ist dies uneingeschränkt möglich, was zu einer Stöchiometrie Ca_6C_{60} durch Vierfachbelegung führt. Für die beiden größeren Ionen Sr ($r=1,14$ Å) und Ba ($r=1,35$ Å) liegen im gesamten Dotierungsbereich nur raumzentrierte Strukturtypen vor (Kap. 2.2).

Die schwache Abhängigkeit der Sprungtemperatur vom intermolekularen C_{60} -Abstand läßt eine schwache Volumenabhängigkeit vermuten, was sich insbesondere bei Druckexperimenten bemerkbar machen sollte. Untersuchungen von Sparrn et al. an einer Ba_6C_{60} -Probe (nomineller Zusammensetzung) der in dieser Arbeit untersuchten Serie (Kap. 5.2), bestätigen diese Vermutung. Der Wert von $dT_c/dp = -0.5$ K/GPa für Ba_6C_{60} ist signifikant kleiner als die für alkalimetalldotierte Fullereene gefundenen Werte ($-7,8$ K/GPa für K_3C_{60} und -9.7 K/GPa für Rb_3C_{60}). Sparrn et al. schätzt aus der Druckabhängigkeit von Ba_6C_{60} einen Steigungswert von $dT_c/dd_{C_{60}-C_{60}} \approx 5$ K/Å ab [19]. Druckexperimente bestätigen somit den flacheren Verlauf der $T_c(d_{C_{60}-C_{60}})$ -Relation. Absolut ergibt sich aus Abbildung 6.1.4 ein größerer Steigungswert, was möglicherweise dadurch zu erklären ist, daß, im Unterschied zu den kfz-Fullerensupraleitern, hier beim Dotieren mit Ba oder Sr die zugrundeliegende Bandstruktur des Wirtsgitters beeinflusst wird. Aufgrund der größeren Ionenradien und der kleinen Gitterabstände (der intermolekulare C_{60} -Abstand ist hier kleiner als im reinen C_{60} !) kommt es möglicherweise zur Hybridisierung von Ba- bzw. Sr- Zuständen mit den t_{1u} - und t_{1g} - Zuständen des C_{60} -Moleküls. Hierdurch werden die Bänder verbreitert, und das einfache Modell des sukzessiven Auffüllens der Bänder durch die Valenzelektronen des Donators ist nur noch bedingt anwendbar.

PES- und XANES-Experimente von H. Werner ([9], Kap. 5.2) am Ba_xC_{60} -System zeigen qualitativ ein Auffüllen der Bänder mit Zunahme der Ba-Konzentration. Insgesamt wird jedoch eine relativ starke Verbreiterung der Bänder beobachtet, was für eine Hybridisierung der Ba-Zustände mit C_{60} -Zuständen spricht. Im Gegensatz zu den alkalimetalldotierten Fullerenen, die sich wie reine Ionenkristalle verhalten, besitzt das Ba_xC_{60} -System somit stark kovalente Bindungsanteile. Hierdurch ändert sich die formale Valenz des Ba, d.h. der Ladungstransfer ist möglicherweise unvollständig. Die Forderung eines halbgefüllten t_{1g} -Bandes bei einer Stöchiometrie von $x=4,5$ als Grundvoraussetzung zur Supraleitung wird fragwürdig.

Die Identifikation der supraleitenden Phase im Ba_xC_{60} -System wird noch diskutiert ([23], Kap. 6.2.1. (a)). Die hier präsentierten Suszeptibilitätsuntersuchungen weisen gemeinsam mit

den Röntgenstrukturuntersuchungen (Kap. 5.2) und ^{13}C -NMR-Untersuchungen [24,25] auf eine supraleitende Ba_4C_{60} -Phase und zwei nichtmetallische Phasen Ba_3C_{60} und Ba_6C_{60} hin. Erste Untersuchungen von Kortan et al. am Ba_xC_{60} -System identifizieren hingegen nur die Ba_3C_{60} - und Ba_6C_{60} -Phasen. Die Supraleitung wird hier der Ba_6C_{60} -Phase zugeordnet [26].

Die Kristallstruktur des Ba_xC_{60} -Systems ist, bis auf die orthorhombische Modifikation Ba_4C_{60} [9], kubisch raumzentriert. Das Gitter wird beim Dotieren sukzessive aufgefüllt, und man spricht von einer "solid solution". Da die thermodynamische Stabilität der Ba_4C_{60} -Phase sich nicht wesentlich von der Stabilität eines Gemisches aus Ba_3C_{60} und Ba_6C_{60} unterscheidet, stellt sich immer ein thermodynamisches Gleichgewicht aller drei Phasen ein [9]. Temperexperimente verschiedener Ba_xC_{60} -Proben unterstützen obige These [9]. Es ist somit zu vermuten, daß bei der hier angewandten Präparationsmethode Ba_4C_{60} nur im Gemisch mit den beiden anderen Phasen existieren kann.

Abschließend wird nochmals auf die $T_C(d_{\text{C60-C60}})$ -Relation eingegangen. Der Zusammenhang zwischen T_C und $d_{\text{C60-C60}}$ kann für die alkalimetalldotierten Systeme und für Ca_5C_{60} relativ gut im Rahmen der BCS-Theorie, bzw. je nach Kopplungsstärke, auch innerhalb des McMillan-Formalismus (mit $\lambda_{\text{EP}} = N_0(E_F)V$) beschrieben werden (siehe auch Theorieteil Kap. 3.1 und Diskussion Kap. 7.3.5). Es gelten die folgenden Gleichungen:

$$T_C = 1,14 \theta_D \exp \left\{ \frac{-1}{N_0(E_F) V} \right\} \text{ BCS-Theorie.}$$

$$T_C = \frac{\Omega_P}{1,2} \exp \left\{ \frac{-1,04 (1 + \lambda_{\text{EP}})}{\lambda_{\text{EP}} - \mu^* (1 + 0,62 \lambda_{\text{EP}})} \right\} \text{ McMillan-Gleichung.}$$

Zur Beschreibung wird in Übereinstimmung mit Referenz [27] vorausgesetzt, daß die Zustandsdichte $N_0(E_F)$ von der 3-ten Potenz des intermolekularen Kohlenstoffabstands ($=d_{\text{C60-C60}}=7,1 \text{ \AA}$) abhängt. Alle weiteren Parameter (Wechselwirkungsenergie V , Coulomb-Wechselwirkung μ^* , mittlere Phonontemperatur Ω_P bzw. Debye-Temperatur θ_D) werden konstant gehalten. Abbildung 6.1.5 zeigt die Anpassungen für den schwach gekoppelten Fall (durchgezogene Linie Nr.1, $\theta_D=690 \text{ K}$, $V=30 \text{ meV}$) und den stark gekoppelten Fall (gestrichelte Linie Nr.2, $\Omega_P=940 \text{ K}$, $V=82 \text{ meV}$, $\mu^*=0,15$). Die gepunktete Linie entspricht der Beschreibung des Zusammenhangs für den Fall starker Kopplung mit den in Tabelle 7.3.8 in Kap. 7.3.5 aufgelisteten Parametern. Für die Zustandsdichte wurde die in Abb. 7.3.10 gezeigte Anpassung $N_0(E_F)=M \cdot (d_{\text{C60-C60}}-7,1 \text{ \AA})^3$ ($M=0,333 \text{ states/eV-spin-C}_{60}\text{-\AA}^3$) benutzt. Die drei Anpassungen in Abbildung 6.1.5 unterscheiden sich im Verlauf kaum, und die Phononenmoden liegen allgemein im intramolekularen Bereich des Spektrums (siehe Kap. 2.3). In Kapitel 7.3.5 wurde anhand der experimentell bestimmten Zustandsdichten der alkalimetalldotierten Systeme gezeigt, daß eine konsistente Beschreibung der $T_C(N_0)$ -Relation für die Kopplung an intramolekulare Phononenmoden nur im Bild der starken Elektron-Phonon-Kopplung möglich ist. Die Anpassung Nr. 1 ist somit prinzipiell nicht zulässig.

Bei kleinen intermolekularen Abständen kommt es bei der hier angenommenen $N_0(E_F)$ -Abhängigkeit, zu einer Krümmung der Kurven. Die Daten von Ba_4C_{60} und Sr_6C_{60} weichen jedoch immer noch signifikant vom Kurvenverlauf ab. Die Ergebnisse aus Kapitel 7.3.5 lassen zumindest für Ba_4C_{60} eine schwache Elektron-Phonon-Kopplung vermuten. Nimmt man weiterhin eine Kopplung über intramolekulare Phononenmoden an, so muß jedoch eine schwächere, nahezu lineare Abhängigkeit der Zustandsdichte vom intermolekularen Kohlenstoffabstand gefordert werden, um eine konsistente Beschreibung der erdalkalimetall-dotierten Systeme zu erreichen.

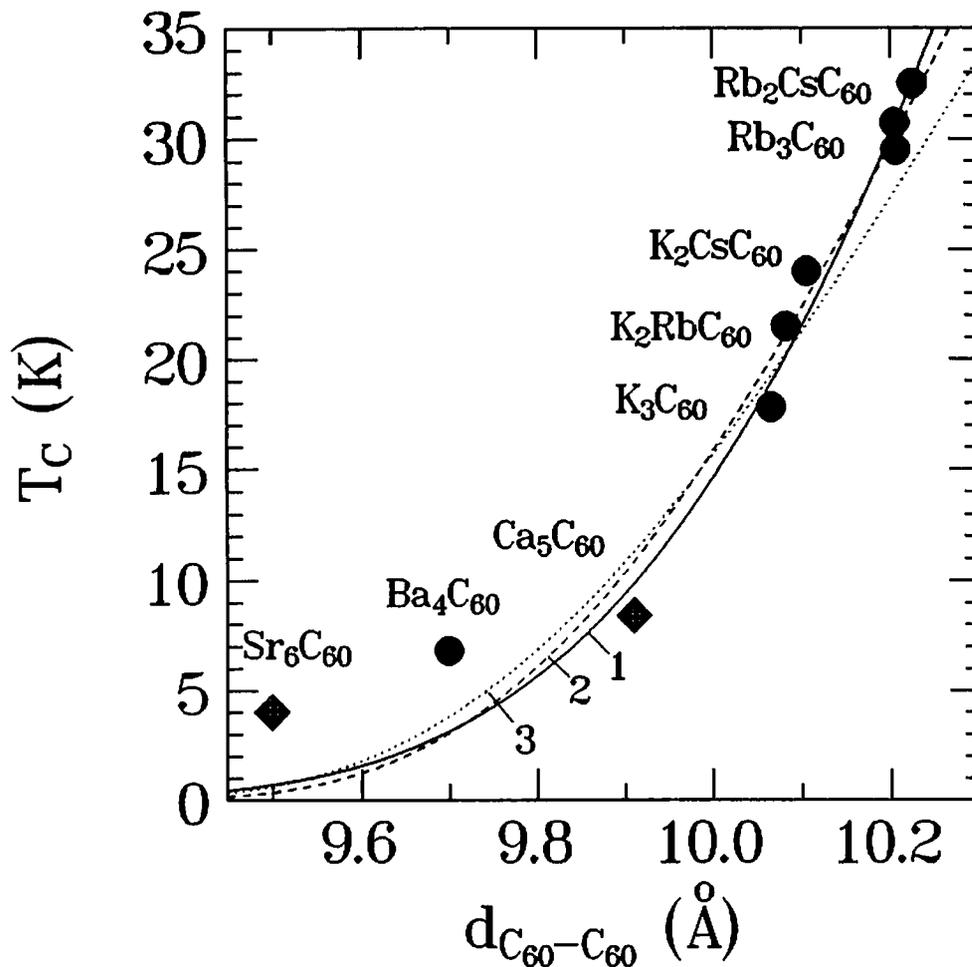


Abb. 6.1.5: Übergangstemperatur T_C der alkalimetall- und erdalkalimetall-dotierten Fullerenesupraleiter als Funktion des kleinsten intermolekularen C_{60} -Abstands. Die Linien entsprechen Anpassungen für den schwach gekoppelten (durchgezogene Linie Nr.1) und den stark gekoppelten Fall (gestrichelte und gepunktete Linie Nr. 2 u. 3). Für die Zustandsdichte $N_0(E_F)$ wurde hierbei eine Abhängigkeit gemäß $N_0(E_F) \propto (d_{C_{60}-C_{60}} - 7,1 \text{ \AA})^3$ benutzt.

6.2 AC-Suszeptibilität bei Variation der Wechselfeldamplitude

Im folgenden werden die Wechselfeldsuszeptibilitätsanteile $\chi'(T)$ und $\chi''(T)$ für verschiedene Wechselfelder B_0 (=Effektivwert) analysiert. Die hier untersuchten Proben wurden im Rahmen einer Kooperation mit H. Werner und R. Schlögl von der Universität Frankfurt a. M. am Fachbereich Chemie präpariert (siehe Kap. 5). Die Synthese des reinen C_{60} -Ausgangsmaterials und die Dotierung mit Alkalimetallen wurde hinsichtlich der supraleitenden Eigenschaften optimiert. Die hier untersuchten Proben lassen sich in zwei Klassen aufteilen. Die beiden Klassen entsprechen verschiedenen Präparationsmethoden und zeigen die präparative Entwicklung im Laufe dieser Arbeit.

Bei der ersten Probenklasse besitzen die Partikel eine Unterstruktur. Diese Unterstruktur wird durch die einzelnen Körner gebildet. Die Körner bestehen aus nahezu einkristallinem Material und sind über relativ schwache Stromkontakte untereinander gekoppelt. Diese Kopplung wird als intergranulare Kopplung bezeichnet (Kap. 4.3.4).

Die zweite Probenklasse besteht aus Partikeln, welche keine Unterstruktur besitzen. Es existieren keine schwachen Kontakte innerhalb der Partikel. Der gesamte Partikel verhält sich quasi wie ein großes Korn. Die Proben dieser Kategorie zeichnet sich nicht nur durch das Fehlen von schwachen "intergranularen" Kontakten, sondern auch durch insgesamt größere Partikel aus. Das erhöhte Kristallwachstum und die Reduktion von schwachen Stromkontakten (Korngrenzen) ist die Folge des optimierten Syntheseverfahrens (Kap. 5.1). Diese Proben eignen sich besonders zur Untersuchung der intrinsischen Eigenschaften (Stromdichte, Irreversibilitätslinie, oberes kritisches Feld), da hier der meist störende Einfluß der Granularität fehlt. Wie bereits in Kapitel 6.1 diskutiert wurde, weisen diese Proben auch eine leicht erhöhte Übergangstemperatur auf.

Insbesondere die Definition des sogenannten "supraleitenden Volumenanteils" bei stark granularen Proben wird anhand der AC-Suszeptibilitätsergebnisse diskutiert. ^{13}C -NMR- und Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen, daß es sich, mit Ausnahme der Ba_xC_{60} -Proben, bei den hier untersuchten Proben um phasenreines Material handelt. Aus der Analyse von $\chi'(T)$ für $T \rightarrow 0$ lassen sich Partikel- und Korngrößen abschätzen. Mit Hilfe des Beanschen Modells wird aus den Dissipationspeaks in χ'' die Temperaturabhängigkeit der inter- und intragranularen kritische Stromdichte $j_c(T)$ bestimmt. Unter Verwendung der typischen Partikel- und Korngrößen lassen sich die Absolutwerte der Stromdichten abschätzen. Eine Auftragung des Imaginärteils χ'' als Funktion des Realteils χ' gibt Information über die Anwendbarkeit des Beanschen Modells. In Kapitel 6.3 werden am Beispiel der Probe Rb_3C_{60} (c) die experimentellen Resultate für $\chi'(T)$ und $\chi''(T)$ mit den theoretisch nach dem Beanschen Modell erwarteten Resultaten verglichen. In Kapitel 6.4 werden Suszeptibilitätsmessungen eines $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ -Sinterkörpers für verschiedene Wechselfelder vorgestellt. Der Einfluß der Granularität wird in Bezug zu den Fullerensupraleitern diskutiert.

6.2.1 Proben mit intergranularer Kopplung

(a) $\chi'(T)$ und $\chi''(T)$ für verschiedene Felder B_0

K_3C_{60}

Abb. 6.2.1 zeigt den Realteil und den Imaginärteil der AC-Suszeptibilität von K_3C_{60} . Der Übergang in den supraleitenden Zustand liegt bei $T_c=17,8$ K und wird nicht vom Wechselfeld beeinflusst. Die Form der Übergangskurve $\chi'(T)$ und die "Sprunghöhe" $\chi'(T)$ für $T \rightarrow 0$ wird durch das Wechselfeld bestimmt. Mit zunehmendem Wechselfeld nimmt die Sprunghöhe stark ab, und der Übergang wird insgesamt breiter. Im Imaginärteil ist ein Peak zu beobachten, der sich mit zunehmendem AC-Feld verbreitert und insgesamt zu tieferen Temperaturen verschiebt. Diese relativ starke Abhängigkeit des χ'' -Peaks vom Wechselfeld zeigt, daß es sich hierbei um einen intergranularen Dissipationspeak handelt. Auch der Realteil zeigt deutlich durch eine Schulter im $\chi'(T)$ -Verlauf bei $T_c^j \approx 15$ K die Kopplung der einzelnen Körner. Mit zunehmendem AC-Feld werden die Kontakte aufgebrochen, und die Schulter bzw. der korrespondierende intergranulare Verlustpeak verschiebt sich zu tieferen Temperaturen.

Rb_3C_{60} (b)

Abb. 6.2.2 zeigt die Suszeptibilitätsresultate $\chi'(T)$ und $\chi''(T)$ von Rb_3C_{60} (b) für verschiedene AC-Felder. Die Übergangstemperatur liegt bei $T_c=29,5$ K. Der Realteil $\chi'(T)$ wird nicht ganz so stark vom Wechselfeld beeinflusst wie bei K_3C_{60} . Die intergranulare Kopplung zeigt sich hier auch recht deutlich unterhalb einer Temperatur $T_c^j \approx 27$ K. Im Imaginärteil $\chi''(T)$ ist die für granulare Systeme erwartete Doppelppeakstruktur (Kap. 4.3, Abb. 4.3.6) klar erkennbar. Mit zunehmendem Wechselfeld wird der intergranulare Dissipationspeak zu tiefen Temperaturen hin verschoben, während der intragranulare Dissipationspeak nahezu unverändert bleibt. Die Dissipationspeaks bei Rb_3C_{60} sind eine Größenordnung kleiner als bei K_3C_{60} . Der intergranulare Dissipationspeak wächst mit dem Wechselfeld, während der intergranulare Dissipationspeak eine nahezu konstante Größe besitzt und sich nur verbreitert. Die Zunahme der Peakhöhe der intergranularen Peaks ist möglicherweise auf die Zunahme der Flußschlauchdichte mit dem Feld (Flußschlauchgitterparameter $a \propto B^{-1/2}$) zurückzuführen. Je größer die Flußschlauchdichte ist, um so größer ist in erster Näherung die intragranulare Dissipation. Die intergranularen Pinningzentren sind auf einer viel größeren Längenskala angeordnet als die intragranularen Haftzentren. Hier ist die Flußschlauchdichte für maximale Dissipation schnell erreicht. Dies läßt den Schluß zu, daß für K_3C_{60} bei großen Wechselfeldern ein intragranularer Dissipationspeak auflösbar sein muß. Eine genaue Analyse der 30 G- Messung zeigt die Anwesenheit eines intragranularen Peaks, der jedoch bei kleineren Feldern durch den viel größeren intergranularen Peak verdeckt ist.

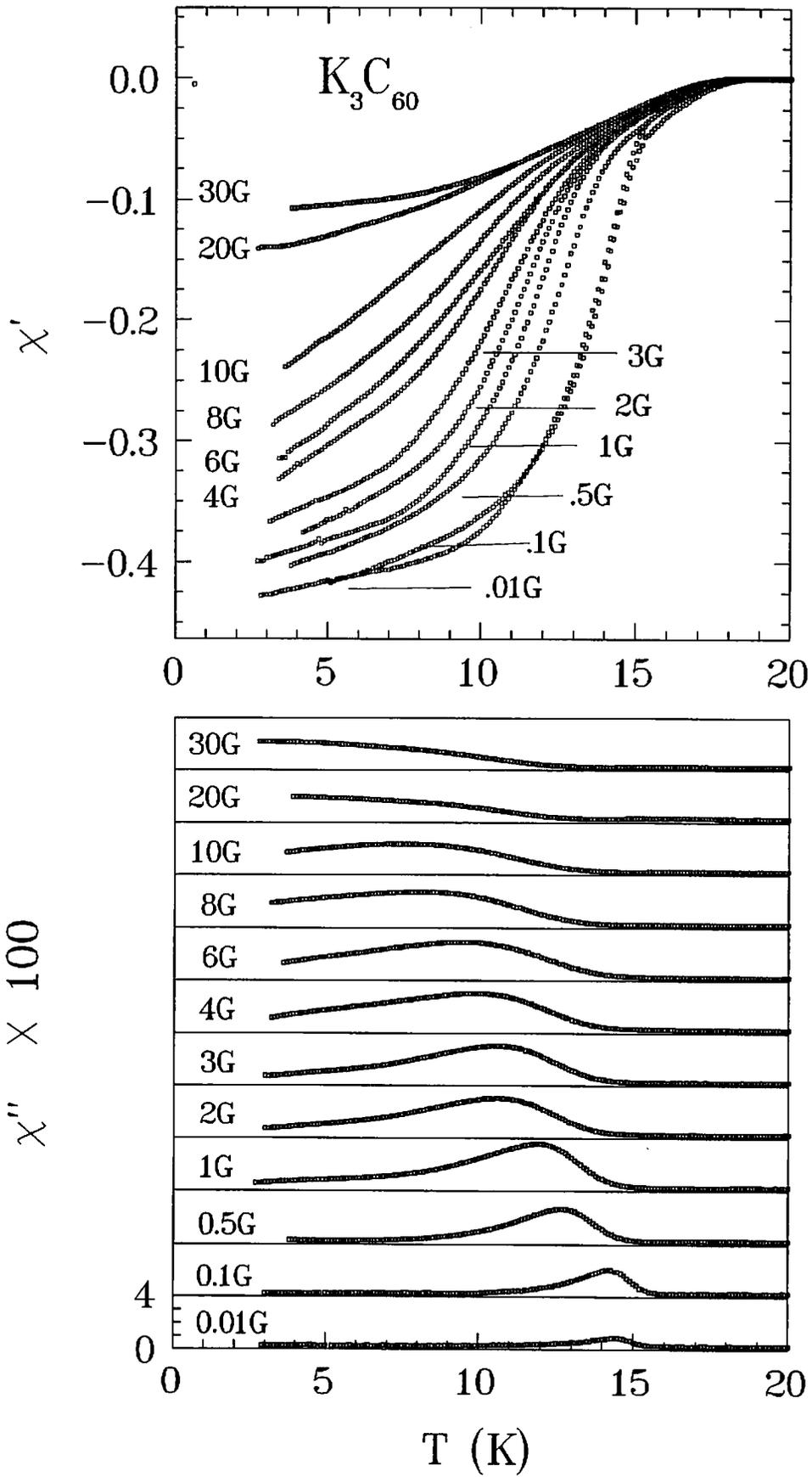


Abb. 6.2.1: Realteil $\chi'(T)$ und Imaginärteil $\chi''(T)$ von K_3C_{60} für verschiedene Wechselfelder. Die Frequenz des Wechselfeldes beträgt $\nu=107$ Hz.

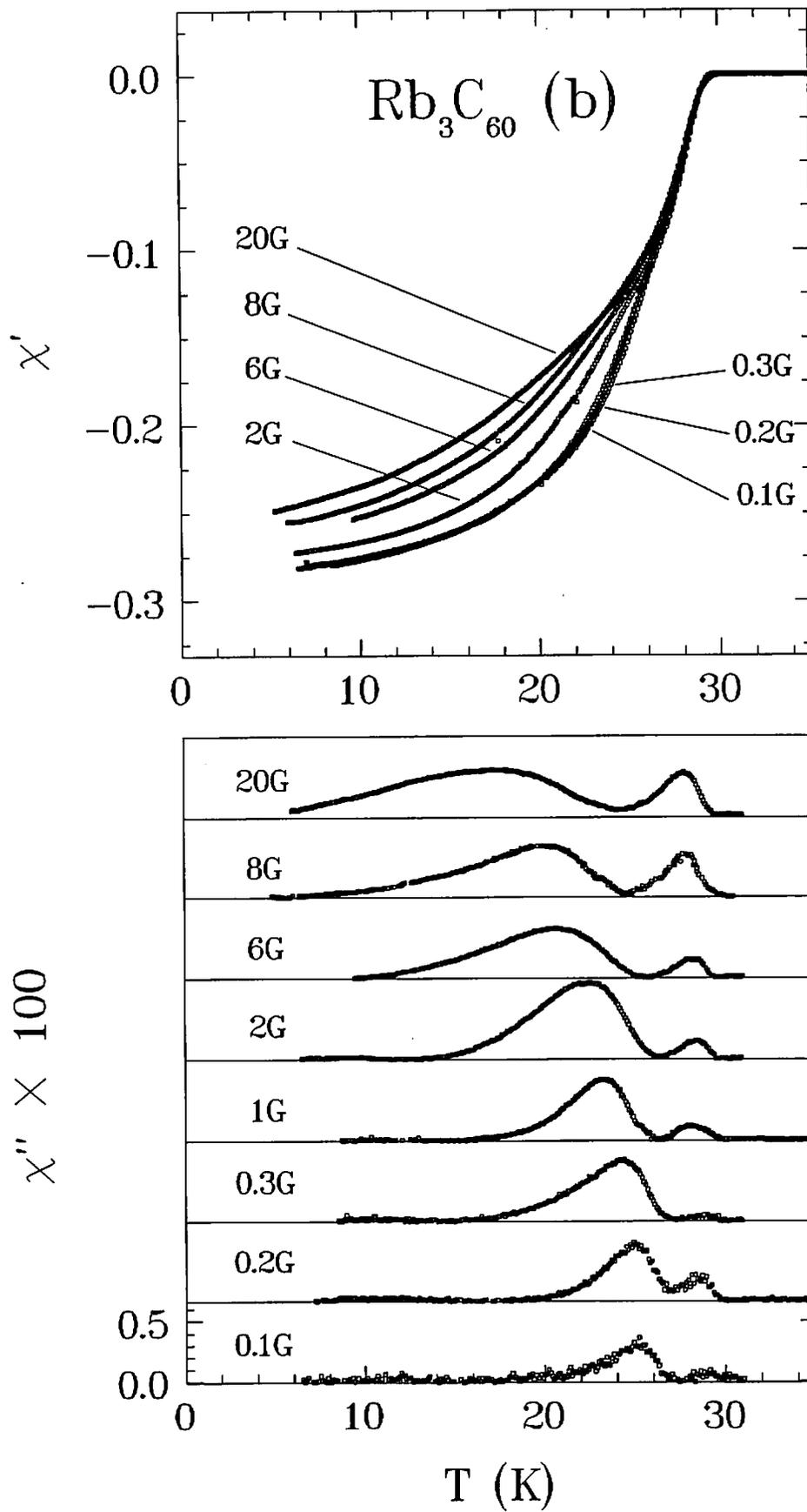


Abb. 6.2.2: Realteil $\chi'(T)$ und Imaginärteil $\chi''(T)$ von Rb_3C_{60} (b) für verschiedene Wechselfelder. Die Frequenz des Wechselfeldes beträgt $\nu=107$ Hz.

Rb₃C₆₀ (d)

Um den Einfluß der Präparation, bzw. der Dotierungsprozedur auf die Granularität zu untersuchen, wurde eine zweite Rb₃C₆₀-Probe präpariert. Hierbei wurde im Unterschied zu den Proben K₃C₆₀ und Rb₃C₆₀ (b) das Material während des Dotierens nicht gepreßt. Die Probe wurde nach der Präparation in zwei Teile aufgeteilt. Ein Teil wurde direkt im pulverförmigen Zustand untersucht, der andere Teil wurde in der Argonkammer mit einem Druck von 200 bar zu einer Pille (Höhe:2 mm, Durchmesser:6 mm) gepreßt. Beide Teile wurden in gleicher Art und Weise in der AC-Suszeptibilität untersucht. Abb. 6.2.3 zeigt das Ergebnis der Messung des ungepreßten Teils der Probe Rb₃C₆₀ (d). Die Übergangstemperatur liegt bei T_c=30 K und ist somit um 0,5 K gegenüber der Probe Rb₃C₆₀ (b) erhöht. Insgesamt ergibt sich sowohl quantitativ, als auch qualitativ eine recht gute Übereinstimmung mit dem Kurvenverlauf $\chi'(T)$ und $\chi''(T)$ der Probe Rb₃C₆₀ (b). Die Anwesenheit inter- und intragranularer Dissipation in dieser speziell ohne Druck präparierten Probe läßt vermuten, daß die granulare Struktur quasi schon durch das polykristalline C₆₀-Ausgangsmaterial vorgeprägt ist. Diese Vermutung wird in Kap. 6.2.2 bestätigt. Das C₆₀-Ausgangsmaterial bestimmt im wesentlichen die Granularität der Probe. Beim Dotieren diffundiert das Alkaliatom lediglich an die Tetraeder- und Oktaederplätze des C₆₀-Wirtsgitters. Korngrenzen werden hierbei nahezu nicht beeinflußt.

Abb. 6.2.4 zeigt die Resultate der Messungen am gepreßten Teil der Probe Rb₃C₆₀ (d). Die Übergangstemperatur ist hier gegenüber dem ungepreßten Teil um 1 K reduziert. Die $\chi'(T)$ -Kurve zeigt einen starken Einfluß der intergranularen Kopplung. Für das kleinste Wechselfeld B₀=0,05 G liegt der Wert des Realteils $\chi'(T)$ für T→0 bei -0,9, also recht nahe am theoretisch im Meissnerzustand erwarteten Wert von -1. Durch den Preßvorgang wurden zusätzliche Kontakte erzeugt, so daß die Probe zumindest bei kleinen Feldern eine nahezu 100 % Abschirmung des Volumens zeigt. Da der effektive Durchmesser der Probe nun im Vergleich zu Eindringtiefe groß ist, werden fast 100 % Abschirmung erreicht. Die intergranulare Kopplung setzt erst bei T_c^j≈25 K ein und wird mit zunehmendem Feld stark gestört. Der Dissipationspeak ist sehr groß (zwei Größenordnungen über dem der Pulverproben) und verschiebt sich mit zunehmendem Feld stark zu tieferen Temperaturen. Dies zeigt, daß die Kontakte durch den Preßvorgang viel schwächer sind, als die intergranularen Kontakte innerhalb der Partikel. Aufgrund der Entkopplung der Partikel mit zunehmendem Feld ist bei B₀=10 G die Situation der Pulverprobe erreicht. Die Partikel sind nahezu vollständig entkoppelt, und $\chi'(T)$ für T→0 entspricht nun dem Wert der Pulverprobe. Die 10 G-Messung der Pulverprobe ist zum Vergleich in Abb. 6.2.4 mit eingezeichnet.

Dieses Experiment zeigt somit klar, daß die Größe von $\chi'(T)$ für T→0 stark durch die Partikelgröße beeinflußt wird. Bei einem Probendurchmesser, der viel größer als die Eindringtiefe ist, beobachtet man die für phasenreines Material erwartete vollständige Abschirmung des gesamten Probenvolumens, d.h. $\chi'(T→0)=-1$.

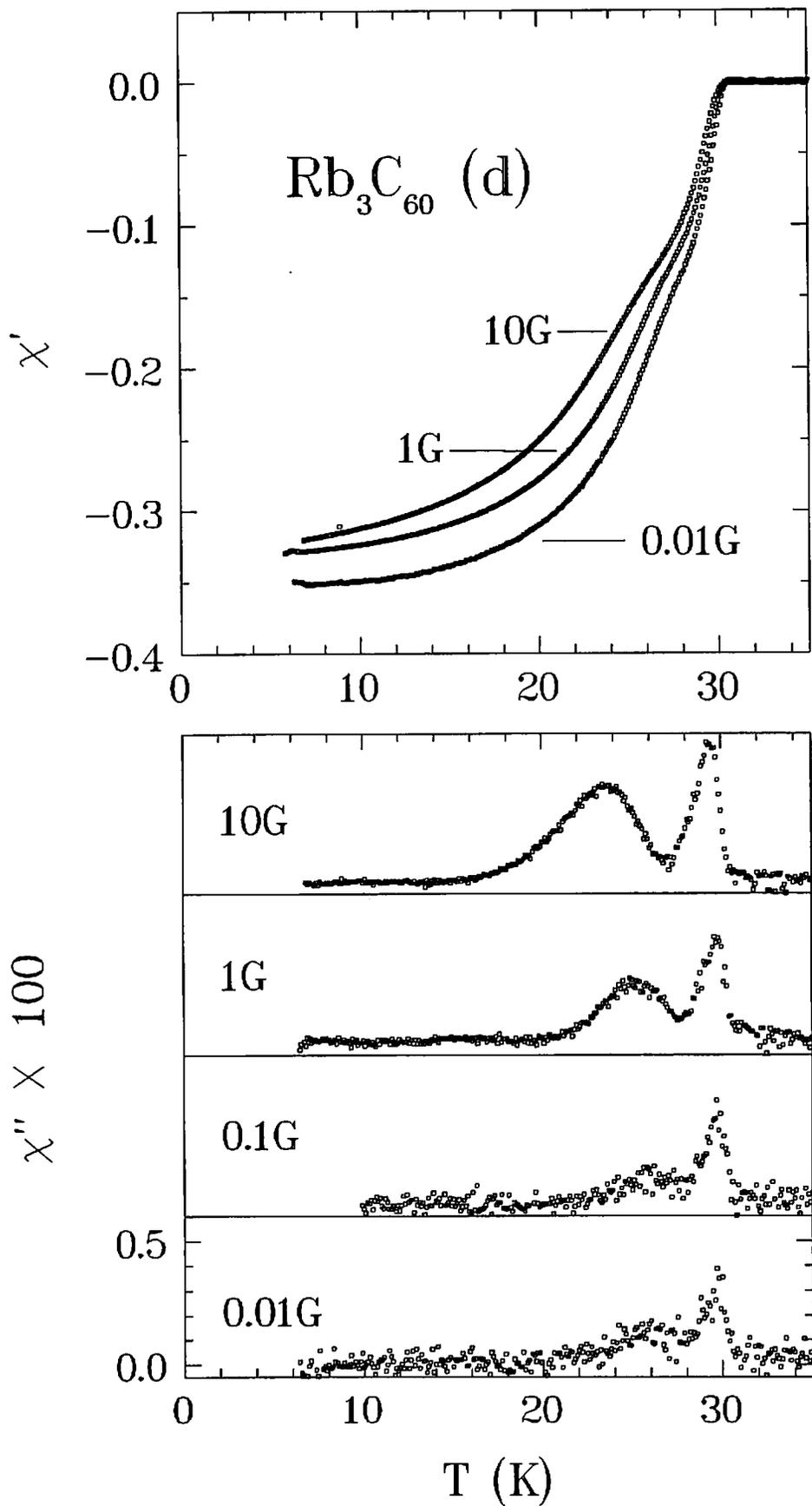


Abb. 6.2.3: Realteil $\chi'(T)$ und Imaginärteil $\chi''(T)$ von Rb_3C_{60} (d) für verschiedene Wechselfelder. Die Frequenz des Wechselfeldes beträgt $\nu=107$ Hz.

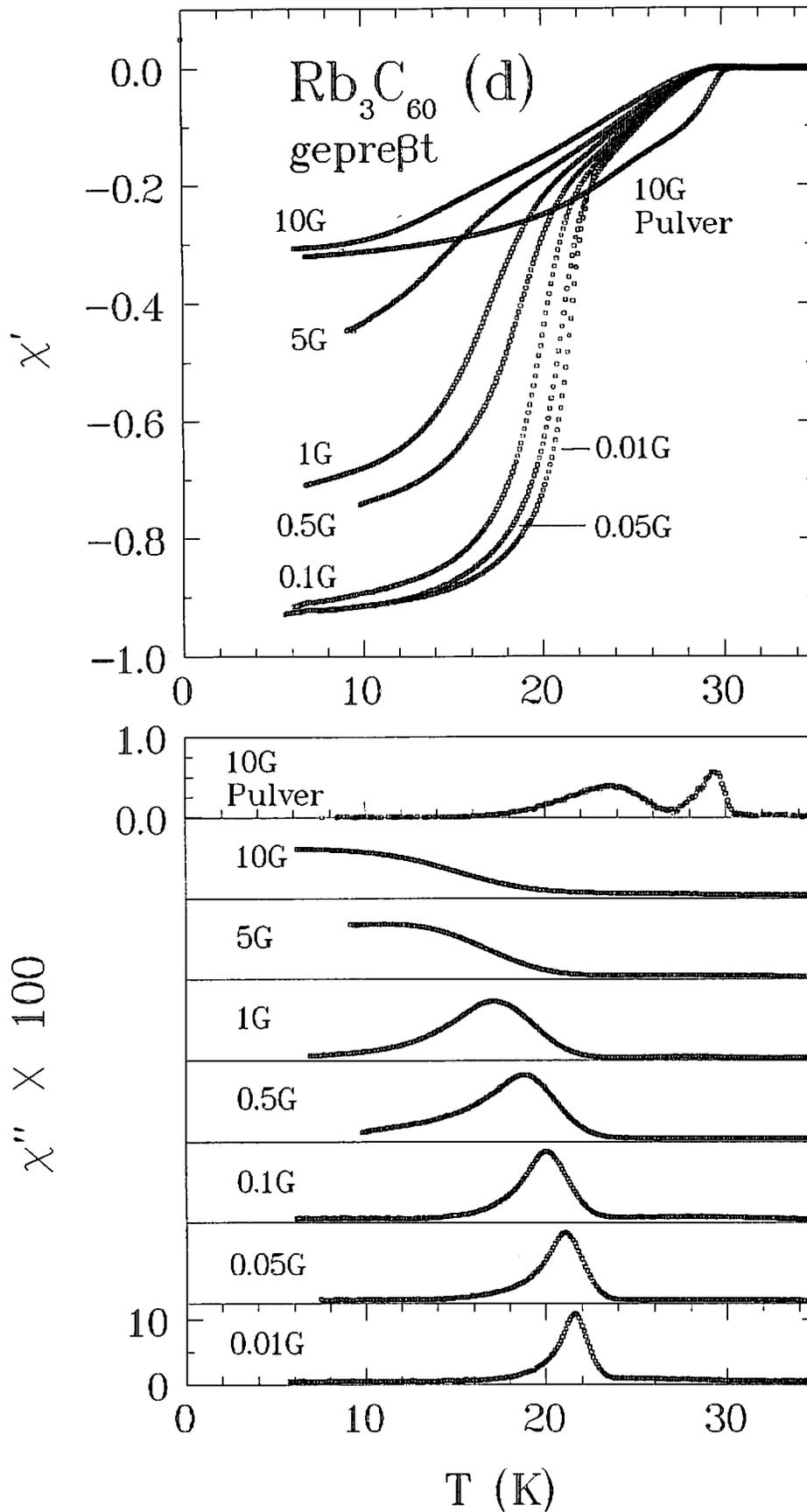


Abb. 6.2.4: Realteil $\chi'(T)$ und Imaginärteil $\chi''(T)$ des zur Pille gepreßten Teils der Probe Rb_3C_{60} (d) für verschiedene Wechselfelder. Die 10 G- Messung der pulverförmigen Probe Rb_3C_{60} (d) ist zum Vergleich mit eingezeichnet. Die Frequenz des Wechselfeldes beträgt $\nu=107$ Hz.

K_2RbC_{60}

Abb. 6.2.5 zeigt eine Suszeptibilitätsmessung des ternären Systems K_2RbC_{60} für ein Wechselfeld von $B_0=1$ G. Die Übergangstemperatur liegt bei $T_C=(21,5 \pm 0,5)$ K. Die für granulare Systeme typische Doppelpeakstruktur ist auch hier deutlich zu erkennen. Insgesamt zeigt sich quantitativ und qualitativ eine recht gute Übereinstimmung mit den Suszeptibilitätsergebnissen der Rb_3C_{60} -Proben.

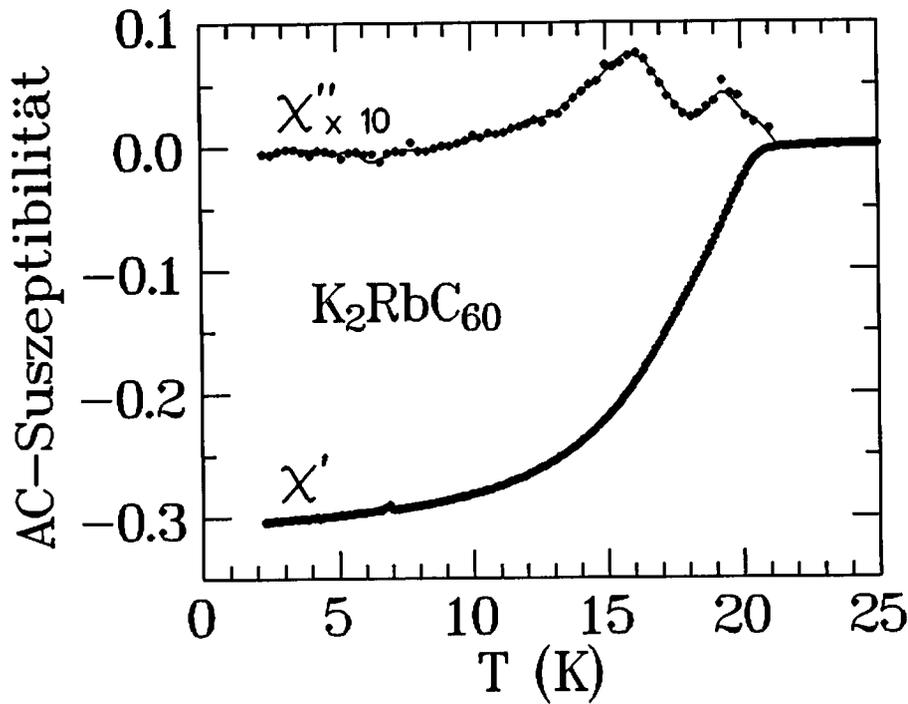


Abb. 6.2.5: Suszeptibilitätsmessung von K_2RbC_{60} in einem Wechselfeld von $B_0=1$ G.

