

INAUGURAL – DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen – Mathematischen
Gesamtfakultät

der

Ruprecht – Karls – Universität
Heidelberg

vorgelegt von

Dipl.–Phys. Norman U. Leps

aus Lutherstadt Wittenberg

Tag der mündlichen Prüfung: 12.10.2011

Magnetische und thermodynamische
Eigenschaften
eisenbasierter Supraleiter

Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Klingeler
Prof. Dr. Manfred Salmhofer

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Messungen der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität an Eisenpniktid-Supraleitern $R\text{FeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($R = \text{La, Ce, Pr, Sm, Gd}$), $M(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($M = \text{Ca, Ba}$) und $A\text{FeAs}$ ($A = \text{Li, Na}$) zur Aufklärung der magnetischen und elektronischen Eigenschaften eingesetzt. Bis auf LiFeAs haben alle undotierten Substanzen einen orthorhombisch verzerrten und antiferromagnetischen Grundzustand. Die Untersuchung der Serien $R = \text{La}$ und $R = \text{Sm}$ sowie $M = \text{Ca}$ zeigt durch Dotierung x zunächst eine leichte Verschiebung der beiden entsprechenden Phasenübergänge zu tieferen Temperaturen. Ab einer bestimmten Dotierung treten diese Phasenübergänge nicht mehr auf und ein supraleitender Grundzustand mit tetragonaler Kristallstruktur wird beobachtet. Während dieser Übergang in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ sehr abrupt auftritt, gibt es in $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ einen Koexistenzbereich beider Phasen. Darüber hinaus wird der Einfluss von 4f-Ionen untersucht, z. B. werden für $R = \text{Sm}$ und $R = \text{Pr}$ je ein mögliches Energieniveau-Schema der 4f-Zustände im Kristallfeld ermittelt. Ein zentrales Ergebnis dieser Arbeit ist die Entdeckung eines universellen Verhaltens der Hochtemperatur-Suszeptibilität. Alle untersuchten Eisenpniktide zeigen, sofern nicht vom Seltenerd-Moment überdeckt, in der paramagnetischen Phase eine annähernd lineare Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität mit demselben Anstieg, unabhängig von Dotierung, Grundzustand und Systemklasse. Darüber hinaus ist der Wert der Suszeptibilität bei Raumtemperatur, der ebenfalls dotierungsunabhängig ist, direkt mit dem As-Fe-As-Bindungswinkel verknüpft.

Abstract

In this work specific heat and magnetic susceptibility studies on the iron pnictide superconductors $R\text{FeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($R = \text{La, Ce, Pr, Sm, Gd}$), $M(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($M = \text{Ca, Ba}$) and $A\text{FeAs}$ ($A = \text{Li, Na}$) are applied to reveal their electronic and magnetic properties. Except for LiFeAs , all undoped substances show an antiferromagnetic orthorhombic ground state. Studies on the whole doping series of $R = \text{La}$, $R = \text{Sm}$ and $M = \text{Ca}$ allow constructing the phase diagrams. At low doping x , the onset of the structural and magnetic transitions are slightly suppressed. For higher doping, there is a superconducting ground state while long range antiferromagnetic order disappears. While in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ the disappearance of magnetic order for the superconducting ground state is in a abrupt discontinuous manner, there is a pronounced coexistence regime in $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. For $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ a possible energy level scheme for the 4f-states in the crystal electric field, respectively, are derived. An essential result of this work is the discovery of an universal behavior of the high temperature susceptibility. If not masked by the rare earth moments, all pnictides under study show a linear increase of the paramagnetic susceptibility. In particular, an universal gradient of the susceptibility independent of doping, ground state or even pnictide group is found. Within a particular doping series the room temperature susceptibility is also doping independent with its value directly correlated to the As-Fe-As-bond angle.

Ich widme diese Arbeit
meinem am 21. März 2010 verstorbenen Vater
Jürgen Böhme.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Abbildungsverzeichnis | 10 |
| Einleitung | 12 |
| 1. Theoretische Grundlagen der Datenanalyse | 15 |
| 1.1. Spezifische Wärme | 15 |
| 1.1.1. Die elektronische spezifische Wärme | 16 |
| 1.1.2. Der phononische Beitrag zur spezifischen Wärme | 17 |
| 1.1.3. Magnetische Beiträge zur spezifischen Wärme | 23 |
| 1.1.4. Spezifische Wärme magnetisch geordneter Metalle | 27 |
| 1.1.5. Anomale Beiträge und Phasenübergänge | 27 |
| 1.2. Die magnetische Suszeptibilität | 35 |
| 1.2.1. Die Pauli-Suszeptibilität | 36 |
| 1.2.2. Die Curie-Weiß-Suszeptibilität | 36 |
| 1.2.3. Antiferromagnetismus in Metallen | 37 |
| 2. Experimentelle Details | 41 |
| 2.1. Messung der spezifischen Wärme | 41 |
| 2.2. Messung der Magnetisierung | 44 |
| 3. Die Ausgangsverbindung LaOFeAs | 46 |
| 3.1. Kristallstruktur und allgemeine Vorbetrachtungen | 46 |
| 3.2. Die magnetischen Eigenschaften von LaOFeAs | 47 |
| 3.3. Die spezifische Wärme von LaOFeAs | 50 |
| 3.4. Die Raumtemperatur-Suszeptibilität von LaOFeAs | 52 |
| 4. Das Phasendiagramm von LaFeAsO_{1-x}F_x | 58 |
| 4.1. Die magnetischen Eigenschaften der Dotierungsserie | 58 |
| 4.2. Die magnetisch geordnete Phase | 60 |
| 4.3. Die supraleitende Phase | 60 |
| 4.3.1. Die Phasengrenze von Magnetismus zur Supraleitung | 60 |
| 4.3.2. $c_p(T)$ und $\chi(T)$ bei T_C | 63 |
| 4.3.3. Das diamagnetische Signal supraleitender Polykristalle | 65 |
| 4.3.4. Die Dotierungsabhängigkeit der supraleitende Phase | 70 |
| 4.4. Das elektronische Phasendiagramm | 72 |
| 4.5. Die HT-Suszeptibilität von LaFeAsO _{1-x} F _x | 75 |
| 5. Substitution des Seltenerdions: ROFeAs | 80 |
| 5.1. Magnetische Eigenschaften | 80 |
| 5.2. Spezifische Wärme | 82 |
| 5.2.1. Hochtemperaturbereich | 82 |
| 5.2.2. Tieftemperaturbereich | 84 |

| | |
|---|------------|
| 5.2.3. Magnetfeldabhängigkeit der spezifischen Wärme | 88 |
| 5.3. Das Phasendiagramm | 91 |
| 6. Das Phasendiagramm von $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ | 93 |
| 6.1. Magnetische Eigenschaften | 93 |
| 6.1.1. Die gesamte Dotierungsserie | 93 |
| 6.1.2. Die magnetisch geordnete Phase | 96 |
| 6.1.3. Die supraleitende Phase | 97 |
| 6.2. Spezifische Wärme | 102 |
| 6.2.1. Vergleich zwischen magnetischer und supraleitender Probe | 102 |
| 6.2.2. Die Spezifische Wärme im Magnetfeld | 104 |
| 6.2.3. Die Kristallfeldaufspaltung des Sm^{3+} -Ions | 105 |
| 6.3. Das Phasendiagramm | 109 |
| 7. Die Kristallfeldaufspaltung in $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ | 113 |
| 7.1. Das Phasendiagramm und Allgemeines | 113 |
| 7.2. Thermodynamischen Eigenschaften der supraleitenden Probe | 115 |
| 7.3. Die Kristallfeldaufspaltung der dotierten Probe | 117 |
| 7.3.1. Die Feldabhängigkeit der Kristallfeldaufspaltung | 124 |
| 7.4. Vergleich zwischen dotierter und undotierter Probe | 126 |
| 8. Das Phasendiagramm von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ | 131 |
| 8.1. Allgemeines und Struktur | 131 |
| 8.2. Die undotierte Ausgangsverbindung CaFe_2As_2 | 132 |
| 8.2.1. Die magnetische Suszeptibilität | 132 |
| 8.2.2. Die spezifische Wärme | 135 |
| 8.3. Die Eigenschaften der Dotierungsserie $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ | 136 |
| 8.3.1. Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität für $B = 1 \text{ T}$ | 136 |
| 8.3.2. Die magnetisch geordnete Phase | 138 |
| 8.3.3. Die Spezifische Wärme von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ | 141 |
| 8.3.4. Die Supraleitende Phase | 143 |
| 8.4. Das Phasendiagramm | 146 |
| 9. Universelle Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität | 148 |
| 9.1. Zusammenfassung der experimentellen Befunde | 148 |
| 9.2. Zusammenfassung theoretischer Arbeiten | 154 |
| Zusammenfassung | 157 |
| A. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ | 159 |
| Literaturverzeichnis | 163 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| 1.1. Dispersionsrelation für eine zweiatomige Kette | 21 |
| 1.2. Vgl. von Einstein- und Debye-Modell mit Kupfer und $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ | 22 |
| 1.3. Schematische Darstellung einer fm Spinwelle | 24 |
| 1.4. Schematische Darstellung einer afm Spinwelle | 25 |
| 1.5. Beispiel für den magnetischen Beitrag zu c_p | 26 |
| 1.7. Schematische Darstellung eines Phasenübergangs 1. Ordnung | 30 |
| 1.8. Schematische Darstellung eines Phasenübergangs 2. Ordnung | 31 |
| 1.9. Beispiel für eine λ -Anomalie | 32 |
| 1.10 Anomalie am supraleitenden Phasenübergang | 34 |
| 1.11 Thermodynamische Kenngrößen von Chrom | 39 |
| 2.1. Supraleitender Phasenübergang in Indium | 42 |
| 2.2. Spezifische Wärme von hochreinem Kupfer | 43 |
| 2.3. Magnetisierung des Klebers | 44 |
| 3.1. Die Kristallstruktur von LaOFeAs | 46 |
| 3.2. Kristallfeldaufspaltung für eine tetraedrische Symmetrie | 46 |
| 3.3. $\chi^{\text{mol}}(T)$ in $B = 5 \text{ T}$ von LaOFeAs | 47 |
| 3.4. Temperaturabhängige Neutronendiffraktion an LaOFeAs | 48 |
| 3.5. XRD, Mößbauerspektroskopie und μSR an LaOFeAs | 49 |
| 3.6. $c_p(T)$ von LaOFeAs | 51 |
| 3.7. Vgl. von LaOFeAs mit CW und 2d-HAFM | 53 |
| 3.8. Vgl. von LaOFeAs mit 3d-Übergangsmetallen. | 55 |
| 4.1. $M(T)$ von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ für $B = 1 \text{ T}$ | 59 |
| 4.2. $M(T)$ und $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ für $0 \leq x \leq 0,04$ | 61 |
| 4.3. μSR -Spektren von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ für $x = 0,04$ und $= 0,05$ | 62 |
| 4.4. $M(T)$ in $H_{\text{app}} = 20 \text{ Oe}$ von $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ | 64 |
| 4.5. Mikroskopaufnahme eines $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ -Polykristalls | 66 |
| 4.6. $M(H)$ bei $T = 2 \text{ K}$ von $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ | 67 |
| 4.7. $M(T)$ in $H_{\text{app}} = 200 \text{ Oe}$ von $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ | 68 |
| 4.8. $M(T)$ in $B = 20 \text{ G}$ von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ für $x \geq 0,05$ | 71 |
| 4.9. Das Phasendiagramm von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ | 73 |
| 4.10 χ_0 und $\chi(300 \text{ K})$ von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ | 76 |
| 4.11 Vgl. von Knight-Verschiebung und Suszeptibilität für $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ | 78 |
| 4.12 Die Ableitung der Suszeptibilität von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ | 79 |
| 5.1. $M(T)$ für verschiedene Seltenerdionen R | 81 |
| 5.2. $c_p(T)$ für verschiedene Seltenerdionen R | 83 |
| 5.3. Tieftemperaturbereich der $c_p(T)$ für verschiedene Seltenerdionen R | 85 |
| 5.4. Entropie der Seltenerd-Ordnung. | 86 |

