

Kapitel 2

Messgrößen und Messprinzip

In diesem Kapitel wird zunächst auf die Begriffe der thermischen Ausdehnung und der Magnetostriktion eingegangen und anschließend die zu deren Bestimmung in dieser Arbeit verwendete Messmethode erläutert.

2.1 Die Messgrößen: Thermische Ausdehnung und Magnetostriktion

Eine Veränderung intensiver Zustandsgrößen, wie Temperatur T oder Magnetfeld B , bewirkt an einem Festkörper praktisch in allen Fällen eine Veränderung seiner äußeren Abmessungen. Diese Veränderungen werden im folgenden in Abhängigkeit von T bzw. B als thermische Ausdehnung α bzw. Magnetostriktion λ bezeichnet. Die mikroskopische Ursache der Wärmeausdehnung liegt im einfachen Fall eines Kristallgitters in der Anharmonizität des periodischen Gitterpotentials. Bei Temperaturänderung verlagern sich die Schwerpunkte der schwingenden Ionenrümpfe und es verändert sich die Abmessung der Elementarzelle. Bei einfachen Metallen kann die thermische Ausdehnung bei Temperaturen, die weit unterhalb der Debye-Temperatur und sehr weit unter der Fermi-Temperatur liegen, als Summe der Beiträge des Gitters und der Elektronen geschrieben werden: $\alpha(T) = aT + bT^3$. a und b sind dabei die das Material charakterisierenden Konstanten. Der Term für den Beitrag der Elektronen ist linear in T und überwiegt deshalb bei genügend tiefen Temperaturen. Im Fall der in dieser Arbeit im Temperaturbereich $0.05 \text{ K} \leq T \leq 6 \text{ K}$ untersuchten Schwere-Fermion-Systeme übersteigt der Faktor a aufgrund des Vorhandenseins von schweren Quasiteilchen die in einfachen Metallen beobachteten Werte um zwei bis drei Größenordnungen. Aus diesem Grund können in dem in dieser Arbeit betrachteten Temperaturbereich die „normalen“ Beiträge der Leitungselektronen sowie die des Kristallgitters zur thermischen

Ausdehnung vernachlässigt werden. $\alpha(T)$ misst somit einzig und allein die Veränderung der äußeren Abmessungen der Probe, verursacht durch den elektronischen Beitrag der Quasiteilchen. Ein Vorteil der Dilatometrie, im Gegensatz zur spezifischen Wärme, besteht in der Messbarkeit von Anisotropien einkristalliner Proben, d.h. in Abhängigkeit von der Kristallsymmetrie erhält man teilweise unterschiedliche Werte für die Ausdehnung entlang unterschiedlicher Kristallachsen.

2.1.1 Definitionen

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha(T)$ ist eine thermodynamische Messgröße und beschreibt die auf die Probenlänge normierte Längenänderung bezogen auf eine Änderung der Temperatur bei konstantem äußeren Druck p :

$$\alpha(T) = \frac{1}{l(T)} \cdot \left(\frac{\partial l(T)}{\partial T} \right)_p.$$

Experimentell wird $\alpha(T)$ durch eine Näherung bestimmt, welche auf der kapazitiven Detektion von Längenänderungen $l(T_2) - l(T_1)$ beruht, die sich bei schrittweiser Erhöhung der Temperatur von T_1 auf T_2 ergeben:

$$\alpha(T) = \frac{1}{l(300\text{ K})} \cdot \frac{l(T_2) - l(T_1)}{T_2 - T_1}$$

mit $T = (T_2 + T_1)/2$. Der Volumenausdehnungskoeffizient

$$\beta(T) = \frac{1}{V(T)} \cdot \left(\frac{\partial V(T)}{\partial T} \right)_p$$

lässt sich in anisotropen Festkörpern durch Addition des Ausdehnungskoeffizienten entlang von drei unabhängigen Kristallachsen bestimmen:

$$\beta(T) = \alpha_a(T) + \alpha_b(T) + \alpha_c(T).$$

Für isotrope (kubische) Festkörper vereinfacht sich dieser Ausdruck zu:

$$\beta(T) = 3 \cdot \alpha(T)$$

und im Fall einer tetragonalen Symmetrie zu:

$$\beta(T) = 2 \cdot \alpha_a(T) + \alpha_c(T).$$

Der lineare Magnetostruktionskoeffizient $\lambda(B)$ wird durch Messen der Längenänderung in Abhängigkeit des Magnetfeldes B bei konstanter Temperatur und bei konstantem Druck p bestimmt. Er ist analog zum linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten definiert als die Ableitung der Probenlänge $l(B)$ nach dem Magnetfeld B , normiert auf die Probenlänge $l(B)$:

$$\lambda(B) = \frac{1}{l(B)} \cdot \left(\frac{\partial l(B)}{\partial B} \right)_{p,T}.$$

2.2 Das Messprinzip: Kapazitives Dilatometer

Die Experimente zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung und der Magnetostraktion wurden an zwei verschiedenen kapazitiven Messzellen in unterschiedlichen ^3He - ^4He -Verdünnungskryostaten durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise eines ^3He - ^4He -Verdünnungskryostaten ist in der Arbeit von G. Sparn [Sparn 85] zu finden. Das auf einer Arbeit von Brändli und Griessen [Brändli 73] beruhende Konzept der hier für die Messung der thermischen Ausdehnung im Temperaturbereich von $50 \text{ mK} \leq T \leq 6 \text{ K}$ und in Magnetfeldern von bis zu 8 T verwendeten kapazitiven Dilatometerzelle wurde an der Universität Köln, sowie später an der TH Darmstadt durch R. Pott und R. Schefzyk weiterentwickelt [Pott 83] und von M. Lang für den Einsatz am ^3He - ^4He -Verdünnungskryostaten angepasst [Lang 86, Lang 91]. Die bis dahin verwendete Messzelle aus Kupfer (großes kernmagnetisches Moment) wurde später von R. Modler [Modler 95] durch eine neue Messzelle aus Silber (kleines kernmagnetisches Moment) ersetzt, um die große nukleare Wärmekapazität im Magnetfeld zu vermeiden und damit die Einstellzeiten bei tieferen Temperaturen zu verkürzen. Die in dieser Arbeit nun auch verwendete Messzelle aus hochreinem Silber, besitzt außerdem eine gute Wärmeleitfähigkeit, wodurch eine homogene Temperaturverteilung in der Messzelle gewährleistet ist. Dies ist vor allem für Messungen im Magnetfeld wichtig, da bereits kleine Temperaturschwankungen in der Messzelle magnetostriktive Beiträge verursachen, die den Probeneffekt übersteigen könnten [Lang 91]. Eine optimale Thermalisierung der Probe ist dadurch erreicht, dass die Probe vom Zellrahmen und vom beweglichen Teil durch zwei Graphitkugeln, die oberhalb und unterhalb der Probe in Vertiefungen des Probenhalters angebracht wurden, thermisch entkoppelt ist. Nur diese Einheit von Probe und Probenhalter wird vom Probenheizer erwärmt. Die Temperatur der Probe wird über einen Germanium-Widerstand ausgelesen, der sich in der Magnetfeld-kompensierten Zone befindet. Das zur Verfügung stehende Tieftemperatur-Dilatometer ermöglichte höchstauflösende Messungen der thermischen Ausdehnung mit einem nach meiner Kenntnis in diesem Temperaturbereich bis zum heutigen Tag noch unübertroffenen Auflösungsvermögen von $1/1000 \text{ \AA}$, was einer relativen Empfindlichkeit von $\Delta l/l = 10^{-11}$ (bei einer Probenlänge von 1cm) entspricht. Dies gilt jedoch nur für Messungen in $B = 0$. Mit steigendem Magnetfeld nimmt das elektronische Rauschen der Messapparatur zu und somit nimmt das Auflösungsvermögen ab. Für Messungen des Magnetostruktionskoeffizienten $\lambda(B)$ wurde eine von F. Kromer konstruierte Magnetostruktionszelle aus Kupfer-Beryllium (CuBe) [Kromer 00] verwendet, in welcher die thermische Ausdehnung und die Magnetostruktion zwischen 15 mK und 4 K in Magnetfeldern bis 20 T gemessen werden konnte. Diese speziell für Magnetostruktionsmessungen geeignete Messzelle besteht im Vergleich zur Silber-Zelle aus einem elektrisch schlecht leitenden Material CuBe, um somit die durch das veränderliche Magnetfeld ($\partial B/\partial t \neq 0$) auftretenden Induktionsströme zu reduzieren. Diese Induktionsströme führen zur Ausbildung von magnetischen Momenten, welche in Wechselwir-