Ba_xC_{60}

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Proben mit nominellen Zusammensetzungen Ba_3C_{60} , Ba_4C_{60} und Ba_6C_{60} untersucht. Die Analyse der Röntgendiffraktogramme (Kap. 5.2) der Proben zeigt, daß nur die Ba_3C_{60} -Probe aus einphasigem Material besteht. Die Proben mit nominellen Stöchiometrien Ba_4C_{60} und Ba_6C_{60} sind Gemische der drei intrinsischen Phasen des Ba-Systems: Ba_3C_{60} , Ba_4C_{60} und Ba_6C_{60} . Die intrinsische Phase Ba_4C_{60} liegt bei beiden Proben als Minoritätsphase vor. Aus den Röntgendiffraktogrammen kann man schließen, daß in der Probe mit der nominellen Zusammensetzung Ba_4C_{60} der Anteil der $x=4$ -Phase leicht erhöht ist. Eine quantitative Abschätzung der Anteile ist leider nicht möglich.

Die Messungen der AC- und der DC-Suszeptibilität [24] zeigen, daß die einphasige Ba_3C_{60} -Probe oberhalb von 2 K nicht supraleitend ist. Die Proben Ba_4C_{60} und Ba_6C_{60} zeigen hingegen einen supraleitenden Übergang bei $T_C=(6,8 \pm 0,2)$ K. Aufgrund der Mehrphasigkeit und der Granularität sind Aussagen bezüglich der für die Supraleitung verantwortlichen intrinsischen Phase problematisch. Die Ba_4C_{60} -Probe besitzt mit $\chi'(T \rightarrow 0) \approx -0,2$ bei $B_0 = 1$ G gegenüber der Ba_6C_{60} -Probe mit $\chi'(T \rightarrow 0) \approx -0,03$ bei $B_0=1$ G das größere diamagnetische Signal (Abb. 6.2.6). Bei gleich starkem Einfluß der Granularität für beide

Proben so ist das erhöhte diamagnetische Signal ein Indiz für eine intrinsische supraleitende Phase mit der Stöchiometrie $x=4$. ^{13}C -NMR-Untersuchungen an der nominell Ba_6C_{60} -Probe weisen eine nichtmetallische Majoritätsphase neben einer metallischen Minoritätsphase nach [24]. Auch dieses Resultat spricht für eine supraleitende Ba_4C_{60} -Phase. Die in NMR-Untersuchungen nachgewiesene nichtmetallische Phase könnte Ba_3C_{60} und B_6C_{60} sein. In einem einfachen Bild werden die leeren Leitungsbänder des C_{60} -Molekülkristalls durch das Dotieren sukzessive aufgefüllt. Für den zweiwertigen Donator (Ba^{2+}) ist das untere t_{1u} -Band bei einer Stöchiometrie von $x=3$ vollständig mit sechs Elektronen gefüllt, und man erwartet wie bei K_6C_{60} einen nichtmetallischen Zustand. Das nächsthöhere t_{1g} -Band kann durch maximal sechs weitere Elektronen besetzt werden. Dies würde für Ba_6C_{60} einer vollständigen Füllung des t_{1g} -Bandes entsprechen, was ebenfalls einen nichtmetallischen Zustand zur Folge hätte. Für Ba_4C_{60} hingegen ist das t_{1g} -Band fast halb gefüllt (der Idealwert wäre $x=4,5$), und man erwartet in Analogie zu den alkalimetalldotierten Systemen maximale metallische Leitfähigkeit und Supraleitung. Bei Ca_xC_{60} paßt die Supraleitung der Stöchiometrie $x=5$ recht gut in dieses Bild [20]. Bei Ba_xC_{60} wird die maximale metallische Leitfähigkeit durch Widerstandsmessungen an Filmen der Stöchiometrie $x=2$ und $x=5$ zugeordnet [28,29], die Supraleitung jedoch der Zusammensetzung $x=6$ [26]. Dies wird im allgemeinen durch einen unvollständigen Ladungsübertrag ($\text{Ba}^{1.5+}$) durch eine Hybridisierung der Ba-Zustände mit den C_{60} -Bändern erklärt. Photoemissionsuntersuchungen an Ba-dotierten Filmen weisen stark auf eine Hybridisierung hin (Kapitel 5.2, [30,31]). Die Photoemissionsergebnisse können jedoch auch die Folge metallischer Oberflächenphasen sein, wie in Referenz [32] diskutiert wird.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte mittels der Röntgenstrukturanalyse eine dritte intrinsische Phase der Stöchiometrie $x=4$ im Ba_xC_{60} -System identifiziert werden. Die Supraleitung wird entgegen den Ergebnissen von Kortan et al. [26] dieser Phase der Zusammensetzung $x=4$ zugeschrieben. Allgemein ist die Frage nach der eigentlichen supraleitenden Phase (oder Phasen?) noch nicht völlig geklärt. Die Untersuchung des Ba-Systems ist relativ schwierig, da die Proben noch reaktiver als die alkalimetalldotierten Fulleren-supraleiter sind. Beispielsweise führten Versuche die Probe in der Argonkammer zu pressen zum Verlust der Supraleitfähigkeit. Die Präparation ist komplizierter als bei den alkalimetalldotierten Proben (Kap. 5.1, [9]) und die Synthese einphasiger Ba_4C_{60} - und Ba_6C_{60} -Proben mit dem hier benutzten Verfahren ist fraglich.

Abb. 6.2.6 zeigt den Realteil der AC-Suszeptibilität für Ba_4C_{60} in verschiedenen Wechselfeldern. Die Imaginärteile zeigen keinerlei Peakstruktur und sind nicht dargestellt. Der Übergang zur Supraleitung findet bei $T_c=6,8$ K statt. Der Einfluß des Wechselfeldes auf die "Sprunghöhe" $\chi'(T)$ für $T \rightarrow 0$ ist im Vergleich zu Rb_3C_{60} und K_3C_{60} groß. Dies läßt einerseits auf eine kleine Partikelgröße und andererseits auf eine große supraleitende Eindringtiefe $\lambda(0)$ schließen. In Kap. 7.3.4 wurde die Eindringtiefe aus dem oberen kritischen Feld abgeschätzt. Laut dieser Abschätzung besitzt das Ba-dotierte C_{60} die größte Eindringtiefe, was die starke Unterdrückung des diamagnetischen Signals erklären würde.

Des weiteren sollten, da das gleiche C_{60} -Ausgangsmaterial zur Präparation verwendet wurde, die Partikelgrößen ähnlich sein. Das Inset in Abb. 6.2.6 zeigt die $\chi'(T)$ -Kurven in einem größeren Maßstab für $B_0=5$ G und $0,5$ G. Der Übergang bei $T_c=6,8$ K ist deutlich zu erkennen, und das Auseinanderlaufen der Kurven ist möglicherweise auf eine schwache Kopplung der Körner bei $T_c^j \approx 6,4$ K zurückzuführen.

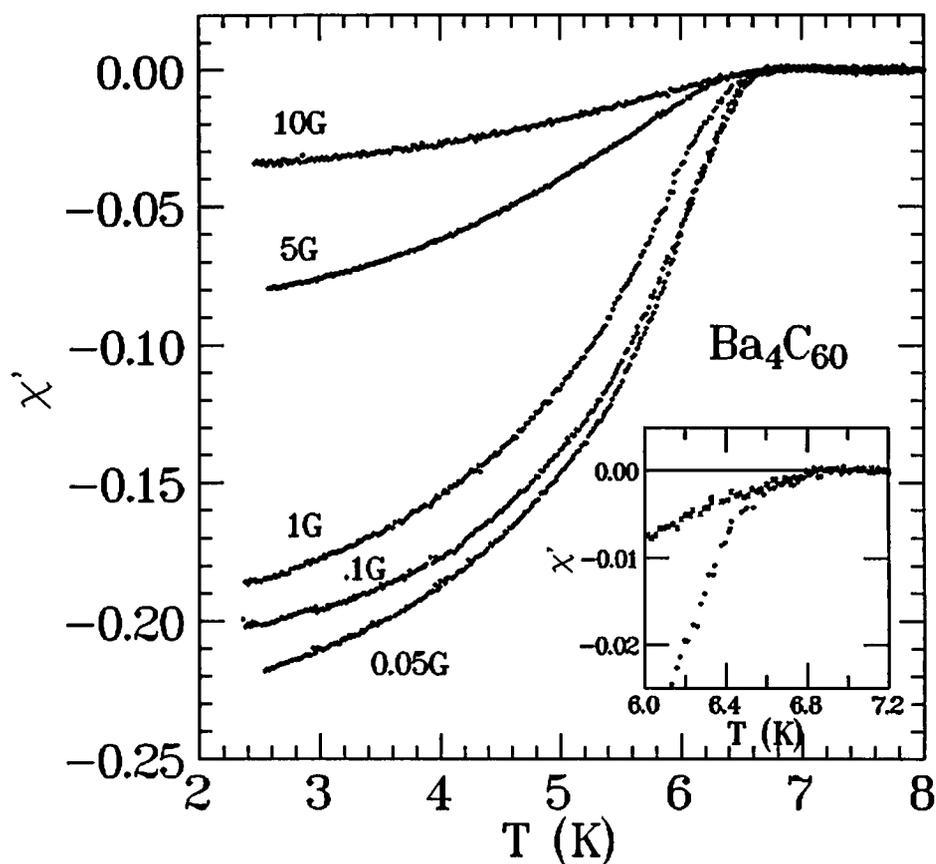


Abb. 6.2.6: Realteil $\chi'(T)$ der Probe mit nomineller Zusammensetzung Ba_4C_{60} für verschiedene Wechselfelder. Die Frequenz des Wechselfeldes beträgt $\nu=777$ Hz. Das Inset zeigt für die Felder $B_0=5$ G und $B_0=0,05$ G den supraleitenden Übergang in einer vergrößerten Darstellung.

Abb. 6.2.7 zeigt eine Gleichfeldsuszeptibilitätsmessung der Probe Ba_4C_{60} von G. Sparn und M. Weiden (TH Darmstadt) im Feld von 100 G. Die Suszeptibilität wurde hier zu $\chi_{DC} \approx -0,015$ für $T \rightarrow 0$ abgeschätzt. Dieser Wert liegt deutlich unter dem Wert der 10 G-Messung der AC-Suszeptibilität. Auffällig ist auch, daß es nahezu keinen Unterschied zwischen den χ_{DC} -Kurven für Nullfeldkühlung (ZFC) und Feldkühlung (FC) gibt. Der Unterschied zwischen den Kurven ist im allgemeinen ein Maß für das Flußpinning in der Probe. Aufgrund von intergranularem Flußschlauchpinning wird der Fluß bei der FC-Messung nicht vollständig aus der Probe gedrängt, was in der Regel zu einer viel kleineren diamagnetischen Suszeptibilität führt. Die Abwesenheit von intergranularem Pinning (=intergranularer Kopplung) erklärt die Messung. Bei einem Feld von 100 G sind die

einzelnen Körner fast vollständig entkoppelt. Durch die Partikelgröße und die große Eindringtiefe ist die diamagnetische Suszeptibilität stark reduziert.

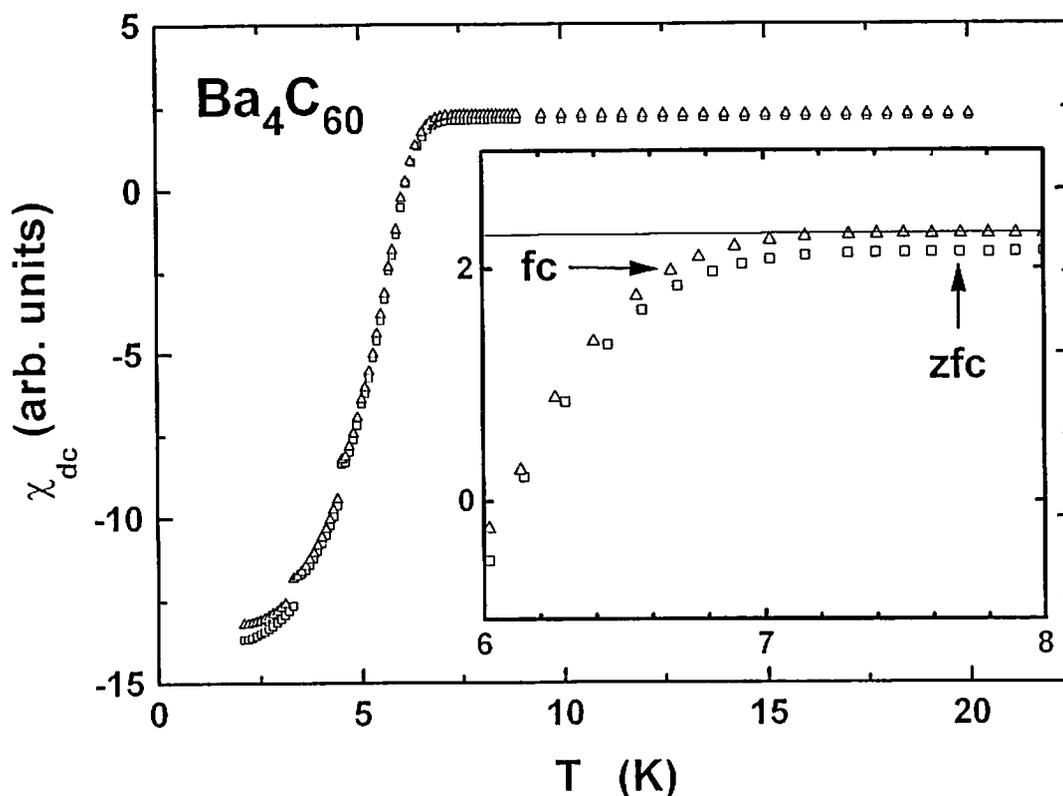


Abb. 6.2.7: Gleichfeldsuszeptibilität der Probe Ba_4C_{60} (nominelle Zusammensetzung) im Feld von 100 G. Das Inset zeigt den Übergang in vergrößerter Darstellung. Messung von G. Sporn und M. Weiden [23] (ZFC: Nullfeldkühlung, FC: Feldkühlung).

In der Darstellung der DC-Suszeptibilitätskurve in Abb. 6.2.7 ist aufgrund des extrem kleinen diamagnetischen Signals bei 100 G auch deutlich ein relativ kleiner paramagnetischer Beitrag oberhalb von T_C zu erkennen. Die Feld- und Temperaturabhängigkeit dieses Beitrags ist insbesondere bei höheren Feldern bei der Bestimmung des oberen kritischen Magnetfeldes (Kap. 7.2, Abb. 7.2.7) zu beobachten. Eine quantitative Auswertung ist jedoch aufgrund der Mehrphasigkeit der Probe und möglicher apparativer Effekte (z.B. magnetische Verunreinigungen im Glasröhrchen) nicht möglich. Allgemein wird bei den magnetischen Messungen an Fullerenverbindungen oft ein paramagnetischer Untergrund beobachtet, der durch die Anlagerung von molekularem Sauerstoff in einem kleinen Anteil undotiertem C_{60} erklärt wird. ESR-Untersuchungen am C_{60} -Ausgangsmaterial weisen trotz Sublimation noch eine endliche Spinkonzentration nach [9].

(b) Diskussion von $\chi'(T)$ für $T \rightarrow 0$: Einfluß der Granularität

In Abbildung 6.2.8 ist der Realteil χ' der AC-Suszeptibilität bei $T=5$ K ($T=2,5$ K für Ba_4C_{60}) als Funktion des Wechselfeldes B_0 aufgetragen. Die starke Reduktion des diamagnetischen Signals mit dem Wechselfeld aufgrund der Entkopplung der Körner und dem dadurch verstärkten Effekt der Eindringtiefe ist deutlich erkennbar. Bei Ba_4C_{60} und K_3C_{60} ist die Abnahme des Signals mit zunehmendem Feld am stärksten. Dies ist plausibel, da bei diesen Systemen die Eindringtiefe größer als bei Rb_3C_{60} ist (Kap. 7.3.4). Die Sättigung des diamagnetischen Signals für kleine Felder entspricht dem Zustand vollständiger Kopplung der Körner. Für große Wechselfelder erwartet man ebenfalls eine Sättigung und zwar dann, wenn die Körner vollständig entkoppelt sind. Dieses Verhalten ist im Ansatz nur bei K_3C_{60} und Ba_4C_{60} zu beobachten.

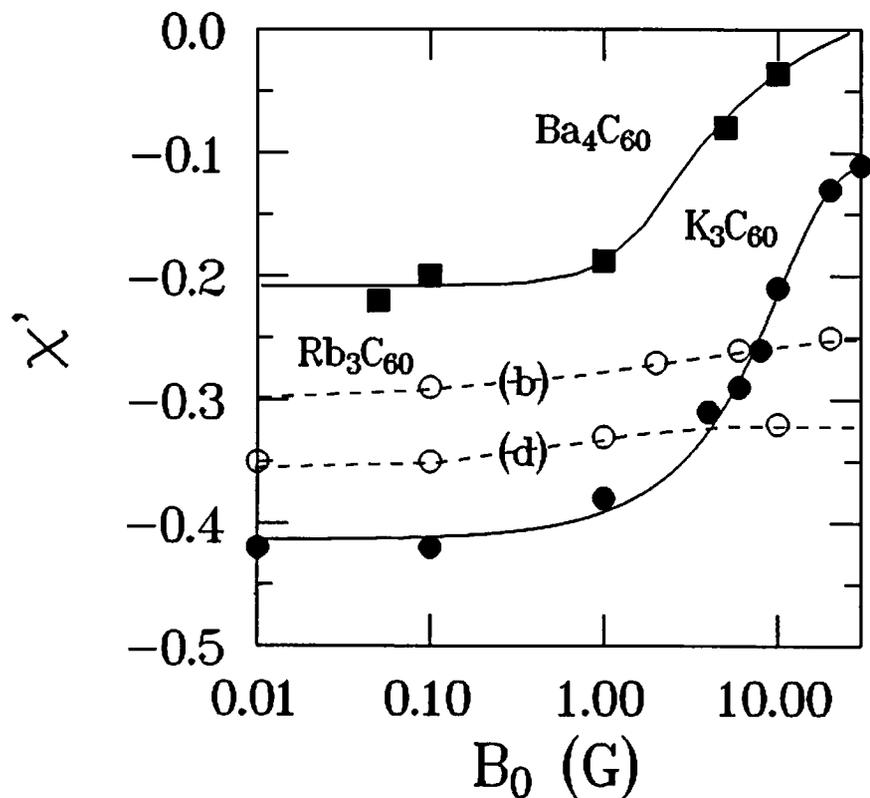


Abb. 6.2.8: Halblogarithmische Darstellung des diamagnetischen Signals χ' bei $T=5$ K (2,5 K für Ba_4C_{60}) als Funktion des Wechselfeldes B_0 . Die Buchstaben (b) und (d) kennzeichnen die beiden verschiedenen Rb_3C_{60} -Proben.

^{13}C -NMR-Untersuchungen und Röntgenstrukturuntersuchungen weisen die Einphasigkeit der alkalimetalldotierten Proben innerhalb eines Fehlers von etwa 5 % nach. Man erwartet somit in Abb. 6.2.8 ein diamagnetisches Signal von nahezu $\chi' = -1$, was einem supraleitendem Volumenanteil von 100 % entspricht. Dies macht nochmals den starken Einfluß der endlichen Partikelgröße auf das diamagnetische Signal, bzw. den hier bestimmten supraleitenden Volumenanteil deutlich. Im folgenden wird das diamagnetische Signal der Einfachheit halber als supraleitender Volumenanteil σ_s bezeichnet.

Bei den hier untersuchten Proben findet man bei den kleinsten Feldern, d.h. im gekoppelten Zustand, supraleitende Volumenanteile von 44 % für K_3C_{60} und 22 % für Ba_4C_{60} (Tab. 6.2.1). Diese Werte werden im wesentlichen durch den Reduktionsfaktor $P(r/\lambda)$ bestimmt. Dieser Faktor berücksichtigt den Verlust an supraleitendem Volumen bei Partikeln mit einem mittleren Radius r , der in der Größenordnung der supraleitenden Eindringtiefe $\lambda(0)$ liegt. Nimmt man eine kugelförmige Probengeometrie an, so kann aus dem supraleitenden Volumenanteil und Gl. 4.11. das Verhältnis r/λ bestimmt werden. Bei Ba_4C_{60} ist diese Bestimmung aufgrund der Mehrphasigkeit der Probe allerdings nicht möglich. Aus dem Verhältnis r/λ läßt sich unter Verwendung der in Kap. 7.3.4 bestimmten Werte für die Eindringtiefe $\lambda(0)$ von K_3C_{60} und Rb_3C_{60} der Partikelradius abschätzen. Der Partikelradius ermöglicht wiederum eine Abschätzung der intergranularen kritischen Stromdichte.

	T_C	σ_s	$\lambda(0)$	$r/\lambda(0)$	r
	K	%	Å		μm
K_3C_{60}	17,8	44 ± 4	2290	$4,1 \pm 0,4$	$0,94 \pm 0,09$
Rb_3C_{60} (b)	29,5	29 ± 3	1772	$2,8 \pm 0,3$	$0,50 \pm 0,05$
Rb_3C_{60} (d)	30	35 ± 3	1772	$3,2 \pm 0,2$	$0,57 \pm 0,04$
Rb_3C_{60} (d), gepreßt	29	92 ± 3	1772	≥ 40	≥ 7
Ba_4C_{60}	6,8	22 ± 2	—	—	—
Ba_6C_{60}	6,8	3	—	—	—
K_2RbC_{60}	21,5	31 ± 3	—	$2,9 \pm 0,3$	—

Tab. 6.2.1: Übergangstemperatur, supraleitendes Abschirmvolumen, Eindringtiefe und mittlerer Partikelradius

Die hier bestimmten $r/\lambda(0)$ -Werte von 4,1-2,8 hängen von der Präparationsmethode und von dem verwendeten C_{60} -Ausgangsmaterial ab. Allgemein liegen die Werte innerhalb der gleichen Größenordnung wie die von M. Kraus ([33], $r/\lambda(0)=3,3$) und A.I. Sokolov ([34] $r/\lambda(0)=4,8$) für Rb_3C_{60} -Pulverproben bestimmten Werte. Für keramische Hochtemperatur-supraleiter mit Eindringtiefen der gleichen Größenordnung findet man aufgrund der größeren Partikel typische Werte von $r/\lambda(0)=11,4$ für $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [35]. Wie in Kapitel 6.2.2 gezeigt wird, konnte die Probenpräparation im Rahmen der Arbeit bezüglich des Kristallwachstums optimiert werden, was zu einem ähnlichen Verhältnis von $r/\lambda(0) \approx 10$ führt.

Die Probe Rb_3C_{60} (d) wurde von P. Jess und H.P. Lang hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der supraleitenden Energielücke $\Delta(T)$ an der Universität Basel mit einem Rastertunnelmikroskop (STM) untersucht [36]. Hierbei wurden Partikel mit einem Durchmesser von einigen 100 nm, d.h. einigen Zehntel μm , identifiziert [37,38]. Die obige Abschätzung (Tab. 6.2.1) von $r \approx 0,6 \mu m$ für den mittleren Partikelradius ist somit in guter

Übereinstimmung mit den STM-Untersuchungen. Allgemein sind die Werte als Mittelwerte zu verstehen, da in einer Pulverprobe in der Regel eine ganze Verteilung von Partikelgrößen vorliegt. Untersuchungen der granularen Proben mit dem Elektronenmikroskop finden typische Partikelgrößen unter $1 \mu\text{m}$ [1]. Die Partikelgröße ist im wesentlichen durch das C_{60} -Ausgangsmaterial vorgegeben. Lichtmikroskopische Bestimmungen finden beim Ausgangsmaterial zur Präparation der granularen Proben eine Verteilung von $0,1 \mu\text{m}$ - $10 \mu\text{m}$ [9,38]. Die Korngröße, d.h. die Größe der intragranularen einkristallinen Bereiche, kann durch eine Analyse der Röntgendiffraktogramme bestimmt werden. Die Linienverbreiterung als Funktion des Beugungswinkels 2θ gibt Information über den kleinsten Bereich kohärenter Streuung im Innern des Partikels ("Williamson-Hall"-Analyse [9]). Für die Probe Rb_3C_{60} (b) wurde ein Wert von $R=397 \text{ \AA}$ bestimmt [9]. Bei vollständiger Entkopplung der Körner ist somit eine drastische Reduktion des diamagnetischen Signals zu erwarten, da der Wert der Eindringtiefe $\lambda(0)$ hier mehr als das Vierfache des Korndurchmessers beträgt. Hier zeigt sich auch, daß die Anwendung des Beanschen Modells zur Bestimmung intragranularer Stromdichten in diesem Fall fraglich ist, da die Grundvoraussetzung des Beanschen Modells, d.h. die Bildung eines Feldgradienten durch Flußschlauchpinning (Kap. 4.3.2), nicht mehr erfüllt ist.

(c) Diskussion des dissipativen Anteils $\chi''(T)$: Intergranulare kritische Stromdichte

Die Analyse des intergranularen Dissipationspeaks der AC-Suszeptibilität erlaubt die Bestimmung des Feldes $B_p(T)$ (siehe Kap. 4.3.1). Abbildung 6.2.9 zeigt $B_p(T)$ für K_3C_{60} und Rb_3C_{60} (b). Unter Verwendung des Beanschen Modells (Kap. 4.3.2) und Gl.4.8 ($j_c(T) \approx B_p(T)/\mu_0 r$) läßt sich zusammen mit den im letzten Abschnitt bestimmten Partikelradien die intergranulare Stromdichte für K_3C_{60} und Rb_3C_{60} abschätzen (Abb. 6.2.10). Die Temperaturabhängigkeit der intergranularen Stromdichte läßt sich recht gut mit der folgenden Gleichung (Kap. 4.3.3, Gl. 4.13) beschreiben:

$$j_c^j = j_c^j(0) \left(1 - \frac{T}{T_c^j} \right)^m \quad (6.1)$$

Tabelle 6.2.2 gibt die Parameter der Anpassung für K_3C_{60} und Rb_3C_{60} (b) wieder. Die Exponenten m liegen in guter Übereinstimmung mit dem für einen "weak link"- bzw. Supraleiter-Metall-Supraleiter-Tunnelkontakt erwarteten Exponenten von $m=2$ (Kap. 4.3.3). Rb_3C_{60} besitzt im Vergleich zu K_3C_{60} die größere intergranulare Stromdichte (Abb. 6.2.10). Dies erklärt den schwachen Einfluß des Wechselfeldes auf das diamagnetische Signal für Rb_3C_{60} (Abb. 6.2.8). Die kritische Stromdichte zur stärkeren Entkopplung der Körner wird bei Rb_3C_{60} erst bei höheren Wechselfeldern erreicht. In der doppeltlogarithmischen Darstellung der intergranularen kritischen Stromdichte ist der Verlauf gemäß Gleichung 6.1 deutlich zu erkennen.

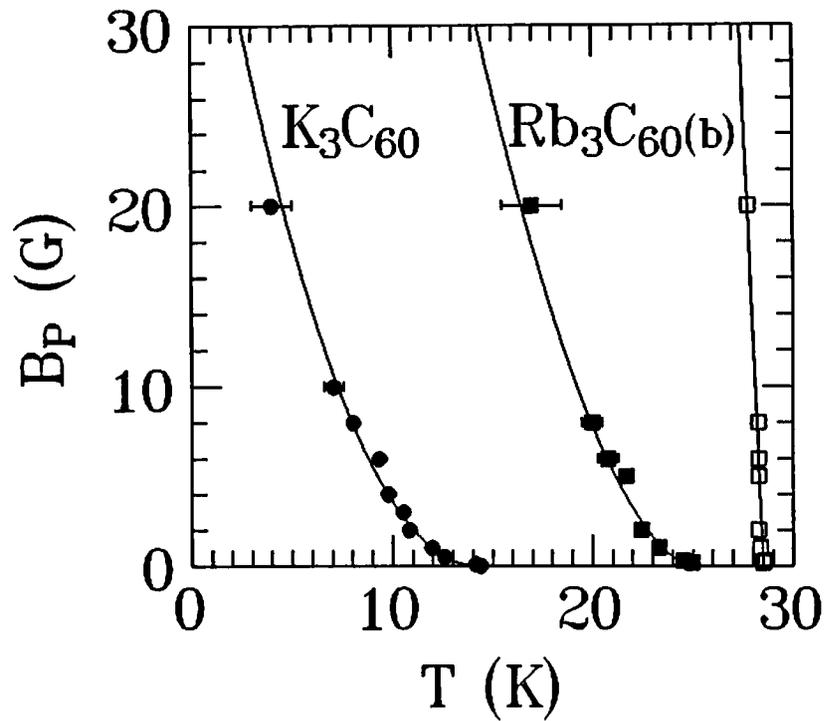


Abb. 6.2.9: $B_p(T)$ für intergranulare Dissipation (● K_3C_{60} , ■ $Rb_3C_{60}(b)$) und für intragranulare Dissipation (□ $Rb_3C_{60}(b)$). Die durchgezogenen Linien stellen die Anpassungen mit Gleichung 6.1 dar.

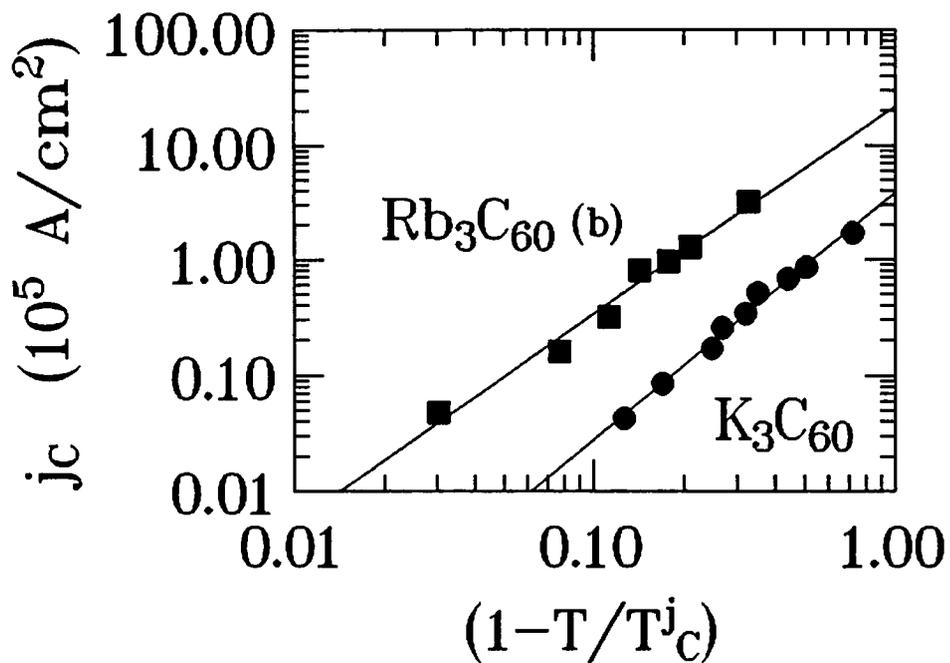


Abb. 6.2.10: Doppellogarithmische Darstellung der intergranularen kritischen Stromdichte für K_3C_{60} und $Rb_3C_{60}(b)$. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Anpassung gemäß Gleichung 6.1 mit den Parametern aus Tab. 6.2.2.

	T_c^j	$j_c^j(0)$	m
	K	10^5 A/cm^2	
K_3C_{60}	14,5	$3,8 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,1$
Rb_3C_{60} (b)	25,3	22 ± 4	$1,8 \pm 0,1$

Tab. 6.2.2: Parameter zur Beschreibung der intergranularen kritischen Stromdichte gemäß Gleichung 6.1.

Der für $T \rightarrow 0$ abgeschätzte Wert der intergranularen Stromdichte liegt in der gleichen Größenordnung wie die aus Magnetisierungsmessungen von Politis et al. [39] und Sakamoto et al. [40] für granulare Rb_3C_{60} -Proben abgeschätzten Werte. Bei Sinterkörpern granularer Hochtemperatursupraleiter werden ähnlich hohe Werte für $j_c(T \rightarrow 0)$ bestimmt ($\approx 10^4 \text{ A/cm}^2$ für Bi-2223 [41] und $\approx 10^6 \text{ A/cm}^2$ für $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ [42]).

(d) Diskussion der Auftragung χ'' vs. χ'

Nach dem Modell von Bean (Kap. 4.3.2) liegt in einer Auftragung des Imaginärteils χ'' als Funktion des Realteils χ' das Dissipationsmaximum in χ'' bei $\chi' = -0,375$. Bei anderen Modellen, wie beispielsweise einem einfachen Relaxationsmodell erwartet man gerade dann maximale Dissipation, wenn $\omega\tau = 1$ gilt, was gemäß Gl. 4.6. zu $\chi' = -0,5$ führt. Das Beansche Modell berücksichtigt nicht explizit die Frequenzabhängigkeit der Suszeptibilität, sondern beschreibt diese über eine nichtlineare Abhängigkeit von der frequenzunabhängigen Größe $x = B_0/B_p$ (Kap. 4.3.2, Gl. 4.9).

Abbildung 6.2.11 zeigt den Imaginärteil als Funktion des Realteils für die Rb_3C_{60} - und K_3C_{60} -Proben bei $B_0 = 2 \text{ G}$. Die Suszeptibilitätsanteile χ' und χ'' wurden auf $\chi'(T \rightarrow 0) = -1$ normiert. Man erkennt in dieser Auftragung deutlich die inter- und intragranularen Beiträge zur komplexen Suszeptibilität. Der Vergleich der beiden Beiträge mit dem nach Bean erwarteten Kurvenverlauf (in Abb. 6.2.11, unten) zeigt eine relativ gute qualitative Übereinstimmung mit einem Maximum bei $\chi' \approx -0,4$ für alle Proben. Eine quantitative Analyse mit dem Beanschen Modell ist bei den granularen Proben aufgrund der Mischung inter- und intragranularer Suszeptibilitätsanteile nicht möglich.

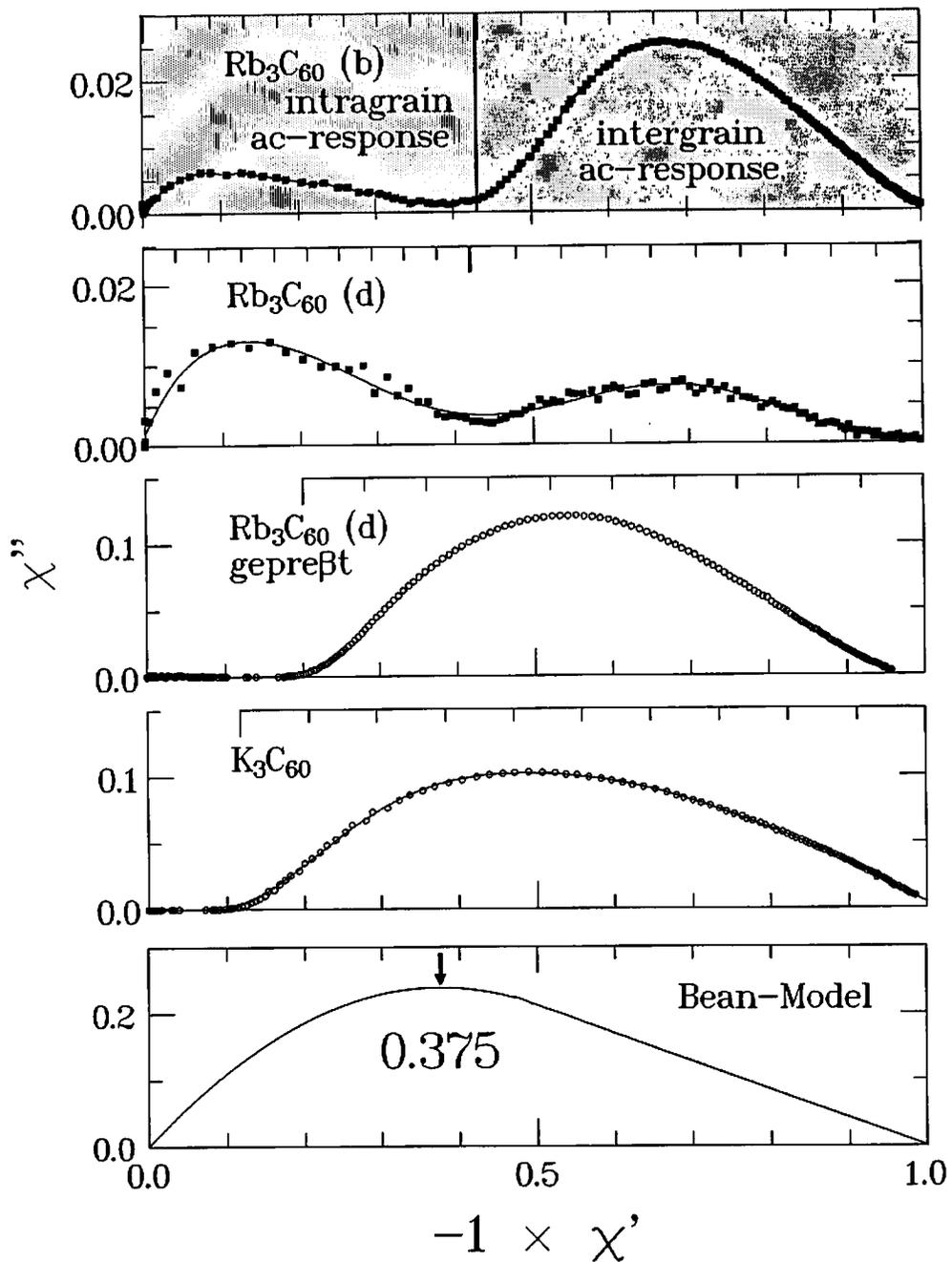


Abb. 6.2.11: Imaginarteil χ'' als Funktion des Realteils χ' bei $B_0=2$ G und $\nu=107$ Hz. Die Daten wurden auf $\chi'(T \rightarrow 0) = -1$ normiert. Die zweite χ' -Achse (oben) normiert den inter- bzw. den intragranularen Suszeptibilitätsanteil.

6.2.2 Proben ohne intergranulare Kopplung

(a) $\chi'(T)$ und $\chi''(T)$ für verschiedene Felder B_0

Rb_3C_{60} (c)

AC-Suszeptibilitätsmessungen der Probe Rb_3C_{60} (c) werden in Abbildung 6.2.12 präsentiert. Der Übergang in den supraleitenden Zustand findet bei $T_c = 30,7$ K statt, und der Übergang in $\chi'(T)$ ist sehr scharf. Für $T \rightarrow 0$ ist keine Entkopplung zu beobachten. Das diamagnetische Signal für $T \rightarrow 0$ beträgt für alle Wechselfelder $\chi' = -0,69$.

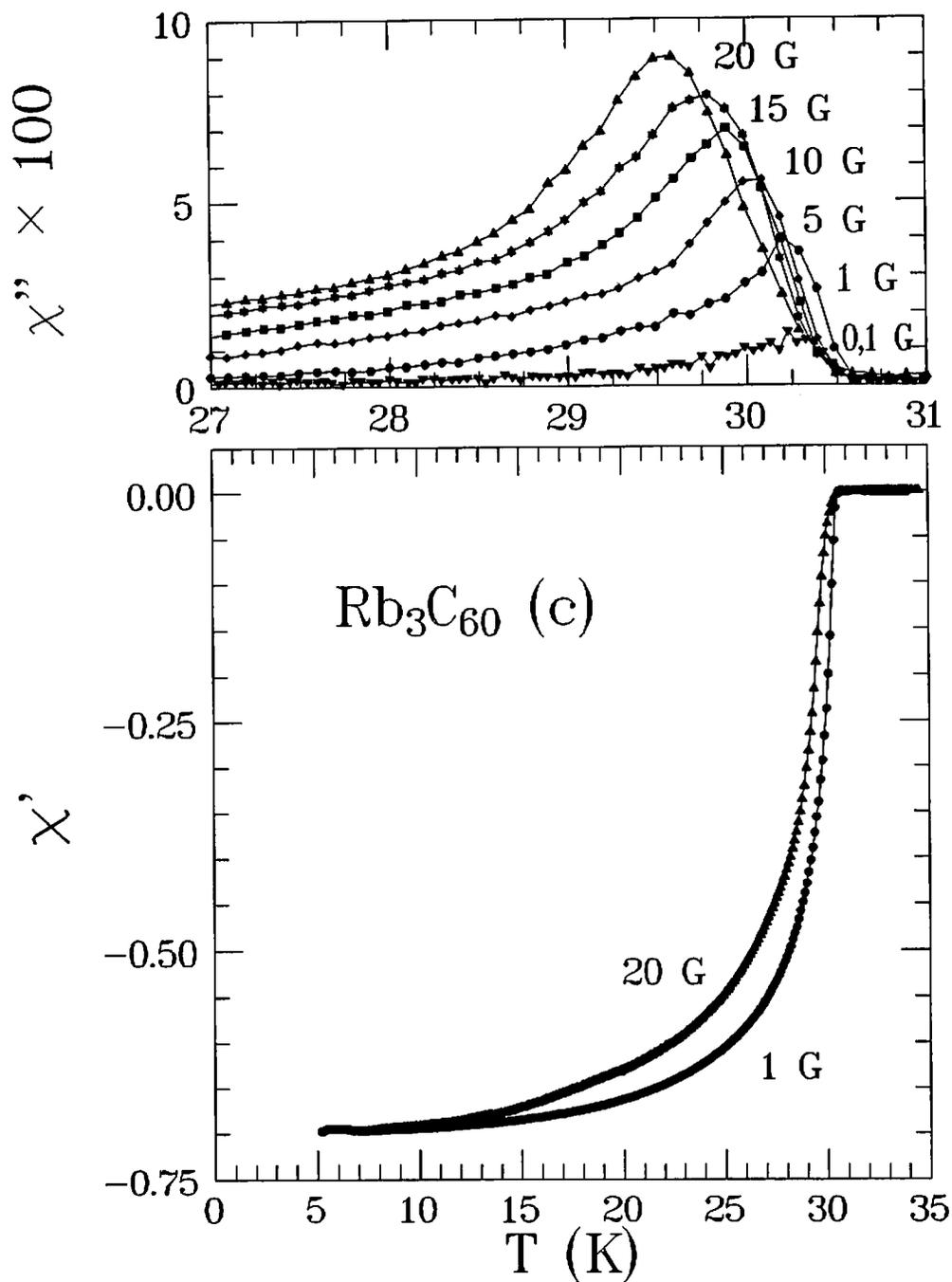


Abb. 6.2.12: Realteil χ' und Imaginärteil χ'' der Wechselfeldsuszeptibilität von Rb_3C_{60} (c) als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Wechselfeldern.