| | |
|---|-----|
| 5.5. Magnetfeldabhängigkeit der $c_p(T)$ für verschiedene Seltenerdionen R. | 89 |
| 5.6. Übergangstemperaturen für verschiedene Seltenerdionen R. | 91 |
| 6.1. $\chi^{\text{mol}}(T)$ für $B = 1$ T von $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ | 94 |
| 6.2. $M(T)$ und $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ von $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ für $0 \leq x \leq 0,04$ | 96 |
| 6.3. $4\pi\chi(T)$ für $H_{\text{app}} = 20$ Oe von $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ für $0,06 \leq x \leq 0,1$ | 98 |
| 6.4. Konstruktion des Rotations-Ellipsoiden | 99 |
| 6.5. $M(H)$ bei $T = 5$ K von $\text{SmFeAsO}_{0,94}\text{F}_{0,06}$ | 100 |
| 6.6. Schematische Darstellung einer polykristallinen Probe | 101 |
| 6.7. $c_p(T)$ von $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ für $x = 0$ und $x = 0,06$ | 103 |
| 6.8. $\chi_p(T)$ für $B = 9$ T von $\text{SmFeAsO}_{0,94}\text{F}_{0,06}$ | 105 |
| 6.9. Die Schottky-Anomalie von $\text{SmFeAsO}_{0,94}\text{F}_{0,6}$ | 106 |
| 7.1. Das Phasendiagramm von $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ | 114 |
| 7.2. $4\pi\chi(T)$ in $H_{\text{app}} = 20$ Oe von $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ | 116 |
| 7.3. Differenz der spezifischen Wärme von $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ | 118 |
| 7.4. Differenzentropie von $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ | 120 |
| 7.5. Schottky-Anomalie von $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ | 121 |
| 7.6. Details der Schottky-Anomalie von $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ | 122 |
| 7.7. Feldabhängigkeit der Schottky-Anomalie von $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ | 125 |
| 7.8. Die Schottky-Anomalie von PrOFeAs | 127 |
| 7.9. $\chi^{\text{mol}}(T)$ von $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ in $B = 1$ T | 129 |
| 8.1. Kristallstruktur von CaFe_2As_2 | 132 |
| 8.2. Co-Gehalt von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ | 133 |
| 8.3. Magnetische Suszeptibilität von CaFe_2As_2 | 134 |
| 8.4. Spezifische Wärme von CaFe_2As_2 | 135 |
| 8.5. Magnetische Suszeptibilität von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ | 137 |
| 8.6. Ableitung der Suszeptibilität für $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ | 138 |
| 8.7. Magnetische Suszeptibilität von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ für $x \leq 0,056$ | 139 |
| 8.8. Vergleich der Anomalien von $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,944}\text{Co}_{0,056})_2\text{As}_2$ | 141 |
| 8.9. Spezifische Wärme von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ | 142 |
| 8.10. Volumen-Suszeptibilität von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ für $x \geq 0,039$ | 144 |
| 8.11. Dotierungsabhängigkeit der supraleitenden Parameter von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ | 145 |
| 8.12. Das elektronische Phasendiagramm von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ | 147 |
| 9.1. Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von LiFeAs | 149 |
| 9.2. Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von NaFeAs | 150 |
| 9.3. Dotierungsabhängigkeit von $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T _{T \approx 300\text{K}}$ der Eisen-Pniktide | 151 |
| 9.4. Dotierungsabhängigkeit von $\chi_{300\text{K}}$ und χ_0 der Eisen-Pniktide | 152 |
| 9.5. Einheitliche Suszeptibilität $\chi(T)$ von LaOFeAs berechnet mit LDA und DMFT | 156 |
| A.1. $\chi(T)$ von BaFe_2As_2 für $B = 1$ T | 159 |
| A.2. $4\pi\chi(T)$ von $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05})_2\text{As}_2$ für $B = 20$ G | 160 |
| A.3. $c_p(T)/T$ von $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05})_2\text{As}_2$ für $B = 1 - 9$ T | 161 |
| A.4. $c_p(T)/T$ gegen T^2 von $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05})_2\text{As}_2$ für $B = 1 - 9$ T | 161 |
| A.5. Beispiel einer typischen magnetischen Charakterisierung | 162 |

Einleitung

Die Festkörperphysik ist eine der Disziplinen, deren Erkenntnisse zu einer Vielzahl von technischen Anwendungen geführt haben. Zum Beispiel führte das Studium von Halbleitern zu Transistoren. Ohne diese elektronischen Bauelemente wäre ein heutiger Computer undenkbar. Ein anderes Beispiel ist die Entdeckung des Riesen-Magnetowiderstandes durch Peter Grünberg und Albert Fert, dessen Anwendung in einem Lesekopf zu einer raschen Vergrößerung der Datendichte heutiger Festplattenspeicher führte.

Die Grundlage vieler für die Anwendung interessanter Eigenschaften von Festkörpern liegt in einer starken Korrelation der Elektronen untereinander. Das Studium dieser Korrelationen und das tiefere Verständnis seiner Ursachen und Ausprägungen ist somit von essentieller Bedeutung für den technologischen Fortschritt der Menschheit.

Eine Eigenschaft von einigen Materialien, die auf starken Korrelationen ihrer Elektronen basiert, ist die Supraleitung bei tiefen Temperaturen. Aufgrund der Notwendigkeit der Kühlung mit flüssigem Helium, um den supraleitenden Zustand dieser Materialien zu erreichen, erfolgt eine Anwendung der Supraleitung heutzutage nur in wenigen Bereichen. Genannt sei zum einen die effiziente Erzeugung sehr großer Magnetfelder in einem Teilchenbeschleuniger zu Forschungszwecken oder in einem Magnetresonanztomographen zur medizinischen Diagnose. Zum anderen lassen sich unter Nutzung des Josephson-Effekts in so genannten SQUIDs (von engl. *Superconducting QUantum Interference Device*) kleinste Magnetfelder messen. SQUIDs finden als Magnetometer Anwendung in der Forschung, aber auch in der Medizin bei der Aufzeichnung winziger vom menschlichen Körper verursachter elektrischer Ströme (z. B. Gehirnströme).

Nach der Entdeckung der Kuprat-Hochtemperatur-Supraleiter 1986 durch Müller und Bednorz, bei denen schnell Sprungtemperaturen weit oberhalb der Siedetemperatur von Stickstoff erreicht wurden, sind weitere Anwendungen denkbar. Zwar macht die keramische Natur dieser Materialien die Verarbeitung zu Kabeln auch heute noch zu einer sehr großen Herausforderung, allerdings sind Nischenanwendungen geplant. Aufgrund der wesentlich höheren Stromtragfähigkeit der Kuprat-Supraleiter gegenüber der von Metallen lassen sich sehr große Leistungen auf kleinem Raum übertragen. Dies ist für Hochleistungstransformatoren oder -elektromotoren bei begrenztem Raumangebot interessant, z. B. in einer Lokomotive.

Aber nicht nur die Fertigungstechnik, sondern auch die Grundlagenforschung wurde durch die Kuprat-Supraleiter vor eine Herausforderung gestellt. Bis heute, d. h. 25 Jahre nach ihrer Entdeckung, gibt es trotz intensiver Bestrebungen keine allgemein akzep-

tierte Beschreibung des der Supraleitung zugrundeliegenden Kopplungsmechanismus, der für die Bildung von Cooper-Paaren in den Kupraten verantwortlich ist. Es ist jedoch soviel klar, dass nicht wie in den klassischen Supraleitern (z. B. Quecksilber oder Niob) eine starke Elektronen-Phonon-Kopplung die treibende Kraft der Bindung von Elektronen zu Cooper-Paaren ist. Die undotierten Kuprate zeigen einen antiferromagnetischen Grundzustand, der allmählich durch die Dotierung von Elektronen oder Löcher unterdrückt wird. Erst nach dem Verschwinden der langreichweitigen magnetischen Ordnung stellt sich bei weiterer Dotierung ein supraleitender Grundzustand ein. Diese Charakteristik des Phasendiagramms lässt ein enges Zusammenspiel von Magnetismus und unkonventioneller Supraleitung vermuten.

Im Januar 2008 wurde eine neue Klasse von Hochtemperatur-Supraleitern durch die Gruppe von Hosono beschrieben: die Eisenarsenide. Diese Entdeckung sorgte für großes Aufsehen unter den Wissenschaftlern, die sich mit Supraleitung beschäftigen. So titelte das Physik Journal der Deutschen Physikalischen Gesellschaft „Neuer Goldrausch in der Supraleitung“ [1]. Der Grund liegt zum einen in der Sprungtemperatur, die sich innerhalb weniger Monate auf mehr als 50 K vergrößern ließ. Damit sind die Eisenarsenide neben den Kupraten die einzigen Supraleiter mit so hohen Übergangstemperaturen. Zum anderen bildet Eisen die Grundlage dieser Verbindungen. Eisen ist der Archetyp eines Ferromagneten und galt bisher als unvereinbar mit Supraleitung [2].

Alle Pniktide beinhalten zweidimensionale $FePn$ -Ebenen mit einem Pniktogen- oder Chalkogen-Atom Pn (P, As, Se, Te) und einer tetragonalen Struktur bei Raumtemperatur. Deshalb lässt sich auf dem ersten Blick annehmen, dass die physikalischen Eigenschaften ähnlich zu den Kuprat-, Ruthenat- und Kobaltat-Supraleitern einen starken zwei-dimensionalen Charakter haben. Das Auftreten von Supraleitung in Ebenen von 3d-Atomen ist jedoch nicht die einzige Gemeinsamkeit, die sich die Eisenpniktide mit den Kupraten teilen. Die meisten undotierten Pniktidverbindungen nehmen ebenfalls einen antiferromagnetischen Grundzustand ein. Erst durch Dotierung mit Elektronen oder Löchern wird dieser unterdrückt und Supraleitung kann beobachtet werden. Allerdings ist dieser Übergang, wie im Verlauf dieser Arbeit gezeigt wird, deutlich abrupter als im generalisierten Phasendiagramm der Kuprate [3]. Auch spielen strukturelle Effekte bei den Eisenpniktiden eine wichtige Rolle.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied ist, dass die Eisenpniktide bei Raumtemperatur den Charakter eines schwachen Mehrbandmetalls aufweisen, während die Kuprate Mott-Hubbard-Isolatoren sind. Die Ähnlichkeit der Phasendiagramme lassen in beiden Systemen zwar auf ein komplexes Zusammenspiel von Magnetismus und Supraleitung schließen, allerdings wird der Magnetismus in den Kupraten durch die Wechselwirkung lokalisierter und in den Eisenpniktiden durch die itineranter Elektronen untereinander bestimmt. Damit ist das physikalische Paradigma der Eisenpniktide vollkommen verschieden zu dem der Kuprate [4]. Dies stellt einen neuen Blickwinkel für das Verständnis des Phänomens der Hochtemperatur-Supraleitung in Aussicht.

Die vorliegende Arbeit stellt im Wesentlichen eine phänomenologische Untersuchung der ersten Generation von Eisenpniktidproben dar. Ziel ist es, die grundlegenden magnetischen

und elektronischen Eigenschaften aufzuklären. Methodisch kommen dabei die Messung der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität zur Anwendung. Die spezifischen Wärme misst die Temperaturabhängigkeit der Entropieänderung und stellt damit eine hervorragende Methode für das Studium von Ordnungsphänomenen in Festkörpern dar. Für die Untersuchung magnetischer und supraleitender Eigenschaften von Substanzen ist die magnetische Suszeptibilität eine der essentiellen Kenngrößen. Durch experimentelle Untersuchungen an $R\text{FeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ - und $M(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ -Verbindungen, wobei R ein Seltenerd- und M ein Erdalkali-Element ist, werden die elektronischen Phasendiagramme dieser Verbindungen aufgestellt und grundlegende physikalische Eigenschaften ermittelt. Auch werden wichtige Fragestellungen für zukünftige Untersuchungen aufgeworfen. Alle experimentellen Arbeiten wurden am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (**IFW**) Dresden durchgeführt.