kung mit dem äußeren Magnetfeld Drehmomente auf die beweglichen Teile der Messzelle ausüben und somit zu einer Änderung der Plattenposition und damit zu einer Verfälschung des Messsignals führen. Diese Messzelle aus dem Material CuBe, welches sich außerdem durch eine gute thermische Leitfähigkeit, eine geringe thermische Ausdehnung im veränderlichen Magnetfeld und eine gute mechanische Bearbeitbarkeit auszeichnete, stellt eine Optimierung speziell für Messungen der Magnetostriktion dar. Das Auflösungsvermögen dieser Apparatur ist jedoch etwa 5 mal geringer und wurde somit nur zur Messung der Magnetostriktion verwendet.

Der schematische Aufbau der Messzellen ist in Abb. 2.1 gezeigt.

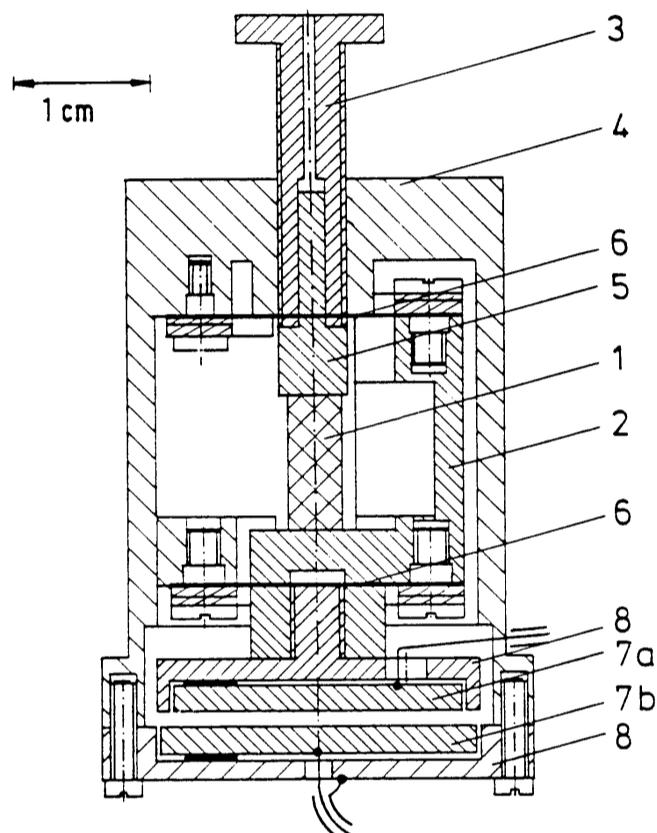


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Messzelle des Dilatometers. (1) Probe, (2) bewegliches Teil, (3) Einstellschraube, (4) Zellrahmen, (5) Stempel, (6) CuBe-Ringfedern, (7a) obere und (7b) untere Kondensatorplatte und (8) Schutzring um die Kondensatorplatten.