Der Imaginärteil zeigt nur einen schmalen Dissipationspeak. Die Verschiebung des Peakmaximums mit dem Wechselfeld ist extrem klein (Man beachte die stark vergrößerte Temperaturskala in der Darstellung des Imaginärteils). Dies zeigt, daß es sich hierbei um einen intragranularen Dissipationspeak handelt. Die unsymmetrische Form des Dissipationspeaks entspricht qualitativ der nach dem Beanschen Modell erwarteten Peakform (Abb. 4.3.3).

$\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$

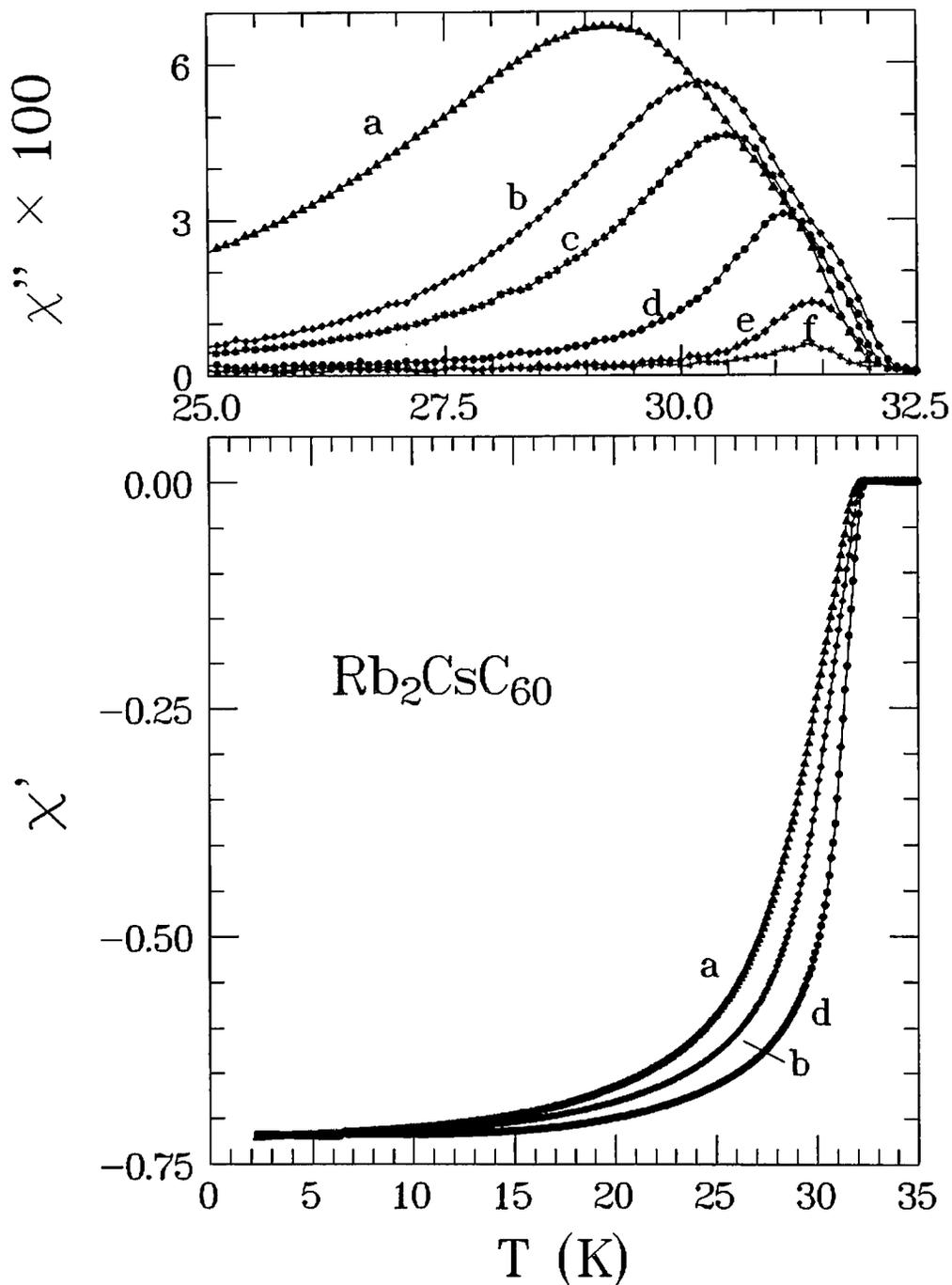


Abb. 6.2.13: Realteil χ' und Imaginärteil χ'' der Wechselfeldsuszeptibilität von Rb_3C_{60} (c) als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Wechselfeldern (B_0 in G: 20 (a), 10 (b), 5 (c), 1 (d), 0,1 (e) 0,01 (f)).

Die ternäre Fullerenverbindung $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ zeigt ebenso wie die binäre Muttersubstanz Rb_3C_{60} einen schmalen Übergang in den supraleitenden Zustand (Abb. 6.2.13). Die Übergangstemperatur liegt mit $T_c=32,5$ K sehr nahe am Wert des (mehrphasigen) Rekordhalters $\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$ ($T_c=33$ K [11]). Für einphasige $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ -Proben ist die hier bestimmte Sprungtemperatur von $T_c=32,5$ K die höchste bisher gefundene Übergangstemperatur [43]. Der Übergang ist aufgrund der guten Probenqualität viel schärfer als in Ref. [11]. Vergleicht man die Übergangskurve $\chi'(T)$ mit der von Rb_3C_{60} (c), so ist der Übergang hier etwas verbreitert. Die χ'' -Dissipationspeaks zeigen hier eine etwas stärkere Abhängigkeit vom Wechselfeld und sind auch insgesamt etwas breiter. Das diamagnetische Signal für $T \rightarrow 0$ ist mit $\chi' = -0,73$ vergleichbar mit dem von Rb_3C_{60} (c).

$\text{K}_2\text{CsC}_{60}$

Als ein weiterer Vertreter der ternären Systeme wurde $\text{K}_2\text{CsC}_{60}$ untersucht. Abbildung 6.2.14 zeigt die Wechselfeldsuszeptibilitätsresultate bei verschiedenen Feldern. Die Übergangstemperatur liegt bei $T_c=24$ K. Insgesamt ist der Übergang recht scharf, und das diamagnetische Signal für $T \rightarrow 0$ ist mit $\chi' = -0,72$ vergleichbar mit dem der anderen Proben. Der Dissipationspeak zeigt ebenfalls das qualitativ gleiche Verhalten wie bei den vorangegangenen Proben. Der Übergang in den supraleitenden Zustand unterscheidet sich jedoch insofern von dem der anderen Proben, daß hier das Signal unterhalb von T_c langsam anwächst und erst bei ca. 23 K an Intensität zunimmt. Im Imaginärteil ist der stärkste Anstieg des Dissipationspeaks ebenfalls erst bei 23 K zu beobachten. Dies zeigt, daß in einem schmalen Temperaturintervall knapp unterhalb von T_c eine nahezu dissipationsfreie Flußbewegung stattfindet. Dissipation als Folge von intergranularem Flußschlauchpinning findet erst unterhalb von 23 K statt. Der supraleitende Übergang liegt jedoch klar bei 24 K. Im allgemeinen kann es durch eine Reduktion der strukturellen Defekte, die als Pinningzentren wirken, zu einer Verbreiterung des Übergangs kommen, da Pinningzentren fehlen. Eine Erhöhung der Probenqualität hinsichtlich intragranularer Defekte kann somit eine Verbreiterung zur Folge haben. Bei den hier untersuchten ternären Systemen liegt bezüglich der Besetzung des Oktaederplatzes eine hohe Ordnung vor. Die Besetzung der größeren Oktaederplätze und der kleineren Tetraederplätze mit den "passenden" Alkalimetallionen führt zu einer zusätzlichen Stabilisierung des Kristallgitters und reduziert Gitterdefekte (Verspannungen, Versetzungen, Fehlbesetzungen etc. [9]). Das Pinningverhalten wird somit durch die hohe Probengüte quasi etwas verschlechtert. Diese These des schwächeren Flußschlauchpinnings in den ternären Verbindungen wird durch die Untersuchung der kritischen Stromdichte im folgenden Abschnitt (c) unterstützt.

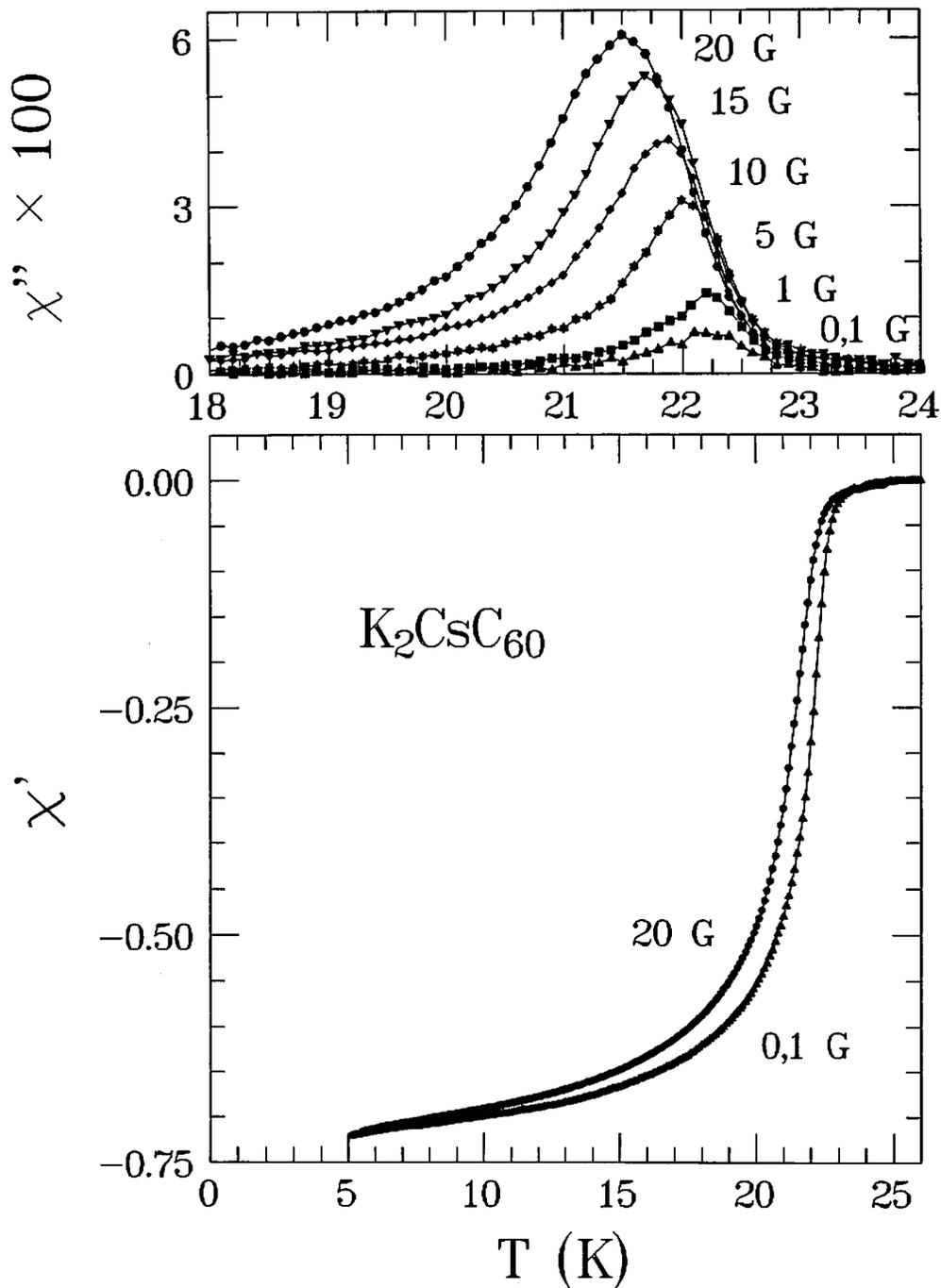


Abb. 6.2.14: Realteil χ' und Imaginärteil χ'' der Wechselfeldsuszeptibilität von K_2CsC_{60} als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Wechselfeldern.

$Rb_{2,75}C_{60}$

Um den Einfluß einer unterstöchiometrischen Dotierung auf die Supraleitung zu untersuchen, wurde eine Probe mit nomineller Zusammensetzung $Rb_{2,75}C_{60}$ präpariert. Der Übergang zur Supraleitung bei einem Feld von $B_0=10$ G (Abb. 6.2.15) ist qualitativ mit dem der Probe Rb_3C_{60} (c) vergleichbar. Die Sprungtemperatur ist jedoch gegenüber Rb_3C_{60} (c) um 0,6 K auf $T_C=30,1$ K reduziert. ^{13}C -NMR-MAS-Untersuchungen an den beiden Proben zeigen deutlich die Einphasigkeit und die kristallographische Ordnung beider Proben [44,25]. Das NMR-

Spektrum besteht aus einer Hauptlinie und den Seitenbändern. Die veränderte elektronische Umgebung um das C_{60} -Molekül in der unterdotierten Probe $Rb_{2,75}C_{60}$ macht sich hauptsächlich in den Seitenbandintensitäten bemerkbar. Röntgenstrukturuntersuchungen als Funktion der Rb-Konzentration am Rb_xC_{60} -System zeigen, daß es erst unterhalb von $x \approx 2,5$ zur Phasenseparation in Rb_1C_{60} und Rb_3C_{60} kommt. Oberhalb von $x=2,5$ bleibt die Gitterkonstante nahezu unverändert [9]. Dies bedeutet, daß bei gleicher Gitterstruktur wie bei $x=3$ bei einer Unterstöchiometrie von $x=2,75$ pro Elementarzelle ein Gitterplatz (der 12 möglichen Plätze) nicht mit Rubidium besetzt ist. Die Ladungsträgerkonzentration und somit auch $N(E_F)$ wird reduziert, was eine leichte Erniedrigung der Übergangstemperatur zur Folge hat. Es ist somit durch ^{13}C -NMR und Röntgenstrukturanalyse gezeigt worden, daß die Supraleitung im Rb_xC_{60} -System nicht auf die Stöchiometrie $x=3$ beschränkt ist ("line-phase"), sondern innerhalb einer endlichen Phasenbreite um $x=3 \pm \delta$ vorliegt. Untersuchungen anderer Gruppen bestätigen ebenfalls dieses Resultat [45,46].

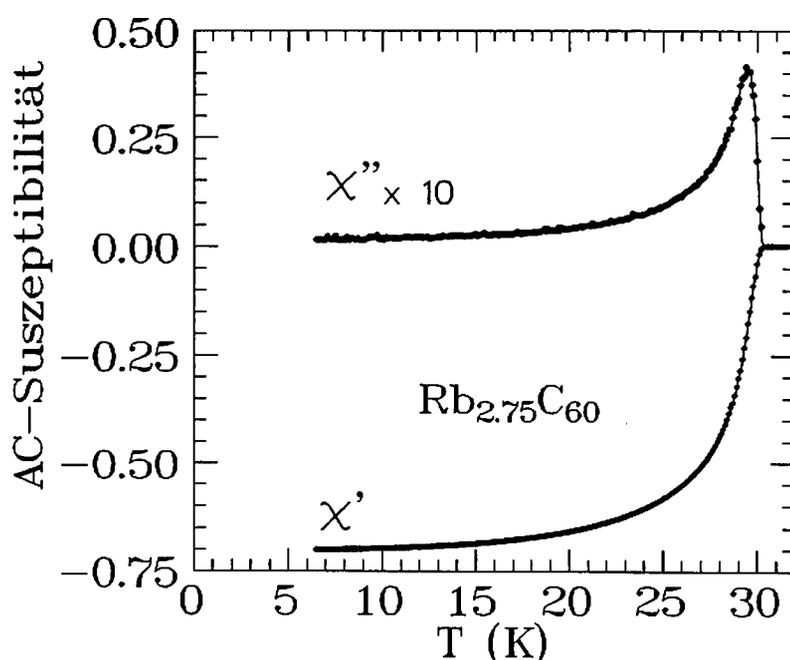


Abb. 6.2.15: Suszeptibilitätsmessung von $Rb_{2.75}C_{60}$ in einem Wechselfeld von $B_0=10$ G.

(b) Diskussion von $\chi'(T)$ für $T \rightarrow 0$: Einfluß der Partikelgröße

Der supraleitende Volumenanteil aller in Kapitel 6.2.2 vorgestellten binären und ternären Proben liegt bei ca. 70 % (Tab. 6.2.3). Eine Abnahme mit zunehmendem Wechselfeld wie im Fall der stark granularen Proben in Kapitel 6.2.1 ist nicht zu beobachten. Die Abweichung von dem Idealwert des supraleitenden Volumenanteils mit 100 % wird durch den Einfluß der endlichen Partikelgröße erklärt. Eine Reduktion des supraleitenden Volumenanteils auf 70 % läßt nach Gl. 4.11 auf ein Verhältnis von $r/\lambda(0) \approx 10$ schließen. Bislang existieren in der Literatur keine Werte für die Eindringtiefen der ternären Systeme K_2CsC_{60} und Rb_2CsC_{60} . Für die binären Systeme liegen die Werte bei $\lambda(0)=1772$ Å, für

Rb_3C_{60} und $\lambda(0)=2290 \text{ \AA}$ für K_3C_{60} . Nimmt man für die ternären Systeme die Eindringtiefen der binären Muttersysteme an, so ergeben sich Partikelradien von rund $2\mu\text{m}$.

	T_c	σ_s	r
	K	%	μm
Rb_3C_{60} (c)	30,7	69 ± 5	1,8
$\text{Rb}_{2,75}\text{C}_{60}$	30,1	70 ± 5	1,8
$\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$	32,5	73 ± 5	1,8
$\text{K}_2\text{CsC}_{60}$	24	72 ± 5	2,3

Tab. 6.2.3: Übergangstemperatur, supraleitendes Abschirmvolumen und mittlerer Partikelradius

(c) Diskussion des dissipativen Anteils $\chi''(T)$: Intragranulare kritische Stromdichte

Aus der Verschiebung des Dissipationspeaks mit dem Wechselfeld lässt sich das Feld $B_p(T)$ bestimmen. Unter der Annahme der Gültigkeit des Beanschen Modells (Kap. 4.3.2) und unter Zuhilfenahme von Gl. 4.8 und den in Tab. 6.2.3 abgeschätzten Partikelradien, lässt sich die intergranulare Stromdichte abschätzen. Die intragranulare kritische Stromdichte als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 6.2.16 dargestellt.

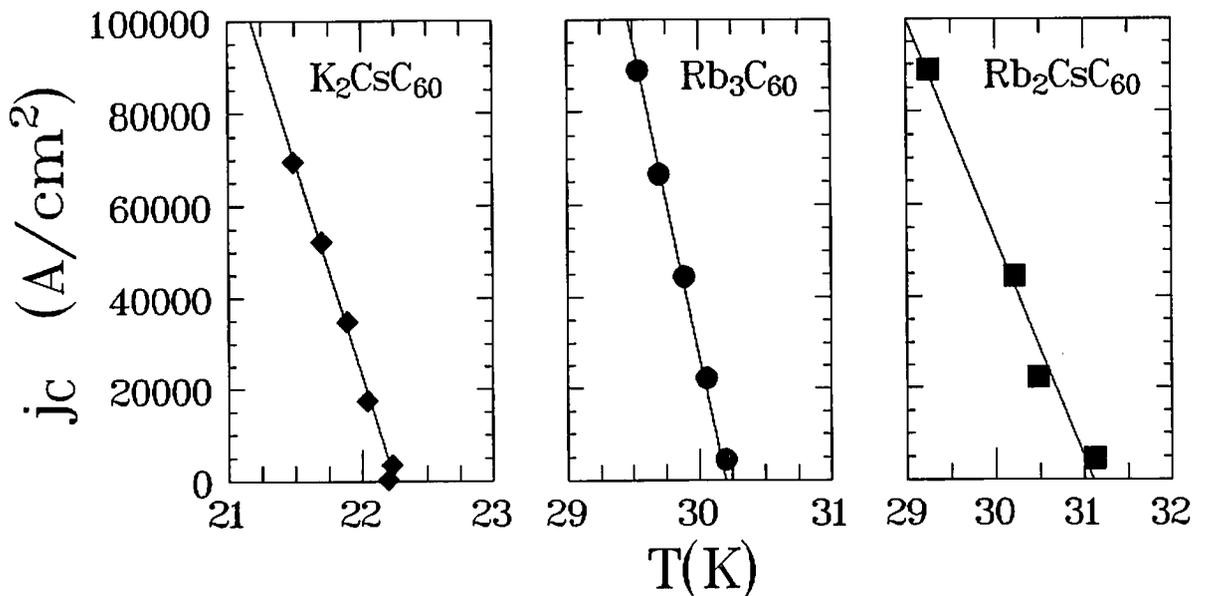


Abb. 6.2.16: Intergranulare kritische Stromdichte als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Anpassung gemäß Gl. 6.1 mit einem Exponenten von $m=1$ und den Parametern aus Tab. 6.2.4.

	T_C^* (K)	$j_C(0)$ (10^6 A/cm ²)
Rb ₃ C ₆₀ (c)	30,2	4,1
Rb ₂ CsC ₆₀	31,1	1,4
K ₂ CsC ₆₀	22,3	2,0

Tab. 6.2.4: Parameter zur Beschreibung der intragranularen kritischen Stromdichte gemäß Gleichung 6.1.

Der Verlauf der intragranularen Stromdichte läßt sich mit Gl. 6.1 mit einem Exponenten $m=1$ beschreiben (Ta.6.2.4). Im Vergleich zu den ternären Systemen besitzt Rb₃C₆₀ die größte Anfangssteigung der intergranularen Stromdichte, und die Extrapolation zu $T=0$ liefert hier absolut den größten Wert. Lee et al. und Tai et al. bestimmen die intragranulare kritische Stromdichte mit Hilfe von Magnetisierungsuntersuchungen für Temperaturen bis zu $T=5$ K [47,48]. Die Temperaturabhängigkeit ihrer j_C -Werte läßt sich ebenfalls gut mit Gl. 6.1 beschreiben, wobei jedoch ein Exponent von $m \approx 1,3$ benutzt wird. Für $T=0$ wird hier auf einen Wert von $j_C(0)=3,1 \cdot 10^6$ A/cm² extrapoliert. Der für Rb₃C₆₀ (c) zu $T=0$ extrapolierte Wert $j_C(0)=4,1 \cdot 10^6$ A/cm² liegt in der gleichen Größenordnung. Die hier bestimmten hohen intragranularen Stromdichten zeigen, daß in den Fullerensupraleitern sehr starke Pinningzentren existieren. Die Werte sind vergleichbar mit $j_C(0)$ -Werten keramischer Hochtemperatursupraleiter oder A15-Supraleiter. Weiterhin scheint das Flußschlauchpinning der hier untersuchten ternären Systeme schwächer zu sein als beim binären System Rb₃C₆₀. Dies ist wahrscheinlich durch eine kleinere Dichte von Kristalldefekten in den ternären Verbindungen zu erklären. Das Kristallwachstum wird bei diesen Systemen durch die unterschiedliche Größe der Alkalimetallionen zusätzlich stabilisiert, was eine Reduktion der Gitterdefekte zur Folge hat. Ein etwas schwächeres Pinning in den ternären Systemen erklärt auch die Verbreiterung der intragranularen Dissipationspeaks mit ansteigendem Wechselfeld.

Eine obere Grenze der kritischen Stromdichte ist die thermodynamische kritische Stromdichte j_{cTh} . Ist sie erreicht, so entspricht die kinetische Energie der Elektronen gerade der Kondensationsenergie, so daß die Paarung zu Cooperpaaren unterdrückt wird ("depairing current density"). Die thermodynamische kritische Stromdichte wird durch das thermodynamische kritische Feld H_{cTh} und die London-Eindringtiefe λ_L bestimmt. Mit den in Kapitel 7.3.4 bestimmten Werten für H_{cTh} und λ_L von K₃C₆₀ und Rb₃C₆₀ (c) und der folgenden Beziehung [49] läßt sich j_{cTh} bestimmen:

$$j_{cTh} = \left(\frac{2}{3 \pi^2} \right)^{1/2} \frac{H_{cTh}}{\lambda_L} \quad (6.2)$$

Für K₃C₆₀ folgt $j_{cTh} \approx 3,8 \cdot 10^7$ A/cm² und für Rb₃C₆₀ folgt $j_{cTh} \approx 4,0 \cdot 10^7$ A/cm². Die hier für $T \rightarrow 0$ bestimmten Werte $j_C(0)$ liegen somit rund eine Größenordnung unter der thermodynamisch kritischen Stromdichte.

(d) Diskussion der Auftragung χ'' vs. χ'

Abbildung 6.2.17 zeigt den Verlauf des Imaginärteils χ'' als Funktion des Realteils χ' für Rb_3C_{60} (c) bei Feldern von $B_0=1$ G und $B_0=20$ G. Die Suszeptibilitätsdaten sind auf $\chi'(T \rightarrow 0) = -1$ normiert. Es ist deutlich erkennbar, daß im Gegensatz zu den granularen Proben (Abb. 6.2.11) hier nur ein Dissipationsmechanismus auftritt. Qualitativ entspricht der Verlauf der Vorhersage nach Bean (Abb. 4.3.3). Das Maximum von χ'' liegt jedoch bei $\chi' \approx -0,3$. Diese leichte Abweichung vom nach Bean erwarteten Maximum bei $\chi' = -0,375$ ist schon bei den granularen Proben (Abb. 6.2.11) zu erkennen. Nach dem Beanschen Modell hängt die Peakhöhe nicht vom Wechselfeld ab ($\chi'' \approx 0,225$). Für die hier untersuchten Pulverproben wächst die Peakhöhe hingegen mit zunehmendem Feld an (siehe z.B. Abb. 6.2.12). Dies ist wahrscheinlich die Folge der endlichen Partikelgröße. Mit zunehmendem Feld können immer mehr Flußschläuche innerhalb der Partikel verankert werden, da die Flußschlauchdichte ansteigt. Hierdurch erhöht sich die absolute Anzahl der Flußschläuche innerhalb der Partikel und somit auch die Dissipation.

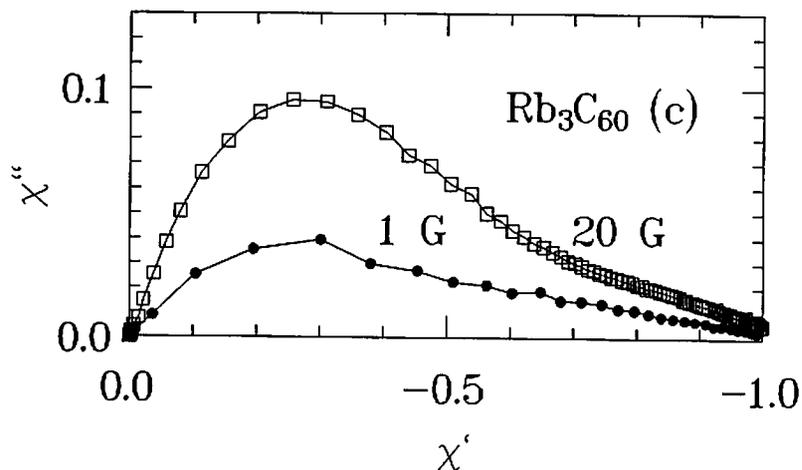


Abb. 6.2.17: Imaginärteil als Funktion des Realteils für Rb_3C_{60} (c) bei 1 G und bei 20 G.

6.3 Beschreibung von $\chi'(T)$ und $\chi''(T)$ durch das Beansche Modell

Im folgenden werden die Suszeptibilitätsresultate der Probe Rb_3C_{60} (c) mit Hilfe des Beanschen Modells (Kap. 4.3.2) beschrieben. Zur Anpassung werden die Parameter aus Tab. 6.2.4 und die Gleichungen des Beanschen Modells (G. 4.9) benutzt. Abbildung 6.3.1 zeigt den Vergleich zwischen dem theoretisch nach Bean für $B_0=1\text{ G}$ und $B_0=20\text{ G}$ berechneten Verlauf von χ' und χ'' (links) und den experimentell bestimmten Werten (rechts).

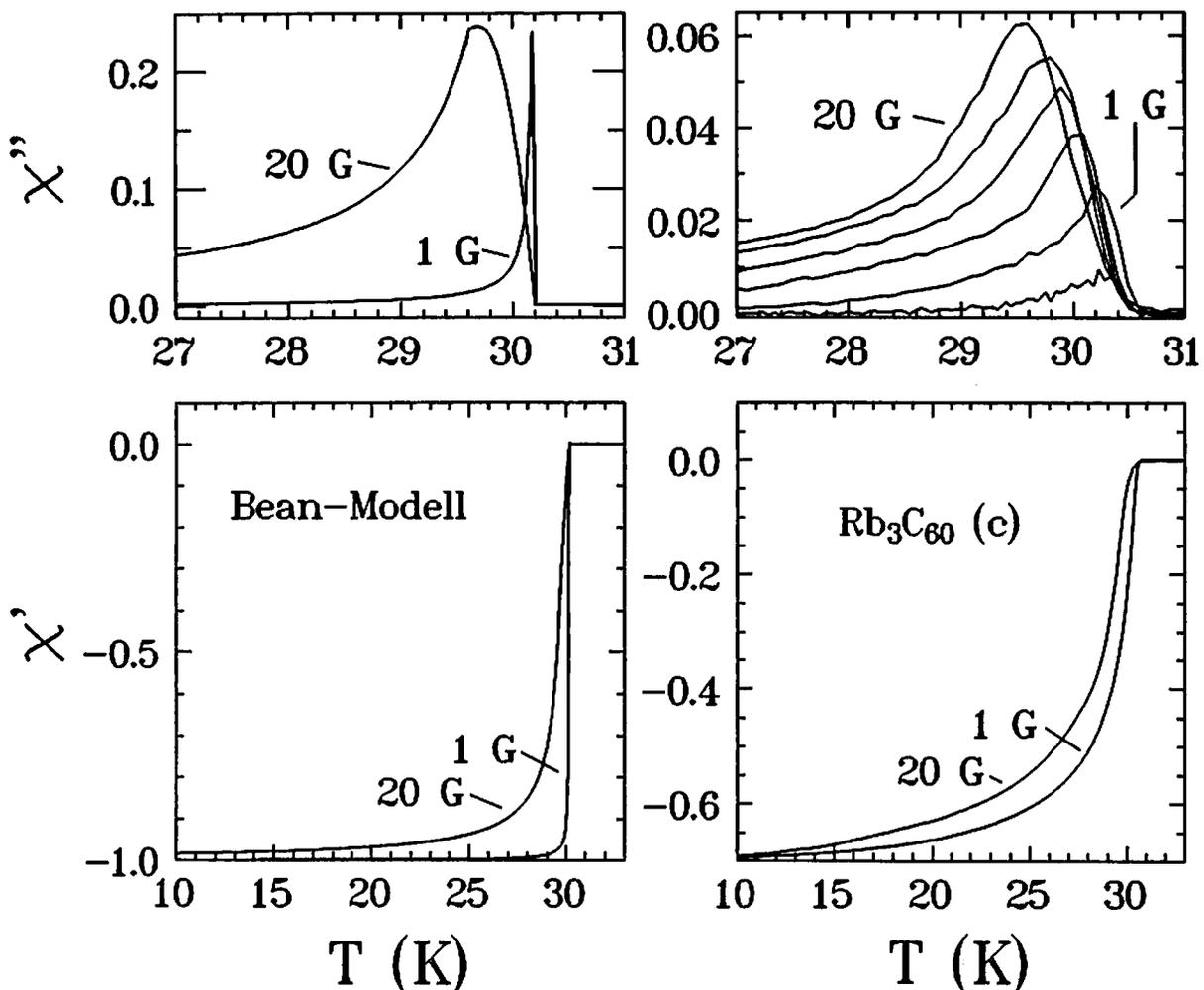


Abb. 6.3.1: Vergleich zwischen dem theoretisch nach Bean erwarteten Verlauf von $\chi'(T)$ und $\chi''(T)$ für $B_0=1\text{ G}$ und $B_0=20\text{ G}$ (links) mit dem experimentell bestimmten Verlauf von $\chi'(T)$ und $\chi''(T)$ für $B_0=1\text{ G}$ und $B_0=20\text{ G}$ von Rb_3C_{60} (c) (rechts).

Die $\chi''(T)$ -Kurve für $B_0=20\text{ G}$ zeigt bezüglich der Kurvenform und des Peakmaximums eine gute Übereinstimmung mit dem Kurvenverlauf nach Bean. Im Beanschen Modell hängt die Peakhöhe nicht vom Feld ab. Experimentell wird ein Anwachsen des Peaks mit steigendem Feld beobachtet. Aufgrund der endlichen Partikelgröße wächst die Anzahl der Flußschläuche im Innern der Partikel und somit die Dissipation erst allmählich mit wachsendem Feld an. Bei großen Partikeln oder bei intergranularer Dissipation spielen

Größeneffekte keine Rolle mehr und die Peakhöhe liegt nahe beim theoretisch erwarteten Wert (siehe z.B. Rb_3C_{60} (d), gepreßt, Abb. 6.2.4).

Der $\chi''(T)$ -Peak für $B_0=1$ G ist im Vergleich zum Beanschen Modell verbreitert. Diese Verbreiterung macht sich auch in der Übergangskurve $\chi'(T)$ bemerkbar. Hierfür sind verschiedene Effekte verantwortlich.

Die hier vorgestellte Modellrechnung rechnet mit einem festen Partikelradius von $r=1,8$ μm . In Pulverproben liegt jedoch eine ganze Verteilung von Partikelgrößen mit unter Umständen unterschiedlichen Stromdichten vor. Die experimentell bestimmten Werte von χ' und χ'' ergeben sich aus der Superposition aller Einzelbeiträge. Die Berücksichtigung der endlichen Partikelgröße (in der Abbildung sind die Rohdaten aufgetragen) durch einen Faktor $P(r/\lambda)$ ist prinzipiell nur für $T \rightarrow 0$ gültig. Für $T \rightarrow T_C$ wird $P(r/\lambda)$ temperaturabhängig, da die Eindringtiefe temperaturabhängig wird [50]. Dies führt zu einer weiteren Verbreiterung des supraleitenden Übergangs. Insbesondere nahe T_C ist die Beschreibung des Signals kleiner Partikel aufgrund der Divergenz der Eindringtiefe problematisch.

Abschließend bleibt anzumerken, das das Beansche Modell zur phänomenologischen Beschreibung der AC-Suszeptibilität nützlich ist und insbesondere bei der Bestimmung der kritischen Stromdichten seine Anwendung findet. Bei Rb_3C_{60} (c) zeigt sich insgesamt eine für Pulverproben recht gute qualitative Übereinstimmung mit dem Beanschen Modell.

6.4 Vergleich mit einem $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ -Sinterkörper

Zum Vergleich mit den Fulleren-supraleitern wurde $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ als typischer Vertreter der Klasse der Kupratsupraleiter untersucht. AC - Suszeptibilitätsmessungen eines $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ -Sinterkörpers (kugelförmige Geometrie, $\varnothing \approx 3,5$ mm) bei verschiedenen Wechselfeldern werden in Abb. 6.4.1 präsentiert. Die Übergangstemperatur liegt bei $T_C=92$ K. Mit zunehmendem Wechselfeld werden intergranulare Kontakte aufgebrochen, wodurch sich das diamagnetische Signal für $T \rightarrow 0$ reduziert. Der intergranulare Dissipationspeak verschiebt sich zu tieferen Temperaturen, und bei hohen Wechselfeldern wird ein intragranularer Dissipationspeak sichtbar. Die aus der Verschiebung des Dissipationspeaks bestimmte intergranulare kritische Stromdichte zeigt eine Temperaturabhängigkeit gemäß Gl. 6.1 mit einem Exponenten von $m=1,7$ und mit $T_c^j \approx T_C$ und $j_c^j(0)=2,3 \cdot 10^2$ A/cm². Der Suszeptibilitätsverlauf dieser schwach gekoppelten Probe entspricht qualitativ dem der gepreßten Probe Rb_3C_{60} (d) (Abb.6.2.4). Aufgrund der größeren Körner (einige μm [51]) ist der Einfluß der Entkopplung auf das diamagnetische Signal χ' für $T \rightarrow 0$ nicht so stark wie beim Fulleren-supraleiter. Ein weiterer Unterschied ist, daß die intergranulare Kopplung beim $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ -Supraleiter unmittelbar unterhalb von T_C einsetzt, während dies beim Fulleren-supraleiter in der Regel erst bei tieferen Temperaturen zu beobachten ist.

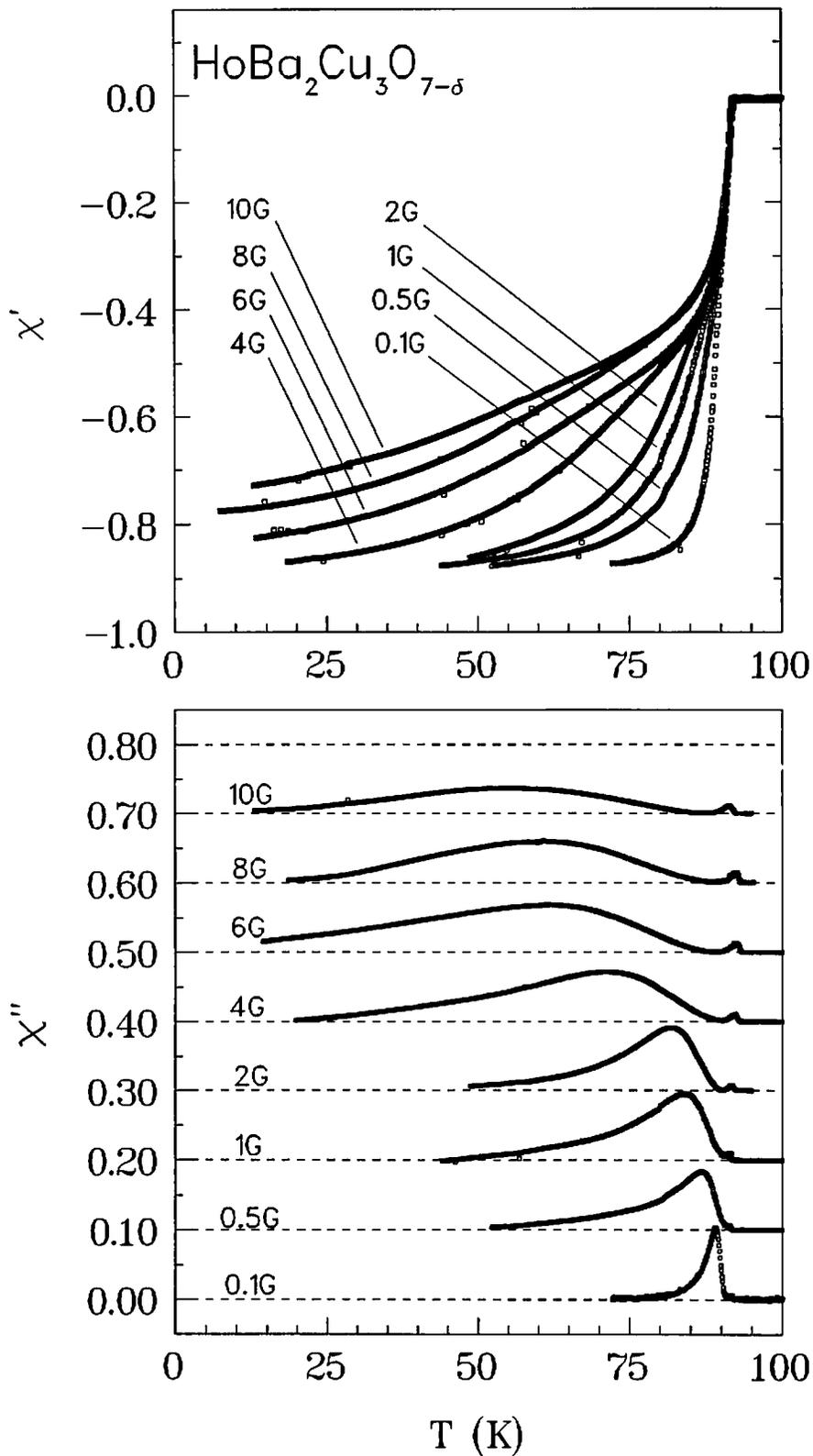


Abb. 6.4.1: Realteil χ' und Imaginärteil χ'' der AC-Suszeptibilität eines $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Sinterkörpers bei verschiedenen Wechselfeldern. Die Imaginärteile sind zur besseren Übersicht jeweils um ein Skalenteil verschoben.

6.5 Zusammenfassung

Die supraleitenden Eigenschaften wurden mit Hilfe von AC-Suszeptibilitätsmessungen bestimmt. Es wurden Untersuchungen an den binären und ternären alkalimetalldotierten Fullerensupraleitern $K_{3-x}Rb_xC_{60}$, $K_{3-x}Cs_xC_{60}$ und $Rb_{3-x}Cs_xC_{60}$ ($x=0$ und 1) durchgeführt. Als Vertreter der erdalkalimetalldotierten Fullereene wurde Ba-dotiertes C_{60} untersucht.

Übergangstemperatur und Gitterparameter

Die Übergangstemperatur T_C als Funktion des Gitterparameters a_0 der binären und ternären C_{60} -Verbindungen mit K, Rb, und Cs zeigt einen linearen Zusammenhang $T_C(a_0)$. Die Proben lassen sich bezüglich der angewandten Präparationsverfahrens in zwei Klassen aufteilen. Beide Probenklassen demonstrieren die Linearität in $T_C(a_0)$. Die optimal präparierten Proben zeichnen sich durch eine allgemein um $\Delta T_C \approx 1$ K erhöhte Übergangstemperatur aus, was zu einer Verschiebung der $T_C(a_0)$ -Geraden führt. Der Steigungswert wird durch die Probepräparation jedoch nicht beeinflusst. Die hier gefunden Linearität der $T_C(a_0)$ -Relation für alkalimetalldotierte Systeme wird durch Druckexperimente bestätigt.

Die universelle Auftragung der Übergangstemperatur als Funktion des intermolekularen C_{60} -Abstand $d_{C_{60}-C_{60}}$ erlaubt den Vergleich mit dem orthorhombischen Ba_4C_{60} -System. Hier zeigt sich eine signifikante Abweichung vom linearen Verlauf der alkalimetalldotierten Systeme.