Im ersten Kapitel werden grundlegende Modelle für die spezifische Wärme und die magnetische Suszeptibilität dargestellt, die für die Analyse der Daten notwendig sind. Darüber hinaus wird ein Überblick über den Kenntnisstand des itineranten Antiferromagnetismus in Chrom gegeben, der ähnlich zu dem in den undotierten Eisenpniktiden ist. Das zweite Kapitel beschäftigt sich mit den verwendeten Messmethoden und den Besonderheiten der experimentellen Umsetzung. Die magnetischen und thermodynamischen Eigenschaften der undotierten Ausgangsverbindung LaOFeAs werden im dritten Kapitel dargelegt. Im vierten Kapitel folgt eine Beschreibung des Einflusses einer Fluordotierung auf die Eigenschaften von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ und das elektronische Phasendiagramm wird ermittelt. Welche Auswirkung die Substitution des Seltenerdions auf die thermodynamischen und magnetischen Eigenschaften der undotierten Verbindungen ROFeAs hat, wird im fünften Kapitel dargelegt. Das sechste Kapitel untersucht dann die Änderungen des Phasendiagramms über Fluordotierung am Beispiel von $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. Die Auswirkung einer antiferromagnetischen Spindichtewelle auf die 4f-Zustände des Seltenerdions wird im siebten Kapitel am Beispiel von $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ erörtert. Das achte Kapitel beschäftigt sich mit den grundlegenden physikalischen Eigenschaften des sauerstofffreien Eisenpniktid $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ und den Einfluss einer Kobalt-Dotierung auf diese. Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu den Oxipniktiden $\text{RFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ werden ebenfalls dargelegt. Im neunten Kapitel wird ein erstaunlicher und zentraler Befund der vorliegenden Arbeit dargelegt und erörtert. Alle in dieser Arbeit untersuchten Eisenpniktid-Verbindungen zeigen bei Raumtemperatur ein universelles Temperaturverhalten der magnetischen Suszeptibilität unabhängig von Dotierung oder Verbindungsklasse. Ein Überblick über theoretische Arbeit, die eine Beschreibung der in dieser Arbeit dargestellten Suszeptibilitätsdaten versuchen, wird ebenfalls in diesem Kapitel gegeben.

1 Theoretische Grundlagen der Datenanalyse

Das vornehmliche Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Phasendiagramme von Eisenpniktid-Supraleitern, wobei vorrangig der Einfluss von Temperatur, Magnetfeld und Dotierung auf die Existenz einzelner Phasen betrachtet wird. Zu diesem Zweck wird vordergründig das Verhalten der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit der oben genannten Größen erforscht. Das folgende Kapitel dient dazu, diese Messgrößen zu definieren, grundlegende theoretische Konzepte darzulegen und deren Anwendungsrahmen zu diskutieren. Dabei werden die angeführten Modelle sowie ihr Vergleich mit Experimenten aus der Literatur oder Bezüge zur praktischen Anwendung nicht gesondert zitiert, wenn diese in der hier angegebenen Form auch in den einschlägigen Fachbüchern zu finden sind.

1.1 Die spezifische Wärme

Die Wärmekapazität C eines Systems ist gegeben durch die Änderung der inneren Energie U , die mit einer Änderung der Temperatur T verbunden ist:

$$C_{x,y,\dots} = \left(\frac{dU}{dT} \right)_{x,y,\dots} . \quad (1.1)$$

Die Indizes x, y, \dots stehen dabei für die physikalischen Größen wie Druck, Volumen oder Magnetfeld, die bei der Messung konstant gehalten werden. Wird die Wärmekapazität einer definierten Menge eines Materials bestimmt, so spricht man von der spezifischen Wärmekapazität oder kurz spezifischen Wärme und sie wird mit einem kleinen Buchstaben c deklariert. Für gewöhnlich wird die Wärmekapazität über den Wärmeeintrag δQ gemessen, der die Temperatur des Systems um dT erhöht,

$$\delta Q = C dT . \quad (1.2)$$

Allgemein setzt sich die gesamte spezifische Wärmekapazität eines Festkörpers

$$c = c_{\text{el}} + c_{\text{ph}} + c_{\text{mag}} + c_{\text{anom}} + \dots \quad (1.3)$$

aus vielen Beiträgen zusammen. Die spezifische Wärme der einzelnen Beiträge i ist durch

den jeweiligen Anteil der inneren Energie

$$U_i = \int D_i(E) f_i(E) E dE \quad (1.4)$$

bestimmt. Dabei bezeichnet $D_i(E)$ die Zustandsdichte des Anregungsspektrums der jeweiligen Teilchen (z. B. Elektronen) oder Quasiteilchen (z. B. Phononen). Die Zustandsdichte $D(E) = V^{-1} dN_{\mathbf{k}}/dE$ gibt die Zahl N der erlaubten Zustände (mit den Wellenvektoren \mathbf{k}) pro Energieintervall dE im Volumen V an und lässt sich aus der entsprechenden Dispersionsrelation $E(\mathbf{k}) = \hbar\omega(\mathbf{k})$ bestimmen. Mit $f_i(E)$ wird die zugehörige Besetzungsfunktion angegeben und das Integral des Produkts von $D_i(E)$ und $f_i(E)$ über den gesamte Energiebereich ermittelt die Gesamtzahl der (Quasi-)Teilchen.

In den nächsten drei Abschnitten werden die grundlegenden theoretischen Konzepte der für das Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendigen Beiträge von Elektronen (c_{el}), Gitterschwingungen (c_{ph} , von Phononen) und magnetischen Anregungen (c_{mag} , von Magnonen) zur spezifischen Wärme dargestellt. Anschließend beschäftigt sich ein weiterer Abschnitt mit den anomalen Beiträgen (c_{anom}) zur spezifischen Wärme, die durch Phasenumwandlungen hervorgerufen werden.

1.1.1 Die elektronische spezifische Wärme

Die Wahrscheinlichkeit $f(E)$, dass im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur T ein bestimmter Energiezustand E durch ein Elektron besetzt wird, ist durch die Fermi-Dirac-Verteilung

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (1.5)$$

gegeben. Dabei bezeichnet μ das chemische Potential, das so gewählt wird, dass das Integral

$$N = \int_0^{\infty} f_{FD}(E) D_{el}(E) dE \quad (1.6)$$

stets die Gesamtzahl N der Elektronen im System ermittelt. Die Boltzmann-Konstante wird mit k_B bezeichnet.

Nach Ableitung des Integranden von Gl. (1.4) unter der Verwendung der Fermi-Dirac-Verteilung und der Zustandsdichte $D_{el}(E) \propto \sqrt{E}$ eines freien Elektronengases, wobei nur die Elektronen mit Energien nahe der Fermi-Energie E_F berücksichtigt werden, folgt eine Taylor-Entwicklung von diesem nach dem chemischen Potential μ . Für den Fall, dass die Temperatur T sehr viel kleiner ist als die Fermi-Temperatur $T_F = E_F/k_B$, bleiben Terme höherer Ordnung als linear von T unberücksichtigt. Das Integral lässt sich dann analytisch lösen und es ergibt sich für die elektronische spezifische Wärme die sehr einfache Abhängigkeit

$$c_{el} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} D_{el}(E_F) T = \gamma T. \quad (1.7)$$

Der Koeffizient γ wird allgemein als Sommerfeld-Koeffizient bezeichnet und seine Messung

stellt eine einfache Methode dar, die elektronische Zustandsdichte $D_{\text{el}}(E_F)$ an der Fermi-Energie experimentell zu bestimmen.

Die Gültigkeit von Gl. (1.7) ist nur dann gewährleistet, wenn durch $T \ll T_F$ ¹ die Temperaturableitung der Fermi-Dirac-Verteilung allein in der Nähe von E_F von null verschieden und die elektronische Zustandsdichte in dieser Umgebung nahezu konstant ist und keine Polstellen aufweist. Für den Fall, dass die Zustandsdichte eine starke Abhängigkeit in der Nähe der Fermi-Energie zeigt, ist auch die zweite Ordnung der Taylor-Entwicklung des Integranden von Gl. (1.4) eine Funktion der Zustandsdichte $D_{\text{el}}(E_F)$. Es ergibt sich dann die Temperaturabhängigkeit der elektronischen spezifischen Wärme zu

$$c_{\text{el}} = \gamma T \left[1 - \frac{3\pi^2}{10} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]. \quad (1.8)$$

Damit kommt es zu einer Reduzierung des linearen Anstiegs von c_{el} mit steigender Temperatur. Die Einschränkung $T \ll T_F$ bleibt für Gl. (1.8) weiterhin bestehen.

Untersuchungen an z. B. Alkalimetallen zeigen oft jedoch einen etwas größeren Sommerfeld-Koeffizient, als er sich aus der Berechnung nach dem freien Elektronengas-Modell ergibt. Diese Differenz ergibt sich aus den Wechselwirkungen der Elektronen mit den Ionen des Kristallgitters, mit Gitterschwingungen (Phononen) und untereinander. Für gewöhnlich wird dieser Unterschied mittels einer effektiven Masse m^* der Elektronen beschrieben:

$$\frac{m^*}{m} = \frac{\gamma^*}{\gamma}. \quad (1.9)$$

Dies stellt eine Molekularfeldnäherung aller Wechselwirkungen dar und ist eine gute Beschreibung, solange diese die grundlegenden physikalischen Eigenschaften des freien Elektronengases nicht ändern.

1.1.2 Der phononische Beitrag zur spezifischen Wärme

Durch thermische Anregung führen Atome (Ionen) bei Temperaturen oberhalb von null eine kleine Schwingung um ihren festen Platz im Kristallgitter aus. Diese Schwingungen stellen einen Beitrag zur inneren Energie des Festkörpers dar und manifestieren sich damit in der spezifischen Wärme. Nach dem Gleichverteilungssatz liefert jedes Atom (Ion) einen Beitrag von $k_B T$ pro Schwingungsrichtung zur inneren Energie $U_{\text{ph}}^{\text{DP}}$ des Festkörpers. Daraus ergibt sich eine konstante molare Wärmekapazität von

$$c_{\text{ph}}^{\text{DP}} = \partial U_{\text{ph}}^{\text{DP}} / \partial T = 3R_{\text{Gas}}. \quad (1.10)$$

Dieser Zusammenhang wird als Dulong-Petit-Gesetz bezeichnet und sagt für jeden einfachen Festkörper dieselbe Wärmekapazität voraus, was von vielen Metallen bei Raumtemperatur nahezu erfüllt wird. Dabei ist $R_{\text{Gas}} = N_A k_B$ die universelle Gaskonstante, wenn mit N_A die Avogadrozahl bezeichnet ist.

¹Da die Fermi-Temperatur typischerweise in der Größenordnung von 10^4 K liegt, ist dies bei den meisten Messungen gegeben.

1.1.2.1 Phononen

Reale Proben zeigen allerdings eine starke Temperaturabhängigkeit, wenn man diese abkühlt. Um dies zu verstehen, ist ein quantenmechanisches Modell des Kristallgitters nötig. In einem solchen Modell stellt jedes gebundene Atom (Ion) im Festkörper einen quantenmechanischen Oszillator dar, dessen Anregungsspektrum

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (1.11)$$

diskret ist. Dabei bezeichnet \hbar wie üblich das Plancksche Wirkungsquantum geteilt durch 2π und n ist ganzzahlig. Ein Kristall bestehend aus N Oszillatoren kann somit Schwingungsenergie nur quantisiert in Einheiten von $\hbar\omega$ aufnehmen. Ein solches Schwingungsquantum bezeichnet man als *Phonon*².

Phononen sind die Austauschteilchen des Verschiebungsfeldes der Atomrümpfe und unterliegen nicht dem Pauli-Prinzip. Damit ist die Wahrscheinlichkeit, dass bei einer bestimmten Temperatur T ein Phonon der Frequenz ω angeregt wird, ist durch die Bose-Einstein-Verteilung

$$f_{\text{BE}} = \frac{1}{e^{(\hbar\omega - \mu)/k_{\text{B}}T} - 1} \quad (1.12)$$

gegeben. Da die Zahl der Phononen keine Erhaltungsgröße ist, handelt es sich bei ihnen um Quasiteilchen und das chemische Potential μ kann frei gewählt werden. Das mittlere Energieniveau $\langle n \rangle$, was im thermodynamischen Gleichgewicht durch ein Ensemble von N Oszillatoren besetzt wird, ist demnach durch

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_{\text{B}}T} - 1} \quad (1.13)$$

gegeben.

Um den phononischen Anteil der inneren Energie mittels Gl. (1.4) bestimmen zu können, ist eine genaue Kenntnis der Zustandsdichte $D_{\text{ph}}(E)$ nötig. Im Folgenden werden zwei Modelle beschrieben, die jeweils eine einfache Approximation der Dispersionsrelation vorschlagen und anschließend ihre Anwendbarkeit diskutiert.