Im folgenden wird die Funktionsweise der verwendeten Messzellen anhand der schematischen Darstellung in Abb. 2.1 erklärt: Die Probe (1) ist zwischen der Plattform des beweglichen Teils (2) und dem mit dem Zellrahmen (4) verbundenen Stempel (5) eingebaut und wird mittels der Einstellschraube (3) fixiert. Eine Längenänderung der Probe (1) verursacht eine gleichgroße Verschiebung des beweglichen Teils (2) und der

am unteren Ende angebrachten oberen Kondensatorplatte (7a) relativ zum Rahmen der Messzelle (4) und somit relativ zur unteren Kondensatorplatte (7b). Zwei CuBe-Ringfedern (6) sorgen für eine nahezu parallele vertikale Verschiebung des beweglichen Teils gegenüber dem Zellrahmen. Die Kapazität wird in erster Näherung von den beiden kreisförmigen Platten des Plattenkondensators bestimmt. Die elektronisch detektierte Kapazitätsänderung ermöglicht somit die Bestimmung der Längenänderung basierend auf der Formel des idealen Plattenkondensators: $C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d}$, wobei ϵ_r die Dielektrizitätskonstante, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, d den Abstand der Platten und A die Plattenquerschnittsfläche bezeichnen. Daraus folgt für die Längenänderung der Probe $\Delta l = \Delta d$:

$$\Delta l = l_2 - l_1 = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot A \cdot \frac{C_1 - C_2}{C_1 \cdot C_2} \approx -\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot A \cdot \frac{\Delta C}{C^2}$$

mit $\Delta C = C_2 - C_1$. Dieser einfache Zusammenhang gilt jedoch nur im Fall des idealen Plattenkondensators. Bei einem realen zur Messung verwendeten Plattenkondensator müssen noch weitere Größen, wie die Ausdehnung der Silberzelle, die Verkippung der einen Platte relativ zur anderen, die Temperaturabhängigkeit des Plattenradius sowie die Verzerrung des elektrischen Feldes am Rand der Kondensatorplatten berücksichtigt werden (eine ausführliche Beschreibung liefert [Lang 86]). Die Eigenausdehnung der Silbermesszelle ($\alpha_{Ag}(5\text{K}) = 4 \cdot 10^{-9}\text{K}^{-1}$) sowie die Temperaturabhängigkeit des Plattenradius können zwar im für die Messungen relevanten Temperaturbereich $50 \text{ mK} \leq T \leq 6 \text{ K}$ vernachlässigt werden, einen wichtigen Korrekturbeitrag liefern aber die Streufelder am Rand der Kondensatorplatten [Lang 86].

Die Längenänderung Δl berechnet sich mit den für die Messungen der thermischen Ausdehnung verwendeten Messzelle spezifischen Werten nach [Lang 86]:

$$\Delta l = \epsilon_r \epsilon_0 \cdot A \cdot (1 + \delta) \cdot \left(\frac{\Delta C}{(C_0 + \Delta C)C_0} \right) = 0.336 \text{ cm pF} \cdot \left(\frac{\Delta C}{(C_0 + \Delta C)C_0} \right).$$

A stellt die Oberfläche der Kondensatorplatten bei Raumtemperatur, δ den Korrekturterm durch Streufelder am Rand der Platten und C_0 die Kapazität bei Messbeginn dar. Die Kapazität wird mit Hilfe einer Thompsonschen Brückenschaltung bestimmt. Dabei wird die Kapazität des Kondensators durch Abgleich der Spannung an einer Standardkapazität von 100 pF und der Spannung am Kondensator ermittelt [Ruderer 83]. Als Nulldetektor wird ein Lock-In-Verstärker verwendet, dessen Skala durch zwei Referenzkapazitäten linearisiert wird. Die Spannung am Lock-In-Verstärker, die bei der Längenänderung der Probe auftritt, wird mittels des Linearisierungsfaktors in eine Kapazitätsänderung umgerechnet.