Gemeinsam mit den beiden anderen erdalkalimetalldotierten Fullerenen Ca_5C_{60} und Sr_6C_{60} zeigt sich für diese Klasse von Supraleitern eine viel schwächere Abhängigkeit vom intermolekularen C_{60} -Abstand. Die Abhängigkeit ist näherungsweise linear, und der Steigungswert liegt fast eine Größenordnung unter dem der alkalimetalldotierten Systeme. Druckexperimente am Ba_xC_{60} -System bestätigen die schwache Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom intermolekularen C_{60} -Abstand.

Die $T_C(d_{C_{60}-C_{60}})$ -Relation läßt sich für die alkalimetalldotierten Systeme und für Ca_5C_{60} durch die McMillan-Gleichung für starke Kopplung beschreiben. Voraussetzung hierfür ist die Kopplung über intramolekulare Phononenmoden ($\Omega_P \approx 940$ K) und eine Abhängigkeit der Zustandsdichte vom intermolekularen Kohlenstoffabstand ($N_0(E_F) \propto (d_{C_{60}-C_{60}} - 7,1 \text{ \AA})^3$). Im Rahmen dieser Beschreibung ergeben sich Kopplungskonstanten von $\lambda_{EP} \approx 0,7$ für K_3C_{60} und $\lambda_{EP} \approx 0,8$ für Rb_3C_{60} . Eine gemeinsame Beschreibung der alkalimetall- und erdalkalimetall-dotierten Systeme ist nicht möglich. Die Kurven zeigen zwar bei kleinen Übergangstemperaturen eine Krümmung, d.h. eine Abweichung vom linearen Verlauf, doch für Sr_6C_{60} und Ba_4C_{60} ist weiterhin eine signifikante Abweichung vom Kurvenverlauf zu beobachten.

Der intermolekulare C_{60} -Abstand in Ca_5C_{60} , Ba_4C_{60} und Sr_6C_{60} ist im Gegensatz zu den A_3C_{60} -Systemen mit K, Rb und Cs, kleiner als im reinen C_{60} . Der C_{60} -Abstand von K_6C_{60} und

Rb_6C_{60} liegt zwar ebenfalls unterhalb des C_{60} -Abstands des reinen Molekülkristalls, ist aber immer noch größer als der der erdalkalimetalldotierten Systeme. Dies spricht für einen höheren Ladungsübertrag (man erwartet im Idealfall eine Elektronegativität von 2) als beim alkalimetalldotierten Ionenkristall. Aufgrund einer stärkeren elektrostatischen Wechselwirkung der Ionen zieht sich das Gitter quasi zusammen. Insbesondere der Vergleich von K_xC_{60} mit Ba_xC_{60} macht dies deutlich. Die Ionenradien von K^+ und Ba^{2+} sind nahezu gleich (Kap. 2.2), und man erwartet daher in der kubisch raumzentrierten Struktur ($x=6$) die gleiche Gitteraufweitung. Im Gegensatz hierzu wird jedoch für Ba_6C_{60} eine signifikant kleinere Gitterkonstante gefunden. Der Vergleich mit Graphiteinlagerungsverbindungen zeigt, daß hier allgemein, unabhängig von der Wertigkeit des Donators, das Wirtsgitter aufgeweitet wird [9].

Untersuchungen der besetzten und unbesetzten Zustände der Ba_xC_{60} -Serie von H. Werner (PES, XANES) weisen jedoch auf eine Hybridisierung von Ba-Zuständen mit C_{60} -Zuständen hin (Kap. 5.2). Ba-dotiertes C_{60} kann somit nicht als reiner Ionenkristall bezeichnet werden, da auch kovalente Bindungsanteile vorliegen. Dieser signifikante Unterschied zu den alkalimetalldotierten Fulleren-supraleitern erklärt auch das Abweichen vom "universellen" $T_c(d_{\text{C}_{60}\text{-C}_{60}})$ -Verlauf.

Die hier vorgestellten Suszeptibilitätsuntersuchungen am Ba_xC_{60} -System weisen gemeinsam mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse und der ^{13}C -NMR auf die Supraleitung der Ba_4C_{60} -Phase hin. Im Unterschied zu den Ergebnissen von Kortan et al. wurde Ba_4C_{60} anhand der Röntgenstrukturanalyse klar als dritte intrinsische Phase des Ba_xC_{60} -Systems identifiziert. Die Präparation einphasiger Ba_4C_{60} - und Ba_6C_{60} -Proben ist unter anderem aufgrund der hohen Reaktivität des Ba (Carbidbildung) und der fehlenden energetischen Diskriminierung der einzelnen Phasen schwierig.

Granularität und Supraleitung

Die hier präsentierte Suszeptibilitätsuntersuchungen zeigen den starken Einfluß des Mikrogefüges der Fulleren-supraleiter auf die supraleitenden Eigenschaften (Abschirmvolumen, kritische Stromdichten, Übergangstemperatur). Die Optimierung des Syntheseverfahrens führt zur Erhöhung der Partikelgröße und zu einer starken Reduktion schwacher Stromkontakte über Korngrenzen. In den stark granularen Proben kann klar zwischen inter- und intragranularer Stromdichte unterschieden werden. Die intergranularen kritischen Stromdichten liegen je nach Probe mindestens eine Größenordnung unter den intragranularen kritischen Stromdichten. Die Temperaturabhängigkeit der intergranularen Stromkontakte läßt eine Kopplung über sogenannte "weak-link"-Stromkontakte vermuten. Die optimal präparierten Proben weisen keine schwachen Stromkontakte im Sinne einer intergranularen Kopplung auf. Dies ermöglicht die detaillierte Analyse der intragranularen Stromdichte. Hier wurde eine lineare Temperaturabhängigkeit beobachtet, und die zu $T \rightarrow 0$ extrapolierten Werte betragen maximal $j_c(0) \approx 4 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ und sind durchaus mit den

Werten von keramischen Hochtemperatursupraleitern oder A15-Supraleitern vergleichbar. Diese hohen Werte zeigen, daß starke Pinningzentren im Innern der Probe existieren. Tendenziell wird bei den ternären Systemen eine etwas kleinere intragranulare Stromdichte beobachtet. Abbildung 6.5.1 zeigt abschließend den Vergleich zwischen der stark granularen Probe Rb_3C_{60} (b) und der optimal präparierten Probe Rb_3C_{60} (c) ohne intergranulare Kopplung. Die Erhöhung des diamagnetischen Signals für $T \rightarrow 0$ infolge der größeren Partikelgröße ($\varnothing \approx 4 \mu\text{m}$) und die Abwesenheit eines intergranularen Dissipationspeaks bei der Probe Rb_3C_{60} (c) ist deutlich erkennbar.

Der Verlauf von $\chi'(T)$ und $\chi''(T)$ der optimal präparierten Probe Rb_3C_{60} (c) läßt sich qualitativ durch das Beansche Modell beschreiben. Für die intragranulare Stromdichte wurden hierbei die aus den Peakmaxima bestimmten Werte benutzt. Aufgrund der für Pulverproben typischen Verteilung von Partikelgrößen und aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe ist der Übergang und die Peakstruktur in $\chi''(T)$ nicht ganz so scharf wie nach dem Beanschen Modell erwartet.

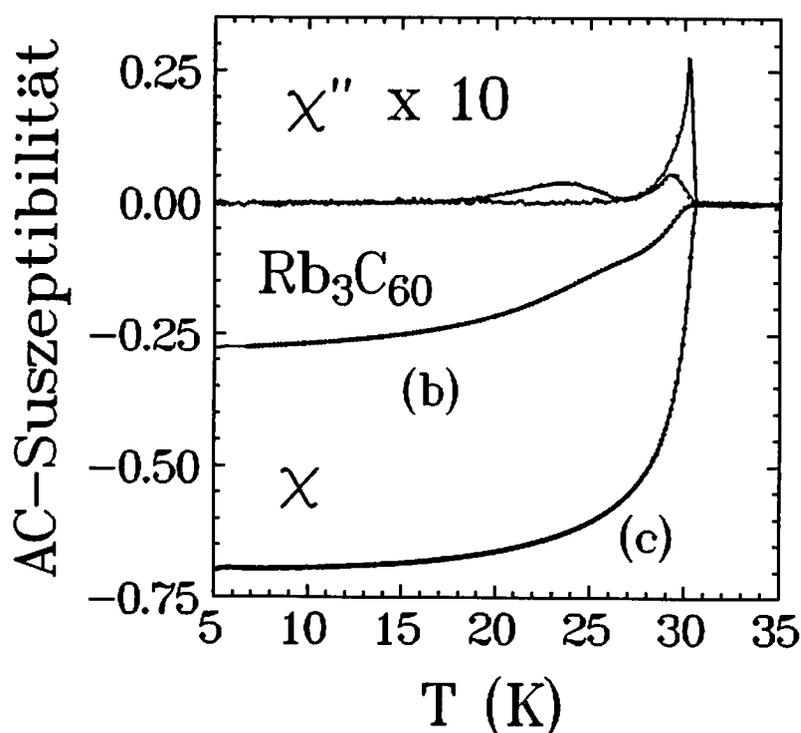


Abb. 6.5.1: Vergleich einer stark granularen Probe Rb_3C_{60} (b) mit einer Probe ohne intergranulare Kopplung Rb_3C_{60} (c) in einem Wechselfeld von $B_0 = 1 \text{ G}$.

Zum Vergleich mit einem keramischen Hochtemperatursupraleiter wurde ein $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Sinterkörper untersucht. Die AC-Suszeptibilitätsresultate bei verschiedenen Wechselfeldern sind mit den Resultaten am gepreßten Fullerensupraleiter Rb_3C_{60} (d) vergleichbar. Die intergranularen Kontakte sind in beiden Fällen recht schwach, was zur Entkopplung der Körner mit zunehmendem Wechselfeld führt. Der Effekt ist beim Fullerensupraleiter aufgrund der kleineren Körner stärker ausgeprägt.

Literaturverzeichnis zu Kapitel 6

- [1] M. Kraus, Dissertation, Freie Universität Berlin, in Vorbereitung.
- [2] M. Kraus, J. Freytag, S. Gärtner, H.M. Vieth, W. Krätschmer, K. Lüders, *Z. Phys. B*, 85 (1991) 1.
- [3] M. Kraus, S. Gärtner, M. Baenitz, M. Kanowski, H.M. Vieth, C.T. Simmons, W. Krätschmer, V. Thommen, H.P. Lang, H.-J. Güntherodt, K. Lüders, *Europhys. Lett.* 17 (1992) 419.
- [4] K. Lüders, in "Chemical Physics of Intercalation II" P. Bernier (ed.), Plenum Press, New York (1993) 31.
- [5] I. Stang, Dissertation (1990), Freie Universität Berlin.
- [6] Z. Iqbal, R.H. Baughman, B.L. Ramakrishna, S. Khare, N. S. Murphy, H.J. Bornemann, D.E. Morris, *Science* 254 (1991) 826.
- [7] M. Baenitz, M. Kraus, S. Gärtner, H.M. Vieth, H. Werner, R. Schlögl, W. Krätschmer, M. Kanowski, K. Lüders, in "Electronic Properties of High- T_c Superconductors" H. Kuzmany, M. Mehring, J. Fink (eds.), Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 113, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1993) 475.
- [8] S.P. Kelty, C.C. Chen, C.M. Lieber, *Nature* 352 (1991) 223.
- [9] H. Werner, Dissertation, Universität Frankfurt a.M., (1994).
- [10] R.M. Fleming, A.P. Ramirez, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, R.C. Haddon, S.M. Zahurak, A.V. Makhija, *Nature* 352 (1991) 787.
- [11] K. Tanigaki, T.W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J.S. Tsai, Y. Kubo, S. Kuroshima, *Nature* 352 (1991) 222.
- [12] K. Tanigaki, I. Hirose, T.W. Ebbesen, J. Mizuki, Y. Shimakawa, Y. Kubo, J.S. Tsai, S. Kuroshima, *Nature* 356 (1991) 419.
- [13] N. Kinoshita, Y. Tanaka, M. Tokumoto, S. Matsumiya, *Solid State Commun.* 83 (1992) 883.
- [14] T.T.M. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P.E. Sulewski, R.M. Fleming, B.R. Zegarski, *Solid State Commun.* 93 (1995) 327.
- [15] G. Sparn, J.D. Thompson, S.-M. Huang, R.B. Kaner, F. Diederich, R.L. Whetten, G. Grüner, K. Holczer, *Science* 252 (1991) 1829.
- [16] G. Sparn, J.D. Thompson, R.L. Whetten, S.-M. Huang, R.B. Kaner, F. Diederich, G. Grüner, K. Holczer, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1228.
- [17] O. Zhou, G.B.M. Vaughan, Q. Zhu, J.E. Fisher, P.A. Heiney, N. Coustel, J.P. McCauley Jr. A.B. Smith III, *Science* 255 (1992) 833.
- [18] H.A. Ludwig, W.H. Fietz, F.W. Hornung, K. Grube, B. Renker, G.J. Burkhardt, *Physica C* 234 (1994) 45.
- [19] G. Sparn, persönliche Mitteilung.
- [20] A.R. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E. M. Gyorgy, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, F. A. Thiel, R. C. Haddon, *Nature* 355 (1992) 529.
- [21] A.R. Kortan, N. Kopylov, E. Özdas, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, R. C. Haddon, *Chem. Phys. Lett.* 223 (1994) 501.
- [22] A.R. Kortan, N. Kopylov, E. Özdas, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, R. C. Haddon, in "Progress in Fullerene Research", H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth (eds.), World Scientific, Singapore (1994) 239.
- [23] M. Baenitz, M. Heinze, K. Lüders, H. Werner, R. Schlögl, M. Weiden, G. Sparn, F. Steglich, *Solid State Commun.* 96 (1995) 539.
- [24] M. Kraus, M. Kanowski, M. Baenitz, H. Werner, R. Schlögl, E.-W. Scheidt, H.-M. Vieth, K. Lüders, *Full. Science & Technology* 3 (1995) 113.

- [25] M. Kanowski, Dissertation, Freie Universität Berlin, in Vorbereitung.
- [26] A.R. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E.M. Gyorgy, A.P. Ramirez, R.M. Fleming, O. Zhou, F.A. Thiel, P.L. Trevor, R.C. Haddon, *Nature* 360 (1992) 566.
- [27] M. Schlüter, M. Lannoo, M. Needels, G.A. Baraff, D. Tomanek, *J. Phys. Chem. Solids* 53 (1992) 1473.
- [28] R.C. Haddon, G.P. Kochanski, A.F. Hebard, A.T. Fiory, R.C. Morris, *Science* 258 (1992) 1636.
- [29] R.C. Haddon, G.P. Kochanski, A.F. Hebard, A.T. Fiory, R.C. Morris, A.S. Perel, *Chem. Phys. Lett.* 203 (1993) 433.
- [30] T.Schedel-Niedrig, H. Werner, M. Wohlers, R. Schlögl, A.M. Bradschaw, eingereicht bei *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* (1994).
- [31] M. Knupfer, F. Stepniak, J.H. Weaver, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 7620.
- [32] G.K. Wertheim, D.N.E. Buchanan, *J. Phys. Chem. Solids* 56 (1995) 745.
- [33] M. Kraus, M. Baenitz, M. Kanowski, E. Straube, E.-W. Scheidt, S. Gärtner, H.-M. Vieth, H. Werner, R. Schlögl, W. Krätschmer, K. Lüders, *Appl. Supercond.* 1 (1993) 901.
- [34] A.I. Sokolov, Yu.A. Kufaev, E.B. Sonin, *Physica C* 212 (1993) 19.
- [35] E.W. Scheidt, C. Hucho, K. Lüders, V. Müller, *Solid State Commun.* 71 (1989) 505.
- [36] P. Jess, S. Behler, M. Bernasconi, V. Thommen-Geiser, H.P. Lang, M. Baenitz, K. Lüders, H.-J. Güntherodt, *Physica C* 235-240 (1994) 2499.
- [37] H.P. Lang, V. Thommen-Geiser, K. Lüders, M. Kraus, M. Baenitz, H.-J. Güntherodt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 245 (1994) 289.
- [38] H.P. Lang, Dissertation (1994), Universität Basel.
- [39] C. Politis, V. Buntar, V.P. Seminozhenko, *J. Mod. Phys. B* 7 (1993) 2163.
- [40] N. Sakamoto, T. Akune, Y. Matsumoto, E.S. Otabe, T. Matsushita, M. Baenitz, K. Lüders, eingereicht bei *Jpn. J. Appl. Phys.* (1995).
- [41] T. Matsushita, E.S. Otabe, B. Ni, *Supercond. Sci. Technol.* 5 (1992) 73.
- [42] T. Matsushita, E.S. Otabe, B. Ni, K. Kimura, M. Hashimoto, H. Küpfer, *Physica C* 196 (1992) 98.
- [43] M. Baenitz, M. Heinze, K. Lüders, H. Werner, R. Schlögl, *Solid State Commun.* 91 (1994) 337.
- [44] M. Kanowski, H. Werner, R. Schlögl, H.-M. Vieth, K. Lüders, *Appl. Mag. Reson.* 8 (1995) 173.
- [45] M. Tegze, G. Faigel, G. Bortel, L. Forro, in "Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives", H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth, World Scientific, Singapore (1995) 421.
- [46] J.E. Fischer, G. Bendele, R. Dinnebier, P.W. Stephens, C.L. Lin, N. Bykovetz, Q. Zhu, *J. Phys. Chem. Solids* 56 (1995) 1445.
- [47] M.W. Lee, M.F. Tai, S.C. Luo, J.B. Shi, *Physica C* 245 (1995) 6.
- [48] M.F. Tai, G.F. Chang, M.W. Lee, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 1176.
- [49] P.H. Kes in "Materials Science and Technology", R.W.Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer (eds.), Vol. 3A, VCH-Verlag Weinheim (1993).
- [50] J.R. Clem, V.G. Kogan, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) 1161.
- [51] H.R. Kahn, R. Kuentzler, *Physica C* 166 (1990) 266.

7 AC-Suszeptibilität in externen Magnetfeldern

7.1 Einleitung

In den folgenden Kapiteln werden Ergebnisse der Wechselfeldsuszeptibilität ($\chi'(T)$ und $\chi''(T)$) der Fulleren-supraleiter $K_{3-x}Cs_xC_{60}$, $Rb_{3-x}Cs_xC_{60}$ ($x=0,1$) und Ba_4C_{60} im Shubnikov-zustand präsentiert und analysiert. In Kapitel 7.2 werden exemplarisch einige Übergangskurven $\chi'(T)$ gezeigt, um den Einfluß externer Felder auf die Sprungtemperatur T_c und die Kurvenform zu demonstrieren. Im anschließenden Kapitel 7.3 wird das obere kritische Magnetfeld als Funktion der Temperatur untersucht. Zunächst wird hier der Einfluß der Probenpräparation auf $B_{c2}(T)$ am Beispiel Rb_3C_{60} studiert, danach der Effekt der Substitution von Cs auf dem Oktaederplatz der binären Systeme. In Kapitel 7.3.3 wird mit Hilfe der Anfangssteigung von $B_{c2}(T)$ und der WHH-Theorie der gesamte Verlauf des oberen kritischen Magnetfeldes beschrieben. Hierbei werden insbesondere Einflüsse auf $B_{c2}(T)$ durch den Pauli-Spin-Paramagnetismus, einer möglichen Spin-Bahn-Wechselwirkung und einer starken Elektron-Phonon-Kopplung, diskutiert. Dies erlaubt die Bestimmung der wichtigen Größen $B_{c2}(0)$ und der Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge $\xi_{GL}(0)$. Für das erdalkalimetall-dotierte System Ba_4C_{60} ist über einen großen Temperaturbereich ein direkter Vergleich zwischen der WHH-Theorie und den experimentell bestimmten $B_{c2}(T)$ -Werten möglich. Mit Hilfe des Ginzburg-Landau-Parameters werden das thermodynamische kritische Feld $B_{cTh}(0)$, das untere kritische Feld $B_{c1}(0)$ und die Eindringtiefe $\lambda_{GL}(0)$ bestimmt (Kap. 7.3.4). Aus der Anfangssteigung des oberen kritischen Magnetfeldes läßt sich im Rahmen der Ginzburg-Landau-Theorie und der Arbeiten von Werthamer, Helfand, Hohenberg und Maki ein Ausdruck für die Zustandsdichte $N(E_F)$ ableiten. In Kapitel 7.3.5 wird $N(E_F)$ bestimmt und mit den Ergebnissen von Bandstrukturrechnungen verglichen. Die Übergangstemperatur wird unter Zuhilfenahme der McMillan-Beziehung diskutiert. Abschließend werden Ergebnisse des dissipativen Anteils der AC-Suszeptibilität $\chi''(T)$ präsentiert, deren Analyse Aussagen über Flußbewegungen und Flußpinning im Shubnikovzustand ermöglichen.

7.2 Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit von $\chi'(T)$

Die Abbildungen 7.2.1 bis 7.2.3 zeigen die Übergangskurven $\chi'(T)$ dreier unterschiedlich präparierter Rb_3C_{60} -Proben. Der Einfluß der Granularität (Kap. 6.1.1) auf das diamagnetische Signal ist auch in externen Feldern deutlich erkennbar. Die Schulter in $\chi'(T)$ der Probe (b), verursacht durch die bei T_c^j einsetzende intergranulare Kopplung, verschiebt sich mit ansteigendem Feld zu tieferen Temperaturen. Diese Verschiebung ist durch die Magnetfeldabhängigkeit der intergranularen Stromkontakte (entspricht quasi einem zweiten oberen kritischen Magnetfeld $B_{c2}^j(T)$, Kap. 4.3.3, Abb. 4.3.6) zu erklären [1]. Gegenüber den Proben (a) und (b) zeigt die Probe (c) wie erwartet, aufgrund der optimalen Synthese,

den schärfsten Übergang in den supraleitenden Zustand.

Die Abbildungen 7.2.4 bis 7.2.6 zeigen die Übergangskurven $\chi'(T)$ von K_2CsC_{60} , Rb_2CsC_{60} und Ba_4C_{60} . Eine Reduktion der Sprunghöhe $\Delta\chi' = \chi'(T \rightarrow 0) - \chi'(T \geq T_c)$ mit steigendem Feld ist erkennbar. Die Stärke dieser Abnahme hängt vom untersuchten System ab. Da mit steigendem Magnetfeld immer mehr Fluß in die Probe eindringt und dort in Form eines regelmäßigen Flußliniengitters angeordnet ist (Gitterparameter $a \approx \sqrt{\Phi_0/B}$), reduziert sich das diamagnetische Signal insgesamt, da quasi supraleitendes Signalvolumen fehlt. Da der Durchmesser eines Flußschlauches etwa der doppelten Eindringtiefe $\lambda(0)$ entspricht, ist die Abnahme der Sprunghöhe um so stärker, je größer $\lambda(0)$ ist. Vergleicht man die Systeme untereinander so ergibt sich, daß für $T \rightarrow 0$ $\lambda(Rb_2CsC_{60}) \leq \lambda(Rb_3C_{60}) \leq \lambda(K_2CsC_{60}) \leq \lambda(K_3C_{60}) \leq \lambda(Ba_4C_{60})$ gilt. In Kapitel 7.3.4 wird $\lambda(0)$ abgeschätzt und dieser Trend bestätigt. Eine Zunahme der Eindringtiefe beim Übergang zu Systemen mit kleinen T_c -Werten wurde auch von anderen Gruppen mit verschiedenen Methoden beobachtet [2]. Es ist jedoch anzumerken, daß hierbei die Absolutwerte von $\lambda(0)$ innerhalb der einzelnen Systeme noch erheblich schwanken. Dies ist auf unterschiedliche Methoden zur Bestimmung von $\lambda(0)$ und auf unterschiedliche Probenqualitäten zurückzuführen.

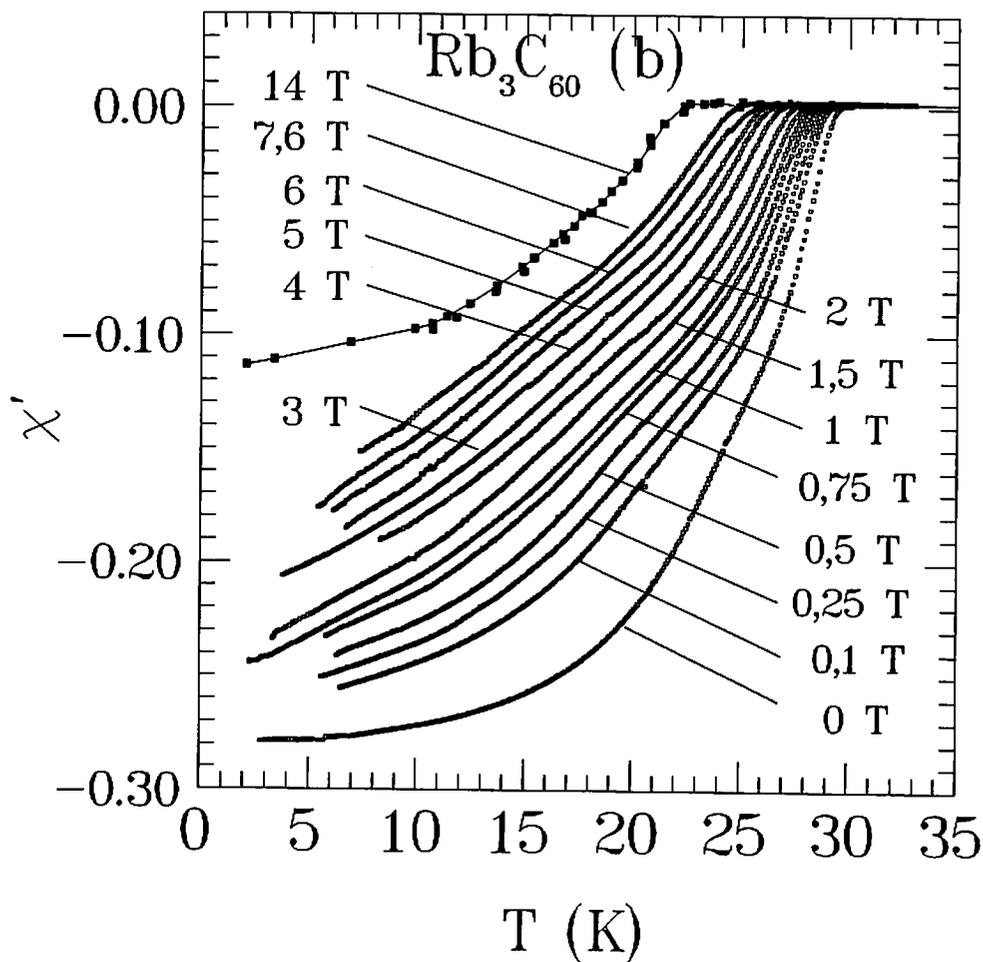


Abb. 7.2.1: Realteil χ' der AC-Suszeptibilität von Rb_3C_{60} (b) als Funktion der Temperatur für verschiedene statische Magnetfelder.

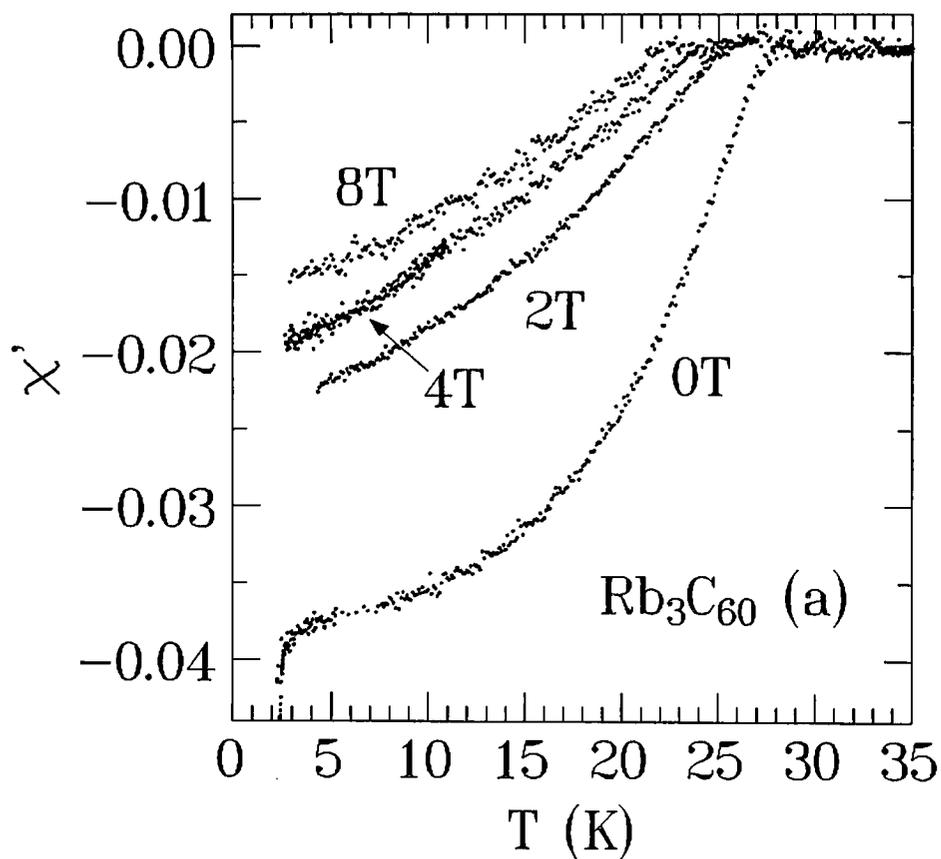


Abb. 7.2.2: Realteil χ' der AC-Suszeptibilität von Rb_3C_{60} (a) als Funktion der Temperatur in externen Magnetfeldern. Im Nullfeld ist noch ein zweiter supraleitender Übergang bei $T_c = 2,4$ K zu beobachten, der metallischem Thallium zugeordnet wird (siehe Abb. 6.1.2).

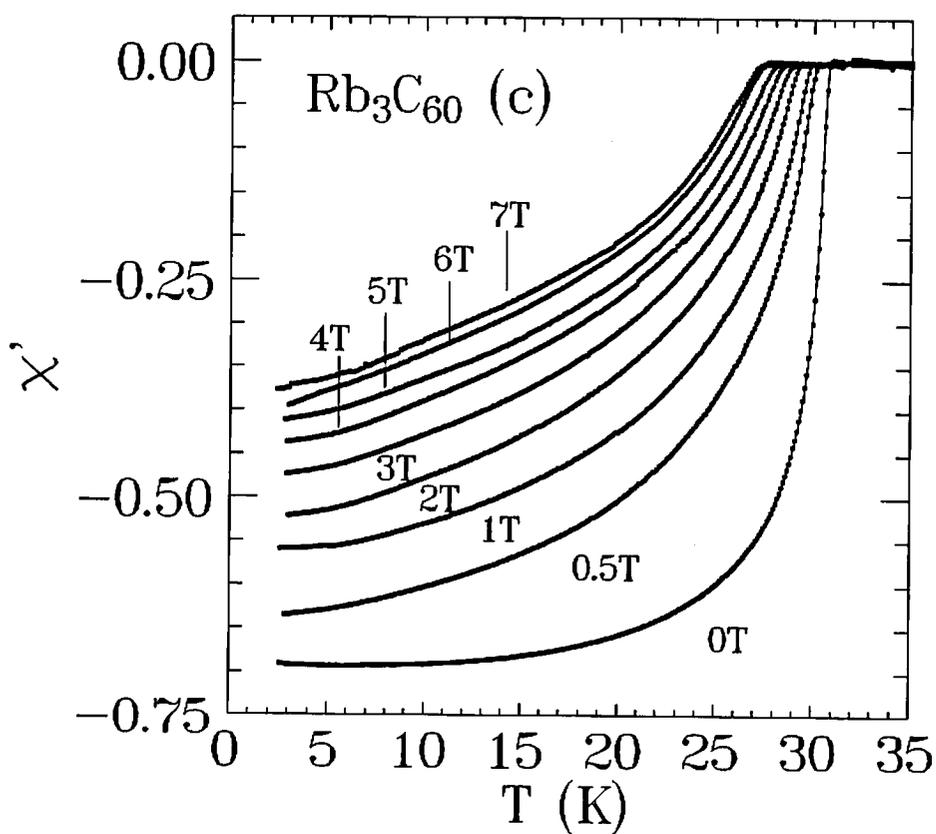


Abb. 7.2.3: Realteil χ' der AC-Suszeptibilität von Rb_3C_{60} (c) als Funktion der Temperatur für verschiedene Magnetfelder.

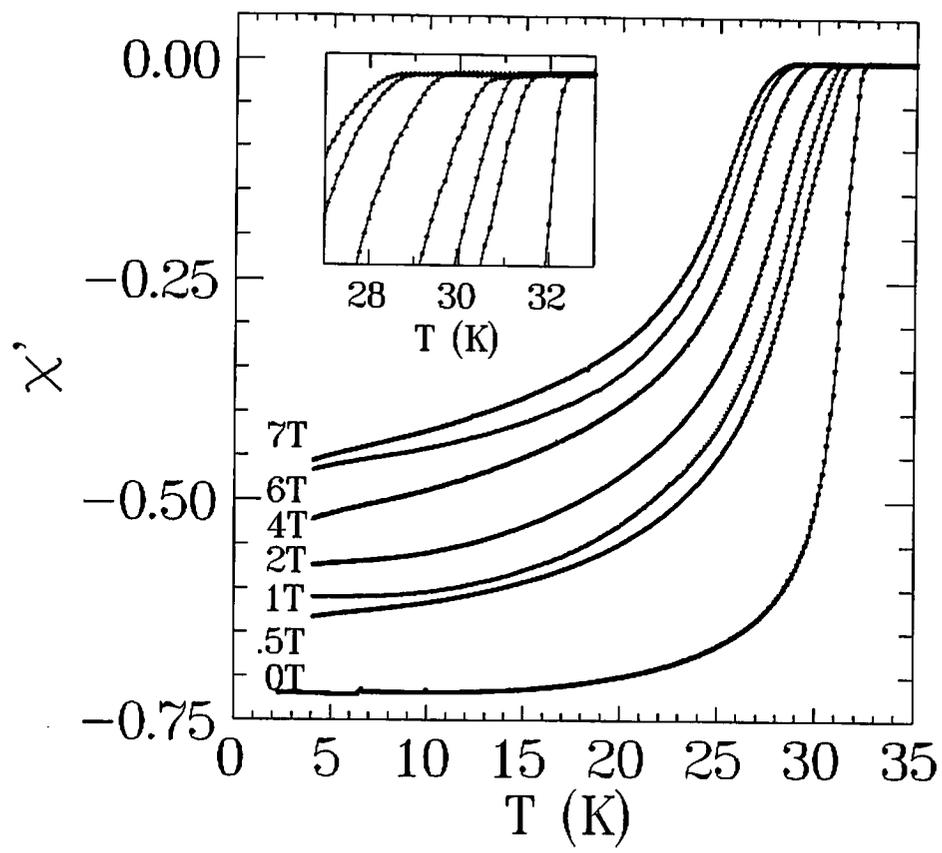


Abb. 7.2.4: Realteil χ' der AC-Suszeptibilität von $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ als Funktion der Temperatur für verschiedene Magnetfelder.

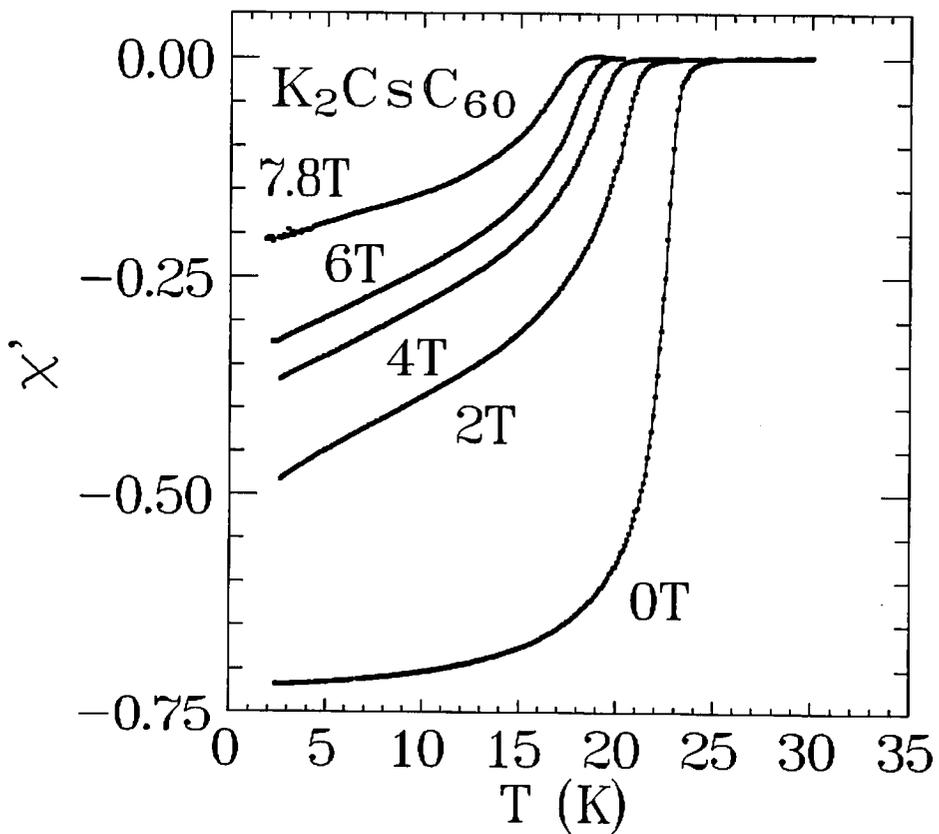


Abb. 7.2.5: Realteil χ' der AC-Suszeptibilität von $\text{K}_2\text{CsC}_{60}$ als Funktion der Temperatur für verschiedene Magnetfelder.

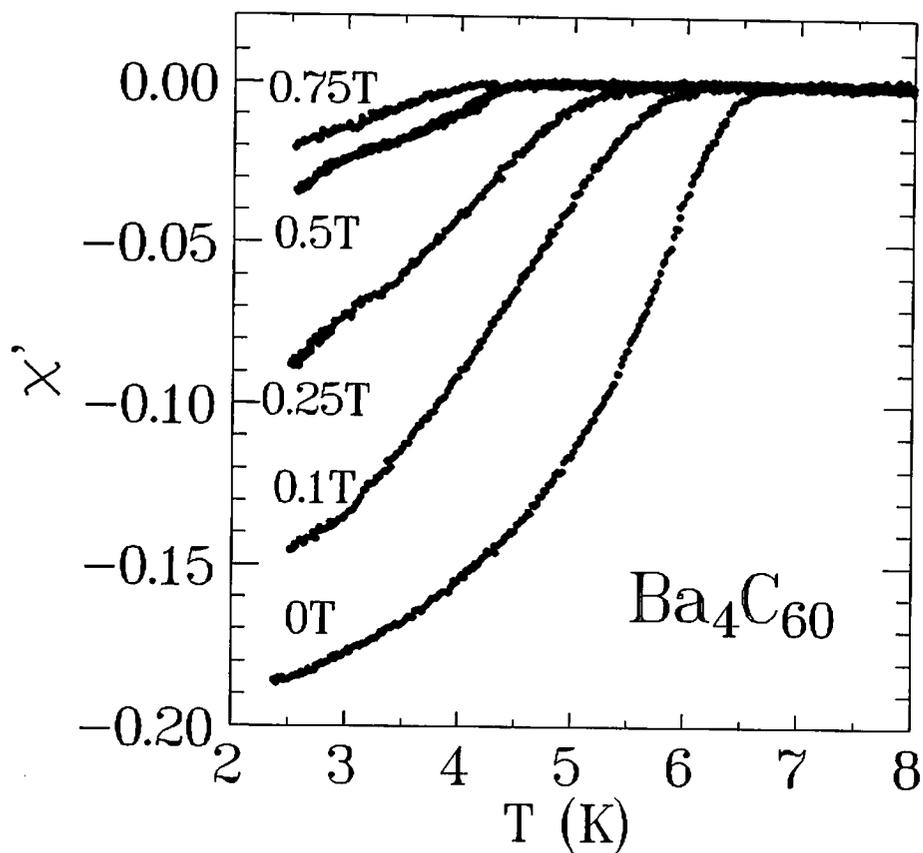


Abb. 7.2.6: Realteil $\chi'(T)$ der AC-Suszeptibilität von Ba_4C_{60} in externen Magnetfeldern. Zum Vergleich wurden die $\chi'(T)$ -Kurven für $B > 0$ T mit einem Faktor 2 multipliziert.

Da bei der Ba_4C_{60} -Probe der Einfluß externer Magnetfelder auf das diamagnetische Signal am stärksten ist und das Signal im Nullfeld ohnehin schon relativ klein ist (Der supraleitende Volumenanteil liegt bei ca. 20 %), konnten AC-Suszeptibilitätsmessungen mit vertretbarem Signal-Rauschabstand nur unterhalb von 0,75 T durchgeführt werden (Abb. 7.2.6).

Da das SQUID-Magnetometer eine höhere Empfindlichkeit besitzt, wurden hier zusätzlich Messungen der DC-Suszeptibilität in Feldern bis zu 2 T durchgeführt (Abb.7.2.7) [3]. In höheren Feldern ($B \geq 0,75$ T) ist zusätzlich zum negativen diamagnetischen Beitrag in $\chi(T)$ noch ein schwach paramagnetischer Beitrag $\chi_p(T,B)$ oberhalb von T_c zu beobachten (Inset Abb. 7.2.7). Der Anstieg von $\chi_p(T)$ für ein festes Magnetfeld kann durch ein Curie-Gesetz gemäß $\chi_p(T) = \chi_0 + C/T$ beschrieben werden. Durch eine zunehmende Orientierung der magnetischen Momente mit dem Feld erreicht der paramagnetische Anteil der Magnetisierung seine Sättigung, was zu einer Abnahme von $\chi_p(B)$ im normalleitenden Zustand führt. Dieses Verhalten wurde ebenfalls bei Rb_3C_{60} -Proben beobachtet [4]. Die Ursache dieses Beitrags ist noch nicht geklärt. Untersuchungen am reinen C_{60} zeigen, daß schon wenige Sauerstoffmoleküle ausreichen, um molekular im C_{60} -Kristall eingelagert zu werden und ein merkliches paramagnetisches Signal zu produzieren [5]. Das Vorhandensein vom reinem C_{60} im Promillebereich kann durch Röntgenstrukturanalyse nicht ausgeschlossen werden. Des weiteren besteht das Probenmaterial, wie in Kapitel 5.2 gezeigt, aus Ba_xC_{60} -Phasen der

Stöchiometrie $x=3,4$ und 6 und einem kleinen Anteil BaO ($< 1\%$). Wie bereits diskutiert wurde, ist insbesondere bei hohem Ba-Anteil im Ba_xC_{60} -System eine Hybridisierung zwischen Ba-Zuständen und den $\text{C}_{60}\text{-}\pi$ -Zuständen wahrscheinlich (Kap. 5.2). Inwiefern diese Hybridisierung einen paramagnetischen Beitrag liefert, ist noch nicht geklärt.

