Andreas Faißt (Autor)

Zur spezifischen Wärme von Seltenerd- und Übergangsmetallverbindungen in hohen Magnetfeldern

Andreas Faißt

Zur spezifischen Wärme von Seltenerd- und Übergangsmetallverbindungen in hohen Magnetfeldern

Cuvillier Verlag Göttingen

https://cuvillier.de/de/shop/publications/3625

1 Experimentelles

1.1 Apparatur

Die Messungen wurden überwiegend in einem Standard-^{4}He-Kryostaten im Temperaturbereich zwischen 1.5 und 40 Kelvin durchgeführt. Der ursprünglich vorhandene supraleitende Magnet, der Felder bis zu 7 Tesla erzeugen konnte, wurde im Laufe dieser Arbeit durch einen 14/16-Tesla-Magneten ersetzt und die Apparatur entsprechend angepasst und erweitert. Die Magnethalterung und der Probenstab wurden so umgebaut, dass es zum Aus- und Einbau des Probenstabs ausreicht, den Kryostaten auf 77 Kelvin statt auf Raumtemperatur zu erwärmen. Dadurch können vier bis fünf Tage Wartezeit zwischen zwei Messungen vermieden werden.

Das vorhandene Dewar des Kryostaten ist in der Lage, maximal 15 Liter flüssiges Helium zu fassen. Deshalb wurde beim Umbau der Apparatur darauf geachtet, Wärmeeinträge möglichst zu vermeiden. So wurden z. B. die Koaxialkabel, die zur in Abschnitt 1.2 beschriebenen Eichung mittels eines Kondensators verwendet wurden, nach der Kalibrierung des Hauptthermometers wieder entfernt. Die Zeit zwischen dem Nachfüllen des Kryostaten mit flüssigem Helium konnte so trotz des größeren Magneten bei ungefähr einem halben Tag gehalten werden. Zur Sicherheit wurde die Apparatur mit einer Schaltung ausgestattet, die bei zu niedrigem Heliumpegel automatisch den Ringstrom im supraleitenden Magneten auf Null fährt. Trotzdem ist es aufgrund des geringen Volumens des Dewars nicht möglich, mit einer λ-Stufenkühlung Felder über 14 Tesla zu erreichen.

1.2 Thermometrie

Für hochauflösende Messungen der spezifischen Wärme ist eine genaue Eichung der verwendeten Thermometer besonders wichtig. Die als Thermometer verwendeten Widerstände zeigen typischerweise zu hohen Magnetfeldern eine deutliche Abhängigkeit von einem angelegten äußeren Magnetfeld.

Als Hauptthermometer wurde ein Germaniumwiderstand mit einer bereits vorhandenen Eichung für $B = 0$ eingesetzt. Das Hauptthermometer sitzt konstruktionsbedingt an einer Stelle im Kryostaten, bei der die genaue Geometrie und Stärke des Magnetfeldes unbekannt ist. Zur Bestimmung der Feldabhängigkeit wurde deshalb ein handelsüblicher Kondensator eingebaut, dessen Kapazität unabhängig vom Magnetfeld ist. Die Kapazität des Kondensators einschließlich der Zuleitungen wurde mit einer hochauflösenden Kapazitätsmessbrücke (Andeen-Hagerling) bestimmt. Die einfachste Methode der Eichung, nämlich für $B = 0$ die Temperaturabhängigkeit der Kapazität mit Hilfe des Germaniumwiderstands zu bestimmen und anschließend für Felder $B \neq 0$ den Germaniumwiderstand wiederum mit Hilfe des Kondensators zu eichen, konnte nicht durchgeführt werden. Wurde die Kapazität $C_0(T_0)$ bei einer Temperatur T_0 bestimmt und nach einer Temperaturänderung von mehr als $T_0 \pm 0.3$ Kelvin die Kapazität $C'_0(T_0)$ wieder für die Temperatur T_0 bestimmt, so ergab sich immer $C'(T_0) \neq C(T_0)$. Deshalb wurde zwischen 0 und 10 K folgendermaßen geeicht:

1. Anfahren einer Temperatur T_0 bei $B = 0$ T mit Hilfe des geeichten Germaniumwiderstands

2. Bestimmung der Kapazität des Kondensators

3. Änderung des Feldes bis $B = 14$ T bei gleichzeitigem Festhalten des Werts der Kapazität. Dabei wurde in Schritten von jeweils einem Tesla der Widerstand R des Germaniumthermometers bestimmt.

4. Beginn eines neuen Eichzyklus wie bei Punkt 1 mit einer leicht veränderten Temperatur $T_0 + \delta T$

Die so erhaltenen $R_{T_0}(B)$ -Eichkurven wurden zu $R_{B_0}(T)$-Eichkurven, $B_0 = 0, 1, ..., 14$ T, zusammengesetzt. Zur Bestimmung von $R(T)$ für nicht ganzzahlige B-Werte wurde über alle $R_{B_0}(T)$-Eichkurven interpoliert. Oberhalb von 10 Kelvin lag die Widerstandsänderung durch das angelegte Feld unterhalb der Messgenauigkeit.