Klassische Phasenübergänge und Quantenphasenübergänge

An einem klassischen Phasenübergang bei endlichen Temperaturen werden die physikalischen Eigenschaften ausschließlich von thermischen Fluktuationen bestimmt. Der Phasenübergang findet als Funktion der Temperatur statt. Das statische (zeitunabhängige) und das dynamische (zeitabhängige) Verhalten können bei diesen klassischen Phasenübergängen voneinander unabhängig betrachtet werden [Goldenfeld 92, Vojta 03, Vojta 00, Ma 76]. Bei ihrer Beschreibung bedient man sich der Theorie der statistischen Mechanik. Da es unmöglich ist, die Zeitabhängigkeit der Koordinaten aller Teilchen zu beschreiben, beschränkt man sich darauf, Aussagen über den Mittelwert der Koordinaten zu machen, welchen man mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung erhält. Diese Mittelwerte verknüpft man dann mit den thermodynamischen Zustandsgrößen. Der Ausgangspunkt für die Ableitung von thermodynamischen Messgrößen ist dabei die Zustandssumme, welche in klassischen Systemen in einen rein kinetischen und einen rein potentiellen Anteil faktorisiert [Ma 76, Goldenfeld 92]: $Z = \int \prod dp_i \cdot e^{-H_{kin}/k_B T} \int \prod dq_i \cdot e^{-H_{pot}/k_B T} = Z_{kin} + Z_{pot}$. $H(p_i, q_i) = H_{kin}(p_i) + H_{pot}(q_i)$ ist dabei der das System charakterisierende Hamilton-Operator mit den generalisierten Koordinaten q_i und p_i und $e^{-H/k_B T}$ ist der die einzelnen Zustände wichtende Boltzmann-Faktor. Da bsw. die freie Energie f , von welcher sich die verschiedenen Messgrößen ableiten lassen, mittels folgender Abhängigkeit von der Zustandssumme dargestellt werden kann: $f \sim \log Z \sim \log Z_{kin} + \log Z_{pot}$, liefern auch hier die kinetische und die potentielle Energie additive Beiträge. Da der kinetische Beitrag zur freien Energie nun gewöhnlich keine Singularitäten aufweist, können demzufolge klassische Phasenübergänge mittels effektiver von der Zeit unabhängiger Theorien, wie der Landau-Ginzburg-Wilson-Theorie, beschrieben werden [Wilson 71, Ginzburg 60].

Im Unterschied zu klassischen Phasenübergängen bei $T \neq 0$ findet ein Quantenphasenübergang bei $T = 0$ in Abhängigkeit von einem nicht-thermischen Kontrollparameter, wie bsw. von Druck p , chemischer Dotierung x oder vom magnetischen Feld B , statt. Die kritischen Fluktuationen, die das Verhalten am Phasenübergang bestimmen, sind hier Quantenfluktuationen im Gegensatz zu thermischen Fluktuationen bei einem klassischen Phasenübergang. In der nun erforderlichen quantenmechanischen Beschreibung lässt sich das statische und das dynamische Verhalten des Systems nicht mehr getrennt voneinander behandeln, da z.B. Orts- und Impulskoordinaten durch die Unschärferelation miteinander verknüpft sind. Im Gegensatz zur klassischen Beschreibung faktorisiert deshalb die quantenmechanische Funktion der Zustandssumme nicht mehr, so dass eine separate statische Beschreibung, welche von der Dynamik des Systems unabhängig ist, nicht mehr möglich ist [Vojta 03, Vojta 00].

3.1 Klassische Phasenübergänge

In diesem Kapitel werden kurz die wesentlichen Begriffe und Grundlagen von Phasenübergängen und kritischem Verhalten beschrieben, die für das weitere Verständnis der folgenden Abschnitte nötig sind.

Bei der Beschreibung von Phasenübergängen (PÜ) wird im allgemeinen auch noch heute auf die bereits im Jahre 1933 von Paul Ehrenfest postulierte Definition eines Phasenüberganges zurückgegriffen. Er definierte die *Ordnung* eines Phasenüberganges, als die Ordnung des niedrigsten Differentialquotienten der Gibbschen Freien Energie G (oder auch eines anderen beliebigen thermodynamischen Potentials), der bei Überschreiten der Koexistenzlinie zweier thermodynamischer Phasen eine Diskontinuität aufweist. Nach der Klassifikation von Ehrenfest liegt dementsprechend ein **Phasenübergang 1. Ordnung** im folgenden Fall vor:

$$G(T, p) \text{ ist stetig, } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \text{ bzw. } \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \text{ sind unstetig.}$$