1.1.2.2 Das Einstein-Modell

Im Einstein-Modell wird angenommen, dass das Gitter aus N unabhängigen Oszillatoren besteht, die alle mit derselben Kreisfrequenz ω_{E} schwingen. Die Dispersionsrelation ist damit konstant und die Zustandsdichte demnach eine Deltafunktion:

$$D_{\text{ph}}^{\text{E}}(\omega) = N \delta(\omega - \omega_{\text{E}}). \quad (1.14)$$

Die innere Energie für ein Mol wird somit im Einstein-Modell durch

$$U_{\text{ph}}^{\text{E}} = 3sN_{\text{A}} \int \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \delta(\omega - \omega_{\text{E}}) d\omega \quad (1.15)$$

²Diese Bezeichnung erfolgt in Analogie zum Quantum des elektromagnetischen Strahlungsfeldes, dem Photon.

berechnet, wobei s die Zahl der Atome pro Molekül³ angibt und die 3 sich aus den möglichen Schwingungsrichtungen ergibt. Die Ableitung der Gl. (1.15) nach der Temperatur, nachdem über die Kreisfrequenz integriert wurde, liefert die spezifische Wärme

$$c_{\text{ph}}^{\text{E}}(T) = 3R_{\text{Gas}} \left(\frac{\Theta_{\text{E}}}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\Theta_{\text{E}}/T}}{(e^{\Theta_{\text{E}}/T} - 1)^2} \quad (1.16)$$

im Einstein-Modell. Die Einstein-Temperatur $\Theta_{\text{E}} = \hbar\omega_{\text{E}}/k_{\text{B}}$ stellt das Temperaturäquivalent zur Einstein-Frequenz ω_{E} dar. Für sehr große Temperaturen ($T \gg \Theta_{\text{E}}$) erreicht die Einstein-Funktion Gl. (1.16) den klassischen Wert nach Dulong-Petit Gl. (1.10).

1.1.2.3 Das Debye-Modell

Im Debye-Modell wird angenommen, dass der Festkörper ein elastisches, isotropes Kontinuum darstellt, in dem sich alle elastische Wellen mit derselben konstanten Phasengeschwindigkeit c fortpflanzen. Daraus folgt eine lineare Dispersionsrelation $\omega = ck$. Mit der Randbedingung, dass die Gitterwellen das Festkörper-Volumen V nicht verlassen, d. h. nur Wellenzahlen k stehender Wellen sind erlaubt, ergibt sich eine quadratische Zustandsdichte der Form

$$D_{\text{ph}}^{\text{D}}(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3}. \quad (1.17)$$

Eine weitere Randbedingung ist die Forderung, dass alle erlaubten Wellenzahlen k im Intervall $[-\pi/a, \pi/a]$ liegen, wobei a die Gitterkonstante angibt. Damit gibt es eine obere Grenzfrequenz ω_{D} , die Debye-Frequenz, bis zu der Schwingungen angeregt werden können:

$$\int_0^{\omega_{\text{D}}} 3D_{\text{ph}}^{\text{D}} d\omega = 3sN. \quad (1.18)$$

Gibt es in dem Volumen V insgesamt N Moleküle bestehend aus s Atomen, so gibt es maximal $3sN$ Schwingungsmoden. Die drei berücksichtigt dabei alle möglichen Polarisationen, eine Longitudinale und zwei Transversale. Die Zustandsdichte Gl. (1.17) nimmt mit der Debye-Frequenz die einfache Form

$$D_{\text{ph}}^{\text{D}}(\omega) = \frac{3Ns}{\omega_{\text{D}}^3} \omega^2 \quad (1.19)$$

an. Die Berechnung der inneren Energie im Debye-Modell erfolgt nun direkt mit

$$U_{\text{ph}}^{\text{D}} = 3 \int_0^{\omega_{\text{D}}} D_{\text{ph}}^{\text{D}}(\omega) \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega d\omega. \quad (1.20)$$

Durch die Ableitung nach der Temperatur erhält man die spezifische Wärme in molaren Einheiten zu

$$c_{\text{ph}}^{\text{D}}(T) = 9sR_{\text{Gas}} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{D}}} \right)^3 \int_0^{\Theta_{\text{D}}/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (1.21)$$

³Gleichbedeutend mit der Zahl der Atome in der Basis des Kristallgitters.

mit der Substitution $x = \hbar\omega/k_{\text{B}}T$. In Analogie zur Einstein-Temperatur wird auch die Debye-Frequenz durch ein Temperaturäquivalent Θ_{D} ausgedrückt.

Das (Debye-)Integral aus Gl. (1.21) lässt sich für zwei Fälle analytisch lösen. Im ersten Fall $T \rightarrow 0 \Rightarrow \Theta_{\text{D}}/T \rightarrow \infty$ ergibt sich eine kubische Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur:

$$c_{\text{ph}}^{\text{D}}(T)|_{T \rightarrow 0} = \frac{12\pi^4}{5} sR_{\text{Gas}} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{D}}} \right)^3. \quad (1.22)$$

Zusammen mit dem Beitrag der freien Elektronen Gl. (1.7) führt dies zur so genannten Debye'schen Tieftemperaturapproximation der spezifischen Wärme

$$c(T)|_{T \rightarrow 0} = \gamma T + \beta T^3. \quad (1.23)$$

In der Praxis hat sich gezeigt, dass diese Approximation für Temperaturen $T \leq \Theta_{\text{D}}/50$ die spezifische Wärme von Festkörpern sehr gut beschreibt, wenn zusätzliche Beiträge durch z. B. eine magnetische Ordnung fehlen. Für höhere Temperaturen $\Theta_{\text{D}}/50 \leq T \leq \Theta_{\text{D}}/10$ lässt sich die spezifische Wärme durch das Debye-Modell immer noch hinreichend gut beschreiben, wenn die Zustandsdichte durch ein gerades Taylor-Polynom in ω ausgedrückt wird. Die Temperaturabhängigkeit der spezifische Wärme hat dann die Form eines Polynoms mit ungeraden Potenzen von T :

$$c(T) = \gamma T + \beta_3 T^3 + \beta_5 T^5 + \beta_7 T^7 + \dots \quad (1.24)$$

Im zweiten Fall $T \gg \Theta_{\text{D}}$ liefert auch das Debye-Modell Gl. (1.21) den klassischen Dulong-Petit-Wert Gl. (1.10).

1.1.2.4 Die Anwendbarkeit des Einstein- und Debye-Modells

Um die Anwendbarkeit des Einstein- und Debye-Modells zu diskutieren, sollen die gemachten Annahmen mit der Dispersionsrelation aus dem Born-Von Kármán-Modell verglichen werden. In diesem Modell geht man von einer linearen Kette von Atomen aus, die mittels elastischer Federn der Stärke K gekoppelt sind. Unter der Verwendung einer periodischen Randbedingung erhält man für eine zweiatomige Kette mit den Massen M_1 und M_2 die Dispersionsrelation

$$\omega_{1,2}^2 = K \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm K \left[\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2(ka)}{M_1 M_2} \right]^{1/2}. \quad (1.25)$$

Die Doppeldeutigkeit der Wurzel im zweiten Term von Gl. (1.25) führt zu zwei Zweigen der Dispersion. Für das Pluszeichen erhält man eine optische Mode⁴, in der die beiden Massen gegenphasig schwingen. Für das Minuszeichen in Gl. (1.25) ergibt sich eine akus-

⁴Schwingen zwei unterschiedlich geladene Ionen gegeneinander, so entsteht ein zeitlich variierter Dipol, der mit elektromagnetischer Strahlung wechselwirken kann. Optische Phononenmoden können deshalb auch mit spektroskopischen Methoden, z. B. Raman-Spektroskopie, untersucht werden.

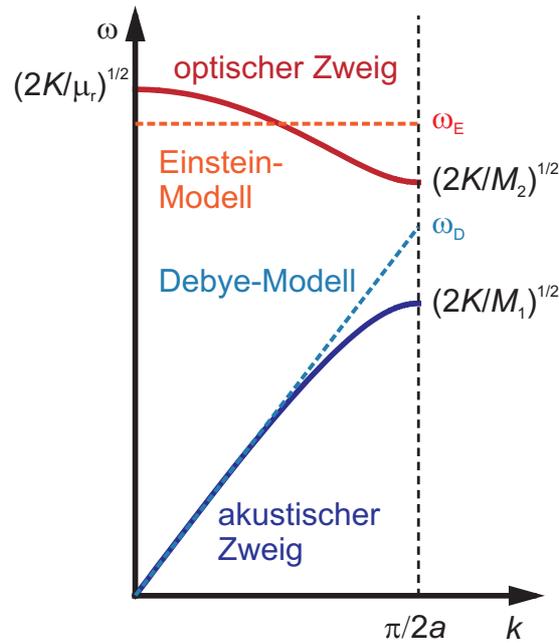


Abbildung 1.1.: Die Dispersionsrelation für eine zweiatomige Kette nach Gl. (1.25). Die dunkelrote durchgezogene Linie stellt den Verlauf des optischen und die dunkelblaue durchgezogene Linie den Verlauf des akustischen Zweiges dar. Die gestrichelten Linien repräsentieren die angenommenen Dispersionen im Einstein- (orange) und im Debye-Modell (hellblau). Mit $\mu_r = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ ist die reduzierte Masse bezeichnet.

tische Mode, in der alle Atome in Phase schwingen und diese weitgehend den klassischen Schallwellen entsprechen.

Beide Zweige sind Abb. 1.1 aufgetragen. Der optische Zweig liegt in der gesamten Brillouin-Zone⁵ (**BZ**) bei höheren Energien $\hbar\omega$ als der akustische und ist im Vergleich zu diesem nahezu dispersionslos. Der akustische Zweig zeigt bei kleinen k -Vektoren, d. h. langwellige, niederenergetische Anregungen, eine nahezu lineare Dispersionsrelation. Am Rand der BZ ($k \rightarrow \pi/2a$) wird die Dispersion konstant. Die höchsten erlaubten Schwingungsmoden sind stehende Wellen, deren Gruppengeschwindigkeit $c = \partial\omega/\partial k$ null ist.

Zum Vergleich sind in Abb. 1.1 die Dispersionsrelationen eingezeichnet, wie sie im Einstein- und im Debye-Modell angenommen werden. Es zeigt sich, dass die Debye-Approximation (besonders für niedrige Energien $\hbar\omega$) eine gute Beschreibung der Dispersion des akustischen Zweiges darstellt. Die Dispersionsrelation des Einstein-Modells stellt dagegen eine gute Approximation des optischen Zweiges dar.

In der Praxis, wo die meisten Substanzen aus mehr als nur einer Atomsorte aufgebaut sind, d. h. auch optische Phononenmoden angeregt werden können, hat sich gezeigt, dass der phononische Anteil der spezifischen Wärme über den gesamten Temperaturbereich oft durch eine Linearkombination

$$c_{\text{ph}}(T, \Theta_D, \Theta_E) = A_D c_{\text{ph}}^D(T, \Theta_D) + A_E c_{\text{ph}}^E(T, \Theta_E) \quad (1.26)$$

⁵Die Brillouin-Zone bezeichnet die Einheitszelle des reziproken Gitters und stellt die Fourier-Transformierte des Gitters im Realraum dar.