Alle weiteren benutzten Thermometer wurden gegen das so geeichte Germaniumthermometer geeicht.

1.3 Messmethode

Zur Messung der spezifischen Wärme wurde eine quasi-adiabatische Heizpulsmethode verwendet [1]. Die Probenstücke wurden dazu mit etwas Apiezon-N-Fett auf einer Saphirscheibe (ca. 1.5×2.5 cm^2) fixiert. Auf der gegenüberliegenden Seite der Saphirscheibe war ein aus 20 μm dickem Manganindraht bestehender Heizdraht mit Widerstand R_P mit GE-Kitt festgeklebt, sowie ein Alan-Bradley Kohlewiderstand als Thermometer ebenfalls mit Fett befestigt. Die Saphirscheibe war mit dünnen Nylonfäden an einem Kupferrahmen aufgehängt. Der als Wärmebad dienende Kupferrahmen konnte mit dem daran befestigten Germaniumthermometer und einem weiterem Heizdraht auf eine konstante Basistemperatur T_G geregelt werden. Die Temperatur der Probe wurde mit einer hochauflösenden Widerstandsmessbrücke (ABB Barras Provence) bestimmt. War sie annähernd konstant und gleich T_G wurde über den Heizdraht durch die Wärmemenge $\Delta Q = I^2 \cdot R_\mathrm{P}(T_\mathrm{M}) \cdot \Delta t$ die Temperatur der Probe um ΔT erhöht. Die Wärmekapazität ließ sich damit für hinreichend kleine ΔT zu $C(T_\mathrm{M}) = \Delta Q/\Delta T$ mit $T_\mathrm{M} = T_\mathrm{G} + \Delta T/2$ bestimmen. Die spezifische Wärme der Probe erhielt man dann zu $c_\mathrm{p} = 1/m_\mathrm{Probe} \cdot (C - C_\mathrm{Ph} - C_\mathrm{F})$, wobei C_Ph die zuvor durch eine Messung ohne Probe bestimmte Wärmekapazität des Probenhalters und C_F die Wärmekapazität des zum Befestigen der Probe benutzten Fetts war.

Die relative Temperaturauflösung des Thermometers war $\delta T/T < 5 \cdot 10^{-6}$, die Auflösung der spezifischen Wärme war $\delta C/C < 0.1\,\%$. Für verlässliche Messpunkte musste für den Probenbeitrag zu C $c_{\mathrm{P}} m_{\mathrm{Probe}}/C \gtrsim 20\,\%$ gelten.

Für Proben mit sehr kleiner Wärmekapazität wurde deshalb ein anderer Probenhalter mit geringerer Wärmekapazität benutzt, der mit einem RuO_2 SMD-Widerstand als Thermometer ausgestattet war. Die Auflösung dieses Thermometers betrug $\delta T/T \approx 10^{-5}$.

Der apparative Fehler für den Absolutwert der spezifischen Wärme liegt bei etwa 1 %.

1.4 Messung unterhalb 1.5 Kelvin

Die Messungen unterhalb von 1.5 Kelvin wurden in einem ^{3}He/^{4}He-Mischungskryostaten durchgeführt, der mit einem supraleitenden 7 T-Magneten ausgestattet war. Die apparative Ausstattung war fast identisch zu der des oben beschriebenen ^{4}He-Kryostaten. Die Probe wurde hier je nach Beschaffenheit entweder direkt mit Nylondraht befestigt und ein Heizdraht festgeklebt, oder auf einen Schichtträger aufgebracht. Als Schichtträger wurde in diesem Fall eine mit Gold bedampfte dünne Siliziumscheibe benutzt. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in Ref. 2.

1.5 Spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen

Einige in dieser Arbeit häufig gebrauchte Beschreibungen von Beiträgen zur spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen werden an dieser Stelle kurz vorgestellt. Komplette Herleitungen sind in üblichen Festkörperphysik-Lehrbüchern zu finden [3,4].