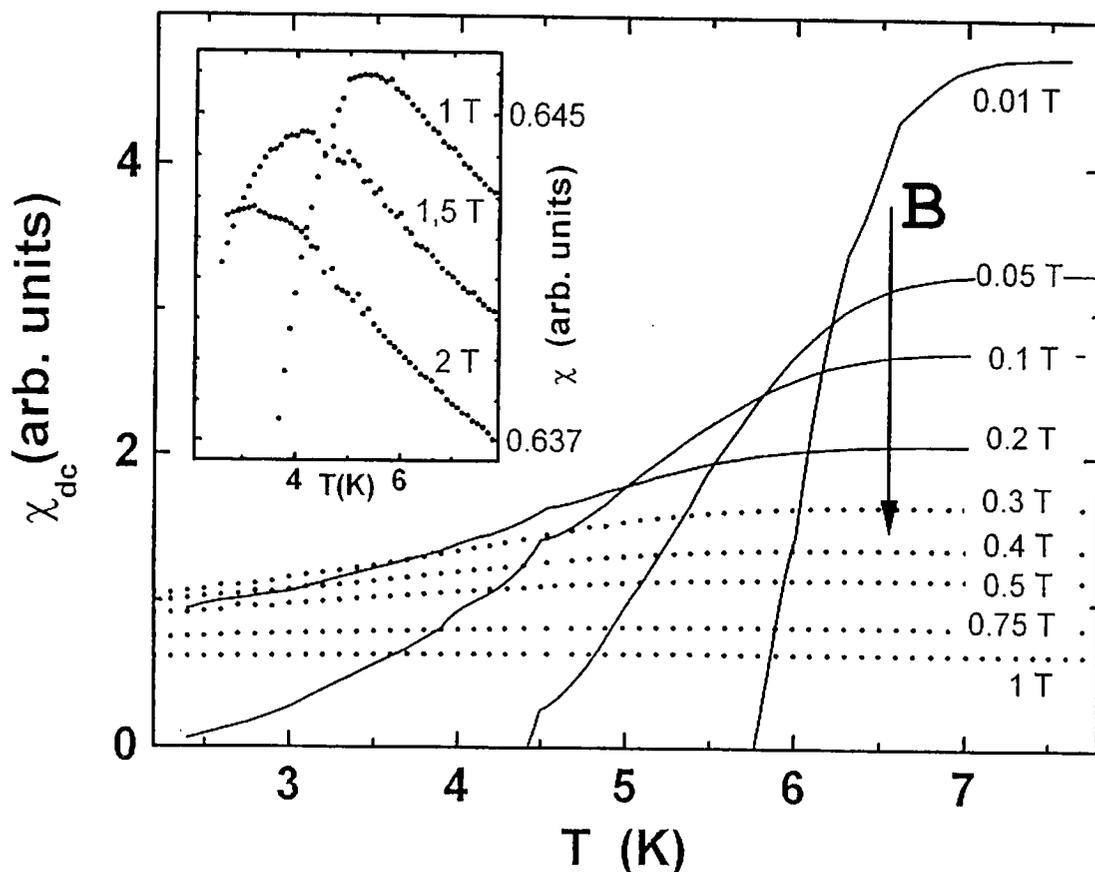


Abb. 7.2.7: DC-Suszeptibilität $\chi_{\text{dc}}(T)$ von Ba_4C_{60} in verschiedenen Magnetfeldern. Das Inset zeigt den supraleitenden Übergang in Feldern oberhalb von 1 T in einem kleineren Suszeptibilitätsbereich ($\approx 1/100$), wobei die $\chi_{\text{dc}}(T)$ -Kurven hier relativ zueinander verschoben wurden (Messung in Kooperation mit G. Sparn u. M. Weiden, TH Darmstadt [3]).

7.3 Bestimmung und Analyse des oberen kritischen Magnetfeldes

Aufgrund des nicht idealen Mikrogefüges (Korngrenzen, Risse, etc.) und/oder dem Auftreten unterschiedlicher Geometrien in Pulverproben, kann es zu einer starken Verbreiterung der Übergangskurven in Magnetfeldern kommen. Eine Verteilung verschiedener Geometrien entspricht verschiedenen Entmagnetisierungsfaktoren N ($0 \leq N \leq 1$), so daß Bereiche der Probe bei gleichem äußeren Feld B_{ext} lokal unterschiedlichen Feldern $B_{\text{eff}} = B_{\text{ext}}/1-N$ ausgesetzt sind und unterschiedliche $T_{\text{c}}(B_{\text{eff}})$ -Werte aufweisen. Dies führt zu einer Verschmierung des supraleitenden Übergangs. Zur Bestimmung von $T_{\text{c}}(B_{\text{ext}})$ wird hier die sogenannte "Onset"-Temperatur benutzt, d.h. die Temperatur, bei der die Suszeptibilität $\chi(T)$ vom normalleitenden Verlauf (i.a. $\chi(T > T_{\text{c}}) = 0$) abweicht. Dieser $T_{\text{c}}(B_{\text{ext}})$ -Wert ist dann der Geometrie mit dem kleinsten Entmagnetisierungsfaktor zugehörig ($N \rightarrow 0$), so daß $B_{\text{eff}} \approx B_{\text{ext}}$ angenommen werden kann.

7.3.1 Einfluß der Präparation auf $B_{c2}(T)$ am Beispiel Rb_3C_{60}

Die Abbildung 7.3.1 zeigt den Verlauf des aus den Suszeptibilitätsmessungen (Abb. 7.2.1 bis 7.2.3) bestimmten oberen kritischen Magnetfeldes $B_{c2}(T)$. Es ist deutlich zu erkennen, daß trotz unterschiedlicher Präparationsmethoden nahezu kein Unterschied in der Anfangssteigung ($\approx -2,3$ T/K) von $B_{c2}(T)$ auftritt. Mit Ausnahme einer positiven Krümmung unmittelbar unterhalb von T_C , zeigt sich eine lineare Temperaturabhängigkeit von $B_{c2}(T)$, und die Kurven sind quasi nur auf der Temperaturachse gegeneinander verschoben. Wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch gezeigt wird, kann Rb_3C_{60} im Bild des sogenannten "schmutzigen" Supraleiters beschrieben werden. Hier hängt die Anfangssteigung im wesentlichen von der Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ und dem Restwiderstand $\rho_0 \propto (\ell n_e^{2/3})^{-1}$ ab (siehe Kap. 7.3.5). Da hier zunächst nur Rb_3C_{60} -Proben behandelt werden, ist $N(E_F)$ und die Elektronendichte $n_e (=12/a^3)$ in erster Näherung konstant, und da sich die Steigung nicht ändert folgt, daß auch die mittlere freie Weglänge der Elektronen ℓ nicht allzustark variiert. Die mittlere freie Weglänge ist typischerweise in der Größenordnung einiger Gitterkonstanten, was auf eine Streuung der Elektronen an Gitterdefekten (z.B. Stapelfehler, Versetzungen, Zwillingsgrenzen) hinweist.

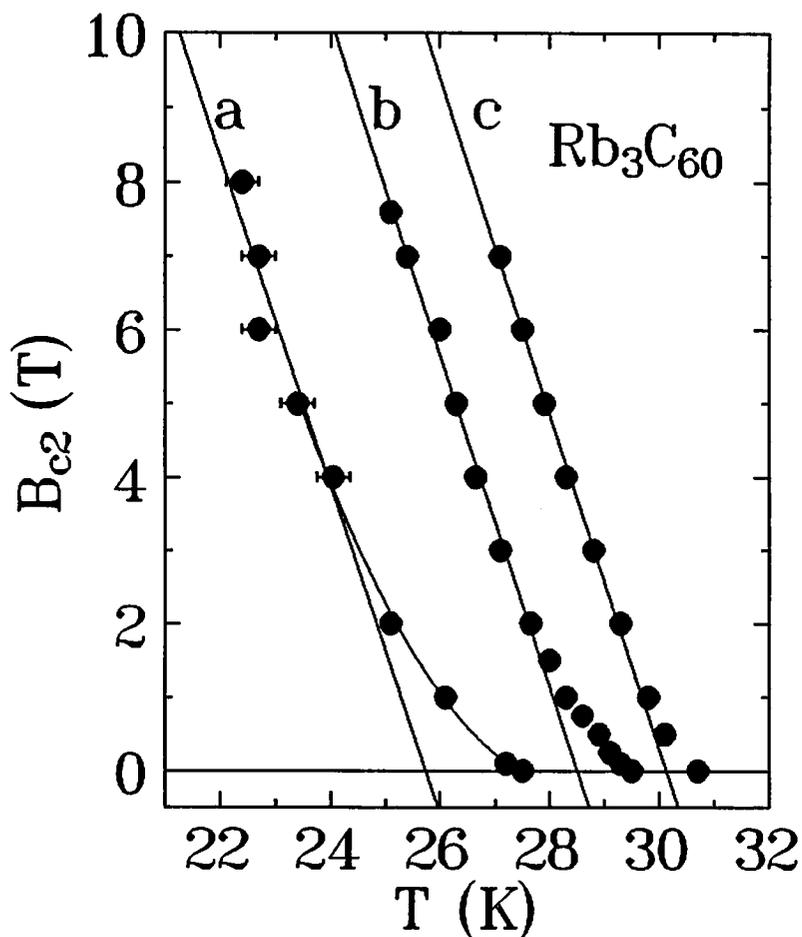


Abb. 7.3.1: Oberes kritisches Magnetfeld der Proben Rb_3C_{60} (a), (b) und (c). Die durchgezogenen Linien entsprechen jeweils einer linearen Extrapolation der $B_{c2}(T)$ -Werte oberhalb von 0,5 T für Probe c, 1 T für Probe b und 2 T für Probe a.

Die bereits erwähnte positive Krümmung knapp unterhalb von T_C scheint mit zunehmender Probenqualität zu verschwinden. Extrapoliert man den Hochfeldbereich ($2 \text{ T} \leq B_{c2}(T) \leq 8 \text{ T}$) linear zu $B = 0 \text{ T}$, so wird eine neue reduzierte Sprungtemperatur T_C^* definiert. Die Abweichung von der "Onset"-Sprungtemperatur im Nullfeld $\Delta T_C = T_C - T_C^*$ ist ein Maß für die Krümmung ($\Delta T_C \approx 1,3 \text{ K}$ (a), $0,7 \text{ K}$ (b) und $0,5 \text{ K}$ (c)). Die 1992 von Politis et al. [6] für eine Rb_3C_{60} -Probe mit $T_C \approx 27,5 \text{ K}$ veröffentlichten $B_{c2}(T)$ -Daten weisen ebenfalls eine starke Krümmung auf, und der gesamte Verlauf ist vergleichbar mit dem der Probe (a). In ersten Messungen an K_3C_{60} wurde dieses Phänomen ebenso beobachtet ($\Delta T_C \approx 0,5 \text{ K}$ [7]). Mit steigendem T_C -Wert ist auch in der Literatur ein Verschwinden der Krümmung beobachtbar. Sparn et al. [8] findet beispielsweise für eine Rb_3C_{60} -Probe mit einem T_C von $29,5 \text{ K}$ einen ΔT_C -Wert von ca. $0,5 \text{ K}$, vergleichbar mit Probe (b). Die Ursache der positiven Krümmung ist wahrscheinlich auf die endliche Phasenbreite der supraleitenden Phase des A_3C_{60} -Systems zurückzuführen. Wie die Messungen an $\text{Rb}_{2,75}\text{C}_{60}$ mit $T_C = 30,1 \text{ K}$ (Abb. 6.2.15) und Untersuchungen anderer Gruppen [9] zeigen, existiert hier auch Supraleitung in einem unter- bzw. überstöchiometrischen Bereich $x = 3 \pm \delta$. Der maximale T_C -Wert liegt bei etwa 31 K für $\delta \approx 0$. Die in den Anfängen der Fullerenforschung veröffentlichten Werte von $27,5 \text{ K}$ sind somit auf eine nicht optimale Rb-Stöchiometrie zurückzuführen. Kommt es bei der Präparation zu einer Reaktion von C_{60} mit kleinsten Mengen Sauerstoff, so bewirkt dies eine Überstöchiometrie, die Bildung von Rubidiumoxid hingegen verursacht eine Unterstöchiometrie. Diese Reaktionen werden in der Regel durch eine kleine Partikelgröße des C_{60} -Ausgangsmaterials noch begünstigt. Eine hohe Defektdichte des Gitters wirkt sich ebenfalls auf die Stöchiometrie aus. Liegt nun in der Probe eine Minoritätsphase mit einer um wenige Zehntel Kelvin erhöhten Sprungtemperatur vor, so bestimmt diese im Nullfeld die "Onset"-Temperatur. Mit steigendem Feld wird das diamagnetische Signal durch das Eindringen von magnetischem Fluß reduziert. Das ohnehin schon kleine Signal der Minoritätsphase wird gegenüber dem der Majoritätsphase verschwindend klein und liegt unter dem Auflösungsvermögen der AC-Suszeptibilitätsmethode. $B_{c2}(T)$ entspricht dann dem kritischen Feld der Majoritätsphase. Da dieser Effekt insbesondere bei den optimal präparierten Proben recht klein ist, und die Bestimmung der Anfangssteigung aus den $B_{c2}(T)$ -Daten oberhalb von ca. 1 T , sowie deren Analyse nicht beeinflusst, wird er im folgenden in der Auswertung der Daten nicht berücksichtigt.

7.3.2 Einfluß der Dotierung auf $B_{c2}(T)$

Der Vergleich der alkalimetalldotierten Fulleren-supraleiter untereinander (Abb. 7.3.2) zeigt weitgehend eine lineare Temperaturabhängigkeit von $B_{c2}(T)$, wobei die Anfangssteigung der verschiedenen Systeme nur schwach variiert (Tab. 7.3.1). Die Krümmung von $B_{c2}(T)$ knapp unterhalb von T_C ist auch bei den ternären Systemen $\text{K}_2\text{CsC}_{60}$ und $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ erkennbar ($\Delta T_C \leq 0,8 \text{ K}$), wohingegen sie bei K_3C_{60} völlig fehlt. Bei den ternären Systemen wurde, wie bereits in Kapitel 5.2 erwähnt, die Besetzung des Tetraederplatzes durch K- bzw. Rb-Atome

und die Besetzung des Oktaederplatzes durch Cs-Atome mit Hilfe von NMR- und Röntgenabsorptionsexperimenten untersucht. Es zeigt sich, daß die Proben bezüglich der Plätze wohlgeordnet sind, im Rahmen der Fehler der Methoden eine Fehlbelegung von einigen Prozent jedoch nicht ausgeschlossen werden kann. Die Anwesenheit von $\text{Cs}_2\text{KC}_{60}$ bzw. $\text{Cs}_2\text{RbC}_{60}$ als Minoritätsphase mit leicht erhöhtem T_c -Wert (ca. 0,5 K) ist somit nicht unwahrscheinlich und würde die leichte Krümmung der $B_{c2}(T)$ -Kurven erklären.

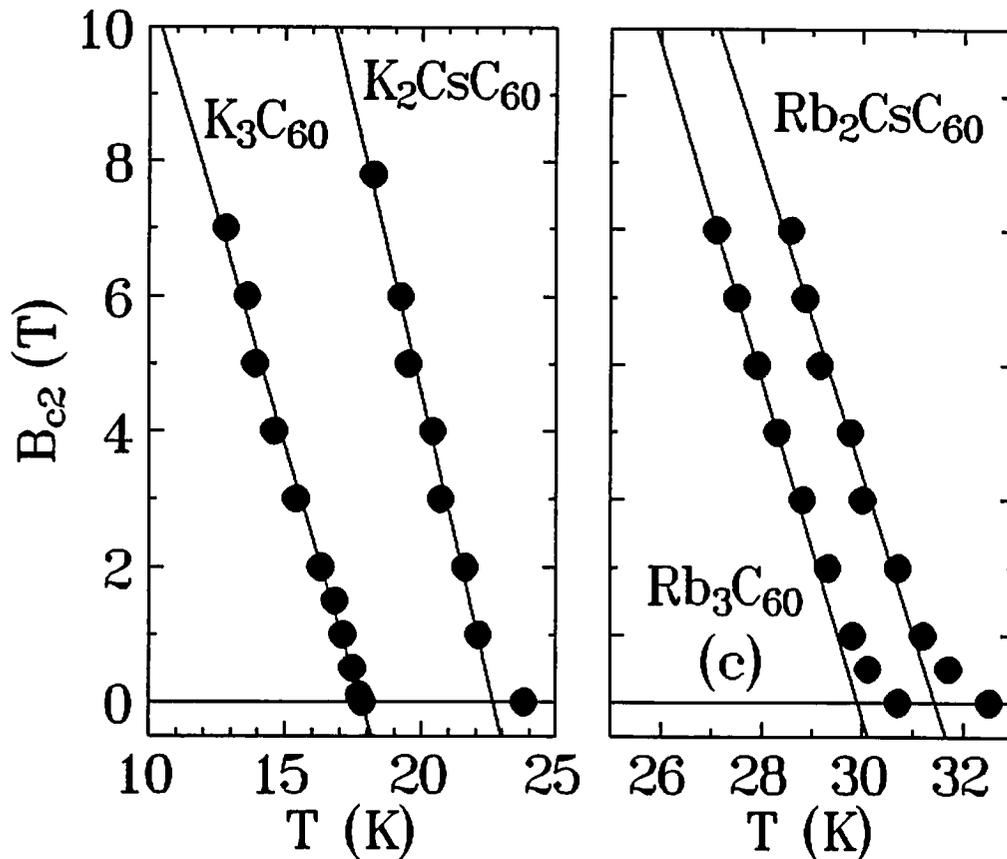


Abb. 7.3.2: Oberes kritisches Magnetfeld von $\text{K}_{3-x}\text{Cs}_x\text{C}_{60}$ ($x=0$ und 1; links) und $\text{Rb}_{3-x}\text{Cs}_x\text{C}_{60}$ ($x=0$ und 1; rechts). Die durchgezogenen Linien entsprechen jeweils einer linearen Extrapolation der $B_{c2}(T)$ -Werte oberhalb von 1 T.

Im Fall der Ba-dotierten C_{60} -Probe ist die Verschiebung der Sprungtemperatur mit wachsendem Feld wesentlich stärker (Abb. 7.3.3). Der Steigungswert ist um fast eine Größenordnung auf $-0,35$ T/K reduziert. Wie Abb. 7.3.4 zeigt, ist insgesamt ein monotoner Anstieg der Steigungswerte mit der Sprungtemperatur der unterschiedlichen Systeme klar erkennbar. Wie in Kapitel 7.3.4 ausführlich diskutiert wird, ist dieser Anstieg im wesentlichen auf die Zunahme der Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ zurückzuführen.

Ein Vergleich der hier bestimmten Steigungswerte mit der Literatur zeigt, daß die Werte insgesamt meist kleiner sind als in der Literatur. Dies ist auf die hohe Probenqualität (große freie Weglänge ℓ) der hier vorgestellten Proben zurückzuführen. Für K_3C_{60} -Einkristalle wird beispielsweise aus Widerstandsmessungen ein Wert von $-1,34$ T/K bestimmt [11]. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem hier bestimmten Wert von $-(1,4 \pm 0,2)$ T/K (Tab. 7.3.1).

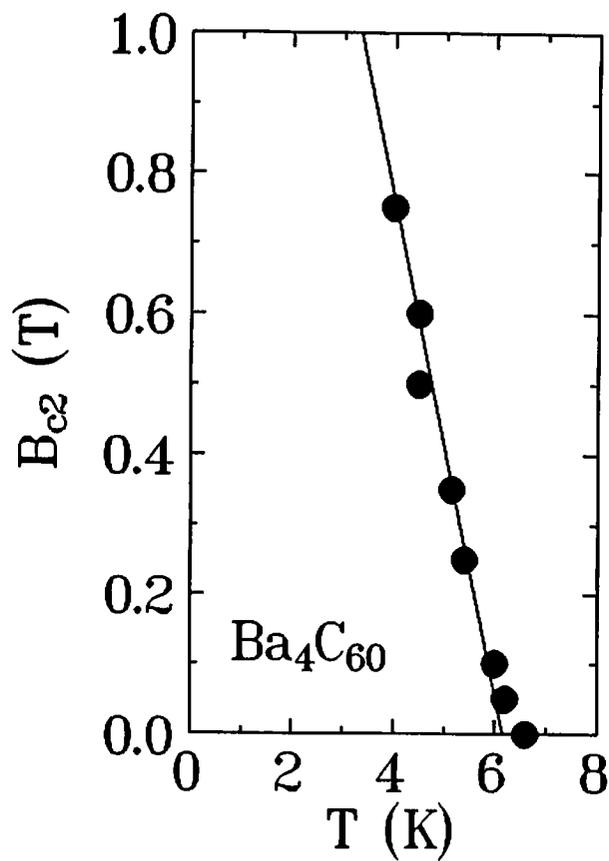


Abb. 7.3.3: Oberes kritisches Magnetfeld von Ba_4C_{60} (nominelle Zusammensetzung, siehe Kap. 5.2). Die durchgezogene Linie stellt eine lineare Extrapolation für $B \geq 0.05$ T dar.

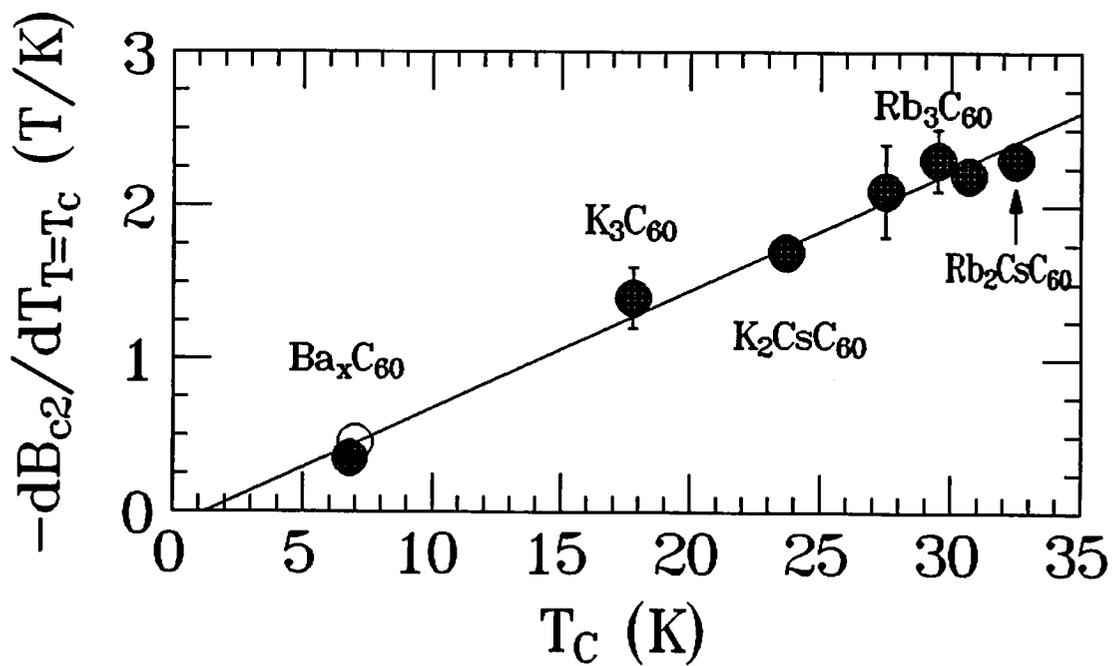


Abb. 7.3.4.: Steigung des oberen kritischen Magnetfeldes als Funktion der Übergangstemperatur. Die Linie verdeutlicht den monotonen Anstieg (offenes Symbol: Ergebnis aus Ref. [10]).

7.3.3 Temperaturabhängigkeit von $B_{c2}(T)$ für $T \rightarrow 0$

Allgemein sind bei allen hier vorgestellten $B_{c2}(T)$ -Untersuchungen die experimentell verfügbaren Magnetfelder auf den Bereich $B \leq 8$ T limitiert (im NMR-Hochfeldmagnet konnte zusätzlich noch ein 14 T-Wert aufgenommen werden). Aufgrund der hohen Werte der Anfangssteigung des oberen kritischen Magnetfeldes (mit Ausnahme von Ba_4C_{60}) konnte nur ein relativ kleiner Teil der $B_{c2}(T)$ -Kurve (oberhalb von $t=T/T_C \approx 0,7$ für K_3C_{60} bzw. $t=T/T_C \approx 0,9$ für Rb_3C_{60}) ausgemessen werden. Um den Verlauf für $T \rightarrow 0$ zu beschreiben, muß somit ein theoretisches Modell angepaßt werden.

Die WHH-Theorie [12, 13] beschreibt den $B_{c2}(T)$ -Verlauf für schmutzige BCS-Supraleiter (Abb. 7.3.5) unter Berücksichtigung der paramagnetischen Feldunterdrückung (bestimmt durch den Maki-Parameter α , Gl. 3.12) und der Spin-Bahn-Streuung (bestimmt durch den Spin-Flip-Parameter λ_{SO} , Gl. 3.13). Nur für $\alpha \approx 0$ und $\lambda_{SO} \approx 0$ gilt die häufig benutzte Gleichung 3.8 für $T=0$:

$$B_{c2}^*(0) = 0.693 T_C \left[\frac{-dB_{c2}(T)}{dT} \right]_{T=T_C}$$

Für $\alpha \neq 0$ und $\lambda_{SO} \approx 0$ (d.h. auch für $B_{c2}^*(0) \leq B_p$ bzw. $\alpha \leq \sqrt{2}$) wirkt der Spin-Paramagnetismus in Form einer Feldreduktion nach Gl.3.8 auf einen Wert $B^{**}(0)$. Diese Reduktion kann teilweise oder völlig durch eine Spin-Bahn-Streuung der Elektronen aufgehoben werden. Abb. 7.3.5 zeigt das reduzierte kritische Feld $B^{**}(t)$ (normiert auf $B^{**}(0)=0.693$ für $\alpha=0, \lambda_{SO}=0$) als Funktion der reduzierten Temperatur $t=T/T_C$ für verschiedene Werte von α und λ_{SO} . Oberhalb von $t \approx 0,8$ sind die Kurven kaum zu unterscheiden, so daß ein Vergleich mit den hier experimentell ermittelten Werten nicht klären kann, ob die paramagnetische Unterdrückung oder die Spin-Bahn-Streuung dominiert.

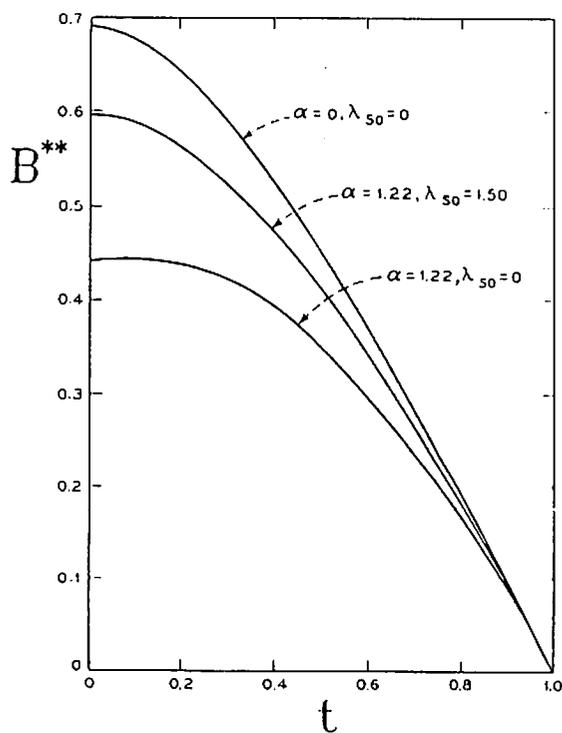


Abb. 7.3.5: Reduziertes kritisches Magnetfeld $B^{**}(t)$ als Funktion der reduzierten Temperatur (aus [12]). $B^{**}(t)$ ist das bezüglich der Anfangssteigung und T_C normierte kritische Feld.

Die beobachteten großen Anfangssteigungen von einigen T/K zeigen, daß sich die alkalimetalldotierten Proben im schmutzigen Grenzfall befinden. Aus der Pippardschen Kohärenzlänge $\xi_0=150 \text{ \AA}$ für K_3C_{60} und $\xi_0=52 \text{ \AA}$ für Rb_3C_{60} (Tab. 5.3.1) würden sich im sauberen Grenzfall aus $B_{c2}^{**}(0) \approx \Phi_0/2\pi\xi_0^2$ Werte von 1,5 T für K_3C_{60} und 12 T für Rb_3C_{60} ergeben. Dies entspricht viel kleineren Steigungswerten von etwa $-0,11 \text{ T/K}$ für K_3C_{60} und $-0,58 \text{ T/K}$ für Rb_3C_{60} als die experimentell beobachteten Werte. Die für den schmutzigen Grenzfall (Gl. 3.8) berechneten Werte des oberen kritischen Feldes $B_{c2}^*(0)$ und der Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge (Gl. 3.15) unter Vernachlässigung von Spin-Paramagnetismus und einer mögliche Spin-Bahn-Wechselwirkung sind in Tab. 7.3.1 aufgelistet.

Es zeigt sich, daß die Werte des kritischen Feldes zwar allgemein unterhalb der des paramagnetischen Begrenzungsfeldes B_p liegen, die Maki-Parameter nach Gl. 3.12 jedoch mit $\alpha \approx 0,27-1,22$ nicht vernachlässigbar klein sind. Diesen α -Werten entspricht nach Gl. 3.11 eine nicht unerhebliche Reduktion von $B_{c2}^*(0)$ bzw. Erhöhung vom $\xi_{GL}^*(0)$, falls die paramagnetische Begrenzung voll wirkt (Abb. 7.3.6).

Probe	T_c	$\left[\frac{-dB_{c2}(T)}{dT} \right]_{T_c}$	$B_{c2}^*(0)$	$\xi_{GL}^*(0)$	B_p	α
	K	T/K	T	Å	T	
Ba_4C_{60}	6,8	$0,35 \pm 0,03$	$2,4 \pm 0,3$	116 ± 7	12,5	0,27
K_3C_{60}	17,8	$1,4 \pm 0,2$	17 ± 3	44 ± 4	32,8	0,74
Rb_3C_{60} (a)	27,5	$2,1 \pm 0,3$	37 ± 6	30 ± 3	50,6	1,11
Rb_3C_{60} (b)	29,5	$2,3 \pm 0,2$	44 ± 4	27 ± 1	55,0	1,22
Rb_3C_{60} (c)	30,7	$2,2 \pm 0,1$	47 ± 2	26 ± 1	56,5	1,17
$\text{K}_2\text{CsC}_{60}$	24,0	$1,7 \pm 0,1$	28 ± 2	34 ± 1	44,2	0,90
$\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$	32,5	$2,3 \pm 0,1$	51 ± 2	25 ± 1	59,8	1,22

Tab. 7.3.1: Resultate aus kritischen Magnetfeldmessungen. $B_{c2}^*(0)$ und $\xi_{GL}^*(0)$ wurden hierbei für den schmutzigen Grenzfall und $\alpha \approx 0$ bzw. $\lambda_{SO} \approx 0$ bestimmt.

Berücksichtigt man die paramagnetische Unterdrückung, so ergeben sich die in Tabelle 7.3.2 aufgeführten Werte für das kritische Magnetfeld und die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge.

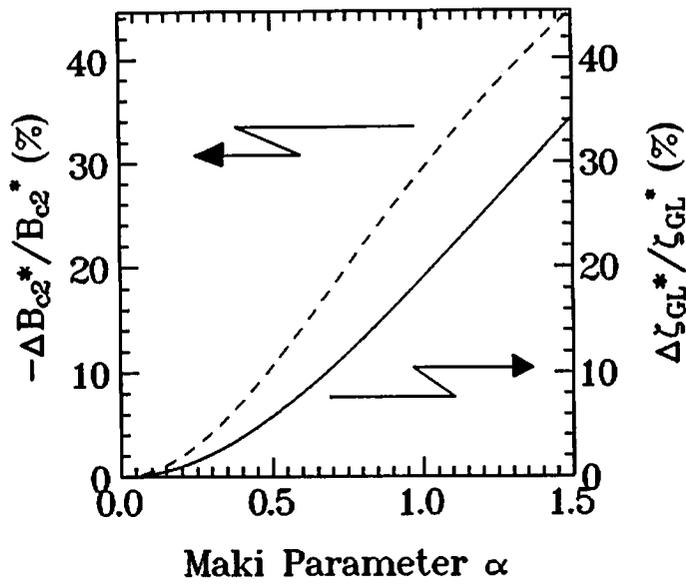


Abb. 7.3.6: Relative Abnahme des kritischen Feldes $B_{c2}^*(0)$ aufgrund der paramagnetischen Unterdrückung (gestrichelte Linie, linke Achse) und korrespondierende relative Erhöhung der Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge (durchgezogene Linie, rechte Achse) als Funktion des Maki-Parameters ($\lambda_{s0}=0$).

Probe	$B_{c2}^{**}(0)$ T	$\xi_{GL}^{**}(0)$ Å
Ba ₄ C ₆₀	2,3±0,3	118±7
K ₃ C ₆₀	14±2	49±5
Rb ₃ C ₆₀ (a)	25±4	37±4
Rb ₃ C ₆₀ (b)	28±3	34±1
Rb ₃ C ₆₀ (c)	31±1	32±1
K ₂ CsC ₆₀	21±2	40±1
Rb ₂ CsC ₆₀	32±1	31±1

Tab. 7.3.2: Oberes kritisches Magnetfeld $B_{c2}^{**}(0)$ und Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge $\xi_{GL}^{**}(0)$ im schmutzigen Grenzfall und bei vollständiger Wirkung der paramagnetischen Unterdrückung gemäß den α -Werten aus Tabelle 7.3.1.

Um abzuschätzen, ob es nun zur vollen Wirkung des Spin-Paramagnetismus kommt, werden im folgenden die Ergebnisse der Suszeptibilitätsuntersuchungen in Feldern bis zu 30 T von Johnson et al. [14] und Boebinger et al. [15] analysiert. $B_{c2}(T)$ wurde hier für K₃C₆₀ oberhalb von $t \approx 0,08$ und für Rb₃C₆₀ oberhalb von $t \approx 0,3$ bestimmt. Die $B_{c2}(T)$ -Resultate von Wang et al. aus Widerstandsmessungen an stark granularen K₃C₆₀-Filmen in

Feldern bis zu 23 T werden ebenfalls zum Vergleich herangezogen [16]. In Tabelle 7.3.3 werden die experimentell bestimmten $B_{c_2}^{EX}(0)$ -Werte mit den aus den Anfangsparametern über die WHH-Theorie berechneten kritischen Felder $B_{c_2}^*(0)$ und $B_{c_2}^{**}(0)$ verglichen.

Parameter	Einheit	K_3C_{60} [14]	Rb_3C_{60} [14]	K_3C_{60} [15]	$K_3C_{60}^{\S}$ [16]	$K_3C_{60}^{\S}$ [16]	Nb ₃ Sn [17]	V ₃ Si [17]
T_c	K	19	30	19	10	6	18	16,9
$\left[\frac{-dB_{c_2}(T)}{dT} \right]_{T_c}$	T/K	2	2,5	2,14	5	8,3	2,4	2,9
$B_{c_2}^*(0)$	T	26	52	28	35	34	29,6	34
α	1	1,06	1,30	1,14	2,67	4,43	1,28	1,55
$B_{c_2}^{**}(0)$	T	18	31	19	12	8	18	18,4
$B_{c_2}^{EX}(0)$	T	28	38	31	28	28	28	24

Tab. 7.3.3.: Vergleich zwischen den in den Referenzen experimentell bestimmten und den durch die WHH-Theorie berechneten Größen ([§]Messungen an stark granularen Filmen).

Für K_3C_{60} ist experimentell in den Referenzen [14,15] eine fast vollständige Aufhebung der paramagnetischen Unterdrückung zu beobachten ($B_{c_2}^{EX}(0) \approx B_{c_2}^*(0)$). Hake et al. [13] berechnete auf der Basis der WHH- Theorie die Abnahme von $B_{c_2}^*(0)$ in Abhängigkeit von α und λ_{SO} . Hiernach wäre diese Aufhebung durch eine Spin-Bahn-Streuung im Rahmen des Meßfehlers mit $\lambda_{SO} \geq 1$ erklärbar. Dieser Wert erscheint durchaus sinnvoll, da wie Hake weiter ausführte, die Spin-Bahn-Streuung erst dann relevant wird, wenn die Energieunschärfe $\Delta E \approx \hbar\tau_{SO}^{-1}$ größer oder gleich $2\Delta(0) = 3,25k_B T_c$ ist, d.h. $\lambda_{SO} \geq 0,37$ gilt. Für Rb_3C_{60} zeigt sich im Gegenteil dazu fast die volle Wirksamkeit des Spin-Paramagnetismus auf das obere kritische Feld durch eine Reduktion um $1/(1+\alpha^2)^{1/2}$ auf $B_{c_2}^{EX}(0) \approx B_{c_2}^{**}(0)$, so daß hier $\lambda_{SO} \approx 0$ gefordert werden muß.

Die Untersuchungen an granularen dünnen K_3C_{60} -Filmen zeigen durchweg kleinere Übergangstemperaturen und stark erhöhte Anfangssteigungen. Der theoretisch für $\alpha=0$ erwartete Wert von $B_{c_2}^*(0) \approx 35$ T ist hier auf 28 T unterdrückt. Dies zeigt, daß die paramagnetische Begrenzung hier nicht vollständig aufgehoben wurde.

Nach Gleichung 3.13 hängt der Spin-Flip-Parameter λ_{SO} im wesentlichen von T_C und der sogenannten Spin-Bahn-Streuzeit τ_{SO} ab. Bei gleicher Streuzeit ist also aufgrund der unterschiedlichen T_C -Werte für Rb_3C_{60} ein um den Faktor 2/3 gegenüber K_3C_{60} reduzierter Spin-Flip-Parameter zu erwarten. Auch die größere Pippard-Kohärenzlänge ξ_0 (Tab. 5.3.1) für K_3C_{60} weist hier auf eine stärkere Spin-Bahn-Wechselwirkung hin. Wie in Referenz [18] erläutert wird, liegt die Spin-Flip-Streureate λ_{SO} immer unterhalb der Transport-Streureate λ_r ($\approx 0,9\xi_0/\ell$). Für K_3C_{60} sind somit größere λ_{SO} -Werte erlaubt. Dies erklärt qualitativ die schwächere Spin-Bahn-Wechselwirkung für das Rb_3C_{60} -System. Eine quantitative Analyse der $B_{c2}(T)$ -Daten der Literatur ist jedoch aufgrund relativ großer Meßfehler und eines bislang noch unvollständigen Datensatzes (Werte bis 60 T) nicht möglich.

Bei den A-15-Supraleitern ist ähnlich wie bei Fullerensupraleitern einerseits völlige Unterdrückung des Spin-Paramagnetismus für Nb_3Sn , andererseits fast vollständige Wirksamkeit der paramagnetischen Unterdrückung für V_3Si zu beobachten (Tab. 7.3.3). Dies führte hier anfangs zu hohen λ_{SO} -Werten von ca. 100 für Nb_3Sn und extrem kleinen Werten für V_3Si . Orlando et al. [18] berücksichtigte in der Analyse seiner $B_{c2}(T)$ -Daten der A15-Supraleitern nicht nur die Spin-Bahn-Streuung, sondern auch den Einfluß starker Elektron-Phonon-Kopplung auf das paramagnetische Unterdrückungsfeld B_p (siehe Gleichung 3.14). Die Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten liegen für die A15-Supraleiter bei $\lambda_{EP} \approx 1,8$ für Nb_3Sn und bei $\lambda_{EP} \approx 0,96$ für V_3Si . Durch die Berücksichtigung der starken Kopplung wurde eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erzielt.

Ein Maß für die Kopplungsstärke ist die reduzierte supraleitende Energielücke $2\Delta(0)/k_B T_C$. Für Nb_3Sn liegt der Wert der reduzierten supraleitenden Energielücke bei 4,2, und für V_3Si ist der Wert mit 3,7 nur leicht erhöht gegenüber dem BCS-Werte von 3,52.

In Fullerensupraleitern ist die Frage der Kopplungsstärke infolge der teilweise widersprüchlichen experimentellen Resultate noch nicht vollständig geklärt (siehe Diskussion in Kap. 2.4). Die Ergebnisse der reduzierten Energielücke streuen je nach Meßmethode stark. Bei lokalen Methoden, wie beispielsweise STM-Untersuchungen, ist dies auf Oberflächeneffekte (i.a. nicht exakte Stöchiometrie und Verunreinigungen) zurückzuführen [19]. Die ersten STM-Messungen lieferten 1991 einen recht hohen Wert von 5,3 für K_3C_{60} und 5,2 für Rb_3C_{60} [20]. Integrale Meßmethoden wie Infrarotspektroskopie, Reflektivität und NMR liefern hingegen verlässlichere Werte, da die Oberfläche hier (bei großen Partikeln) keine Rolle mehr spielt. Aus NMR- und optischen Untersuchungen ergeben sich die folgenden Werte: 4,0 [21], 3,6 [22], und 3,3 [23] für K_3C_{60} und 3,1 [21] 3,0 [22] und 2,89 [23] für Rb_3C_{60} . Es zeigt sich tendenziell eine etwas stärkere Kopplung bei K_3C_{60} , was den schwachen Einfluß der paramagnetischen Unterdrückung erklären könnte. Neueste Ergebnisse optischer Untersuchungen an Einkristallen ergeben jedoch Werte von von 3,44 für K_3C_{60} und 3,45 für Rb_3C_{60} [25]. Wie in Kapitel 2.4 diskutiert wurde, verstärken sich die experimentellen Hinweise auf eine nicht allzstarke Kopplung ($\lambda_{EP}=0,5-1$). Somit scheidet dieser Effekt zur Klärung der Unterschiede zwischen K_3C_{60} und Rb_3C_{60} wahrscheinlich aus.