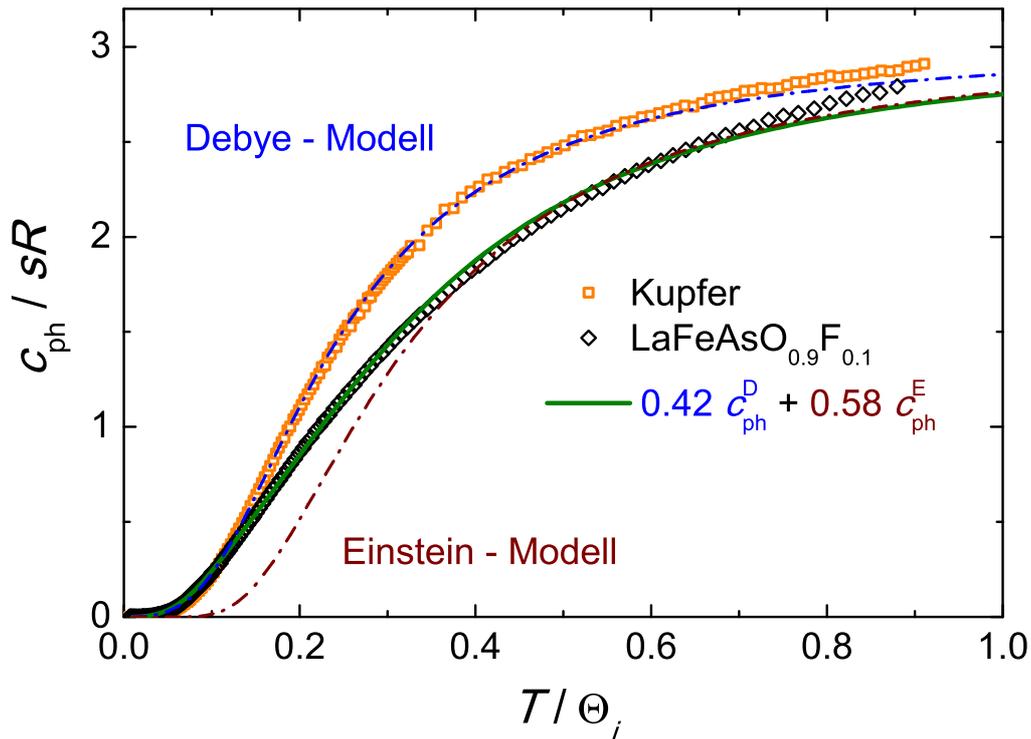


Abbildung 1.2.: Die Temperaturabhängigkeit (in Einheiten der Einstein- bzw. Debye-Temperatur $\Theta_{D,E}$) des phononischen Beitrags der spezifischen Wärme von Kupfer (gelbe \square) und $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ (schwarze \diamond) im Vergleich zum Einstein- (rote Strich-Punkt-Linie) und Debye-Modell (blaue Strich-Punkt-Linie). Bei Stoffen bestehend aus komplexen Molekülen (z. B. $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$) wird der Temperaturverlauf besser durch die Berücksichtigung von akustischen und optischen Moden nach Gl. (1.26) (grüne Linie) beschrieben.

des Einstein- und Debye-Modells hinreichend gut beschrieben werden kann. Die Vorfaktoren $A_{D,E}$ stellen dabei sicher, dass im Grenzfall hoher Temperaturen der Dulong-Petit-Wert nicht überschritten wird.

Ein Vergleich des Einstein- und des Debye-Modells mit realen Proben wird in Abb. 1.2 gezeigt. Als Beispiel für ein einfach-kubisches Gitter mit nur einer Atomsorte dient hier Kupfer. Das Debye-Modell beschreibt hier die spezifische Wärme der Phononen sehr gut, nachdem der Beitrag der Elektronen γT , bestimmt aus der Anpassung der Daten bei tiefen Temperaturen nach Gl. (1.23), abgezogen wurde. Anders verhält es sich bei Substanzen, die aus größeren Molekülen aufgebaut sind und deren Gittersymmetrie stark von der Sphärischen abweicht. Als Beispiel wurde in Abb. 1.2 die phononische⁶ spezifische Wärme von $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ aufgetragen und weder das Debye- noch das Einstein-Modell allein können den Verlauf wiedergeben. Eine bessere Beschreibung gelingt durch eine Linearkombination nach Gl. (1.26).

Die systematische Abweichungen von der Modellkurve im letzten Beispiel verdeutlichen allerdings auch, dass die Situation in realen Systemen weitaus komplizierter ist. Ein Festkörper ist eine dreidimensionale, komplexe Struktur und Wechselwirkungen zwischen den Atomen können über viele Gitterebenen hinweg bestehen. Auch konnte durch Van Hove

⁶Der elektronische Beitrag wurde mittels γT abgezogen, wobei der Sommerfeld-Koeffizient Gl. (4.1) aus Abschnitt 4.3 verwendet wurde.

[5] gezeigt werden, dass allein durch die Periodizität des Gitters immer Singularitäten⁷ in der Zustandsdichte $D_{\text{ph}}(\omega)$ der Phononen zu erwarten sind. Eine genaue Bestimmung der Zustandsdichte eines dreidimensionalen Festkörpers ist, aufgrund der großen Zahl und der Vielfalt der einzubeziehenden Wechselwirkungen, nahezu unmöglich.

Die Beschreibung der phononischen spezifischen Wärme durch einen einzigen Materialparameter Θ_i stellt, insbesondere in der Debye-Approximation, eine Molekularfeldnäherung der Bindungskräfte K zwischen den Atomen (Ionen) dar und liefert eine gute Abschätzung dieser (vgl. Abb. 1.1). Besonders bei der Debye-Temperatur Θ_D spricht man von einem Maß für die Steifigkeit⁸ eines Kristalls.

1.1.2.5 Die Verwendung eines Substituenten

In vielen Substanzen liefern Phononen den größten Beitrag zur spezifischen Wärme. Um andere Beiträge eingehender studieren zu können, ist es nötig, den Anteil der Phononen abzuziehen. Aufgrund der oben dargestellten Probleme bei der genauen Bestimmung des Phononenbeitrags ist es oft zweckmäßig, diesen durch einen Substituenten zu ermitteln.

Eine Verbindung $X_m Y_n$ habe einen magnetischen Beitrag zu seiner spezifischen Wärme, der aus dem magnetischen Moment des Ions X resultiere. Dieser Beitrag fehlt in der Verbindung $U_m Y_n$, wenn das Ion U kein magnetisches Moment besitzt. Die spezifische Wärme von $U_m Y_n$ kann damit als Untergrund dienen. Allerdings muss vorher aufgrund der unterschiedlichen molaren Massen M_i von X und U eine Reskalierung der Debye-Temperatur

$$\frac{\Theta_{X_m Y_n}^3}{\Theta_{U_m Y_n}^3} = \frac{mM_U^{3/2} + nM_Y^{3/2}}{mM_X^{3/2} + nM_Y^{3/2}} \quad (1.27)$$

vorgenommen werden [7]. Es wird dabei angenommen, dass die Substitution die Bindungskräfte zwischen den Ionen nur vernachlässigbar ändert. Ein gutes Beispiel für die Verwendung eines Substituenten ist in Abb. 1.5 zu sehen.

1.1.3 Magnetische Beiträge zur spezifischen Wärme

In magnetischen Substanzen ergibt sich durch die Wechselwirkung mit dem Magnetfeld H ein zusätzlicher Freiheitsgrad der einen Beitrag U_{mag} zur inneren Energie und demzufolge einen Beitrag c_{mag} zur spezifischen Wärme liefert. Unter magnetischen Substanzen versteht man im engeren⁹ Sinne Verbindungen mit unkompensierten Spins der Elektronen und daraus resultierend unkompensierten paramagnetischen Momenten.

⁷Für die zweiatomige Kette ist dies leicht zu erkennen. Der akustische Zweig der Dispersion in Abb. 1.1 zeigt am Zonenrand $k = \pi/2a$ eine verschwindende Ableitung $|\nabla_k \omega| = 0$ und damit einhergehend eine Divergenz der Zustandsdichte bei diesen k -Werten.

⁸Die Debye-Temperaturen für z. B. Graphit und Diamant sind $\Theta_D^{\text{Graphit}} = 413 \text{ K}$ und $\Theta_D^{\text{Diamant}} = 2250 \text{ K}$ [6]

⁹Im weitesten Sinne ist jede Substanz magnetisch, da die magnetische Flussdichte B_0 innerhalb von Materie einen anderen Wert B_i hat. Materie steht immer in Wechselwirkung mit dem Magnetfeld. Im Fall vollständig kompensierter Elektronenspin wird das Magnetfeld abgeschwächt, d. h. $B_i < B_0$ (Van-Vleck'scher Paramagnetismus sei hier ausgeschlossen). Die damit verbundene diamagnetische Magnetisierung M ist praktisch so gering, dass ihr Beitrag BdM zur inneren Energie vernachlässigt werden kann.

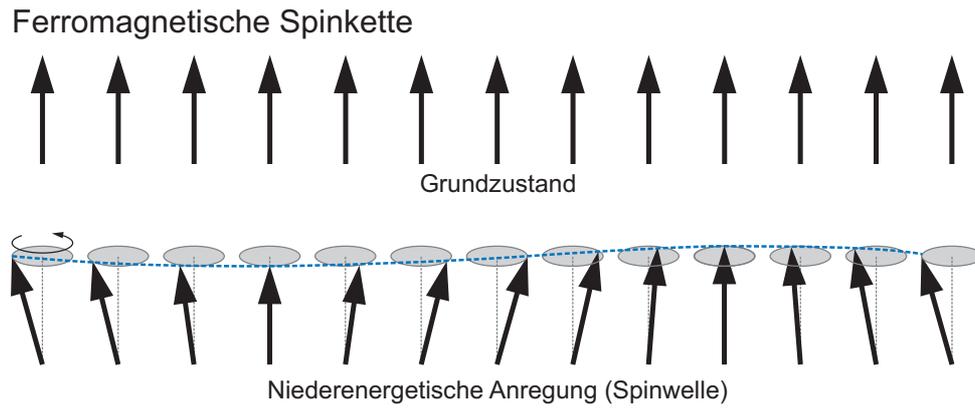


Abbildung 1.3.: Schematische Darstellung einer Spinwelle für den Fall einer fm Spinkette.

Diese magnetischen Momente (Spins) können untereinander derart wechselwirken, dass sich ein magnetischer Grundzustand herausbildet. Stehen die magnetischen Momente benachbarter Ionen im Grundzustand parallel zueinander, sodass diese Substanz eine spontane Magnetisierung \mathbf{M}_s aufweist, spricht man von Ferromagnetismus (s. Abb. 1.3). Bei antiparalleler Stellung der Momente benachbarter Ionen spricht man von Ferrimagnetismus und im Spezialfall, dass diese gleich groß sind, von Antiferromagnetismus¹⁰ (s. Abb. 1.4).

Bei Temperaturen oberhalb von null kommt es durch thermische Anregung zu einer Auslenkung der geordneten Spins aus ihrer Gleichgewichtslage. Entlang einer (anti)ferromagnetisch geordneten Kette von Spins kann sich diese Auslenkung mittels der Austauschwechselwirkung fortpflanzen. Dabei ist das Umklappen von genau einem Spin über die gesamte Kette verschmiert. Eine Superposition von Spinwellen ist damit quantisiert und man ordnet dem ein Quasiteilchen, das *Magnon*¹¹, zu. Eine schematische Darstellung einer Spinwelle für beide Fälle ist je in Abb. 1.3 und Abb. 1.4 dargestellt.

Um die innere Energie des Magnonenbeitrags U_{mag} nach Gl. (1.4) bestimmen zu können, muss die Dispersionsrelation aus dem Heisenberg-Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = -2 \sum_p J(\mathbf{r}_{p,p+1}) \mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_{p+1} \quad (1.28)$$

berechnet werden. Dabei bezeichnet $J(\mathbf{r}_{p,p+1})$ das isotrope Austauschintegral und hängt nur vom Abstand $\mathbf{r} = \mathbf{r}_{p+1} - \mathbf{r}_p$ ab.

Im einfachsten Fall der linear ferromagnetisch (**fm**) geordneten Kette von Spins S (s. Abb. 1.3) ergibt sich unter der Verwendung des Lösungsansatzes für ebene Wellen die Dispersionsrelation

$$\omega(k) = \frac{4J_0S}{\hbar} [1 - \cos(ka)] \stackrel{ka \ll 1}{\approx} \frac{2J_0Sa^2}{\hbar} k^2, \quad (1.29)$$

wobei nur eine Wechselwirkung J_0 nächstliegender Spins im Abstand a angenommen wird. Im Fall langwelliger Anregungen ($ka \ll 1$, rechte Seite von Gl. (1.29)) liegt eine quadratische Dispersion vor. Es konnte gezeigt werden, dass sich die quadratische Dispersion auch

¹⁰Streng genommen ist der antiferromagnetische Zustand eines dreidimensionalen Kristalls kein Grundzustand, da dieser keinen Eigenzustand des Heisenberg-Hamilton-Operators Gl. (1.28) darstellt.

¹¹Die Namensgebung erfolgt in Analogie zum Phonon.