1.5.1 Gitterbeitrag: Debye-Näherung

Der Gitteranteil der spezifischen Wärme wird bei tiefen Temperaturen meist ausschließlich von den akustischen Phononenzweigen bestimmt. Im Debye-Modell berechnet sich die spezifische Wärme zu

$$c_v = 9 N_{\mathrm{A}} k_{\mathrm{B}} n \left(\frac{T}{\Theta_{\mathrm{D}}}\right)^3 \int_0^{\Theta_{\mathrm{D}}/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \tag{1.1}$$

mit der Avogadrozahl N_{A}, der Boltzmann-Konstante k_{B} und der Debye-Temperatur Θ_{D}. Zu tiefen Temperaturen lässt sich dieses nicht analytisch lösbare Integral für $T \ll \Theta_{\mathrm{D}}$ durch

$$C_v = \beta \cdot T^3 \tag{1.2}$$

nähern[1]. Lässt sich die experimentell gemessene spezifische Wärme mit Gleichung (1.2) beschreiben, so lässt sich aus β die Debye-Temperatur Θ_{D} berechnen:

$$\Theta_{\mathrm{D}} = \sqrt[3]{\frac{12}{5} \pi^4 N_{\mathrm{A}} k_{\mathrm{B}} \frac{n}{\beta}} \tag{1.3}$$

[1] Für Festkörper misst man zwar üblicherweise C_p, die spezifische Wärme bei konstantem Druck, sie entspricht dort aber ungefähr C_v.

n ist dabei die Anzahl der Atome pro Formeleinheit (auf die sich die spezifische Wärme üblicherweise bezieht). Bei den meisten Substanzen zeigt sich das T^3-Verhalten des Gitterbeitrags für $T \lesssim 1/50 \cdot \Theta_\mathrm{D}$, üblicherweise im Temperaturbereich zwischen 1 und 10 K. Allerdings kann es weitere Beiträge zur spezifischen Wärme geben, die ebenfalls T^3-Verhalten zeigen, z. B. antiferromagnetische Spinwellen [5].

Θ_D ist oft ein guter Anhaltspunkt, um verschiedene Proben miteinander zu vergleichen.

1.5.2 Linearer elektronischer Beitrag

Die Sommerfeld-Theorie des freien Elektronengases liefert einen linearen Beitrag zur spezifischen Wärme

$$C = \gamma \cdot T \tag{1.4}$$

mit dem Sommerfeld-Koeffizienten

$$\gamma = \frac{\pi^2 \cdot k_\mathrm{B}^2}{3} \cdot N(\epsilon_\mathrm{F}) = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{k_\mathrm{B}}{\hbar}\right)^2 \cdot k_\mathrm{F} \cdot m^* \tag{1.5}$$

$N(\epsilon_\mathrm{F})$ ist die Zustandsdichte an der Fermi-Kante, k_F der Fermi-Wellenvektor und $m^* = m_e$ die Elektronenmasse. Gl. (1.5) ist auch im Festkörper im Modell der Fermi-Flüssigkeit gültig, wobei m^* hier die Masse der Bloch-Quasiteilchen ist. Typischerweise liegt m^* im Bereich von $1 - 10\ m_e$. Ebenso behält Gl. (1.5) ihre Gültigkeit im Modell der Schwerfermion-Systeme, wobei der Sommerfeld-Koeffizient gegenüber dem wechselwirkungsfreien Fall stark erhöht ist; die effektive Masse m^* kann um einen Faktor 100 bis 1000 über der Elektronenmasse liegen.

1.5.3 Zwei-Niveau-System

Ein nicht wechselwirkendes Zwei-Niveau-System (Schottky-Anomalie) kann durch die folgende Zustandssumme beschrieben werden:

$$Z = e_1 + e_2 \cdot e^{-\Delta_s/k_\mathrm{B}T} \tag{1.6}$$

Dabei ist Δ_s die Energiedifferenz vom Grundzustandsniveau zum angeregten Niveau, e_1 und e_2 die Entartung des Grundzustandsniveaus bzw. des angeregten Niveaus. Aus der freien Energie für N unabhängige Zwei-Niveau-Systeme $F = -Nk_\mathrm{B}T \cdot \ln(Z)$ erhält man die spezifische Wärme

$$C = Nk_\mathrm{B} \cdot \frac{e_1 e_2 \cdot \left(\frac{\Delta_s}{k_\mathrm{B}T}\right)^2 \cdot e^{-\frac{\Delta_s}{k_\mathrm{B}T}}}{\left(e_1 + e_2 \cdot e^{-\frac{\Delta_s}{k_\mathrm{B}T}}\right)^2} \tag{1.7}$$

Häufig gebrauchte Näherungen erhält man für

- $T \gg \Delta/k_\mathrm{B}$:

$$C \propto T^{-2} \tag{1.8}$$

- $T \ll \Delta/k_\mathrm{B}$:
$$C \propto e^{-\frac{\Delta}{k_\mathrm{B}T}} \tag{1.9}$$

Gl. (1.9) hat einen viel allgemeineren Charakter, als diese einfache Herleitung zeigt. Viele Systeme mit isotropen Energielücken in $E(\boldsymbol{k})$ zeigen für $T \ll \Delta/k_\mathrm{B}$ einen exponentiellen Abfall der spezifischen Wärme zu tieferen Temperaturen. Als stellvertretendes Beispiel sei die spezifische Wärme unterhalb des Phasenübergangs in der BCS-Theorie für Supraleiter genannt [6].