Bei solch einem Phasenübergang koexistieren beide Phasen bei der Übergangstemperatur und es fließt latente Wärme. Im Gegensatz dazu spricht man von einem **Phasenübergang 2. Ordnung**, wenn $G(T, p)$, $S(T, p)$ und $V(T, p)$ stetig sind und zumindest eine der „Response“-Funktionen wie die isobare Wärmekapazität C_p , die isotherme Kompressibilität κ_T oder der Volumenausdehnungskoeffizient β gemäß:

$$C_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p ; \quad \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T ; \quad \beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right)_T \text{ unstetig ist.}$$

Prinzipiell sind durch die Ehrenfest-Klassifikation auch Phasenübergänge höherer Ordnung definiert, denen aber keine wichtige physikalische Bedeutung zukommt. Aus diesem Grund unterscheidet man deshalb nur zwischen den diskontinuierlichen (1.

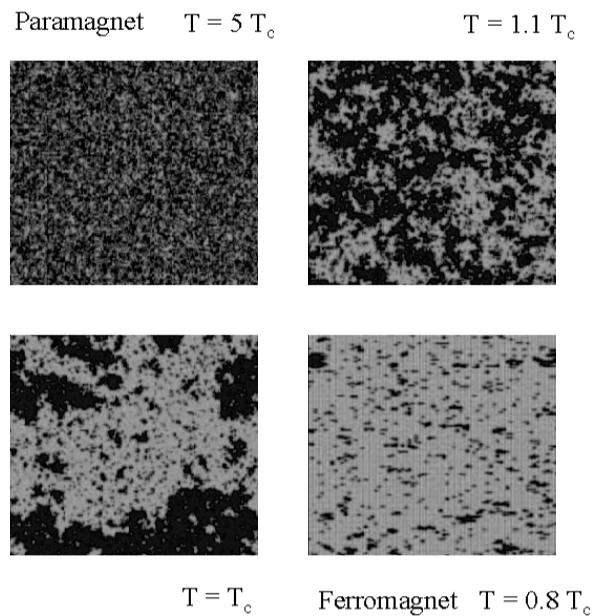


Abbildung 3.1: Ein Magnet wird „kritisch“. Eine Computersimulation zeigt, was im Inneren eines Ising-Magneten bei verschiedenen Temperaturen vorgeht. In den weißen Inseln zeigt die Magnetisierung der Atome nach oben, in den schwarzen Bereichen nach unten. Oben links: Für eine Temperatur weit oberhalb der kritischen Temperatur T_c erstrecken sich die weißen Inseln nur über wenige Atome. Oben rechts: Bei Annäherung an T_c werden die Inseln größer. Unten links: Am kritischen Punkt T_c sind genauso viele Atome nach oben wie nach unten magnetisiert: Die Korrelationslänge, die typische Größe der Inseln, ist jetzt so groß wie der ganze Magnet. Entnommen aus [DPG 05].

Ordnungs-) und den kontinuierlichen (2. Ordnungs-) Phasenübergängen. In der hier vorliegenden Arbeit wird sich ausschließlich mit den kontinuierlichen Phasenübergängen beschäftigt, da nur in unmittelbarer Nähe zu dieser Art von PÜ die besonders bemerkenswerten kritischen (für $T^* \neq 0$, T^* ist die Phasenübergangstemperatur) bzw. quantenkritischen (für $T^* = 0$) Phänomene beobachtet werden können. Generell lässt sich zeigen, dass die einfache Ehrenfest-Klassifikation nur in den Fällen gültig ist, in denen das untersuchte System mit einer klassischen Theorie (wie z.B. Weiss-Ferromagnet, van der Waals-Gas, Landau-Theorie), also im Grenzfall langreichweitiger Wechselwirkungen, exakt beschrieben werden kann [Nolting 94]. In diesem Sinne sind bsw. Phasenübergänge zwischen Normalleitung und Supraleitung „Ehrenfest-artig“. Die in dieser Arbeit zu untersuchenden magnetischen Phasenübergänge können im allgemeinen mit der von Ehrenfest gegebenen Klassifizierung weder hinreichend umfassend noch präzise genug beschrieben werden. In vielen Fällen werden in der spezifischen Wärme und der thermischen Ausdehnung eher Singularitäten als endliche Sprünge am kontinu-