Abschließend ist zusammenzufassen, daß in der Literatur für K_3C_{60} der Einfluß des Spin-Paramagnetismus (mit Ausnahme der dünnen Filme) nicht zu beobachten ist, während er bei Rb_3C_{60} auftritt. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich eine stärkere Spin-Bahn-Wechselwirkung für K_3C_{60} . Für die hier untersuchten Rb_3C_{60} - und Rb_2CsC_{60} - Proben ist somit zu erwarten, daß der Spin-Paramagnetismus größtenteils voll wirksam ist (d.h. $\lambda_{SO}=0$ gilt). Wie in Kap. 7.3.4 anhand von Magnetisierungsmessungen der Probe Rb_3C_{60} (b) demonstriert wird, stimmen der Wert des experimentell bestimmten unteren kritischen Feldes $B_{c1}(0)$ mit dem aus $B_{c2}^{**}(0)$ berechneten Wert recht gut überein. Dies ist ein weiteres Indiz für die volle Wirksamkeit der paramagnetischen Unterdrückung bei Rb_3C_{60} . Für K_3C_{60} und K_2CsC_{60} ist jedoch eine völlige Aufhebung der paramagnetischen Unterdrückung sehr wahrscheinlich. Abb.7.3.7. zeigt die WHH-Anpassung unter der Annahme völliger Aufhebung des Spin-Paramagnetismus (entspricht $\alpha=0$ und $\lambda_{SO}=0$, bzw. $\alpha \geq 0$ und $\lambda_{SO} = \infty$) und zusätzlich den für Rb_3C_{60} und Rb_2CsC_{60} realistischeren Fall mit voller Wirksamkeit der Unterdrückung ($\alpha \approx 1,22$ und $\lambda_{SO}=0$). Die Daten für Rb_3C_{60} aus Referenz [14] sind ebenfalls mit eingezeichnet.

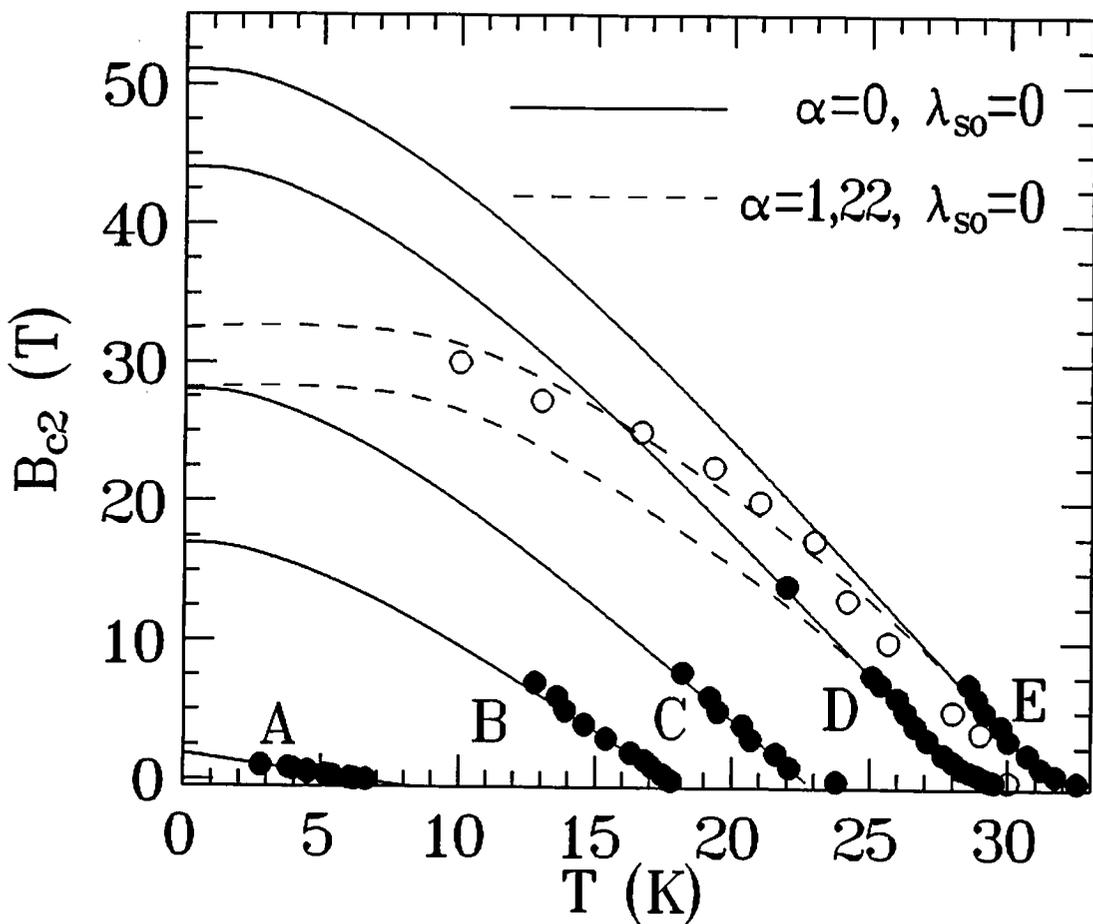


Abb. 7.3.7: Anpassung der WHH-Theorie an die hier experimentell bestimmten Daten (●). Die durchgezogene Linie zeigen den Fall ohne paramagnetische Unterdrückung. Für Rb_3C_{60} (b) und Rb_2CsC_{60} wurde zusätzlich der Fall mit voller Wirksamkeit der Unterdrückung eingezeichnet (gestrichelte Linie). Die Buchstaben A, B, C, D und E entsprechen den Proben Ba_4C_{60} , K_3C_{60} , K_2CsC_{60} , Rb_3C_{60} (b) und Rb_2CsC_{60} . Zum Vergleich sind Hochfelddaten von Rb_3C_{60} aus Referenz [14] mit eingezeichnet (○).

Die aus den $B_{c2}(0)$ -Werten mit Gl. 3.15 für K_3C_{60} und Rb_3C_{60} bestimmten Kohärenzlängen liegen, unabhängig davon, ob mit oder ohne paramagnetische Unterdrückung, unterhalb der Pippardschen Kohärenzlängen ξ_0 (Tab. 5.3.1). Dies zeigt nochmals deutlich, daß sich die hier untersuchten Proben im schmutzigen Grenzfall befinden. Die Ginzburg-Landau-Theorie beschreibt den Einfluß einer reduzierten mittleren freien Weglänge der Elektronen ℓ ($\ll \xi_0$) auf die Kohärenzlänge durch die folgende Beziehung [26]:

$$\xi_{GL}(t) = \xi_{GL}(0) \frac{1}{\sqrt{1-t}}, \quad \text{mit } t = \frac{T}{T_c} \quad \text{und } \xi_{GL}(0) = 0,855 \sqrt{\ell \xi_0}, \quad \text{für } t \rightarrow 1 \quad (7.1)$$

und $\xi_d(0) \approx \sqrt{\ell \xi_0}$ für $t \rightarrow 0$.

Streng genommen gilt die Ginzburg-Landau-Theorie nur in einem kleinen Bereich um T_c ($t \rightarrow 1$). Für schmutzige Supraleiter hat sich jedoch gezeigt, daß obige Gleichung in einem relativ großen Bereich gilt und zur Abschätzung der Kohärenzlänge herangezogen werden kann [26,27]. Die Theorie von Maki und DeGennes [28] schätzt den Wert von $\xi_d(0)$ für $t \rightarrow 0$ gemäß obiger Gleichung ab. Tabelle 7.3.4 zeigt für drei Proben den Vergleich der nach der Maki-deGennes-Theorie (MdG-Theorie), bzw. der GL-Theorie, abgeschätzten Kohärenzlängen ξ^{theo} mit den aus $B_{c2}^*(0)$ bzw. $B_{c2}^{**}(0)$ bestimmten Kohärenzlängen für einen typischen Wert von $\ell \approx 22 \text{ \AA}$.

	ξ_0 (Å)	ξ^{theo} (Å)	ξ_{GL}^* (Å)	ξ_{GL}^{**} (Å)
K_3C_{60}	150	49 (57)	44 ± 4	49 ± 5
Rb_3C_{60} (c)	52	29 (34)	26 ± 1	32 ± 1
Ba_4C_{60}	813	114 (134)	116 ± 7	118 ± 7

Tab. 7.3.4: Berechnete Kohärenzlängen für den sauberen (Pippard-Kohärenzlänge) und schmutzigen Grenzfall ξ^{theo} (berechnet über die MdG-Theorie und die GL-Theorie (=Wert innerhalb der Klammer)) im Vergleich zu den aus $B_{c2}(T)$ -Messungen bestimmten Werten mit Berücksichtigung (ξ_{GL}^*) und ohne Berücksichtigung (ξ_{GL}^{**}) der paramagnetischen Unterdrückung.

Die Annahme einer typischen mittleren freien Weglänge von 22 \AA , wie sie auch in Zustandsdichtebestimmungen für K_3C_{60} (Kap. 7.3.5) gefordert wird, liefert insgesamt eine relativ gute Übereinstimmung der theoretischen Werte mit den experimentell mittels der Extrapolation der $B_{c2}(T)$ -Daten bestimmten Kohärenzlängen. Auch die Ergebnisse in Kapitel 7.3.4 unterstützen die Annahme einer mittleren freien Weglänge obiger Größenordnung. Dies weist darauf hin, daß die Variation der mittleren freien Weglänge nicht nur, wie in Kapitel 7.3.1 bereits diskutiert, innerhalb eines Systems, sondern auch zwischen den Systemen untereinander relativ schwach ist. Der Grund hierfür liegt in der Verwendung des gleichen C_{60} -Ausgangsmaterials. Dies scheint plausibel, da sich die Gitterstruktur des reinen C_{60} -Kristalls beim Einbau der Alkaliatome kaum ändert. Es kommt hierbei nur zu einer relativ kleinen Gitteraufweitung ($\Delta a/a \approx 2 \%$). Gitterbaufehler im Bereich von einigen

Gitterkonstanten (z.B. Stapelfehler, Versetzungen), welche letztendlich die Weglänge der Elektronen für $T \rightarrow 0$ begrenzen, sind wahrscheinlich schon im reinen C_{60} vorhanden. Die verschiedenen Sublimationsschritte und die Dotierungsprozedur wirken sich, wie in Kapitel 6.2 gezeigt wurde, primär auf Defekte im μm -Bereich (z.B. Korngrenzen) und auf das Kristallwachstum insgesamt aus.

Ba₄C₆₀

Ba₄C₆₀ nimmt aufgrund seiner niedrigen Übergangstemperatur und der flachen Anfangssteigung von $B_{c2}(T)$ eine Außenseiterrolle bei den hier untersuchten Fulleren-supraleitern ein. Hier ist direkt der Vergleich zwischen dem Experiment (AC-Suszeptibilität und DC-Magnetisierung) und der Vorhersage der WHH-Theorie möglich. Aufgrund der relativ schlechten Probenqualität (Mehrphasigkeit, Paramagnetismus, Granularität) wird, wie bereits erwähnt, das diamagnetische Signal im Feld stark unterdrückt. Dies macht die Bestimmung von T_c problematisch. Bislang gibt es deshalb nur eine weitere Arbeit zum oberen kritischen Feld von Ba-dotiertem C_{60} (mit $B \leq 0.8$ T [10]) und keine Veröffentlichung zu Ca- oder Sr-dotiertem C_{60} . Aufgrund des kleinen α -Wertes von 0,27 ist die paramagnetische Unterdrückung vernachlässigbar, so daß $B_{c2}^*(0) \approx B_{c2}^{**}(0)$ gilt. Abb. 7.3.8 zeigt das reduzierte kritische Magnetfeld (d.h. normiert auf die Anfangssteigung und T_c) als Funktion der reduzierten Temperatur $t = T/T_c$. Oberhalb von $t \approx 0,5$ zeigen AC- und DC-Suszeptibilität eine gute Übereinstimmung und demonstrieren hier die Linearität von $B_{c2}^{**}(T)$. Der Steigungswert liegt bei $-0,35$ T/K. Unterhalb von $t \approx 0,5$ ist trotz der größeren Fehler klar ein Abweichen vom erwarteten Verlauf nach der WHH-Theorie hin zu höheren Feldern zu erkennen. Bei $B = 2$ T ist in Abb 7.2.7 (Inset) immer noch deutlich eine Änderung der $\chi(T)$ -Kurve beobachtbar, die dem supraleitenden Übergang zugeordnet werden kann, so daß $B_{c2}^{**}(0) \geq 2$ T gilt. Man findet also eine Erhöhung des oberen kritischen Feldes über den erwarteten Wert von 1,6 T im schmutzigen, bzw. 1,7 T im sauberen Grenzfall (Beim Übergang vom schmutzigen Grenzfall zum sauberen Grenzfall wird der $B_{c2}^*(0)$ -Wert um maximal 5,8 % erhöht [29]). Es ist somit experimentell gezeigt, daß die WHH-Theorie für $\alpha \approx 0$ und $\lambda_{s0} \approx 0$ nicht ohne weiteres angewendet werden kann. Eine erhöhte Spin-Bahn-Streuung würde zwar eine Erhöhung von $B_{c2}^{**}(0)$ liefern, jedoch nicht den beobachteten Kurvenverlauf beschreiben.

Für Supraleiter mit Schichtstruktur, wie beispielsweise den Kupratsupraleitern, den Graphiteinlagerungsverbindungen, organischen Supraleitern oder Übergangsmetall-Dichalkogeniden (z.B. TaS_{1,6}Se_{0,4}), ist ein Abweichen des oberen kritischen Feldes vom WHH-Verlauf nichts Ungewöhnliches. $B_{c2}(T)$ hängt dann zusätzlich noch vom Winkel zwischen dem äußeren Feld und der supraleitenden Struktur (z.B: CuO-Ebenen) ab. Außerdem kommt es je nach Stärke der Anisotropie (Parameter: Schichtabstand, Kohärenzlänge) zu einem ausgeprägtem 2D-Verhalten für $T \rightarrow 0$, was zur Divergenz von $B_{c2}(T)$ führen kann. Klemm, Luther und Beasley [30] berechneten den Verlauf von $B_{c2}(\theta, T)$ für Schichtsysteme wie beispielsweise Nb_{1-x}Ta_xSe unter Berücksichtigung der

paramagnetischen Unterdrückung und der Spin-Bahn-Streuung. Alkalidotierte Fulleren-supraleiter besitzen aufgrund der hohen Gittersymmetrie bezüglich des C_{60} -Balls keinen zweidimensionalen Charakter.

Für isotrope Supraleiter, wie beispielsweise $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$, werden ebenfalls Anomalien im Verlauf von $B_{c2}(T)$ beobachtet. Hier zeigt sich für $x=0,15$ ($T_c=8,7$ K) eine gute Übereinstimmung mit dem nach der WHH-Theorie erwarteten Verlauf, für $x=0,25$ ($T_c=11,7$ K) hingegen findet man ähnlich wie bei Ba_4C_{60} unterhalb von $t=T/T_c \approx 0,5$ ein Abweichen der $B_{c2}(T)$ -Werte zu höheren Feldern hin [31].

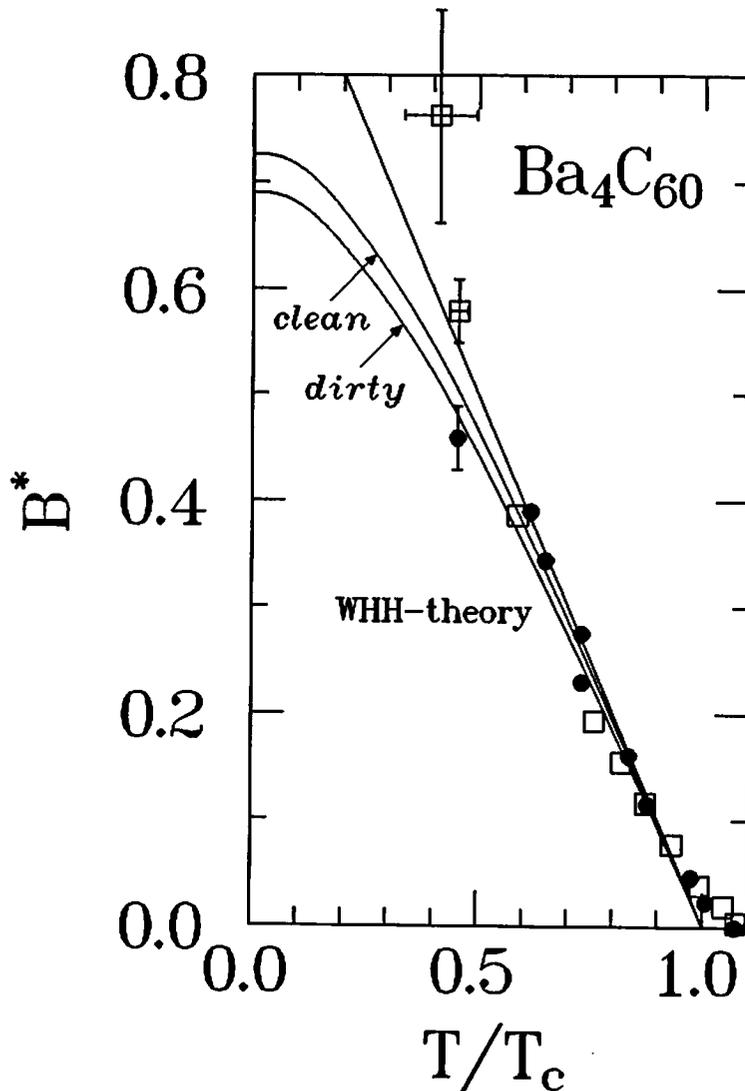


Abb. 7.3.8: Oberes kritisches Magnetfeld in reduzierter Darstellung ($B^* = B_{c2}^{**}(T)/[dB_{c2}/dT \cdot T_c]$). Die offenen Symbole kennzeichnen Resultate der DC-Suszeptibilität, die geschlossenen die der AC-Suszeptibilität. Die durchgezogenen gekrümmten Linien entsprechen dem Verlauf der WHH-Theorie im schmutzigen, bzw. sauberen Grenzfall. Die Gerade entspricht einer linearen Extrapolation der Daten.

Entel und Peter untersuchten in ihrer Arbeit von 1976 den Einfluß der Bandstruktur, d.h. einer möglichen Anisotropie der Fermiflächen auf $B_{c2}(T)$ [32]. Sie berechneten je nach Anisotropie einen starken Anstieg der $B_{c2}(T)$ -Werte unterhalb von $T \approx T_C/2$. Der $B_{c2}(0)$ -Wert ist hierbei gegenüber dem isotropen Fall um maximal 30 % erhöht. Mit Hilfe dieses Modells wurde der $B_{c2}(T)$ -Verlauf von $Pb_{75}Bi_{25}$ und $Nb_{75}Pb_{25}$ erklärt.

Eine mögliche Erklärung des anomalen $B_{c2}(T)$ -Verlaufs basiert auf der Mehrphasigkeit der Ba_4C_{60} -Probe. Besteht eine Probe zum großen Anteil aus normalleitendem oder isolierendem Material, welches das eigentlich supraleitende Material umschließt, so kann es je nach Konzentration zu einem Abweichen des oberen kritischen Feldes in Richtung höherer Felder kommen. Zu diesem Ergebnis kam Deutscher et al. [33] bei seinen Untersuchungen an Aluminiumpartikeln in einer Germaniummatrix. Für kleine Al-Konzentrationen findet man den relativ steilen $B_{c2}(T)$ -Verlauf eines schmutzigen Pulversupraleiters. Die Partikelgröße von 100 Å bestimmt hierbei im wesentlichen die mittlere freie Weglänge ($\ll \xi_0 \approx 16000$ Å). Bei größeren Al-Konzentrationen kommt es zu einer Kopplung der Partikel durch Josephsonkontakte, und man beobachtet den flacheren Verlauf eines schmutzigen Massivkörpersupraleiters. In einem mittleren Konzentrationsbereich kommt es durch ein Aufbrechen der Josephsonkopplung, bei höheren Feldern zum Übergang vom Verhalten eines Massivkörpersupraleiters hin zu dem eines schmutzigen Pulversupraleiters mit extrem kleiner mittleren freien Weglänge, d.h. großer Steigung des kritischen Feldes. In der Ba_4C_{60} -Probe liegen neben ca. 20 % intrinsischer supraleitender Phase mit $x=4$ noch die nichtmetallischen Phasen $x=3$ und $x=6$ vor. Eine Kopplung der Partikel ist aufgrund der Präparation (Kap. 5.1) und der AC-Suszeptibilitätsresultate in Kap. 6.2 zu vermuten. Wie im weiteren noch gezeigt wird, ist die Pippardsche Kohärenzlänge gegenüber den alkalimetalldotierten Fulleren-supraleitern erhöht (siehe Tab. 5.3.1), was ebenfalls für einen stärkeren Einfluß der Granularität auf $B_{c2}(T)$ spricht.

Außerdem ist noch anzumerken, daß der von Deutscher beschriebene Einfluß der Entkopplung auf $B_{c2}(T)$ auch das Auftreten einer schwachen positiven Krümmung (siehe Kap.7.3.1) knapp unterhalb von T_C erklären würde.

Da die Anwendung der WHH-Theorie für $T \rightarrow 0$ für Ba_4C_{60} nicht zulässig ist, wird eine lineare Extrapolation des Hochtemperaturbereiches ($0,6 \leq t \leq 1$) zur Bestimmung von $B_{c2}(0)$ benutzt. Eine lineare Temperaturabhängigkeit wird beispielsweise auch in der Graphiteinlagerungsverbindung C_4KHg ($T_C=1,5$ K) sowohl senkrecht, als auch parallel zur Graphitebene im Bereich $0,3 \leq t \leq 1$ beobachtet [34]. Der so bestimmte Wert von $B_{c2}(0)=(2,4 \pm 0,3)$ T ist eine Größenordnung kleiner als bei alkalimetalldotierten Fullerenen. Der Wert für die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge liegt in guter Übereinstimmung mit Referenz [10] bei $\xi_{GL}(0)=(116 \pm 7)$ Å (Tab. 7.3.1). In Ref. [10] wird unterhalb von 0,8 T ein etwas stärkerer Anstieg ($\approx 0,45$ T/K) beobachtet und $B_{c2}(0)$ gemäß Gl. 3.8 bestimmt. Diese Kohärenzlänge ist im Vergleich die größte überhaupt in Fullerenverbindungen gefundene

Kohärenzlänge. Sie ist etwa einen Faktor 10 größer als die Gitterkonstante. In alkalimetalldotierten Proben wird im Gegensatz dazu nur ein Faktor von etwa 2 für Rb_3C_{60} bzw. 3 für K_3C_{60} bestimmt.

Berechnet man die Kohärenzlänge $\xi_{\text{GL}}(0)$ gemäß der Ginzburg-Landau-Theorie oder der Maki-deGennes-Theorie (Gl. 7.1), benötigt man den Wert der Pippardschen Kohärenzlänge ξ_0 . Um diesen Wert im Bild freier Leitungselektronen (mit erhöhter Masse) berechnen zu können, muß die effektive Bandmasse m^* abgeschätzt werden, da bislang keine experimentellen Bestimmungen vorliegen. Da es sich hier im Unterschied zu den alkalimetalldotierten Fulleren-supraleitern aufgrund des etwas größeren Überlapps der C_{60} - π -Orbitale sicherlich um ein System mit breiterem Leitungsband handelt, scheint die Annahme einer kleineren Bandmasse von $m^*/m \approx 2$ plausibel. Dies führt zu einem Wert von $\xi_0 \approx 813 \text{ \AA}$ (Tab. 5.3.1). Berechnet man nun mit diesem Wert die Kohärenzlänge ξ^{theo} nach Gleichung 7.1, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert von 116 \AA (Tab. 7.3.4).

Abschließend ist zusammenzufassen, daß die Fulleren-supraleiter recht gut in das Bild des schmutzigen Supraleiters passen. Abgesehen von einer leichten positiven Krümmung knapp unterhalb von T_c ist in allen Fällen eine lineare Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes beobachtbar. Der gesamte Kurvenverlauf von $B_{c2}(T)$ ist prinzipiell (mit Ausnahme von Ba_4C_{60}) im Rahmen der WHH-Theorie unter Berücksichtigung von Spin-Paramagnetismus, Spin-Bahn-Wechselwirkung und Elektron-Phonon-Kopplung zu verstehen. Hierbei gibt es Hinweise auf eine stärkere Spin-Bahn-Wechselwirkung für K_3C_{60} . Bei Ba_4C_{60} resultiert der für isotrope Systeme ungewöhnliche Kurvenverlauf wahrscheinlich aus einem stärkeren Einfluß von Verunreinigungen, Defekten und Fremdphasen auf die Supraleitung. Die Pippardsche Kohärenzlänge wurde zu 813 \AA abgeschätzt und ist somit gegenüber den alkalimetalldotierten Fullerenen stark erhöht. Der Versuch, die Probe als Massivkörper zu pressen und den Effekt der Granularität auf $B_{c2}(T)$ zu untersuchen, ist aufgrund der hohen Reaktivität der Probe gescheitert. Für den schmutzigen Grenzfall wurden die Kohärenzlängen nach der Theorie von Ginzburg und Landau bzw. Maki und deGennes abgeschätzt. Für einen typischen Wert der mittleren freien Weglänge (22 \AA) und mit Hilfe der in Kap. 5.3 bestimmten Pippardschen Kohärenzlängen ξ_0 ergibt sich eine relativ gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Kohärenzlängen für $T \rightarrow 0$.

7.3.4 Ginzburg-Landau-Parameter, thermodynamisches- und unteres kritisches Feld

Ginzburg, Landau, Abrikosov und Gorkov definierten in ihren Arbeiten zur Beschreibung des supraleitenden Zustandes im Magnetfeld zwei weitere charakteristische Längen neben der London-Eindringtiefe λ_L (Gl. 3.4) und der Pippard-Kohärenzlänge ξ_0 (Gl. 3.5) und zwar die Ginzburg-Landau-Eindringtiefe $\lambda_{GL}(0)$ und die Kohärenzlänge $\xi_{GL}(0)$. Mit Hilfe dieser Größen wird dem realistischeren Fall des Supraleiters mit Streuzentren (z.B. Verunreinigungen, Gitterdefekte etc.) Rechnung getragen. Die mittlere freie Weglänge ℓ der Elektronen wird somit durch Streuprozesse begrenzt. Experimentell wurde zum Beispiel in Legierungssystemen (z.B. In-Bi) beobachtet, daß mit Abnahme der Verunreinigungs-konzentration die Eindringtiefe sinkt, während die Kohärenzlänge wächst. Für kleine Konzentrationen ergaben sich Werte nahe den BCS-Werten ($\xi_{GL}(0) \approx \xi_0$, $\lambda_{GL}(0) \approx \lambda_L$). Der Ginzburg-Landau-Parameter $\kappa = \lambda_{GL}(0)/\xi_{GL}(0)$ zeigt extreme Typ II-Supraleiter durch einen hohen Wert an, saubere Supraleiter hingegen durch einen kleineren Wert $\kappa \approx \lambda_L/\xi_0$. Für Supraleiter erster Art gilt $\kappa = \lambda_L/\xi_0 \leq 1/\sqrt{2}$. Der GL-Parameter verknüpft das aus dem thermodynamischen Gleichgewicht von Ginzburg und Landau abgeleitete kritische Feld B_{cTh} mit den experimentell zugänglichen Größen $B_{c1}(0)$ und $B_{c2}(0)$. Für extreme Typ II-Supraleiter ($\kappa \gg 1$) im schmutzigen Grenzfall ($\ell \ll \xi_0$) sind die folgenden Gleichungen gegeben [26]:

$$\lambda_{GL}(t) = \lambda_{GL}(0) \frac{1}{\sqrt{1-t}}, \quad t = \frac{T}{T_C} \quad (7.2)$$

$$\lambda_{GL}(0) = 0,613 \lambda_L \sqrt{\frac{\xi_0}{\ell}} \quad (7.3)$$

$$\kappa = 0,715 \frac{\lambda_L}{\ell} \quad (7.4)$$

$$B_{c2}(0) = \sqrt{2} \kappa B_{cTh} \quad (7.5)$$

$$B_{c1}(0) = \frac{\ln(\kappa + 0,5)}{\sqrt{2} \kappa} B_{cTh} \quad (7.6)$$

Da die Annahme einer mittleren freien Weglänge von 22 Å bereits in Kapitel 7.3.3 zu recht guten Ergebnissen führte, wird dieser Wert auch zur Abschätzung des GL-Parameters, des thermodynamischen kritischen Feldes, des unteren kritischen Feldes und der Eindringtiefe benutzt. Die Ergebnisse dieser Analyse der binären Systeme sind in Tab. 7.3.5 aufgelistet. Hierbei wurden für das obere kritische Magnetfeld die in Kap. 7.3.3 mit paramagnetischer Unterdrückung (für Rb_3C_{60}) bzw. ohne Unterdrückung (für K_3C_{60}) bestimmten Werte verwendet. Für Ba_4C_{60} spielt der Spin-Paramagnetismus keine Rolle. Die Pippard-Kohärenzlängen ξ_0 der binären Systeme wurde in Kapitel 5.3 bereits berechnet.

Aufgrund der Probenabhängigkeit der Größen ist ein Vergleich mit Literaturwerten nur bedingt möglich. Beispielsweise liegen die Werte des unteren kritischen Feldes $B_{c1}(0)$ von Holczer et al. [7] und Sparn et al. [8] bei ca. 130 G für K_3C_{60} und bei ca. 120 G für Rb_3C_{60} . Wie in Ref.[34] diskutiert wird, ist die Bestimmung des unteren kritischen Feldes nicht ganz unproblematisch und hängt von der Methode ab.

	λ_L	ℓ	$\lambda_{GL}(0)$	κ	B_{cTh}	$B_{c1}(0)$
	Å	Å	Å		kG	G
Rb_3C_{60} (a)	1880	22	1772	61	$2,05 \pm 0,33$	140 ± 22
Rb_3C_{60} (b)	1880	22	1772	61	$3,24 \pm 0,35$	155 ± 17
Rb_3C_{60} (c)	1880	22	1772	61	$3,59 \pm 0,35$	171 ± 17
K_3C_{60}	1430	22	2290	47	$2,59 \pm 0,47$	171 ± 30
Ba_4C_{60}	700	22	2610	23	$0,75 \pm 0,09$	73 ± 9

Tab. 7.3.5: London-Eindringtiefe (Tab. 5.3.1), mittlere freie Weglänge, Ginzburg-Landau-Eindringtiefe, Ginzburg-Landau-Parameter, thermodynamisch kritisches Feld und unteres kritisches Feld.

Die Abbildung 7.3.9 zeigt die Messung des magnetischen Moments M ($=mV$, m :Magnetisierung, V :Probenvolumen) der Probe $Rb_3C_{60}(b)$ [36]. Um beispielsweise $B_{c1}(5\text{ K})$ zu ermitteln, muß das Feld bestimmt werden, bei dem die Steigung der Magnetisierungskurve, d.h., die Suszeptibilität, bei ansteigendem Feld merklich vom theoretisch im Meissnerzustand erwarteten linearen Verlauf mit $\chi_{dc} = \mu_0 dm/dB \approx -1$ abweicht. Eine Abschätzung liefert hier einen Wert von $B_{c1}(5\text{ K}) \approx (150 \pm 20)$ G. Dieser Wert stimmt relativ gut mit dem in Tab. 7.3.5 aus $B_{c2}(0)$ berechneten Wert von $B_{c1}(0) = (155 \pm 17)$ G überein (schraffierter Balken in Abb. 7.3.9). Eine weitere Analyse der Magnetisierungskurven der Rb_3C_{60} -Probe als Funktion der Temperatur von Sakamoto et al. [36], bestätigt die Anwendbarkeit der Ginzburg-Landau-Theorie. Die experimentell bestimmten $\lambda(T)$ -Daten lassen sich recht gut durch eine Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe gemäß Gleichung 7.2 beschreiben. Politis et al. findet bei der Analyse seiner Magnetisierungsmessungen an Rb_3C_{60} ebenfalls eine Abhängigkeit dieser Art [35].

Durch die Steigung der Magnetisierungskurve erhält man zusätzlich Information über die Entmagnetisierungsfaktoren N . Für $N \neq 0$ weicht der Steigungswert vom theoretischen Wert -1 ab, und man findet einen Wert von $-(1-N)^{-1}$. Für eine Kugelgeometrie mit $N=1/3$ erwartet man einen Steigungswert von $-1,5$. Für die Rb_3C_{60} -Probe (b) findet man einen Wert von $-1,1$ bei $T=5\text{ K}$, also deutlich unter $-1,5$ und recht nahe am theoretischen Wert. Dies bedeutet, daß in dieser Probe Geometrien mit $N \approx 0$ dominieren und Korrekturen in $B_{c1}(T)$

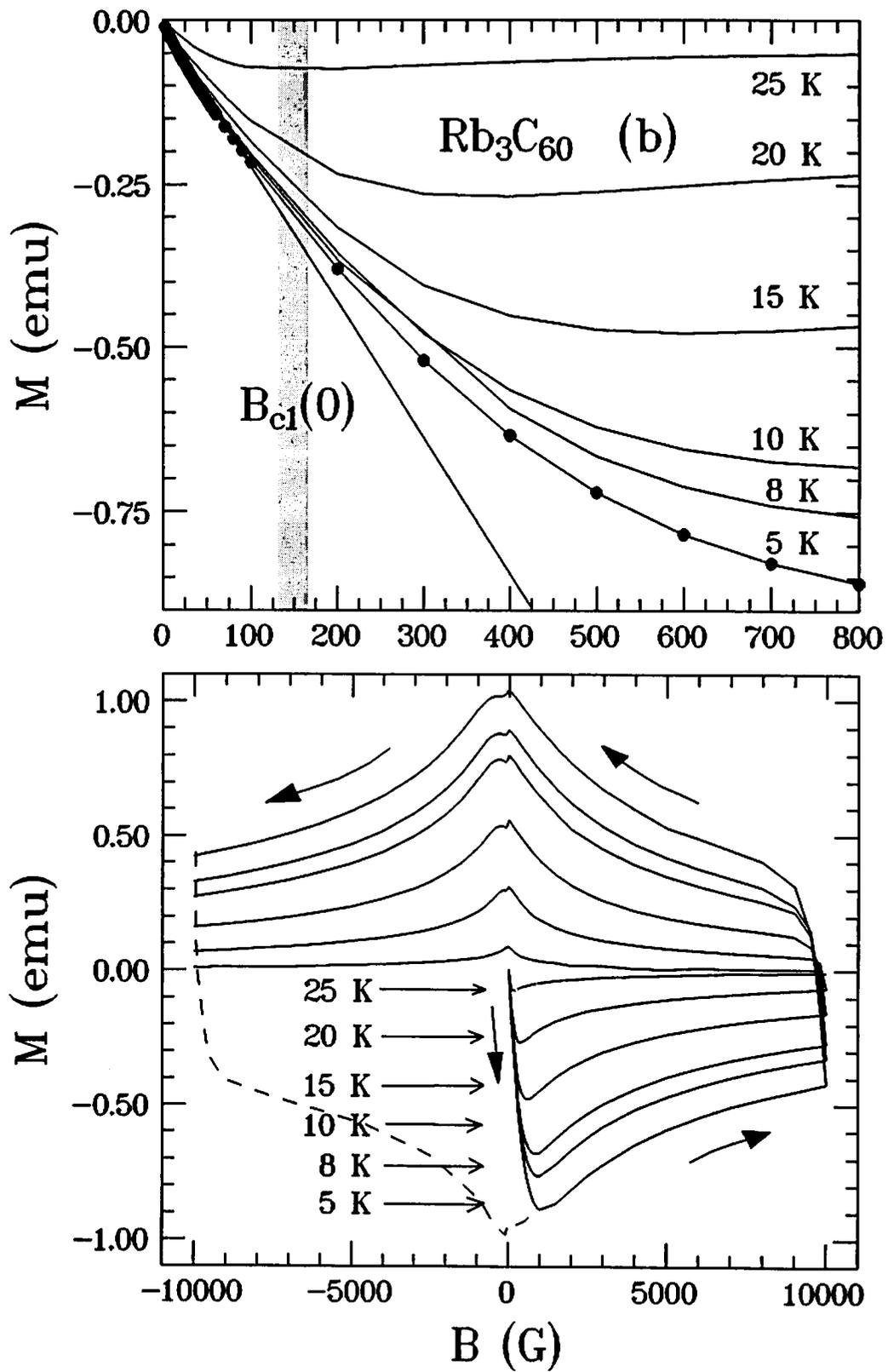


Abb. 7.3.9: Magnetisches Moment der Probe Rb_3C_{60} (b) als Funktion des angelegten äußeren Feldes bei verschiedenen Temperaturen. Die obere Abbildung zeigt den vergrößerten Bereich zur Abschätzung des unteren kritischen Magnetfeldes $B_{c1}(5\text{ K}) \approx (150 \pm 20)$ G. Der aus $B_{c2}(0) = (28 \pm 3)$ T und $\chi = 61$ berechnete Wert von $B_{c1}(0) = (155 \pm 17)$ G ist durch den schraffierten vertikalen Balken gekennzeichnet.

nicht notwendig sind. Als weiteres Ergebnis wird beobachtet, daß der Steigungswert zu höheren Temperaturen immer mehr in Richtung des theoretisch erwarteten Wertes von -1 rückt, was zeigt, daß der Entmagnetisierungsfaktor N leicht temperaturabhängig ist. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Partikelgröße mit $d \approx 0,1 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$ gleich oder nur unwesentlich größer als die Eindringtiefe $\lambda_{\text{GL}}(0) \approx 0,18 \mu\text{m}$ ist. Aufgrund der Zunahme der Eindringtiefe gemäß Gl. 7.5 mit steigender Temperatur, dringt immer mehr Fluß in die Probenpartikel ein. Dies ändert die effektive Geometrie des supraleitenden Volumens, welche den Entmagnetisierungsfaktor N bestimmt. Beispielsweise reduziert sich für einen Zylinder der Entmagnetisierungsfaktor stark, wenn sich der Quotient aus Länge zu Durchmesser vergrößert. Vergleicht man dies nun mit der Situation kleiner Partikel, so wird klar, daß sich quasi mit zunehmender Temperatur der effektive Durchmesser verkleinert, da senkrecht zur Feldrichtung immer mehr Fluß eindringt. Dies hat zur Folge das N mit zunehmender Temperatur abnimmt.

Abschließend seien noch einige Anmerkungen zur mittleren freien Weglänge der Elektronen gemacht. Der Wert von $\ell \approx 22 \text{ \AA}$ ergibt sich bei Zustandsdichtebestimmungen für K_3C_{60} aus dem Vergleich mit Literaturwerten. Eine Berechnung der Zustandsdichten $N(E_F)$ mit $\ell = 22 \text{ \AA}$ als typischen Wert für die anderen Systeme zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten (Kap. 7.3.5). Wie bisher gezeigt wurde, ergibt sich mit diesem Wert als für Fulleren-supraleiter typischen Wert insgesamt eine recht gute Übereinstimmung zwischen den Experimenten und den Voraussagen der Ginzburg-Landau-Theorie im schmutzigen Grenzfall. Für alkalimetalldotierte Fulleren-supraleiter ($n_e \approx 4 \cdot 10^{21} \text{ 1/cm}^3$) entspricht dieser Wert gemäß [37]

$$\rho_0 = \frac{(12,7 \cdot 10^3 \Omega)}{n_e^{2/3} \ell} \quad (7.7)$$

einem spezifischen Widerstand für $T \rightarrow 0$ von $\rho_0 \approx 0,23 \text{ m}\Omega\text{cm}$.

Aufgrund der großen Unsicherheit bei der Bestimmung der Probengeometrie, liegt der relative Fehler der resistiv bestimmten ρ_0 -Werte in der Literatur bei ca. 20 %. Messungen an Einkristallen ergeben Werte von $\rho_0 = 0,18 \text{ m}\Omega\text{cm}$ [11] bzw. $\rho_0 = 0,12 \text{ m}\Omega\text{cm}$ [38] für K_3C_{60} und $\rho_0 = 0,23 \text{ m}\Omega\text{cm}$ [38] für Rb_3C_{60} . Optische Methoden finden Werte von $\rho_0 \approx 0,4 \text{ m}\Omega\text{cm}$ für Rb_3C_{60} [22]. Theoretisch erwartet man aus Gl. 7.7 daß sich bei gleicher Weglänge die ρ_0 -Werte aufgrund nahezu gleicher Ladungsträgerkonzentration n_e nicht unterscheiden. Die Annahme einer konstanten mittleren freien Weglänge von 22 \AA erscheint somit auch im Vergleich mit Literaturwerten als durchaus plausibel.

Für Ba_xC_{60} ergibt sich aufgrund der höheren Ladungsträgerdichte n_e ($= 11,3 \cdot 10^{21} \text{ 1/cm}^3$) ein spezifischer Widerstand für $T \rightarrow 0$ von $\rho_0 \approx 115 \mu\Omega\text{cm}$. Für Ba_xC_{60} existieren in der Literatur bisher nur Widerstandsmessungen an Filmen bei Raumtemperatur. Man findet hier im Vergleich zu den alkalimetalldotierten Fulleren-supraleitern absolut die kleinsten Widerstandswerte, wobei das Minimum bei $x \approx 5$ bei $\rho(\text{RT}) \approx 3 \text{ m}\Omega\text{cm}$ liegt. Bei K_3C_{60} findet man zum Vergleich bei Raumtemperatur einen höheren Wert von $6 \text{ m}\Omega\text{cm}$ [39].

7.3.5 Bestimmung der Zustandsdichten und Diskussion der Übergangstemperaturen

Die Bestimmung der Zustandsdichte $N(E_F)$ aus der Anfangssteigung des oberen kritischen Magnetfeldes basiert auf den Arbeiten von Maki [40], Werthamer, Helfand und Hohenberg [12,29]. Die Gleichungen wurden in der folgenden Form erstmals von Hake et al. [13] angegeben.