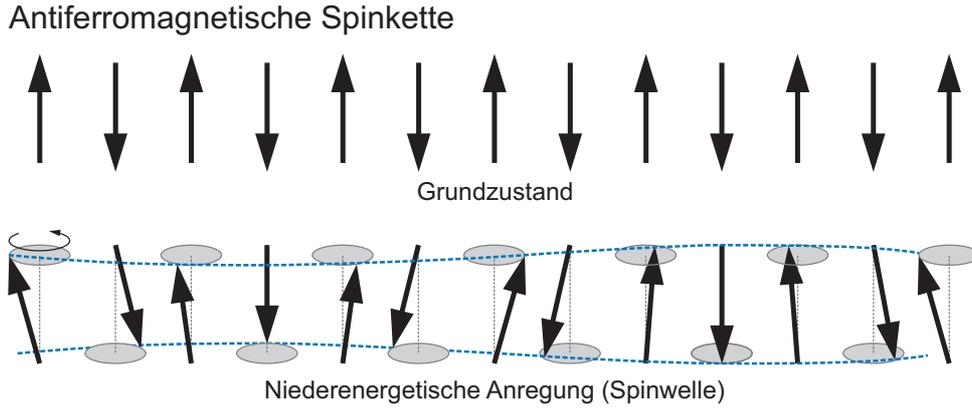


Abbildung 1.4.: Schematische Darstellung einer Spinwelle für den Fall einer afm geordneten Spinkette.

dann ergibt, wenn itinerante Spins vorliegen, d. h. die Elektronen sich durch das Gitter bewegen können. Das Ergebnis der eindimensionalen Kette kann bei einer homogenen Austauschwechselwirkung J_0 auf das dreidimensionale Gitter übertragen werden, wenn der rechte Teil von Gl. (1.29) durch einen Faktor F_{fm} modifiziert wird, der die Symmetrie des Kristalls berücksichtigt.

Aus der Dispersionsrelation Gl. (1.29) lässt sich leicht die Zustandsdichte

$$D_{\text{mag}}^{\text{fm}}(\omega) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{\hbar}{2J_0 S a^2 F_{\text{fm}}} \right)^{3/2} \sqrt{\omega} \quad (1.30)$$

berechnen, wenn nur die Wellenzahlen k stehender Wellen erlaubt sind, wobei Spinwellen nur einen einzigen Polarisationszweig aufweisen.

Die Berechnung der inneren Energie erfolgt nun direkt über Integration nach Gl. (1.4) mit der Planck-Verteilung Gl. (1.13) und der Zustandsdichte Gl. (1.30). Die Auswertung des Integrals ist ähnlich wie beim Debye-Integral Gl. (1.21) nicht trivial. Für den Fall tiefer Temperaturen, d. h. $\hbar\omega_{\text{mag}} = 2J_0 S a^2 F_{\text{fm}} k^2 \ll k_B T$, lässt sich das Integral analytisch lösen und es ergibt sich aus der Temperaturableitung der Beitrag

$$c_{\text{mag}}^{\text{fm}}(T) = F'_{\text{fm}} R_{\text{Gas}} \left(\frac{k_B T}{2J_0 S} \right)^{3/2} \quad (1.31)$$

zur spezifischen Wärme, wobei auch hier F'_{fm} die Symmetrie des Kristallgitters berücksichtigt. Besonders Seltenerd-Ionen zeigen aufgrund der Wechselwirkung ihrer nicht-sphärischen Ladungsverteilung mit dem Coulomb-Feld des Kristalls (Kristallfeld) eine Energielücke Δ in der Spinwellen-Dispersion (s. Abschnitt 1.1.5). Dies führt zu einem exponentiellen Term

$$c_{\text{mag}}^{\text{fm}}(T) \sim T^{3/2} e^{-\Delta/k_B T} \quad (1.32)$$

in der spezifischen Wärme der Magnonen. Die spezifische Wärme ferromagnetischer Me-

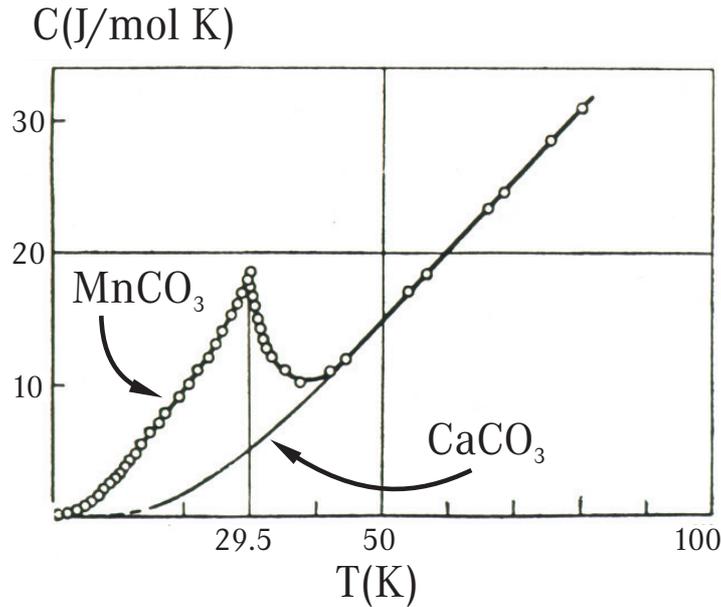


Abbildung 1.5.: Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme c_p von MnCO_3 im Vergleich zu der von CaCO_3 . Durch das Fehlen unkompensierter magnetischer Momente repräsentiert CaCO_3 den Beitrag der Elektronen und Phononen zur spezifischen Wärme. Die Abweichungen davon für MnCO_3 wird durch das magnetische Moment des Mangan-Ions verursacht. Weit unterhalb der Néel-Temperatur $T_N = 29,5$ K nimmt der magnetische Beitrag einen ähnlichen kubischen Verlauf wie der Phononenbeitrag. Diese Abb. ist dem „Gopal“ [8] entnommen.

talle lässt sich dagegen bei tiefen Temperaturen gut mit

$$c(T) = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^{3/2} \quad (1.33)$$

beschreiben, wobei die ersten beiden Terme der zuvor besprochenen Debye’schen Tieftemperaturapproximation Gl. (1.23) entsprechen. Diese Beschreibung ist auch für ferrimagnetische Magnonen-Beiträge gültig, wobei die meisten Ferrimagneten Isolatoren sind und der erste Term in Gl. (1.33) vernachlässigt werden kann.

Die Berechnung für eine antiferromagnetisch (**afm**) geordnete Kette (s. Abb. 1.4) ist wesentlich komplizierter (vgl. auch Fußnote 10). In vielen Fachbüchern wird jedoch angegeben, dass umfassende Rechnungen zu einer linearen Dispersionsrelation

$$\omega(k) = F_{\text{afm}} \frac{2J_0 S a^2}{\hbar} k \quad (1.34)$$

führen. Die Berechnung der spezifischen Wärme erfolgt deshalb in analoger Weise zum Debye-Modell. In der Tieftemperaturnäherung ergibt sich wie für die akustischen Phononmoden eine kubische Abhängigkeit für die spezifische Wärme

$$c_{\text{mag}}^{\text{afm}}(T) = F'_{\text{afm}} R_{\text{Gas}} \left(\frac{k_B T}{2J_0 S} \right)^3 \quad (1.35)$$

von der Temperatur. Gibt es auch hier eine Energielücke in der Dispersion der Magnonen, so wird Gl. (1.35) in Analogie zu Gl. (1.32) um einen exponentiellen Term erweitert.

Im Gegensatz zu den fm Magnonen lässt sich der Beitrag der afm Magnonen nur schwer vom Phononenbeitrag unterscheiden. Dies gelingt in den meisten Fällen nur dann, wenn dieser Beitrag vergleichsweise groß ist. Auch dann empfiehlt sich für die Analyse die Verwendung eines Substituenten. Ein gutes Beispiel dafür wird in Abb. 1.5 gegeben. Dort ist die spezifische Wärme von MnCO_3 mit dem magnetischen Mangan-Ion im Vergleich zu der von CaCO_3 aufgetragen, wo unkompenzierte magnetische Momente fehlen. Der Unterschied zwischen beiden Kurven ist dem Beitrag der Magnonen zu zumessen. Weit unterhalb der Néel-Temperatur $T_N = 29,5\text{K}$ nimmt der magnetische Beitrag einen ähnlichen kubischen Verlauf wie der Phononenbeitrag. Deutliche Abweichungen von diesem Verlauf gibt es in der Nähe von T_N , wo eine deutliche Anomalie zu beobachten ist. Solche anomalen Beiträge, die in der Nähe von Phasenübergängen auftauchen, werden im Abschnitt 1.1.5 besprochen.

Ergänzend sei noch erwähnt, dass Paramagneten, d. h. Verbindungen mit unkompenzierten Spins, die jedoch keine langreichweitige Ordnung ausbilden, keinen magnetischen Beitrag zur Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme c_H bei konstantem Magnetfeld¹² liefern. Ausgenommen davon ist die so genannte *Schottky*-Anomalie, die ebenfalls im Abschnitt 1.1.5 besprochen wird.

1.1.4 Spezifische Wärme magnetisch geordneter Metalle

Neben den oben genannten Beiträgen von Spinwellen ist bei magnetisch geordneten Metallen noch ein weiterer wichtiger Effekt in der spezifischen Wärme zu beobachten. Sind die Leitungselektronen magnetisch geordnet, so gibt es eine Lücke in ihrem Anregungsspektrum. Diese reduziert die Zustandsdichte $D(E_F)$ an der Fermi-Energie und ist nach Gl. (1.7) mit einer Verringerung des Sommerfeld-Koeffizienten verbunden. Eine solche Beobachtung wurde an Chrom und einigen seiner Legierungen gemacht [10], die eine afm Spindichtewelle (**SDW**) ausbilden (s. Abb. 1.6). Das Phänomen der SDW wird in Abschnitt 1.2.3 näher ausgeführt.

1.1.5 Anomale Beiträge und Phasenübergänge

Für anomale Beiträge in der spezifischen Wärme gibt es keine klare Definition. Im allgemeinen Sprachgebrauch werden damit Spitzen (engl. *peaks*), Buckel (engl. *humps*) oder Stufen (engl. *steps*) im Temperaturverlauf der spezifischen Wärme bezeichnet, die im Zusammenhang mit kooperativen (z. B. Phasenübergang) oder nicht-kooperativen (z. B. Schottky-Anomalie) Ordnungsphänomenen stehen. Der Begriff „Anomalie“ hat sich historisch geprägt, da in den frühen Tagen der Kalorimetrie nicht immer bekannt war, woher genau diese Beiträge stammen.

¹²Die spezifische Wärme c_M bei konstanter Probenmagnetisierung von Paramagneten liefert dagegen durchaus magnetische Beiträge. Dies kommt jedoch in der Praxis kaum vor, da es technisch einfacher ist das äußere Feld H konstant zu halten.

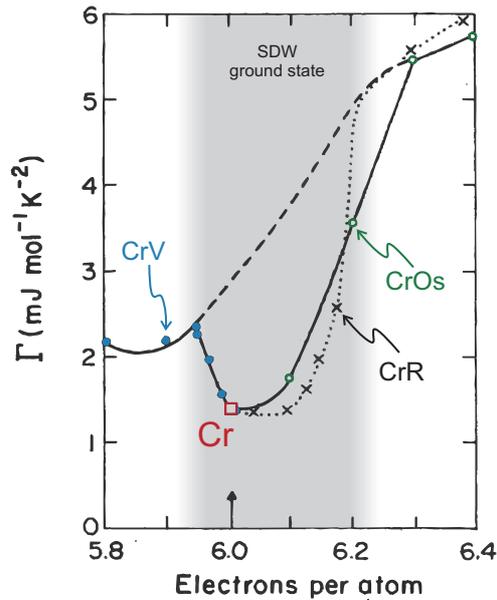


Abbildung 1.6.: Der Sommerfeld-Koeffizient (hier Γ) in Abhängigkeit der $3d$ - $4s$ -Bandfüllung gemessen an verschiedenen Cr-Legierungen und reinem Chrom nach [9]. Die Legierungen (grau unterlegt), die eine afm SDW ausbilden, zeigen im Grundzustand einen deutlich reduzierten elektronischen Beitrag zur spezifischen Wärme. Die gestrichelte Linie gibt den Verlauf wieder, wie er ohne SDW-Ordnung angenommen wird (Abschätzung aus Untersuchungen an den homologen Legierungen ohne SDW: MoNb, MoRe, WTa und WRe).

1.1.5.1 Die Schottky-Anomalie

Wenn die $J(J+1)$ -fache Entartung des Grundzustandes der Elektronen eines freien Atoms (Ions) durch den Einbau in ein Kristallgitter (teilweise) aufgehoben wird, kann mit Erhöhung der Temperatur eine thermische Umbesetzung erfolgen, wenn die thermische Energie vergleichbar mit der Energielücke der Aufhebung wird. Diese Umbesetzung führt zu einem breiten Peak in der spezifischen Wärme, der als Schottky-Anomalie bezeichnet wird. Hierbei handelt es sich um ein nicht-kooperatives Ordnungsphänomen, da die Umordnung der Teilchen (z. B. Elektronen, Ionen) nicht durch die (kollektive) Wechselwirkung untereinander getrieben wird.

Die Zustandssumme für ein Teilchen in einem n -Niveau-System, wobei das i -te Niveau (mit der Energie ϵ_i) g_i -fach entartet ist, wird gegeben durch

$$Z = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/k_B T}. \quad (1.36)$$

Damit bestimmt sich die mittlere thermische Energie für ein Mol Teilchen zu

$$E_{\text{mol}} = N_A k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) = N_A \frac{\sum_i \epsilon_i g_i \exp(-\epsilon_i/k_B T)}{\sum_i g_i \exp(-\epsilon_i/k_B T)}. \quad (1.37)$$

Gemäß Gl. (1.1) wird der Schottky-Anteil der molaren spezifischen Wärme zu

$$c_{\text{Sch}}(T) = \frac{\partial E_{\text{mol}}}{\partial T} = \frac{R}{T^2} \frac{\sum_i \Delta_i^2 G_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\Delta_j - \Delta_i)^2 G_i G_j}{(1 + \sum_i G_i)^2} \quad (1.38)$$

mit $G_i = g_i/g_0 \exp(-\Delta_i/T)$ berechnet. Dabei stellt der Faktor $1/2$ im zweiten Term des Zählers sicher, dass jede mögliche Umbesetzung vom i -ten auf das j -te Niveau nur einmal beiträgt.

Die Schottky-spezifische Wärme Gl. (1.38) über die Temperatur aufgetragen, ergibt den oben genannten breiten Peak, dessen Maximum speziell für ein Zwei-Niveaus-System ohne weitere Entartung bei $T_{\max} = 0,42\Delta$ liegt. Weit oberhalb des Maximums ist der Verlauf proportional zu T^{-2} und weit unterhalb exponentiell wachsend, wie er auch schon in Gl. (1.32) eingeführt wurde.

1.1.5.2 Die Klassifizierung von Phasenübergängen — Vorbetrachtungen

Phasenübergänge sind allgemein kollektive Phänomene, da die Umstrukturierung der Materie von der Wechselwirkung seiner Teilchen untereinander getrieben wird. Eine Umstrukturierung von Materie ist immer mit einer Änderung der Entropie verbunden.

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die spezifische Wärme aus der inneren Energie berechnet (s. Gl. (1.1)). Diese ist ein thermodynamisches Potential¹³ mit den natürlichen Variablen Entropie S und Volumen V :

$$dU(S,V) = TdS - pdV. \quad (1.39)$$

Da es in der Praxis jedoch einfacher ist, den (äußeren) Druck p konstant zu halten, als das Volumen, ist es wesentlich günstiger, die spezifische Wärme aus der Enthalpie H zu bestimmen. Diese ist ein Potential in den natürlichen Variablen Entropie und Druck:

$$dH(S,p) = TdS + Vdp. \quad (1.40)$$

Die Ableitung der Enthalpie nach der Temperatur bei konstantem Druck ist gleich der Wärmekapazität:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (1.41)$$

Diese Definition ist mit der aus Gl. (1.2) äquivalent, da Wärme und Entropie über den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik durch $\delta Q = TdS$ miteinander verknüpft sind. Nach Gl. (1.41) ist die spezifische Wärme bei konstantem Druck ein Maß für die Entropieänderungen pro Temperatur und damit eine geeignete Größe, um Phasenumwandlungen zu studieren.

Da sich die thermodynamischen Potentiale mittels der Legendre-Transformation¹⁴ in einander überführen lassen, ist die Enthalpie proportional zur Temperaturableitung der Gibbs-Energie

$$dG(T,p) = -SdT + Vdp \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S. \quad (1.42)$$

¹³Alle thermodynamischen Potentiale werden hier als totales Differential dargestellt, da sich so ihre natürlichen Variablen leicht identifizieren lassen.

¹⁴Die Legendre-Transformation führt eine Funktion $f(x)$ in eine Funktion $g(\partial f/\partial x)$ über.

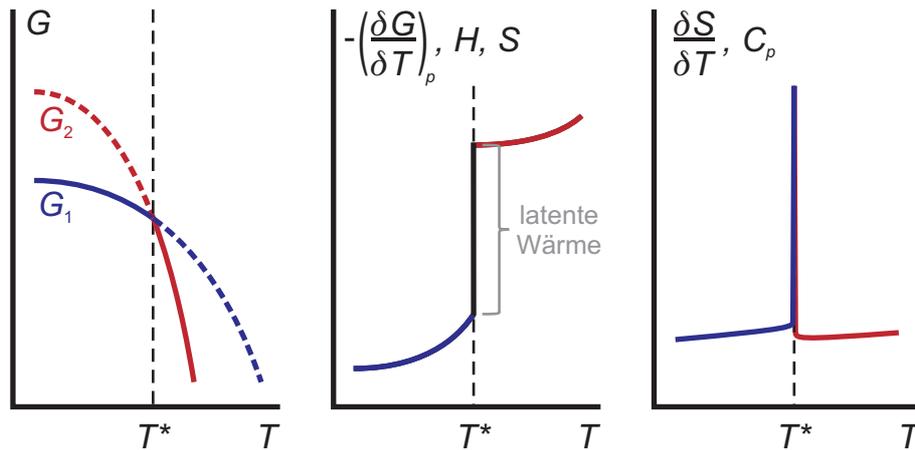


Abbildung 1.7.: Schematische Darstellung der Änderung thermodynamischer Eigenschaften am Phasenübergang erster Ordnung. Die Gibbs-Energie (linker Graph) der Tieftemperaturphase G_1 kreuzt bei der Übergangstemperatur T^* die der Hochtemperaturphase G_2 . Die Ableitung der Gibbs-Energie $-(\partial G/\partial T)_p$ bei konstantem Druck, welche proportional zur Enthalpie H und Entropie S ist, zeigt an dieser Stelle einen Sprung (mittlerer Graph). Dieser Sprung entspricht einer latenten Wärme (z. B. Schmelzenthalpie). Die Wärmekapazität C_p (rechter Graph), die proportional zur ersten Ableitung der Entropie und zur zweiten Ableitung der Gibbs-Energie nach der Temperatur ist, divergiert bei T^* .

Mittels der Gibbs-Energie hat Paul Ehrenfest eine Klassifikation der Phasenübergänge vorgenommen.

1.1.5.3 Der Phasenübergang erster Ordnung

Ein Phasenübergang erster Ordnung ist eine Phasenumwandlung, bei der die erste Ableitung der Gibbs-Energie an der Übergangstemperatur unstetig ist. Die thermodynamischen Eigenschaften in der Umgebung eines Phasenübergangs erster Ordnung sind schematisch in Abb. 1.7 dargestellt. Die Gibbs-Energien beider Phasen kreuzen sich bei der Übergangstemperatur T^* und die erste Ableitung, welche proportional zur Enthalpie sowie zur Entropie ist, macht an dieser Stelle einen Sprung. Dieser Sprung entspricht einer latenten Wärme, die z. B. im Fall des Schmelzens von Wasser gleich der Schmelzenthalpie ist. Die Wärmekapazität, proportional zur Temperaturableitung der Entropie, divergiert am Phasenübergang. Ein Phasenübergang erster Ordnung manifestiert sich also in der spezifischen Wärme als δ -Anomalie.

Eine zweite wesentliche Eigenschaft eines Phasenübergangs erster Ordnung ist die Hysterese der Übergangstemperatur. Da es sich hierbei um einen diskontinuierlichen Übergang handelt, kommt es zu einer Phasenkoexistenz am Übergang. Diese ist mit einer Keimbildung verbunden. Das Bilden eines Keims erfordert jedoch das Aufbringen von Grenzflächenenergie, die proportional zum Quadrat des Radius des Keims ist. Gleichzeitig wird die Gibbs-Energie der günstigeren Phase abgesenkt, welche proportional zum Volumen (d. h. zur dritten Potenz des Radius) des Keims ist. Für sehr kleine Keime gewinnt die Grenzflächenenergie und diese muss erst überwunden werden, damit die Materie einen Phasenübergang unterläuft. Dies verschiebt den Phasenübergang beim Kühlen zu einer tieferen (Unterkühlung) und beim Heizen zu einer höheren Temperatur (Überhitzen).

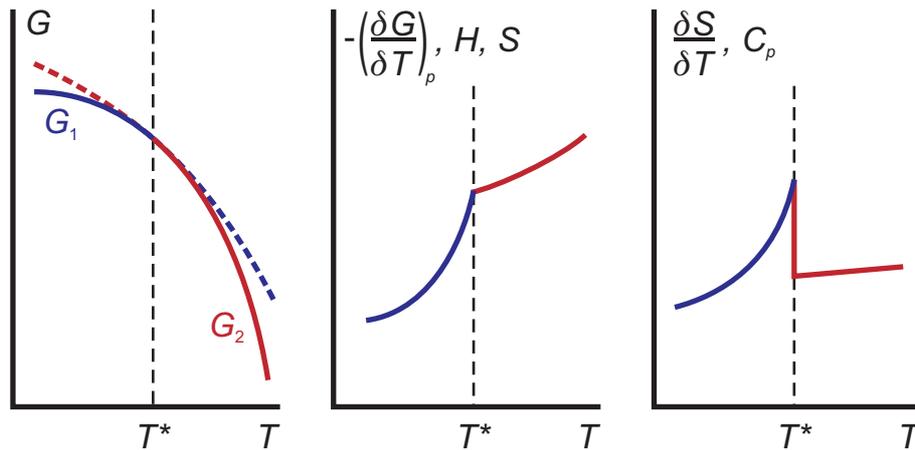


Abbildung 1.8.: Schematische Darstellung der Änderung thermodynamischer Eigenschaften am Phasenübergang zweiter Ordnung. Die Gibbs-Energien (linker Graph) beider Phasen gehen bei der Übergangstemperatur T^* kontinuierlich ineinander über. Die Ableitung nach der Temperatur und somit die Enthalpie H sowie die Entropie S zeigen einen Knick bei T^* (mittlerer Graph). Dies führt zu einem Sprung in der Wärmekapazität C_p am Phasenübergang (rechter Graph).

1.1.5.4 Der Phasenübergang zweiter Ordnung

Ein Phasenübergang zweiter Ordnung ist eine Phasenumwandlung, bei der zwar die erste Ableitung der Gibbs-Energie stetig, allerdings die zweite Ableitung an der Übergangstemperatur ein Sprung aufweist. Dies ist schematisch in Abb. 1.8 dargestellt. Die Gibbs-Energien beider Phasen gehen bei der Übergangstemperatur T^* kontinuierlich ineinander über. Damit zeigt die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie sowie der Entropie an dieser Stelle einen Knick, was zu einem Sprung in der spezifischen Wärme führt.

Ein Phasenübergang zweiter Ordnung ist also ein kontinuierlicher Übergang, mit dem keine latente Wärme verbunden ist. Ein Beispiel dafür ist die magnetische Ordnung eines Ferromagneten, da der Ordnungsparameter, die spontane Magnetisierung, an der Phasengrenze erstmalig auftaucht und sich bei weiterem Kühlen stetig vergrößert. Auch das Eintreten von einer normalleitenden in eine supraleitende Phase ist ein kontinuierlicher Übergang. Beide Phasenübergänge werden in den folgenden zwei Abschnitten näher beschrieben,

1.1.5.5 Die λ -Anomalie am Beispiel eines magnetischen Phasenübergangs

Wird der magnetische Phasenübergang von MnCO_3 aus Abb. 1.5 mit dem Schema aus Abb. 1.8 rechts verglichen, so gleicht dieser nicht einem scharfen Sprung an der Übergangstemperatur T_N . Auch oberhalb des Phasenübergangs gibt es deutliche anomale Beiträge zur spezifischen Wärme.