Aus der Definition des Maki-Parameters (Gl. 3.12) folgt im schmutzigen Grenzfall und unter der Annahme der schwachen Elektron-Phonon-Kopplung ($\lambda_{EP} < 1$):

$$\alpha = 0,533 \left[\frac{-dB_{c2}(T)}{dT} \right]_{T=T_C} . \quad (7.8)$$

Die WHH-Theorie beschreibt den Maki-Parameter im schmutzigen Grenzfall auch durch die Proportionalität zum Koeffizienten der spezifischen Wärme γ und dem Restwiderstand ρ_0 für $T \rightarrow 0$:

$$\alpha = \frac{3e^2\hbar}{2m\pi^2k_B^2} \gamma \rho_0 . \quad (7.9)$$

Setzt man Gl. 7.8 und Gl. 7.9 gleich, so folgt

$$\left[\frac{-dB_{c2}(T)}{dT} \right]_{T=T_C} = 4,448 \cdot 10^3 \frac{Tm^2K}{\Omega J} \gamma \rho_0 . \quad (7.10)$$

Für den Grenzfall des schmutzigen Supraleiters findet Orlando et al. [18] bei der Analyse der A-15-Supraleiter Nb_3Sn und V_3Si ebenfalls diese Beziehung. Er erweiterte obigen Zusammenhang für den sauberen Grenzfall und findet einen allgemeingültigen Zusammenhang zur Beschreibung der Anfangssteigung. Obige Gleichung 7.10 ist eine Näherung für schmutzige Supraleiter, wobei ein BCS-artiger Kopplungszustand und ein Verhältnis S/S_F der realen zur idealen sphärischen Fermifläche von 1 vorausgesetzt wurde. Eine Korrektur der Anfangssteigung zur Berücksichtigung starker Elektron-Phonon-Kopplung (i.a. Korrekturfaktor $\eta(T)$) hängt von der Kopplungsstärke ab, liegt aber allgemein bei maximal 10 % [41,42]. Aufgrund der vereinfachten Annahmen und der apparativen Fehler, liegt die Unsicherheit der hier präsentierten Ergebnisse ebenfalls in dieser Größenordnung, wodurch eine Berücksichtigung einer stärkeren Kopplung bei dieser Analyse nicht notwendig ist.

Der Koeffizient der elektronischen spezifischen Wärme hängt mit der Zustandsdichte $N_\gamma(E_F)$ (beide Spinzustände) wie folgt zusammen:

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N_\gamma(E_F) . \quad (7.11)$$

Der Restwiderstand ρ_0 ist durch Gl. 7.7 gegeben und wird durch die Ladungsträgerkonzentration n_e und die mittlere freie Weglänge der Elektronen bestimmt.

Die alkalimetalldotierten Systeme $[A^+]_3C_{60}$ besitzen eine Ladungsträgerdichte von $n_e = 12/a^3$, da 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle gezählt werden. Bei $[Ba^{++}]_4C_{60}$ werden hingegen nur 2 Formeleinheiten gezählt, was zu einer Ladungsträgerkonzentration von $n_e = 16/abc$ führt.

Setzt man die Gleichungen für γ und ρ_0 in Gleichung 7.10 ein, so ergibt sich der gesuchte Zusammenhang zwischen Zustandsdichte $N_\gamma(E_F)$ und der Anfangssteigung von $B_{c2}(T)$. Aufgrund der unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen der Systeme und wegen des Bezuges der Zustandsdichte auf ein C_{60} -Molekül, ergeben sich für alkalimetall- und Ba-dotierte Systeme zwei unterschiedliche Gleichungen:

$$N_\gamma(E_F) = C \ell \left[\frac{-dB_{c2}(T)}{dT} \right]_{T=T_c}$$

mit

$$C = 5,924 \cdot 10^{18} \frac{K}{T m^2 eV - C_{60}} a \quad \text{für } A_3^+ C_{60} \quad (7.12)$$

$$C = 1,436 \cdot 10^{19} \frac{K}{T m^2 eV - C_{60}} \sqrt[3]{abc} \quad \text{für } Ba_4^{++} C_{60} .$$

Um nun die Zustandsdichte berechnen zu können, ist die Kenntnis der mittleren freien Weglänge der Elektronen ℓ notwendig. In Kap. 7.3.1 wurde für drei unterschiedlich präparierte Rb_3C_{60} -Proben nahezu der gleiche Wert der Anfangssteigung bestimmt. Da die Zustandsdichte innerhalb eines Systems nicht allzustark variiert, folgt nach obiger Gleichung, daß die Weglänge innerhalb eines Systems ebenfalls konstant ist. Der Einbau der Alkalimetall-Donatoren K, Rb und Cs in das C_{60} -Wirtsgitter ändert nicht die Struktur (kubisch flächenzentriert) und die Gitterkonstante (max. Gitteraufweitung ca. 2 %) nur wenig. Gitterbaufehler, welche letztendlich die Weglänge für $T \rightarrow 0$ begrenzen, sind wahrscheinlich schon im reinen C_{60} vorhanden und werden beim Dotieren kaum beeinflusst. Somit ist, bei gleichem C_{60} -Ausgangsmaterial, eine konstante mittlere freie Weglänge zu erwarten. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse von Kapitel 7.3.3 und 7.3.4 bestätigt. Hier wird gezeigt daß eine typische mittlere freie Weglänge von 22 Å eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten Werten für die Kohärenzlänge $\xi_{GL}(0)$ und die Eindringtiefe $\lambda_{GL}(0)$ und den theoretisch nach der Ginzburg-Landau-Theorie für den schmutzigen Grenzfall erwarteten Werten (Gl. 7.1 und 7.3) liefert. Am Ende des letzten Kapitels wurde diskutiert, daß eine Weglänge obiger Größenordnung auch hinsichtlich der bislang in der Literatur existierenden Widerstandsmessungen (Gl. 7.7) an Einkristallen durchaus plausibel ist.

Für K_3C_{60} liegen bislang die meisten Untersuchungen zur Zustandsdichte vor. Nur für dieses System wurde bisher die spezifische Wärme gemessen und der elektronische Anteil bestimmt [43]. Der Koeffizient der spezifischen Wärme beträgt $\gamma=(68\pm 13)\text{mJ/molK}^2$, was einer Zustandsdichte von $N_\gamma(E_F)=(29\pm 6)$ states/eV- C_{60} entspricht. Eine Berechnung der Zustandsdichte der hier untersuchten K_3C_{60} -Probe gemäß Gl. 7.12, unter Verwendung von $\ell \approx 22 \text{ \AA}$, ergibt einen Wert von $N_\gamma(E_F)=(26\pm 4)$ states/eV- C_{60} . Im Rahmen der Unsicherheit der Meßmethoden zeigt sich somit eine recht gute Übereinstimmung. Setzt man, wie bereits diskutiert, die mittlere freie Weglänge von $\ell \approx 22 \text{ \AA}$ als typisch und konstant an, so ergeben sich die Werte für die Zustandsdichte $N_\gamma(E_F)$ (in Zustände pro eV und C_{60} -Molekül) in Tab. 7.3.6. Aufgrund der Mehrphasigkeit der Ba_4C_{60} -Probe kann nicht ganz ausgeschlossen werden, daß evtl. die Stöchiometrie $x=6$ für die Supraleitung verantwortlich ist. Berücksichtigt man dies, ergibt sich eine leichte Erhöhung um einen Faktor 1,2 auf ca. 15 states/eV- C_{60} .

Probe	T_C K	a Å	$\left[\frac{-dB_{c2}(T)}{dT} \right]_{T=T_c}$ T/K	$N_\gamma(E_F)$ states/eV- C_{60}
Ba_4C_{60}	6,8	11,25	$0,35\pm 0,03$	13 ± 1
		11,69		
		10,90		
K_3C_{60}	17,8	14,234(6)	$1,4\pm 0,2$	26 ± 4
Rb_3C_{60} (a)	27,5	14,485(1)	$2,1\pm 0,3$	40 ± 6
Rb_3C_{60} (b)	29,5	14,434(2)	$2,3\pm 0,2$	43 ± 4
Rb_3C_{60} (c)	30,7	14,432(2)	$2,2\pm 0,1$	41 ± 2
K_2CsC_{60}	24,0	14,292(1)	$1,7\pm 0,1$	32 ± 2
Rb_2CsC_{60}	32,5	14,460(1)	$2,3\pm 0,1$	43 ± 2

Tab. 7.3.6: Zustandsdichte $N_\gamma(E_F)$ (beide Spinrichtungen) an der Fermikante, bestimmt aus der Anfangssteigung des oberen kritischen Feldes.

In Tab. 7.3.7 sind zum Vergleich die Ergebnisse experimenteller Bestimmungen der Zustandsdichte mittels DC-Suszeptibilität, ^{13}C -NMR, ESR und Thermokraftmessungen aufgelistet. Ebenfalls aufgelistet sind die Ergebnisse theoretischer Berechnungen der Zustandsdichte (LDA, "total energy calculations"). In der letzten Zeile wird die berechnete mittlere Zustandsdichte $\langle N \rangle = N_e/E_F$ aufgeführt. Diese wurde unter Verwendung der experimentell in Ref. [44] bestimmten Fermienergien ($E_F=(190\pm 10)$ meV für Rb_3C_{60} und $E_F=(350\pm 50)$ meV für K_3C_{60} und $N_e=3$ für beide Systeme) berechnet. Für Ba_4C_{60} wurde

$E_F \approx 950$ meV durch $m^* \approx 2m$ berechnet (siehe Kap. 5.3) und die Zahl der Valenzelektronen pro C_{60} -Molekül beträgt hier $N_c = 8$. Für Ba_4C_{60} existieren bislang keine experimentellen Bestimmungen der Zustandsdichte in der Literatur.

Methode	Ba_4C_{60}	K_3C_{60}	Rb_3C_{60}	N_{Rb}/N_K
Spezifische Wärme [43]	-	29 ± 6	-	-
DC-Suszeptibilität [43]	-	28 ± 2	$38 \pm 1,2$	1,4
^{13}C -NMR [45]	-	34	44	1,3
^{13}C -NMR [46]	-	28	-	-
ESR [47]	-	-	44	-
ESR [48]	-	22 ± 6	-	-
DC-Suszeptibilität [49]	-	31 ± 6	-	-
Thermokraft [44]	-	28	46	1,6
Bandstruktur (LDA) [49]	-	17,2	20,5	1,2
Bandstruktur (LDA) [50]	-	13,2	-	-
Bandstruktur (LDA) [51]	4,3 (Ba_6C_{60}) 12 (Sr_6C_{60})	-	-	-
Bandstruktur [52] (total energy calculations)	-	24	31	1,3
mittlere Zustandsdichte $\langle N \rangle = N_c/E_F$	8,7	8,6	15,8	1,8

Tab. 7.3.7: Übersicht der Elektronenzustandsdichten $N(E_F)$ (beide Spinrichtungen) bestimmt mit verschiedenen experimentellen und theoretischen Methoden. N_{Rb}/N_K gibt das Verhältnis der Zustandsdichten von Rb_3C_{60} zu K_3C_{60} an.

Der Vergleich der hier bestimmten Zustandsdichten $N_\gamma(E_F)$ für Ba, K und Rb dotierten Fulleren-supraleiter aus Tab. 7.3.6 mit den experimentell bestimmten Werten aus Tab. 7.3.7 zeigt insgesamt eine gute Übereinstimmung. Die Absolutwerte sind dort jedoch mit relativ großen Fehlern von bis zu 20 % behaftet. Das Verhältnis der Zustandsdichten von Rb_3C_{60} und K_3C_{60} $R = N_{Rb}(E_F)/N_K(E_F)$ kann jedoch bei den meisten Methoden genauer bestimmt werden, da eine Kalibrierung entfällt. Die experimentell bestimmten Werte für R liegen zwischen 1,3 und 1,6. Aus der Anfangssteigung des kritischen Magnetfeldes (Tab. 7.3.6) ergibt sich ein Wert von $R = 1,6 \pm 0,1$ für das Verhältnis der Zustandsdichten. Die Berechnungen der Bandstruktur führen allgemein zu den kleinsten Werten für $N(E_F)$ und liefern ein Verhältnis von 1,2 bis 1,3.

Die Abbildung 7.3.10 zeigt graphisch den Vergleich zwischen der Zustandsdichte $N_0(E_F)$ aus einer Bandstrukturrechnung von Satpathy et al.[49], DC-Suszeptibilitätsresultate $N_x(E_F)$

[43] und den in dieser Arbeit (Tab. 7.3.6) bestimmten Zustandsdichten $N_\gamma(E_F)$. Im Rahmen der Meßfehler gilt für K_3C_{60} und Rb_3C_{60} : $N_\gamma(E_F) \approx N_x(E_F) = N^*(E_F)$.

$N^*(E_F)$ bezeichnet man auch als "dressed" Zustandsdichte. Der Unterschied zu den Werten der Bandstrukturrechnung beruht nach McMillan [53] auf der Renormalisierung der Zustandsdichte durch eine erhöhte Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Es gilt nach McMillan:

$$\frac{N_\gamma(E_F)}{N_0(E_F)} = 1 + \lambda_{EP}, \quad (7.13)$$

wobei die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante gegeben ist durch:

$$\lambda_{EP} = 2 \int_0^\infty \frac{d\omega \alpha^2(\omega) F(\omega)}{\omega} = \frac{N_0(E_F) \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle}. \quad (7.14)$$

Der Ausdruck $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ ist die gewichtete Phononenzustandsdichte und wird auch Eliashberg-Funktion genannt. $\langle I^2 \rangle$ ist das gemittelte Elektron-Phonon-Matrixelement, M die Ionenmasse und $\langle \omega^2 \rangle$ die gemittelte Phononenfrequenz. Sie ist proportional zur Debye-Temperatur Θ_D .

Unter Verwendung von Gleichung 7.13, den hier ermittelten Werten für $N_\gamma(E_F)$ von K_3C_{60} und Rb_3C_{60} und den entsprechenden Werten für $N_0(E_F)$ nach Satpathy ([49] in Tab. 7.3.7), lassen sich die Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten grob (und in Übereinstimmung mit Referenzen [54,55]) zu $\lambda_{EP} = 1,0 \pm 0,1$ für Rb_3C_{60} und $\lambda_{EP} = 0,51 \pm 0,07$ für K_3C_{60} abschätzen.

Die Zustandsdichte $N_0(E_F)$ kann direkt in Relation zur Übergangstemperatur T_C gesetzt werden. Für den Fall schwacher Kopplung ($\lambda_{EP} = N_0(E_F)V \ll 1$, meist unterhalb $\lambda_{EP} \approx 0,25$), wird die Übergangstemperatur T_C im Rahmen der BCS-Theorie durch die folgende Gleichung beschrieben [41]:

$$T_C = 1,14 \hbar k_B^{-1} \omega_D \exp \left[\frac{-1}{N_0(E_F) V} \right]. \quad (7.15)$$

Hierbei ist $N_0(E_F)$ die Elektronenzustandsdichte für eine Spinrichtung, ω_D die Debye-Frequenz und V die Wechselwirkungsenergie.

Für eine stärkere Elektron-Phonon-Kopplung wird die Übergangstemperatur durch die McMillan-Gleichung (Gl. 3.3) beschrieben [53]. Allen und Dynes erweiterten diesen Zusammenhang durch die Einführung einer logarithmisch gewichtete, gemittelten Phononenfrequenz ω_{\log} ($\hbar\omega_{\log}/1,2k_B = \Omega_P/1,2$ statt $\Theta_D/1,45$) [56]. Für $\lambda_{EP} \leq 1,5$ wurde in Ref. [56] eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie gefunden. Es gilt:

$$T_C = \frac{\Omega_P}{1,2} \exp \left[\frac{-1,04 (1 + \lambda_{EP})}{\lambda_{EP} - \mu^* (1 + 0,62 \lambda_{EP})} \right]. \quad (7.16)$$

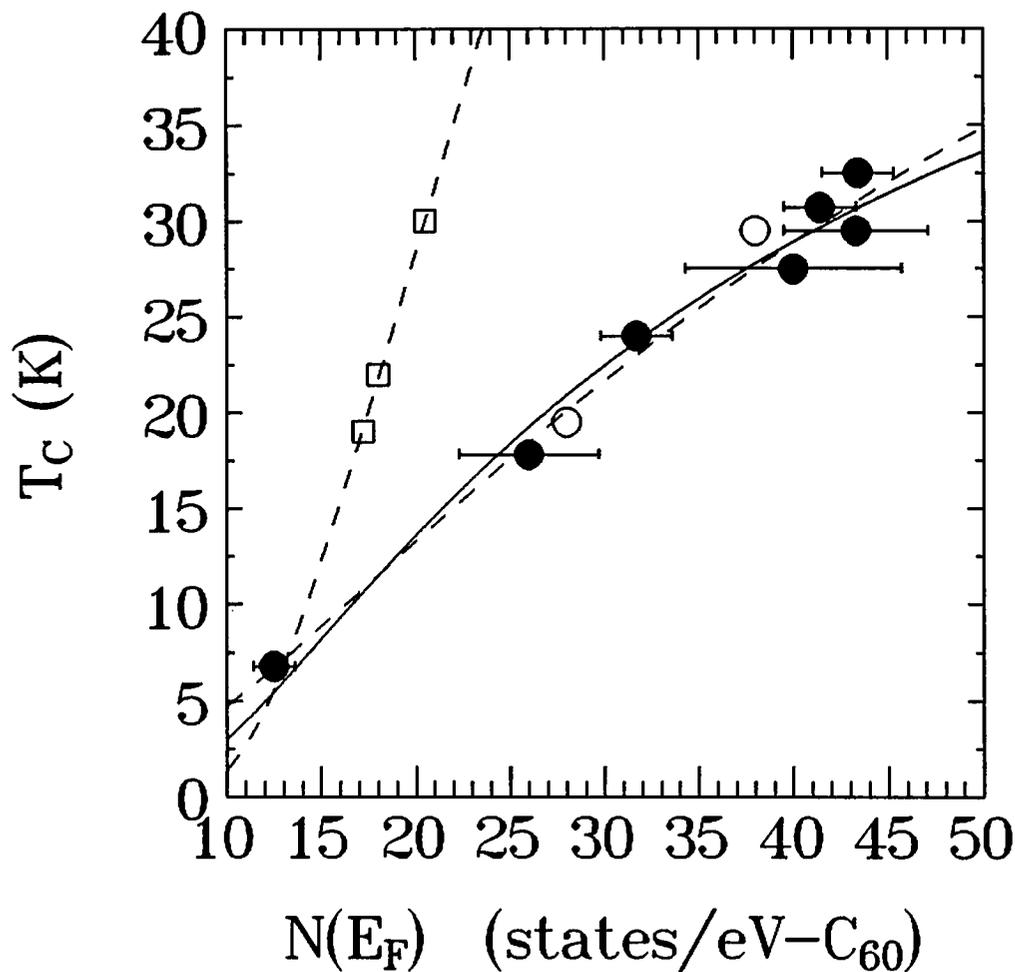


Abb. 7.3.10: Übergangstemperatur T_C als Funktion der Elektronenzustandsdichte (beide Spinrichtungen). Die hier aus der Anfangssteigung bestimmten Werte $N_\gamma(E_F)$ sind durch geschlossene Kreise (●) gekennzeichnet. Offene Symbole sind aus der Literatur entnommen (○: $N_\chi(E_F)$ [43], □: $N_0(E_F)$ [49]). Die Linien entsprechen Anpassungen der Daten gemäß Gl. 7.15 (durchgezogen) und Gl. 7.16 (gestrichelt).

Die Abschätzung der Kopplungsstärken für K_3C_{60} und Rb_3C_{60} zeigt, daß diese Systeme einem mittleren Bereich zwischen schwacher und starker Elektron-Phonon-Kopplung zuzuordnen sind. Eine Beschreibung der Übergangstemperaturen für K_3C_{60} und Rb_3C_{60} mit Hilfe einer Anpassung von Gl. 7.16 an die $N_0(E_F)$ -Werte von Satpathy et al. [49], unter der Voraussetzung einer konstanten Wechselwirkungsenergie V (wobei $\lambda_{EP} = N_0(E_F)V$ gilt), konstanter Coulomb-Wechselwirkung μ^* und einer ebenfalls konstanten mittleren Phononenfrequenz, liefert die Resultate in Tab. 7.3.8. Die Anpassung ist in Abb. 7.3.10 durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet. Diese recht einfache Anpassung zeigt, daß sich die Supraleitung dotierter Fullerene durch eine mittelstarke Kopplung der Elektronen an hochenergetische intramolekulare Phononen mit einer mittleren Phononentemperatur von ca. 700 K verstehen läßt. Abb. 2.3.3 gibt schematisch die Phononenzustandsdichte der $A_3C_{60}^-$

Supraleiter wieder. Das Phononenspektrum besteht im wesentlichen aus 4 Bereichen. Drei niederenergetische Moden unter 100 cm^{-1} , den C_{60} -Librationsmoden, den intermolekularen C_{60} - C_{60} -Schwingungsmoden und den C_{60} -Intercalat-Schwingungsmoden. Im hochenergetischen Bereich zwischen 300 und 2000 cm^{-1} ($\approx 250 \text{ meV}$) sind die kollektiven Moden der Kohlenstoffatome des C_{60} -Moleküls angesiedelt.

Eine Beschreibung der Übergangstemperatur mittels Anpassung der Gleichungen 7.3.15 oder 7.3.16 an die Werte der "dressed"-Zustandsdichten (durchgezogene und gestrichelte Linien in Abb. 7.3.10), bestimmt aus dem oberen kritischen Feld bzw. der DC-Suszeptibilität oder auch NMR-Untersuchungen, ist wegen der Renormalisierung nicht zulässig, und führt zu der Vermutung, intermolekulare Phononen wären für die Supraleitung verantwortlich. [57].

Die folgenden drei experimentellen Resultate bestätigen die Kopplung an intramolekulare Phononenmoden.

1. Druckexperimente von Sparn et al. [58,59] zeigen, daß T_C mit steigendem hydrostatischen Druck abnimmt und nur vom C_{60} - C_{60} -Abstand abhängt, nicht jedoch vom Dotierungselement ("universelle" $T_C(d_{C_{60}-C_{60}})$ -Relation). Dies ist gemäß Gl. 7.16 auf eine Zunahme der Zustandsdichte mit dem intermolekularen Kohlenstoffabstand d_{C-C} zurückzuführen ($N_0(E_F) \propto (d_{C_{60}-C_{60}} - 7,1 \text{ \AA})^3 \propto d_{C-C}^3$, [54]). Würden intermolekulare Phononenmoden eine Rolle spielen, sollte der gegenteilige Effekt zu beobachten sein, da diese mit zunehmendem Druck energetischer höher liegen (Ω_p erhöht sich im "steiferen" Gitter), was eine Zunahme der Übergangstemperatur zur Folge hätte.
2. Sowohl für Rb_3C_{60} als auch für K_3C_{60} wird ein ^{13}C -Isotopeneffekt ($T_C \propto M^{-\alpha}$) beobachtet. Für $Rb_3^{13,12}C_{60}$ wird bei einer Substitution von 75 ± 5 % des natürlichen Isotopengemisches durch das ^{13}C -Isotop eine Reduktion der Sprungtemperatur um $0,65 \text{ K}$ beobachtet, was einem Koeffizient $\alpha = (0,37 \pm 0,05)$ entspricht [60].
3. Der ^{87}Rb -Isotopeneffekt in $^{87,85}Rb_3C_{60}$ ist extrem klein ($\alpha = (-0,028 \pm 0,036)$) und zeigt anomales Verhalten in Form einer leichten Erhöhung von T_C bei Zunahme der Isotopenmasse [61].

Berechnet man mit Hilfe der in Tab. 7.3.8 aufgelisteten Parameter für Rb_3C_{60} den Koeffizient des ^{13}C -Isotopeneffektes gemäß folgender Gleichung aus Ref. [53] $\alpha = 0,5[1 - (\mu \ln[\Omega_p/1,2T_C])^2 \cdot (1 + 0,62\lambda_{EP})/(1 + \lambda_{EP})]$, so ergibt sich ein Wert von $\alpha \approx 0,42$. Dieser Wert liegt recht nahe am experimentell bestimmten Wert.

Mittlere Phonontemperatur (Frequenz und Energie)	$\Omega_p = (705 \pm 40)$ K, $\omega_{\log} = (490 \pm 30)$ cm ⁻¹ , $E_p = (61 \pm 3)$ meV
Coulomb-Wechselwirkungskonstante	$\mu^* = 0,15$
Elektron-Phonon-Wechselwirkungsenergie	$V = (87 \pm 2)$ meV
Elektron-Phonon-Kopplungskonstante	$\lambda_{EP} = (0,89 \pm 0,02)$ für Rb ₃ C ₆₀ $\lambda_{EP} = (0,75 \pm 0,02)$ für K ₃ C ₆₀
Übergangstemperatur T _C (berechnet)	T _C = 29,3 K für Rb ₃ C ₆₀ T _C = 18,9 K für K ₃ C ₆₀

Tab. 7.3.8: Resultate der Anpassung der Gleichung 7.16 an die Resultate von Satpathy et al. [49] für $T_C(N_0(E_F))$.

Abschließend ist noch anzumerken, daß die Beschreibung im Ein-Phononen-Modell mit konstanter Wechselwirkungsenergie V natürlich nur eine Näherung ist. Erstens hängt $N_0(E_F)$ von der Orientierung des C₆₀-Moleküls im Molekülkristall ab (Erhöhung der Werte von Satpathy et al. um 10 % für P4₂/mm-Symmetrie [49]). Zweitens kann das Verhältnis der "dressed" Zustandsdichte zur Bandstrukturzustandsdichte auch noch zusätzlich durch eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung (Spinfluktuationen oder Stoner-Erhöhung) vergrößert werden. Dies wurde beispielsweise auch bei den A-15-Supraleitern beobachtet [62] und in Referenz [43] für Rb₃C₆₀ diskutiert. Drittens ist die Anwendung von Gleichung 7.16 für hochenergetische Phononen nicht ohne Einschränkungen erlaubt. Bei der Lösung der Eliashberggleichungen und der Ableitung von Gleichung 7.16 wurde $k_B\Omega_p \ll E_F$ (Migdal-Theorem) vorausgesetzt. Aus $\Omega_p \approx 700$ K folgt hier $k_B\Omega_p \approx E_F/3$ für Rb₃C₆₀ und $k_B\Omega_p \approx E_F/6$ für K₃C₆₀. Viertens müssen zur vollständigen Beschreibung der Übergangstemperatur alle intramolekularen Phononenmoden berücksichtigt werden. Zheng und Bennemann [55] berücksichtigten die Verletzung des Migdal-Theorems in ihren Rechnungen zur Übergangstemperatur der Fullerensupraleiter durch eine direkte Lösung der Eliashberggleichungen. Der Kopplung der Elektronen über hochenergetische Phononen des Spektrums wurde durch eine Verteilung von intramolekularen H_g-Phononenmoden mit Ω_i und mit den entsprechenden Kopplungsenergien V_i Rechnung getragen. Die Resultate lieferten eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten universellen Zusammenhang zwischen der Übergangstemperatur und dem intermolekularen Abstand $T_C(d_{C_{60}-C_{60}})$. Die Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur wurde ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem Experiment berechnet.

Abb. 7.3.11 zeigt die hier bestimmte Zustandsdichte $N_\gamma(E_F)$ als Funktion des C₆₀-C₆₀-Abstandes. Die Werte von Satpathy et al. sind ebenfalls eingezeichnet und können in Übereinstimmung mit Referenz [54] relativ gut durch die Proportionalität zum Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand d_{C-C} beschrieben werden (durchgezogene Linie entspricht $N_0(E_F) \propto d_{C-C}^3$ mit $d_{C-C} \approx d_{C_{60}-C_{60}} - 7,1$ Å). Der mit dieser Abhängigkeit und Gl. 7.16 bestimmte $T_C(d_{C_{60}-C_{60}})$ -

Zusammenhang wird in Kapitel 6.1.2 (Abb. 6.1.5) diskutiert. Der Einfluß der Renormalisierung ($N_\gamma/N_0=1+\lambda_{EP}$) auf die Zustandsdichte ist deutlich zu erkennen. Für Baddotiertes C_{60} ist die Elektron-Phonon-Kopplung am schwächsten. Hier gilt näherungsweise $N_0(E_F) \approx N_\gamma(E_F)$. Die Kopplungskonstante kann hier durch die BCS-Beziehung (Gl. 7.15) für schwache Kopplung grob zu $\lambda_{EP} \approx 0,21$ ($=N_\gamma(E_F)V$, $V=28$ meV) abgeschätzt werden, wobei konsistent zur Beschreibung der alkalimetalldotierten Systeme eine mittlere Phononenfrequenz von 490 cm^{-1} (Tab. 7.3.8) angenommen wurde.

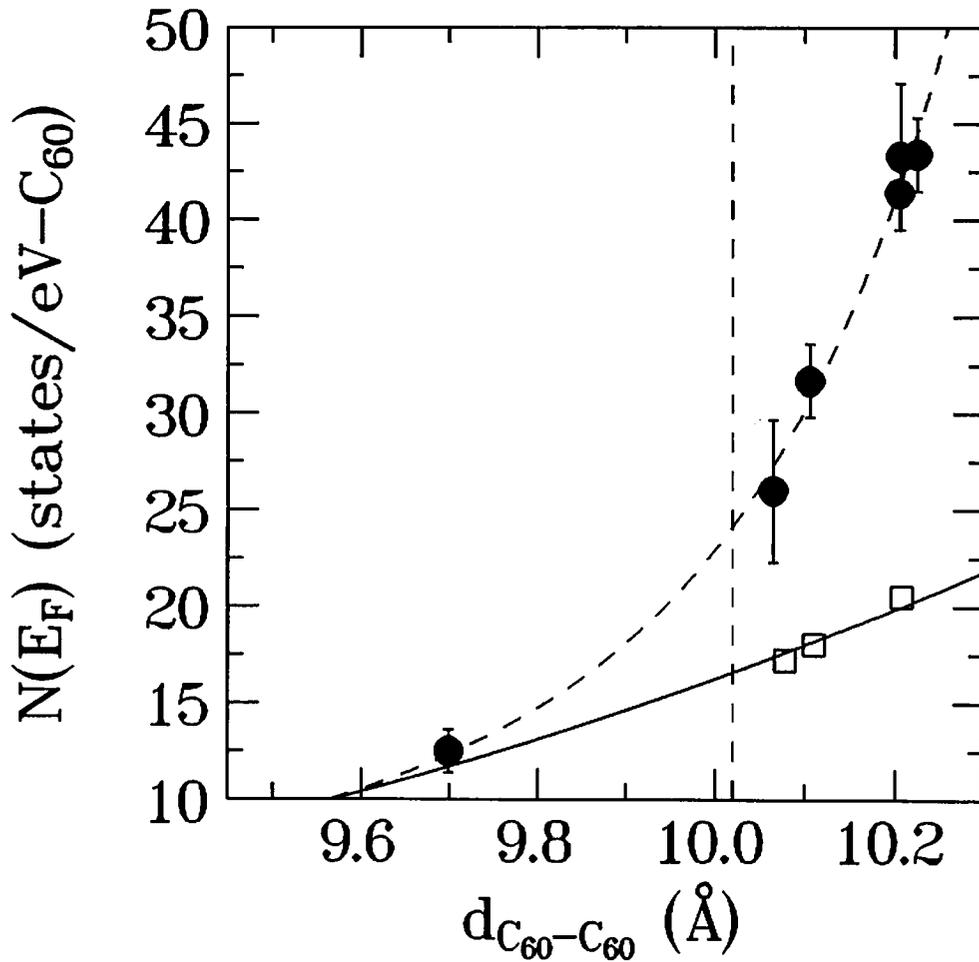


Abb. 7.3.11: Elektronenzustandsdichten $N_\gamma(E_F)$ (●) und $N_0(E_F)$ (□ aus Ref. [49]) als Funktion des intermolekularen $C_{60}-C_{60}$ -Abstandes. Die durchgezogene Linie entspricht einer Anpassung der Daten durch ein Potenzgesetz $N_0(E_F) \propto d_{C-C}^{-3}$, wobei d_{C-C} der intermolekulare Kohlenstoffabstand ist (gestr. Kurve: Polynomianpassung; vertikale gestr. Linie: reines C_{60}).

Der hier bestimmte Verlauf der "dressed" Zustandsdichte $N_\gamma(E_F)$ als Funktion des intermolekularen Abstandes läßt für K_3C_{60} und Rb_3C_{60} eine starke Abhängigkeit, für Ba_4C_{60} jedoch eine weniger starke Abhängigkeit der Sprungtemperatur vom hydrostatischen Druck vermuten. Druckexperimente von Sparn et al. [58,59] an den alkalimetalldotierten Systemen liefern Werte von $dT_c/dp = -7,8$ K/GPa für K_3C_{60} und $dT_c/dp = -9,7$ K/GPa für Rb_3C_{60} . Für eine Ba_xC_{60} -Probe der hier untersuchten Serie mit $x=6$ (Kap. 5.2) findet Sparn et al. einen Wert von nur $dT_c/dp = -0,5$ K/GPa [63]. Druckexperimente bestätigen somit qualitativ die hier bestimmte Abhängigkeit (siehe auch Diskussion in Kap. 6.1.2).

7.4 Auswertung und Diskussion des dissipativen Anteils der AC-Suszeptibilität $\chi''(T)$

Im folgenden wird der Imaginärteil $\chi''(T)$ in externen statischen Magnetfeldern am Beispiel $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ diskutiert. $\chi''(T)$ zeigt bei den stark granularen Proben Rb_3C_{60} (b) und K_3C_{60} in externen Feldern eine stufenartige Struktur [1]. Diese Struktur ist die Folge der bereits erwähnten schwachen intergranularen Stromkontakte (Kap. 6.2.1). Bei den optimal präparierten Proben fehlen diese schwachen Stromkontakte, und der Imaginärteil $\chi''(T)$ weist einen ausgeprägten intragranularen Dissipationspeak auf. Abbildung 7.4.1 zeigt den Imaginärteil von $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ als Funktion der Temperatur in verschiedenen Magnetfeldern. Der Realteil $\chi'(T)$ ist in Kapitel 7.2 in Abbildung 7.2.4 dargestellt.

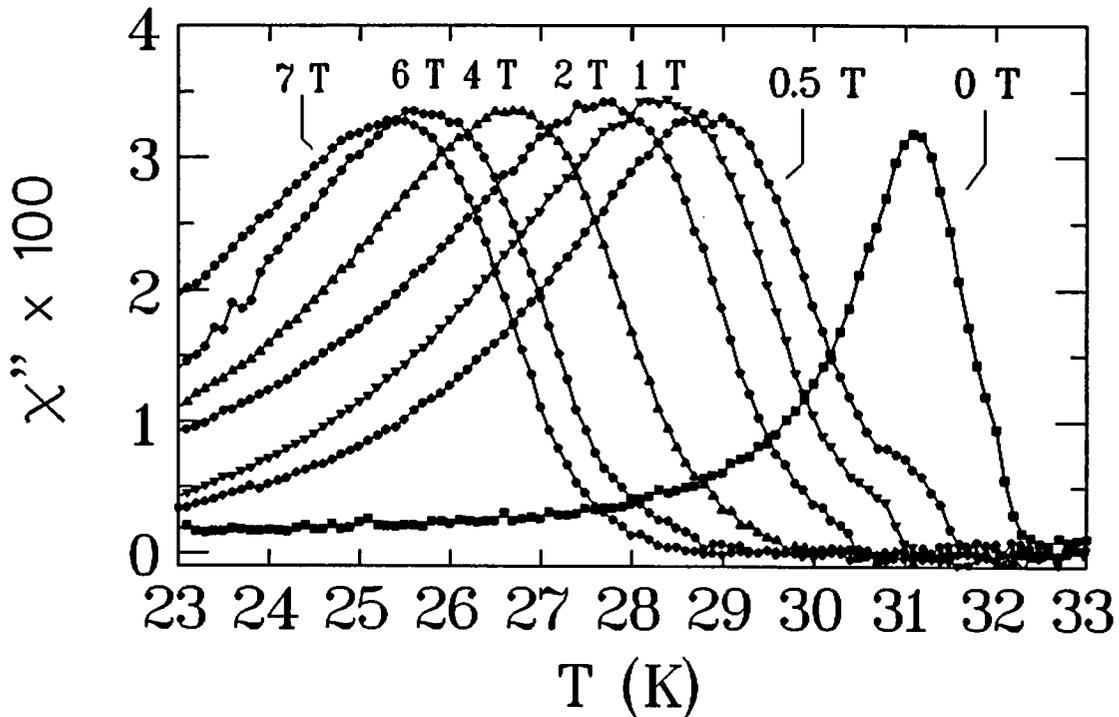


Abb. 7.4.1: Imaginärteil χ'' von $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ als Funktion der Temperatur in verschiedenen Magnetfeldern ($B_0=1 \text{ G}$, $\nu=107 \text{ Hz}$).

Der Dissipationspeak beginnt unmittelbar unterhalb der Übergangstemperatur T_c . Die Höhe des $\chi''(T)$ -Peaks ist nahezu für alle Felder gleich. Für kleine Felder ist eine Schulter in $\chi''(T)$ erkennbar, die bei höheren Feldern verschwindet. Das Peakmaximum verschiebt sich mit wachsendem Feld zu tieferen Temperaturen. Abbildung 7.4.2 zeigt diese Verschiebung (B vs. Temperatur des Peakmaximums) in einer gemeinsamen Darstellung mit dem oberen kritischen Feld $B_{c2}(T)$. Durch die Peakstruktur in $\chi''(T)$ wird eine weitere Linie im Phasendiagramm definiert, die im folgenden mit $B^+(T)$ bezeichnet wird.

Bei den $\chi''(T)$ -Messungen ohne externe Felder (Kap. 6.2) ist die Peakstruktur eine Folge der Flußverankerung beim Eindringen (bzw. Verdrängen) von magnetischem Fluß durch eine

kleine Feldvariation ($B(t) \ll B_{c1}(0)$). Bei den hier vorgestellten Messungen im Shubnikov-Zustand ist der Dissipationspeak auf Umordnungsprozesse innerhalb des Flußliniengitters zurückzuführen. Die Peakstruktur in $\chi''(T)$ weist hier deutlich auf eine endliche Flußschlauchmobilität im Shubnikovzustand hin. Bei einer starken Flußschlauchverankerung ist prinzipiell in $\chi''(T)$ kein Peak zu erwarten. Durch eine thermische Aktivierung und temperaturabhängige Haftkräfte können jedoch einzelne Flußschläuche oder ganze Bündel Schwingungen ausführen, oder völlig losgerissen werden. Man spricht hier von einem viskosen Gitter. Dies führt zu einer endlichen Dissipation im Shubnikovzustand und zu einer mehr oder minder stark ausgeprägten Peakstruktur. Bei tiefen Temperaturen werden allgemein die Haftkräfte größer und die Aktivierungsenergien kleiner. Dies führt hier zur Ausbildung eines fest verankerten Flußliniengitters und einem verschwindenden Imaginärteil $\chi''(T)$ (siehe auch Kapitel 3.2).

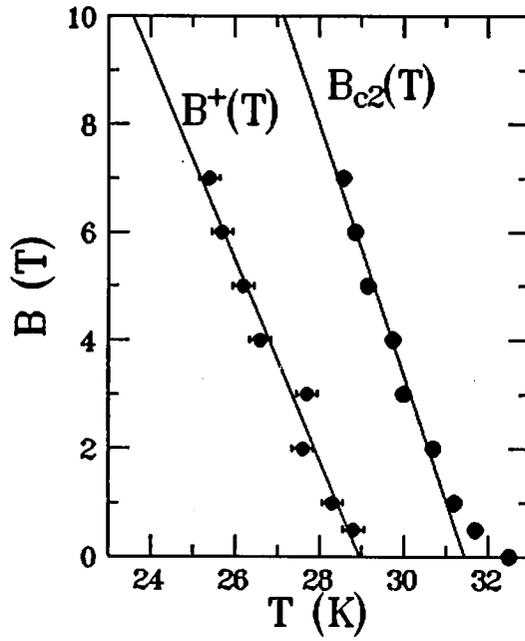


Abb. 7.4.2: Oberes kritisches Magnetfeld $B_{c2}(T)$ und $B^+(T)$ (siehe Text) von Rb_2CsC_{60} . Die Linien kennzeichnen eine lineare Anpassung der Meßdaten für $B \geq 1$ T

Das Phänomen der Dissipation infolge einer thermischen Aktivierung tritt insbesondere bei den keramischen Hochtemperatursupraleitern auf. Durch die endliche Flußschlauchmobilität verliert die Magnetisierung ihr hysteretisches Verhalten und wird oberhalb einer bestimmten Temperatur T_{IR} reversibel. Im fest verankerten (meist glasartigen) Zustand $T < T_{IR}$ des Flußliniengitters hingegen ist die Magnetisierung irreversibel. Die Grenze zwischen den beiden Zuständen wird deshalb als Irreversibilitätslinie bezeichnet. Das irreversible Verhalten der Magnetisierung wurde zuerst 1987 von K.A. Müller beobachtet [64]. Die Statik und Dynamik der Flußlinien in Hoch- T_C -Materialien hat sich seitdem zum Gegenstand intensiver Forschung entwickelt. Insbesondere zur Anwendung dieser Materialien als Träger von Transportströmen oder zum Bau von Hochfeldmagneten ist die Kenntnis der Flußverankerungsmechanismen unerlässlich.

Ein Einblick in den Stand der Forschung auf diesem aktuellen Gebiet geben die Übersichtsartikel von Blatter et al. [65], Bishop et al. [66,67], und Brandt et al. [68].

Im Vergleich zu den Hochtemperatursupraleitern wird bei Fulleren-supraleitern aufgrund der niedrigeren Übergangstemperaturen (kleine thermische Energien), der isotropen Struktur und des kleineren Ginzburg-Landau-Parameters (Kap. 3.2) erwartet, daß der Effekt des Loslösens der Flußschläuchen von den Haftzentren klein ist.

Als Methode zur Bestimmung der Irreversibilitätslinie dient in erster Linie die Magnetisierungsmessung. Das Peakmaximum in $\chi''(T)$ wurde von Malozemoff et al. [69] als weitere Methode (und in Analogie zu Spingläsern) vorgeschlagen und wird mittlerweile oft zur Bestimmung genutzt. Wie bereits in Kapitel 4.4 diskutiert wurde, gibt es jedoch Unterschiede zwischen der Gleichfeld- und der Wechselfeldsuszeptibilität. Zeitabhängige Dissipationsmechanismen (z.B. Flußkriechen) führen bei der AC-Suszeptibilität zu einer frequenzabhängigen Irreversibilitätslinie [70]. Der Vergleich zwischen unterschiedlichen Methoden ist somit nur bedingt möglich. Allgemein ist die Bestimmung der Irreversibilitätslinie noch Gegenstand kontroverser Diskussionen [25,71].

Die hier vorgestellten Suszeptibilitätsmessungen am Fulleren-supraleiter $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ weisen einen schmalen Bereich ($\Delta T \approx 3$ K) im Phasendiagramm nach, in dem dissipative Prozesse auftreten. $B^+(T)$ wird hierbei als Linie der maximalen Dissipation definiert. Unterhalb von $B^+(T)$ verschwinden die AC-Verluste allmählich. Im Vergleich zu den keramischen Hochtemperatursupraleitern ist der Einfluß der thermischen Entankerung ("thermally activated depinning") recht klein. Dies ist auf die niedrigeren Übergangstemperaturen und auf starke Haftzentren zurückzuführen. $B^+(T)$ zeigt eine lineare Temperaturabhängigkeit, wobei der Steigungswert ($-1,86 \pm 0,1$ T/K) leicht unter dem des oberen kritischen Feldes $B_{c2}(T)$ (mit $-2,3 \pm 0,1$ T/K) liegt.

Erste Magnetisierungsexperimente zur Untersuchung der Irreversibilitätslinie $B_{\text{IR}}(T)$ von K_3C_{60} und Rb_3C_{60} zeigen bislang kein einheitliches Bild [72,73,74]. Die Temperaturabhängigkeit wird in allen Fällen mit $B_{\text{IR}}(T) \propto (1-T/T_c)^n$ beschrieben. Der Exponent variiert jedoch zwischen $n=1,5$ [72] und $n=2$ [73]. Die Irreversibilitätslinie im Sinne einer "Entankerungslinie" hängt jedoch von der Art und Stärke der Haftzentren ab. Hierdurch wird die Irreversibilitätslinie probenabhängig, so daß verschiedene Temperaturabhängigkeiten möglich sind.

7.5 Zusammenfassung

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß die untersuchten Fulleren-supraleiter $K_{3-x}Cs_xC_{60}$, $Rb_{3-x}Cs_xC_{60}$ ($x=0$ und 1) und Ba_4C_{60} der Klasse der Typ-II-Supraleiter ($\kappa=23$ für Ba_4C_{60} , 47 für K_3C_{60} und 61 für Rb_3C_{60}) im schmutzigen Grenzfall ($\ell \ll \xi_0$) zuzuordnen sind.

Aus der Linearität des oberen kritische Magnetfeldes im experimentell zugänglichen Feldbereich ergeben sich für die alkalimetalldotierten Systeme Maki-Parameter von $\alpha=0,7$ bis $1,2$. Es zeigt sich aufgrund dieser Werte, daß die paramagnetische Unterdrückung einen nicht unerheblichen Einfluß auf die Extrapolation der Daten für $T \rightarrow 0$ hat, falls es nicht zur teilweisen oder völligen Aufhebung des Effektes durch eine Spin-Orbital-Streuung kommt. Der lineare Bereich der $B_{c2}(T)$ -Kurve läßt keine Aussage über eine mögliche Spin-Orbital-Streuung zu. Der Verlauf von $B_{c2}(T)$ für $T \rightarrow 0$ wurde deshalb anhand von Literatur-Hochfelddaten analysiert, um die Wirksamkeit der paramagnetischen Unterdrückung zu untersuchen. Bei K_3C_{60} ist dort nur im Extremfall dünner, stark granularer Filme mit großen Anfangssteigungen ein schwacher Einfluß der paramagnetischen Unterdrückung zu beobachten, wohingegen für Rb_3C_{60} eine vollständige Wirksamkeit der paramagnetischen Unterdrückung beobachtet wurde. Der Grund hierfür liegt möglicherweise in einer stärkeren Spin-Bahn-Wechselwirkung für K_3C_{60} . Weitere Hochfeldmessungen sind zur endgültigen Klärung dringend erforderlich. Für $Rb_{3-x}Cs_xC_{60}$ ($x=0$ und 1) wird demnach eine nahezu vollständige Wirksamkeit der paramagnetischen Unterdrückung erwartet, was bei der Anpassung der WHH-Theorie an die $B_{c2}(T)$ -Kurven berücksichtigt wurde. Die bestimmten $B_{c2}(0)$ -Werte sind konsistent mit den ermittelten Werten für den Ginzburg-Landau-Parameter κ und für das untere kritische Magnetfeld $B_{c1}(0)$.

Mittels der beschriebenen Anpassung der WHH-Theorie (bzw. einer linearen Abhängigkeit für Ba_4C_{60}) an die $B_{c2}(T)$ -Daten wurde das obere kritische Magnetfeld $B_{c2}(0)$ und die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge $\xi_{GL}(0)$ bestimmt. Für die alkalimetalldotierten Systeme ergeben sich $B_{c2}(0)$ -Werte zwischen 17 T für K_3C_{60} ($T_C=17,8$ K) und 32 T für Rb_2CsC_{60} ($T_C=32,5$ K). Die Kohärenzlängen $\xi_{GL}(0)$ liegen zwischen 31 Å für Rb_2CsC_{60} und 44 Å für K_3C_{60} . Für Ba_4C_{60} ($T_C=6,8$ K) wird ein $B_{c2}(0)$ -Wert von nur $2,4$ T bestimmt, und die Kohärenzlänge ist mit $\xi_{GL}(0)=116$ Å die größte Kohärenzlänge der hier untersuchten Fullerenverbindungen. Die experimentell bestimmten Werte der Kohärenzlänge $\xi_{GL}(0)$ liegen im Rahmen der nach Ginzburg-Landau, bzw. Maki-deGennes erwarteten Werte. Die Pippard-Kohärenzlängen betragen hierbei $\xi_0 \approx 150$ Å für K_3C_{60} , $\xi_0 \approx 52$ Å für Rb_3C_{60} und $\xi_0 \approx 813$ Å für Ba_4C_{60} . Der Vergleich des aus dem oberen kritischen Magnetfeld $B_{c2}(0)=(28 \pm 3)$ T bestimmten Wertes von $B_{c1}(0)=(155 \pm 17)$ G für die Probe Rb_3C_{60} (b) mit den Resultaten aus Magnetisierungsmessungen zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung. Die aus den Magnetisierungsmessungen bestimmte Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe entspricht der nach Ginzburg und Landau erwarteten Abhängigkeit $\lambda_{GL}(T) \propto (1-T/T_C)^{-1/2}$. Diese Temperaturabhängigkeit wird auch bei Hochtemperatursupraleitern diskutiert [75,76].

Insgesamt ist somit eine Beschreibung der Ergebnisse im Rahmen der Ginzburg-Landau-Theorie möglich. Diese Beschreibung fordert für alle Systeme eine nahezu konstante mittlere freie Weglänge von ca. 22 Å. Dieser Wert ergibt sich auch aus der Bestimmung der Zustandsdichte $N(E_F)$, und der Vergleich mit Widerstandsmessungen an Einkristallen liefert Werte gleicher Größenordnung. Die mittlere freie Weglänge wird für $T \rightarrow 0$ wahrscheinlich durch Gitterdefekte (z.B. Versetzungen, Stapelfehler, Zwillingsgrenzen) bestimmt, welche schon im Wirtsgitter des C_{60} -Ausgangsmaterial vorhanden sind.

Es wird eine Analyse des linearen Bereiches von $B_{c2}(T)$ nahe der Übergangstemperatur T_C zur Bestimmung der "dressed" Zustandsdichte vorgestellt. Für die alkalimetalldotierten Proben stimmen die hier bestimmten Werte gut mit den Literaturwerten aus Abschätzungen der Spinsuszeptibilität (hauptsächlich Magnetisierungs-, NMR- und ESR-Untersuchungen) überein. Diese Übereinstimmung zeigt, daß die Untersuchung des experimentell zugänglichen linearen Bereiches der $B_{c2}(T)$ -Kurve eine weitere Methode zur Bestimmung der Zustandsdichte darstellt. Für die ternären Systeme konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmalig Zustandsdichten bestimmt werden. Diese lassen sich recht gut in die $T_C(N_\gamma(E_F))$ -Systematik einordnen. Für Ba_4C_{60} liegen bislang ebenfalls keine Abschätzungen der Zustandsdichte vor. Der Vergleich mit Ergebnissen aus Bandstrukturrechnungen zeigt klar den Einfluß der Renormalisierung von $N(E_F)$. Die freie Zustandsdichte $N_0(E_F)$ wird in Abhängigkeit von der Übergangstemperatur für K_3C_{60} und Rb_3C_{60} durch die Anpassung der von McMillan abgeleiteten Beziehung beschrieben. Dies zeigt, daß die Supraleitung dotierter Fullereene im Bild einer moderaten Kopplung ($\lambda_{EP} \approx 0,75$ für K_3C_{60} und $0,89$ für Rb_3C_{60}) der Elektronen über intramolekulare Phononen (mit einer mittleren Frequenz von ca. $490 \text{ cm}^{-1} \equiv 700 \text{ K}$) beschrieben werden kann. Die ermittelten Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten stimmen relativ gut mit den aus dem Verhältnis $N_\gamma(E_F)/N_0(E_F) \approx 1 + \lambda_{EP}$ erwarteten Werten überein. Für Ba_4C_{60} erklärt sich die niedrige Übergangstemperatur von $T_C = 6,8 \text{ K}$ und der flache Verlauf von $B_{c2}(T)$ durch eine schwache Elektron-Phonon-Kopplung ($\lambda_{EP} = 0,21$). Die Übergangstemperatur wird ebenfalls durch die Kopplung über intramolekulare Phononen beschrieben, wobei zur Beschreibung der Übergangstemperatur die entsprechende Gleichung für schwache Kopplung der BCS-Theorie genügt.

Die in Kapitel 6.2.2 untersuchten $\chi''(T)$ -Dissipationspeaks der Proben Rb_3C_{60} (c), Rb_2CsC_{60} und K_2CsC_{60} bleiben auch in externen Feldern erhalten, und verschieben sich mit wachsendem Feld zu tieferen Temperaturen. Am Beispiel Rb_2CsC_{60} wurde gezeigt, daß die Dissipation im Shubnikovzustand auf einen schmalen Bereich von einigen Kelvin unterhalb der Übergangstemperatur begrenzt ist. Dies weist auf die Anwesenheit starker intragranularer Haftzentren (z.B. Versetzungen, Stapelfehler) im Probenmaterial hin. Die Linie maximaler Wechselfeldverluste $B^+(T)$ weist einen linearen Verlauf auf, und der Steigungswert liegt nur leicht unter dem des oberen kritischen Feldes. Für $B < B^+$ werden die Flußschläuche immer stärker verankert, so daß die Dissipation vernachlässigbar wird. Eine starke thermische Aktivierung des Flußliniengitters wie bei den Hoch- T_C -Supraleitern wird nicht beobachtet.

Literaturverzeichnis zu Kapitel 7

- [1] M. Baenitz, M. Heinze, E. Straube, H. Werner, R. Schlögl, V. Thommen, H. -J. Güntherodt, K. Lüders, *Physica C* 228 (1994) 181.
- [2] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, in "Physical Properties of High Temperature Superconductors" Part IV, (1994) 437.
- [3] M. Baenitz, M. Heinze, K. Lüders, H. Werner, R. Schlögl, M. Weiden, G. Sparn, F. Steglich, *Solid State Commun.* 96 (1995) 539.
- [4] C. Politis, V. Buntar, V.S. Seminozhenko, *J. Mod. Phys. B* 7 (1993) 2163.
- [5] T. Arai, Y. Murakami, H. Suematsu, K. Kikuchi, Y. Achiba, I. Ikemoto, *Solid State Commun.* 84 (1992) 827.
- [6] C. Politis, V. Buntar, W. Krauss, A. Gurevich, *Europhys. Lett.* 17 (1992) 175.
- [7] K. Holczer, O. Klein, G. Grüner, J.D. Thomson, F. Diederich, R.L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 271.
- [8] G. Sparn, J.D.Thompson, R.L. Whetten, S.-M. Huang, R.B. Kaner, F. Diederich, G. Grüner, K. Holczer, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1228.
- [9] M. Tegze, G. Faigel, G. Bortel, L. Forro, in "Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives", H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth (eds.), World Scientific, Singapore (1995) 421.
- [10] V. Korenivski, K.V. Rao, Z. Iqbal, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 13890.
- [11] J.G. Hou, V.H. Cespi, X.D. Xiang, W.A. Vareka, . Briceno, A. Zettl, M.L. Cohen, *Solid State Commun.* 86 (1993) 643.
- [12] N.R. Werthamer, E. Helfand, P.C. Hohenberg, *Phys. Rev.* 147 (1966) 295.
- [13] R. R. Hake, *Phys. Rev.* 158 (1967) 356.
- [14] C.E. Johnson, H.W. Jiang, K. Holczer, R.B. Kaner, R.L. Whetten, F. Diederich, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 5880.
- [15] G.S. Boebinger, T.T.M. Palstra, A. Passner, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, I.I. Mazin, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 5876.
- [16] Z.H. Wang, A.W.P. Fung, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, K.A. Wang, P. Zhou, P.C. Eklund, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 15354.
- [17] D. Dew-Hughes, *Cryogenics*, 15 (1975) 435.
- [18] T.P. Orlando, E.J. McNiff, S. Foner, M.R. Beasley, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 4545.
- [19] P. Jess, Diplomarbeit (1993), Institut für Physik, Universität Basel, Schweiz.
- [20] Z. Zhang, C.C. Chen, S.P. Kelty, H. Dai, C. M. Lieber, *Nature* 353 (1991) 333.
- [21] R. Tycko, G. Dabbagh, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, A. P. Ramirez, R.M. Flemming, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1912.
- [22] L.D. Rotter, Z. Schlesinger, J.P. McCauley, N. Coustel, J.E. Fisher, A.B. Smith, *Nature* 355 (1992) 532.
- [23] L. Digiori, G. Grüner, P. Wachter, S.M. Huang, J. Wiley, R.L. Whetten, R.B. Kaner, K. Holzcer, F. Diederich, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 11250.
- [24] L. Digiori, G. Briceno, M.S. Fuhrer, A. Zettl, P. Wachter, *Nature* 369 (1994) 541.
- [25] E.W. Scheidt, Dissertation (1990), Freie Universität Berlin.
- [26] M. Tinkham, "Introduction to Superconductivity" (1975) McGraw Hill.
- [27] D. Saint-James, P.G. deGennes, *Phys. Lett.* 7 (1963) 306.
- [28] A.L.Fetter, P.C. Hohenberg, in "Superconductivity Part II", R.D. Parks (ed.), Marcel Decker, New York (1969) 817.
- [29] E. Helfand, N.R. Werthamer, *Phys. Rev.* 147 (1966) 288.
- [30] R.A. Klemm, A. Luther, M.R. Beasley, *Phys. Rev. B* 12 (877) 877.
- [31] T.D. Thanh, A. Koma, S. Tanaka, *Appl. Phys.* 22 (1980) 205.

- [32] P. Entel, M. Peter, J. Low. Temp. Phys. 22 (1976) 613.
- [33] G. Deutscher, O. Entin-Wohlman, Y. Shapira, Phys. Rev. B 22 (1980) 4264.
- [34] A. Chaiken, M.S. Dresselhaus, T.P. Orlando, G. Dresselhaus, P.M. Tedrow, D.A. Neumann, W.A. Kamitakahara, Phys. Rev. B. 41 (1990) 71.
- [35] C. Politis, A.I. Solokov, V. Buntar, Mod. Phys. Lett. B 6 (1992) 351.
- [36] N. Sakamoto, T. Akune, Y. Matsumoto, E.S. Otabe, T. Matsushita, M. Baenitz, K. Lüders, eingereicht bei Jpn. J. Appl. Phys. (1995).
- [37] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, "Solid State Physics" (1976) HRW International Edition.
- [38] X.-D. Xiang, J.G. Hou, V.H. Crespi, A. Zettl, M.L. Cohen, Nature 361 (1993) 54.
- [39] R.C. Haddon, G.P. Kochanski, A.F. Hebard, A.T. Fiory, R.C. Morris, A.S. Perel, Chem. Phys. Lett. 203 (1993) 433.
- [40] K. Maki, Phys. Rev. 148 (1966) 362.
- [41] D. Scalapino, in "Superconductivity Part I", R.D. Parks (ed.), Marcel Dekker, New York (1969) 449.
- [42] D. Rainer, G. Bergmann, J. Low Temp. Phys. 14 (1974) 501.
- [43] A.P. Ramirez, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, R.C. Haddon, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 11.
- [44] T. Inabe, H. Ogata, Y. Maruyama, Y. Achiba, S. Suzuki, K. Kikuchi, I. Ikemoto, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 3797.
- [45] R. Tycko, G. Dabbagh, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, A.P. Ramirez, R.M. Fleming, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 1912.
- [46] Y. Maniwa, T. Saito, A. Ohi, K. Mizoguchi, K. Kume, K. Kikuchi, I. Ikemoto, S. Suzuki, Y. Achiba, M. Kosaka, K. Tanigaki, T.W. Ebesen, J. Phys. Soc. Jp. 63 (1994) 1139.
- [47] A. Janossy, O. Chauvet, S. Pekker, J.R. Cooper, L. Forro, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 1091.
- [48] W.H. Wong, M.E. Hanson, W.G. Clark, G. Grüner, J.D. Thompson, R.L. Whetten, S.-M. Huang, R.B. Kaner, F. Diederich, P. Petit, J.-J. Andre, Europhys. Lett. 18 (1992) 78.
- [49] S. Satpathy, V.P. Antropov, O.K. Andersen, O. Jepsen, O. Gunnarson, A.I. Lichtenstein, Phys. Rev. B 46 (1992) 1773.
- [50] S.C. Erwin, W.E. Pickett, Science 254 (1991) 842.
- [51] S. Saito, A. Oshiyama, J. Phys. Chem. Solids 54 (1993) 1759.
- [52] A. Oshiyama, S. Saito, Solid State Commun. 82 (1992) 41.
- [53] W.L. McMillan, Phys. Rev. 167 (1968) 331.
- [54] M. Schlüter, M. Lanoo, N. Needels, G. A. Baraff, D. Tomanek, J. Phys. Chem. Solids, 53 (1992) 1473.
- [55] H. Zheng, K.-H. Bennemann, Phys. Rev. B 46 (1992) 11993.
- [56] P.B. Allen, R.C. Dynes, Phys. Rev. B 12 (1975) 905.
- [57] R. Tycko, J. Chem. Solids 54 (1993) 1713.
- [58] G. Sparn, J.D. Thompson, S.-M. Huang, R.B. Kaner, F. Diederich, R.L. Whetten, G. Grüner, K. Holczer, Science 252 (1991) 1829.
- [59] G. Sparn, J.D. Thompson, R.L. Whetten, S.-M. Huang, R.B. Kaner, F. Diederich, G. Grüner, K. Holczer, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 1228.
- [60] A.P. Ramirez, A.R. Kortan, M.J. Rosseinsky, S.J. Duclos, A.M. Mujsce, R.C. Haddon, D.W. Murphy, A.V. Makhija, S.M. Zahurak, K.B. Lyons, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 1058.
- [61] B. Burk, V.H. Crespi, A. Zettl, M.L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3706.
- [62] T.P. Orlando, M.R. Beasley, Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 1598.

- [63] G. Sparn, persönliche Mitteilung (1994).
- [64] K.A. Müller, M. Takashige, J.G. Bednorz, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1143.
- [65] G. Blatter, M.V. Feigel'man, V.B. Geshkenbein, A.I. Larkin, V.M. Vinokur, Rev. Mod. Phys. 66 (1994) 1125.
- [66] D.J. Bishop, P.L. Gammel, D.A. Huse, Spektrum der Wissenschaft, 4 (1993) 46.
- [67] D.J. Bishop, P.L. Gammel, D.A. Huse, C.A. Murray, Science 255 (1992) 165.
- [68] E.H. Brandt, Phys. Bl. 48 (1992) 737.
- [69] A.P. Malozemoff, T.K. Worthington, Y. Yeshurun, F. Holtzberg, P.H. Kes, Phys. Rev. B 38 (1988) 7203.
- [70] L. Civale, T.K. Worthington, L. Krusin-Elbaum, F. Holtzberg, in "Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems", R.A. Hein, T.L. Francavilla, D.H. Liebenberg, (eds.), Plenum Press, New York, (1991) 313.
- [71] M.C. Frischherz, F.M. Sauerzopf, H.W. Weber, M. Murakami, G.A. Emel'chenko, Supercond. Sci. Tech. 8 (1995) 485.
- [72] C.L. Lin, T. Mihalisin, N. Bykovetz, Q. Zhu, J.E. Fischer, Phys. Rev. B 49 (1994) 4285.
- [73] M.F. Tai, G.F. Chang, M.W. Lee, Phys. Rev. B 52 (1995) 1176.
- [74] M. Kraus, Dissertation, Freie Universität Berlin, in Vorbereitung.
- [75] J. Annett, N. Goldenfeld, S.R. Renn, Phys. Rev. B 43 (1991) 2778.
- [76] W.N. Hardy, D.A. Bonn, D.C. Morgan, R. Liang, K. Zhang, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 2999.

8 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Erforschung einer neuen Klasse von Hochtemperatursupraleitern: den dotierten Fullerenen oder auch Fulleriden.

Im Mittelpunkt standen hierbei die binären Systeme K_3C_{60} und Rb_3C_{60} und die ternären Systeme K_2RbC_{60} , K_2CsC_{60} und Rb_2CsC_{60} . Neben den Untersuchungen an diesen alkalimetalldotierten C_{60} -Verbindungen wurden auch Dotierungsexperimente mit dem Erdalkalimetall Ba durchgeführt. Proben mit nomineller Zusammensetzung Ba_3C_{60} , Ba_4C_{60} und Ba_6C_{60} wurden hierbei untersucht. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnten die Stöchiometrien $x=3, 4$ und 6 im Ba_xC_{60} -System als intrinsische Phasen identifiziert werden. Die Supraleitung wurde hier der Stöchiometrie $x=4$ zugeordnet.

Der Einfluß der Präparation auf das Mikrogefüge, inter- und intragranulare Stromdichten und die Übergangstemperatur T_C wurde mit Hilfe von temperaturabhängigen AC-Suszeptibilitätsmessungen bei verschiedenen Wechselfeldern untersucht. Die Suszeptibilitätsanteile $\chi'(T)$ und $\chi''(T)$ wurden im Rahmen des Beanschen Modells analysiert. Es wurde gezeigt, daß durch ein verbessertes Syntheseverfahren die Übergangstemperatur erhöht wird ($\Delta T_C \approx 1$ K), und die Kristallinität des Materials zunimmt. In den optimal präparierten Proben fehlen schwache Stromkontakte ("Weak Links"), wie sie in den granularen Proben zu finden sind. Die intragranulare Stromdichte $j_C(T)$ zeigt eine lineare Temperaturabhängigkeit und wird für $T \rightarrow 0$ zu Werten von bis zu $j_C(0) \approx 4 \cdot 10^6$ A/cm² für Rb_3C_{60} extrapoliert. Diese Werte sind vergleichbar mit den Werten von Kupratsupraleitern oder auch A15-Verbindungen und weisen auf die Anwesenheit starker Haftzentren im Material hin. Bei den stark granularen Proben wird eine quadratische Abhängigkeit der intergranularen Stromdichte beobachtet, und die Werte liegen allgemein unterhalb der Werte der intragranularen Stromdichten. Des weiteren wird für die untersuchten Proben ein starker Einfluß der Partikelgröße auf das diamagnetische Signal nachgewiesen. Bei den stark granularen Proben wird ein Verhältnis des mittleren Partikelradius zur Eindringtiefe von $r/\lambda \approx 3-4$, bei den optimal präparierten Proben von $r/\lambda \approx 10$ abgeschätzt.

Anhand der durch die Wechselfeldsuszeptibilität bestimmten Übergangstemperaturen T_C und der aus Röntgenstrukturuntersuchungen bekannten Gitterparameter der verschiedenen Proben wurde der Zusammenhang zwischen T_C und dem kleinsten intermolekularem C_{60} -Abstand $d_{C_{60}-C_{60}}$ untersucht. Es zeigt sich eine Zunahme der Übergangstemperatur mit wachsendem intermolekularem C_{60} -Abstand. Für die alkalimetalldotierten Fullerenesupraleiter ist der Zusammenhang nahezu linear. Die T_C -Erhöhung infolge der verbesserten Synthese ist hier durch eine zweite verschobene $T_C(d_{C_{60}-C_{60}})$ -Gerade deutlich zu erkennen. Der lineare Verlauf der $T_C(d_{C_{60}-C_{60}})$ -Relation kann durch eine Volumenabhängigkeit der Zustandsdichte ($N_0(E_F) \propto (d_{C_{60}-C_{60}} - 7,1 \text{ \AA})^3$) im Rahmen des McMillan-Formalismus beschrieben werden ($\Omega_p \approx 940$ K und $\lambda_{EP} \approx 0,7$ für K_3C_{60} und $\lambda_{EP} \approx 0,8$ für Rb_3C_{60}). Die mittlere

Phonontemperatur Ω_p , das Wechselwirkungspotential und die Coulomb-Wechselwirkung ($\mu^* \approx 0,15$) werden hierbei als unabhängig von C_{60} -Abstand angenommen. Die hier vorgestellte Anpassung der Daten weist somit stark auf eine konventionelle Elektron-Phonon-Kopplung über intramolekulare Phononen hin. Die elektronischen und supraleitenden Eigenschaften der Ionenkristallverbindungen ("Fullerensalze") werden weitgehend durch die Bandstruktur des C_{60} -Wirtsgitters bestimmt. Der Donator fungiert nur als Elektronenlieferant und weitet das Gitter in der Regel etwas auf. Bei erdalkalimetalldotierten Fullerenverbindungen, wie Ba_4C_{60} , zieht sich das Gitter infolge des höheren Ladungsübertrages quasi zusammen und der C_{60} -Abstand ist kleiner als im reinen C_{60} -Molekülkristall. Ba_4C_{60} zeigt eine signifikante Abweichung vom $T_C(d_{C_{60}-C_{60}})$ -Verlauf der Fullerenverbindungen mit K, Rb und Cs. Gemeinsam mit den Werten aus der Literatur für Sr_6C_{60} und Ca_5C_{60} zeigt sich eine viel schwächere Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom intermolekularen C_{60} -Abstand. Druckexperimente von G. Sparn an einer im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ba-dotierten Probe bestätigen qualitativ die schwächere Abhängigkeit vom C_{60} -Abstand. PES- und XANES-Untersuchungen von H. Werner am Ba_xC_{60} -System weisen stark auf kovalente Bindungsanteile hin, so daß Ba_xC_{60} nicht mehr als reiner Ionenkristall zu bezeichnen ist. Infolge der Hybridisierung kann nicht mehr von der starren Bandstruktur des C_{60} -Wirtsgitters ausgegangen werden. Die Zustandsdichte hängt somit nicht mehr allein vom intermolekularen C_{60} -Abstand ab, sondern auch vom Grad der Hybridisierung. Dies erklärt die Abweichung des Ba_4C_{60} -Systems vom $T_C(d_{C_{60}-C_{60}})$ -Verlauf der binären und ternären Fullerensalze mit K, Rb und Cs.

Zur Untersuchung des Phasendiagramms wurden AC-Suszeptibilitätsmessungen in externen Magnetfeldern durchgeführt. Das obere kritische Magnetfeld $B_{c2}(T)$ wurde bestimmt und der Verlauf für $T \rightarrow 0$ mit Hilfe der WHH-Theorie extrapoliert. Eine Analyse der Anfangssteigung von $B_{c2}(T)$ erlaubt die Bestimmung der Zustandsdichte $N_\gamma(E_F)$. Der Verlauf der $B_{c2}(T)$ -Kurven ist im experimentell zugänglichen Bereich für alle untersuchten Systeme nahezu linear. Ba_4C_{60} besitzt einen gegenüber den C_{60} -Verbindungen mit K, Rb und Cs stark reduzierten Steigungswert. Eine Extrapolation der $B_{c2}(T)$ -Daten für $T \rightarrow 0$ unter Berücksichtigung der bislang bekannten Hochfelddaten erlaubt die Bestimmung von $B_{c2}(0)$. Eine stärkere Spin-Bahn-Wechselwirkung für K_3C_{60} reduziert hier den Einfluß der paramagnetischen Unterdrückung im Vergleich zu Rb_3C_{60} . Im Rahmen der Ginzburg-Landau-Theorie wurden die Ginzburg-Landau-Parameter berechnet, und mit Hilfe der $B_{c2}(0)$ -Werte wurden die unteren kritischen Felder $B_{c1}(0)$ berechnet. Für Rb_3C_{60} zeigt der Vergleich mit dem experimentell bestimmten $B_{c1}(0)$ -Wert eine gute Übereinstimmung. Die hier durchgeführten Untersuchungen zeigen deutlich, daß die Fulleren-supraleiter der Klasse der schmutzigen Typ-II-Supraleiter zuzuordnen sind. Die Ginzburg-Landau-Parameter liegen zwischen 20 und 60 und liegen somit deutlich unterhalb der für Hoch- T_C -Supraleiter geläufigen Werte von bis zu 130. Im Vergleich mit typischen Werten von A15-Supraleitern (40 für Nb_3Sn) zeigt sich nur eine schwache Erhöhung der Ginzburg-Landau-Parameter. Die aus den Anfangssteigungen bestimmten Zustandsdichten $N_\gamma(E_F)$ sind gegenüber den Werten

aus Bandstrukturrechnungen $N_0(E_F)$ erhöht und zeigen klar den Einfluß der Renormalisierung infolge einer moderaten Elektron-Phonon-Kopplung. Im Rahmen dieser Arbeit wird erstmalig eine Abschätzung der Zustandsdichte von Ba_4C_{60} präsentiert. Die Zustandsdichte ist kleiner als bei den alkalimetalldotierten Systemen, was möglicherweise die Folge der Hybridisierung ist. Die Zustandsdichten aus Bandstrukturrechnungen lassen sich relativ gut durch die bereits erwähnte Abhängigkeit vom kleinsten intermolekularen C_{60} -Abstand beschreiben. Dies ermöglicht wiederum eine konsistente Beschreibung des beobachteten Zusammenhangs zwischen T_C und $d_{C_{60}-C_{60}}$. Der dissipative Anteil der AC-Suszeptibilität $\chi''(T)$ weist im Shubnikovzustand nur einen relativ schmalen Bereich nach, in dem Dissipation infolge von Flußschlauchbewegungen auftritt. In den optimal präparierten Proben existieren somit starke Haftzentren, und ein starker Einfluß einer thermischen Aktivierung des Flußschlauchgitters, wie bei keramischen Hochtemperatursupraleitern, wird nicht beobachtet.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Experimentalphysik der Freien Universität Berlin unter Leitung von Prof. Dr. K. Lüders angefertigt.

Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. K. Lüders für seine fortwährende Unterstützung, sein großes Interesse und seine ständige Diskussionsbereitschaft. Herrn Prof. Dr. K.-H. Bennemann danke ich für sein Interesse am Fortgang der Arbeit und für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein weiterer Dank gilt Prof. Dr. W. Krätschmer vom Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg. Insbesondere die Bereitstellung von C_{60} -Ausgangsmaterial und zahlreiche Anregungen und Diskussionen ermöglichten den Einstieg in die Physik des Fullerenfestkörpers.

Für die vielen konstruktiven Diskussionen und Anregungen möchte ich mich Dr. G. Sparn, Dr. S. Gärtner, Dipl.-Phys. M. Kanowski und Dipl.-Phys. M. Kraus bedanken.

Eine unentbehrliche Hilfe und eine wichtige Stütze bei der oft zermürbenden und zeitaufwendigen Laborarbeit stellte die Mitarbeit der Diplom-Studenten E. Straube und M. Heinze dar, denen ich recht herzlich für ihren Einsatz, auch zu ungewöhnlichen Zeiten, danken möchte.

Allen Mitgliedern der AG-Lüders möchte ich für die freundliche und kollegiale Arbeitsatmosphäre und ihre stetige Hilfsbereitschaft danken.

Abschließend möchte ich allen danken die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben. Ein besonderer Dank gilt hierbei meinen Eltern und meinen Freunden für ihre moralische Unterstützung.

Des weiteren danke ich für die sehr angenehme und fruchtbare Zusammenarbeit mit den folgenden Arbeitsgruppen:

AG-Prof. R. Schlögl, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin.
H. Werner, M. Wohlers, R. Schlögl.

AG-Prof. H.-J. Güntherodt, Institut für Physik der Universität Basel, Schweiz.
H.P. Lang, P. Jess, V. Thommen-Geiser, H.-J. Güntherodt.

AG-Prof. G. Wortmann, Universität Paderborn.
G. Nowitzke, J. Dumschat, G. Wortmann.

AG-Prof. T. Matsushita, Department of Computer Science and Electronics, Kyushu Institute of Technology, Iizuka, Japan.
E.S. Otabe, T. Matsushita.

AG-Prof. N. Sakamoto, Department of Electrical Engineering, Kyushu Sangyo University, Fukuoka, Japan.
N. Sakamoto.

AG-Prof. F. Steglich, Institut für Festkörperphysik, TH Darmstadt.
G. Sparn, M. Weiden, F. Steglich.

Ein weiterer Dank gilt J. Freytag und H. Raabe für ihre Unterstützung bei Computerfragen und bei mechanischen Arbeiten.

Den Mitarbeitern der Heliumverflüssigung danke ich für die reibungslose Versorgung mit den für einen Tieftemperaturphysiker essentiellen Flüssigkeiten: Helium und Stickstoff.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Michael Baenitz
Geburtsdatum: 15.02.1963
Geburtsort: Darmstadt

Schulbildung

Grundschule	Carl-Ulrich Schule in Weiterstadt	1969 - 1973
Realschule	Albrecht-Dürer Schule in Weiterstadt	1973 - 1980
Gymnasiale Oberstufe	Berthold-Brecht Schule in Darmstadt	1980 - 1983

Studium der Physik an der TH-Darmstadt

Grundstudium	Studienbeginn	WS'83/'84
Hauptstudium	Schwerpunkt in Festkörperphysik	WS'86/'87-SS'88
Hauptpraktikum und Diplomarbeit	Institut für Festkörperphysik, Prof. Dr. F. Steglich, <i>Transporteigenschaften von Hochtemperatursupraleitern und des Schwere-Fermionen-Systems CePtSi bei tiefen Temperaturen (50mK-9,5K).</i>	WS'88/'89-SS'90
Diplom	Abschluß des Diploms Schwerpunkt: Festkörperphysik, Optik	21.12.1990

Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Anstellung am Institut für Experimentalphysik der Freien Universität Berlin bei Prof. Dr. K. Lüders im BMFT-VDI-Verbundprojekt: <i>Neue Supraleiter, Hoch-T_c-Supraleitung, elektronische Vorgänge, materialwissenschaftliche Entwicklungen.</i>	01.06.1991
Mitarbeit im BMFT-VDI-Verbundprojekt: <i>Supraleitung und elastische Eigenschaften von Fullerenen,</i> Beginn der vorliegenden Dissertation.	01.01.1992
Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Freien Universität Berlin	01.10.1993

Publikationsliste

Superconducting Properties of Fullerenes Doped with Binary Thallium Alloys

M. Baenitz, M. Kraus, S. Gärtner, H.-M. Vieth, H. Werner, R. Schlögl, W. Krätschmer, M. Kanowski, K. Lüders, in "Electronic Properties of High- T_c Superconductors", Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 113, H. Kuzmany, M. Mehring, J. Fink (eds.), (1993) 475-481.

AC-Susceptibility and Upper Critical Fields in Rb_3C_{60}

M. Baenitz, E. Straube, S. Gärtner, H. Werner, R. Schlögl, K. Lüders, Fullerene Science & Technology, 1 (1993) 177-188.

Magnetic Investigations of Superconducting Fullerenes

M. Baenitz, E. Straube, M. Kraus, M. Kanowski, H. Werner, R. Schlögl, K. Lüders, in "Electronic Properties of Fullerenes", Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 117, H. Kuzmany, M. Mehring, J. Fink (eds.), (1993) 387-394.

Supraleitung dotierter Fullerene

M. Baenitz, E. Straube, M. Kraus, S. Gärtner, H. Werner, R. Schlögl, K. Lüders, in "Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde eV" (1993) 295.

AC Magnetic Response of Fulleride Superconductors

M. Baenitz, E. Straube, M. Kraus, M. Kanowski, H. Werner, R. Schlögl, K. Lüders, Physica B 194-196 (1994) 2063-2064.

AC-Susceptibility-Investigations of Superconducting Doped Fullerenes A_3C_{60}

M. Baenitz, E. Straube, M. Kraus, H. Werner, R. Schlögl, K. Lüders, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 245 (1994) 327-332.

Inter- and Intragrain AC Response of the Granular Superconductors K_3C_{60} and Rb_3C_{60}

M. Baenitz, M. Heinze, E. Straube, H. Werner, R. Schlögl, V. Thommen, H. -J. Güntherodt, K. Lüders, Physica C 228 (1994) 181-189.

Superconductivity of Rb_2CsC_{60} : ac Response and Upper Critical Field

M. Baenitz, M. Heinze, K. Lüders, H. Werner, R. Schlögl, Solid State Commun. 91 (1994) 337-340.

Susceptibility Study of Site Selective Doped Fullerenes - K_2RbC_{60} , Rb_3C_{60} , K_2CsC_{60} and Rb_2CsC_{60} -

M. Baenitz, M. Heinze, K. Lüders, H. Werner, R. Schlögl, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 349 (1994) 301-306.

Comparative Study of Superconducting K_2CsC_{60} , Rb_3C_{60} and Rb_2CsC_{60}

M. Baenitz, M. Heinze, K. Lüders, H. Werner, R. Schlögl, Physica C 235-240 (1994) 2503-2504.

NMR- und Suszeptibilitätsuntersuchungen an Hoch T_c - Supraleitern

M. Baenitz, W. Hoffmann, M. Heinze, M. Kraus, K. Lüders, A.A. Gippius, E.V. Antipov, in "Supraleitung und Tieftemperaturtechnik", VDI-TZ-Proceedings (1994) 444-447.

Superconductivity of Ba Doped C_{60} - Susceptibility Results and Upper Critical Field

M. Baenitz, M. Heinze, K. Lüders, H. Werner, R. Schlögl, M. Weiden, G. Sparn, F. Steglich, Solid State Commun. 96 (1995) 539.

Superconducting Properties of Alkali Metal and Ba-doped C₆₀

M. Baenitz, M. Heinze, K. Lüders, H. Werner, R. Schlögl, in "Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives", H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth (eds.) World Scientific, Singapore (1995) 436-439.

Upper Critical Field Study of Alkali-Metal and Ba Doped Fullerenes

M. Heinze, M. Baenitz, K. Lüders, H. Werner, R. Schlögl, Proc. E-MRS-Meeting Straßburg, erscheint in Synthetic Metals, (1995) im Druck.

Magnetic Properties of Granular Superconductors Rb₃C₆₀

N. Sakamoto, T. Akune, Y. Matsumoto, E.S. Otabe, T. Matsushita, M. Baenitz, K. Lüders, erscheint in Jpn. J. Appl. Phys. (1995) im Druck.

Third Harmonic AC-Susceptibility in Superconducting Powder

E.S. Otabe, T. Matsushita, M. Heinze, M. Baenitz, K. Lüders, IEEE Transactions on Applied Superconductivity 5 (1995) 1383.

Superconductivity in Ba Intercalated C₆₀

M. Kraus, M. Kanowski, M. Baenitz, H. Werner, R. Schlögl, E.-W. Scheidt, H.-M. Vieth, K. Lüders, Fullerene Science & Technology 3 (1995) 115-125.

Investigations on Superconducting RbTl_{1,5} - Doped Fullerenes

M. Kraus, S. Gärtner, M. Baenitz, M. Kanowski, H.-M. Vieth, C.T. Simmons, W. Krätschmer, V. Thommen, H.-J. Güntherodt, K. Lüders, Europhys. Lett. 17 (1992) 419-422.

Fullerenes Doped with Thallium Alloys

M. Kraus, M. Baenitz, S. Gärtner, H.-M. Vieth, H. Werner, R. Schlögl, W. Krätschmer, M. Kanowski, V. Thommen, H.-J. Güntherodt, K. Lüders, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 270, (1992) 135-139.

Superconductivity of C₆₀ Compounds

M. Kraus, M. Baenitz, M. Kanowski, E. Straube, E.-W. Scheidt, S. Gärtner, H.-M. Vieth, H. Werner, R. Schlögl, W. Krätschmer, K. Lüders, Applied Superconductivity 1 (1993) 901-911.

Superconducting Intercalated Fullerenes -Preparation Routes and Properties-

M. Kraus, M. Baenitz, H. Werner, R. Schlögl, V. Thommen, H.-J. Güntherodt, K. Lüders, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 245 (1994) 339-344.

NMR- und NQR-Untersuchungen verschiedener Hoch T_c - Supraleiter

J. Freytag, E. Straube, M. Baenitz, M. Kanowski, S. Gärtner, V. Müller, K. Lüders, in "Supraleitung und Tieftemperaturtechnik", VDI-TZ-Proceedings (1993) 703-706.

Temperature Dependence of Cu-NQR Frequencies and Linewidths of High - T_c - Superconductors

J. Freytag, M. Baenitz, S. Gärtner, H. Riesemeier, V. Müller, K. Lüders, Physica C 209 (1993) 59.

Scanning Tunneling Microscopy Study of Granular Intercalated Fullerenes

H.P. Lang, V. Thommen-Geiser, K. Lüders, M. Kraus, M. Baenitz, H.-J. Güntherodt, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 245 (1994) 289-294.

Electron Tunneling Spectroscopy on Poly- and Single Crystalline Rb₃C₆₀

P. Jess, S. Behler, M. Bernasconi, V. Thommen-Geiser, H.P. Lang, M. Baenitz, K. Lüders, H.-J. Güntherodt, Physica C 235-240 (1994) 2499-2500.

Application of ¹⁹⁹Hg Solid State NMR to Hg-Based HTSC

W. Hoffmann, H. Breitzke, M. Baenitz, M. Heinze, K. Lüders, G. Buntkowsky, H.H. Limbach, E.V. Antipov, A.A. Gippius, O. Loebich, H.R. Kahn, M. Paranthaman, J.R. Thompson, Physica C 227 (1994) 225.