Diese zusätzlichen Beiträge sind häufig bei Phasenübergängen zweiter Ordnung zu beobachten und liegen in ihrer kontinuierlichen Natur begründet. Auch oberhalb des Phasenübergangs gibt es kurzreichweitige Korrelationen, die zu Fluktuationen führen. D. h. die Tieftemperaturphase entsteht innerhalb eines kleinen Raumgebietes des Materials und kollabiert nach kurzer Zeit wieder. Mit Annäherung an die Übergangstemperatur werden

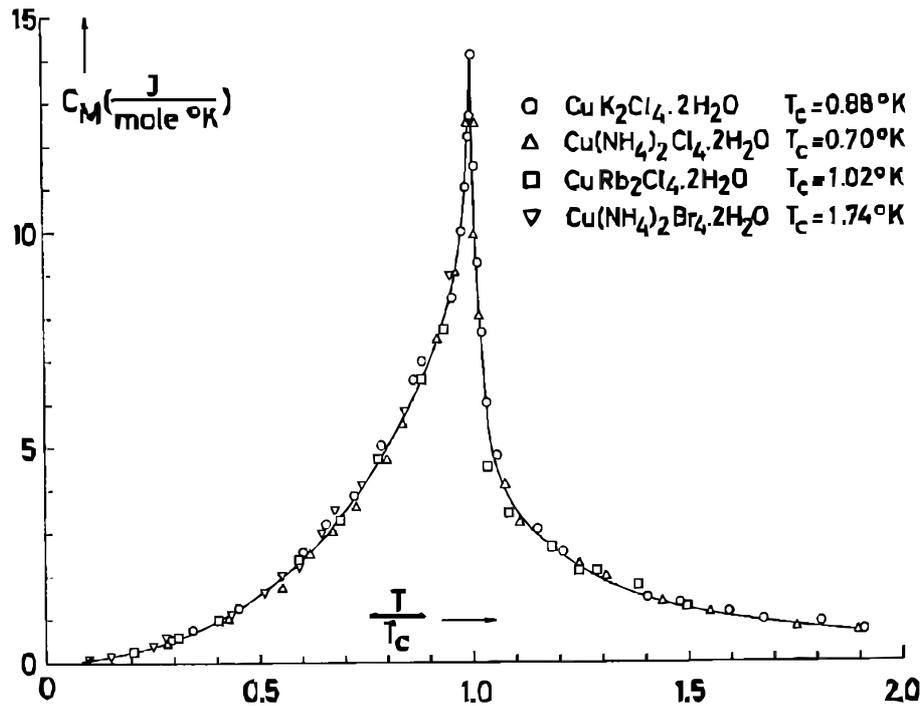


Abbildung 1.9.: Die λ -Anomalien am magnetischen Phasenübergang verschiedener ferromagnetischer Substanzen. Die Punkte sind die Messdaten und die durchgezogene Linie entspricht einer Berechnung nach dem Heisenberg-Modell Gl. (1.43), welche zu einer logarithmischen Divergenz der spezifischen Wärme an der Curie-Temperatur T_C führt. Diese Grafik ist Ref. [11] entnommen.

diese Raumgebiete größer, die Korrelationslänge steigt und die Fluktuationen nehmen zu. Am Phasenübergang kommt es zu einer langreichweitigen Ausbildung der Tieftemperaturphase, die Korrelationslänge divergiert, was zu einer Divergenz in der spezifischen Wärme führt. Ein Phasenübergang zweiter Ordnung, bei dem die spezifische Wärme am Übergang divergiert, wird als λ -Anomalie bezeichnet.

Für gewöhnlich lassen sich die Fluktuationsbeiträge, nachdem ein geeigneter Sprung, der dem eigentlichen Phasenübergang entspricht, abgezogen wurde, links und rechts vom Phasenübergang durch ein Potenzgesetz beschreiben. Der Exponent wird dann kritischer Exponent der Phase genannt und ist laut der Universalitätshypothese nicht von der Beschaffenheit des Systems selbst, sondern nur von der Dimensionalität, der Spin-Dimensionalität und Reichweite der Wechselwirkungen abhängig.

Im Fall magnetischer Phasenübergänge lassen sich die Fluktuationsbeiträge aus dem Ising-Modell im Magnetfeld

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{ij} S_i^z S_j^z - \mu_0 H \sum_i g \mu_B S_i^z \quad (1.43)$$

berechnen. Das Ising-Modell ist ein Spezialfall des Heisenberg-Modells Gl. (1.28), bei dem die Dimensionalität des Spins auf die z -Achse beschränkt wird. Mit g wird der g -Faktor angegeben und μ_B bezeichnet das Bohrsche-Magneton. Die Rechnung für die eindimensionale

Kette (vgl. Abb. 1.3 oben) führt zu einem logarithmischen Anwachsen der Fluktuationen

$$C_{\text{mag}} \approx K_1 \log |T - T_C| \quad \text{für} \quad T > T_C \quad (1.44)$$

$$C_{\text{mag}} \approx K_2 \log |T_C - T| \quad \text{für} \quad T < T_C \quad (1.45)$$

bei Erreichen der Übergangstemperatur T_C . Die Berechnung für den zwei- und dreidimensionalen Fall ist ungleich aufwendiger. Es kann aber gezeigt werden, dass sich das logarithmische Verhalten ohne Vorbehalt übertragen lässt. In Abb. 1.9 wird gezeigt, dass dieses Ergebnis in hervorragender Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden steht.

1.1.5.6 Die Anomalie am supraleitenden Phasenübergang

L. N. Cooper konnte 1956 nachweisen, dass bei Vorhandensein einer noch so kleinen attraktiven Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen eines Materials, das Fermigas im Grundzustand instabil wird. Es wird vielmehr eine Paarbildung der Elektronen (Cooper-Paare) bevorzugt. Darauf basierend entwickelten J. Bardeen, L. N. Cooper und J. Schrieffer ein Jahr später eine sehr erfolgreiche mikroskopische Theorie (BCS-Theorie) der Supraleitung, nach der eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen über virtuelle Phononen vermittelt wird. Demnach verhalten sich die Cooper-Paare wie Bosonen und bilden im Grundzustand ein Bose-Einstein-Kondensat aus. Damit trägt dieses Kondensat keine Entropie, was den elektronischen Anteil der spezifischen Wärme in der supraleitenden Phase entscheidend verändert.

In Abb. 1.10 ist als Beispiel der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme von Aluminium sowohl im supraleitenden als auch im normalleitenden Zustand aufgetragen. Im normalleitenden Zustand (bei Magnetfeldern oberhalb des kritischen Feldes B_C) nimmt die spezifische Wärme den gewohnten linearen Verlauf, wie er bereits im Abschnitt 1.1.1 dargestellt wurde. In der supraleitenden Phase hat das Anregungsspektrum der Cooper-Paare eine Energielücke 2Δ , die überwunden werden muss, um die Paare aufzubrechen. Die Energielücke stellt gleichzeitig auch den Ordnungsparameter der supraleitenden Phase dar. Sie ist abhängig von der Cooper-Paardichte und damit auch abhängig von der Temperatur, da die Kondensation unterhalb der Übergangstemperatur T_C stetig zunimmt.

Für die spezifische Wärme c_s ergibt sich in der supraleitenden Phase nach der BCS-Theorie mit steigender Temperatur ein exponentiell wachsender Verlauf

$$\frac{c_s}{\gamma T_C} = 14 e^{-\Delta/k_B T} \quad (1.46)$$

bis zur Übergangstemperatur T_C und springt oberhalb davon zurück auf den Beitrag normalleitender Elektronen. In Abb. 1.10 wird dies durch die gelbe Linie dargestellt, wobei von einem weiteren wichtigen Ergebnis der BCS-Theorie

$$2\Delta_0 \approx 3,53 k_B T_C \quad (1.47)$$

Gebrauch gemacht wurde, das einen Zusammenhang zwischen der Energielücke Δ_0 im

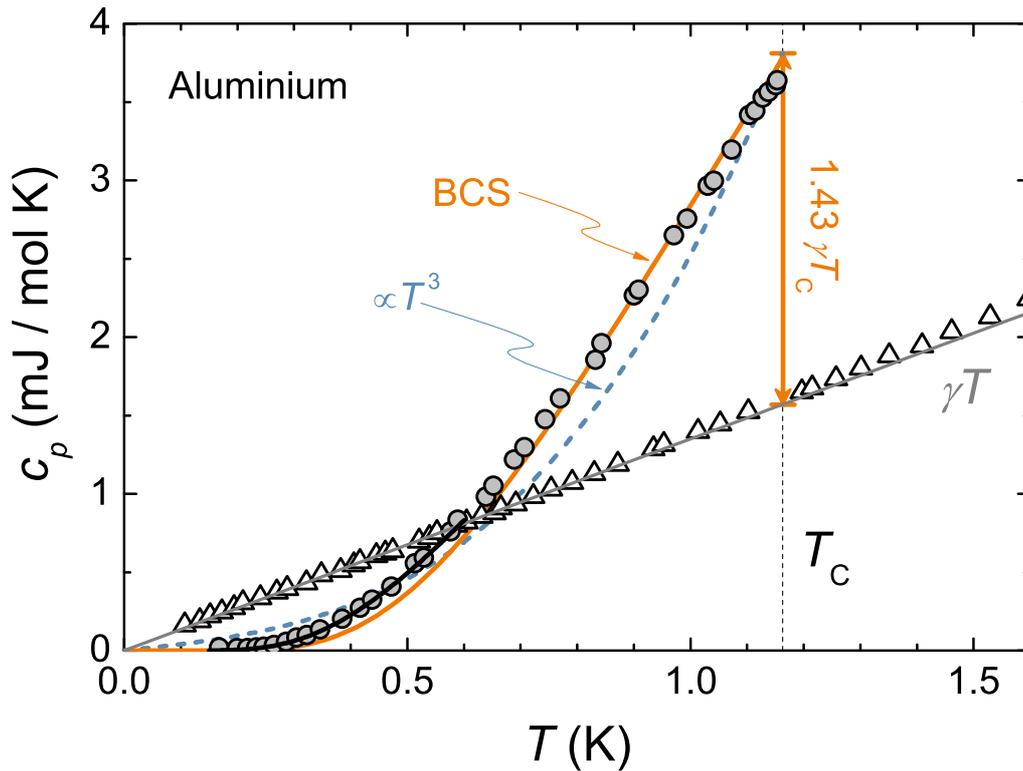


Abbildung 1.10.: Die Variation der spezifischen Wärme von Aluminium bei tiefen Temperaturen im supraleitenden Zustand bei $B = 0$ (o) und im normalleitenden Zustand bei $B = 300$ G (Δ). Die gelben Linien geben die Anomalie so wieder, wie sie von der BCS-Theorie vorausgesagt wird: ein exponentiell ansteigender Verlauf mit einem Sprung von $1,43 \gamma T_C$ an der Sprungtemperatur T_C . Die schwarze durchgezogene Linie entspricht einer exponentiellen Anpassung durch Phillips *et al.* [12]. Die Messdaten sind derselben Arbeit entnommen. Zum Vergleich ist ebenfalls der Verlauf eines T^3 -Gesetzes ein gezeichnet, wie er sich aus einer einfachen thermodynamischen Betrachtung ergibt (blau gestrichelte Linie).

Grundzustand und der Sprungtemperatur herstellt. Der Vorfaktor in Gl. (1.46) ist so gewählt, dass sich die spezifische Wärme der supraleitenden Phase $c_s(T_C)$ an der Sprungtemperatur von der normalleitenden Phase $c_n(T_C)$ um

$$(c_s - c_n)|_{T_C} = 1,43 \gamma_n T_C, \quad (1.48)$$

unterscheidet. Auch dies ist ein wichtiges Ergebnis der BCS-Theorie und gibt die Möglichkeit den Sommerfeld-Koeffizienten γ_n der normalleitenden Elektronen auch über die Sprunghöhe der Anomalie am Phasenübergang abzuschätzen. Der Zusammenhang aus Gl. (1.48) bleibt oft auch dann erhalten, wenn durch zusätzliche Wechselwirkungen der Sommerfeld-Koeffizient mittels Gl. (1.9) angepasst werden muss.

Eine rein thermodynamische Bestimmung der spezifischen Wärme, wobei die Temperaturabhängigkeit der Gibbs-Energie G_s der supraleitenden Phase aus dem Verlauf der Phasengrenze $B_C(T)$ im Magnetfeld bestimmt wird, wie sie sich aus der BCS-Theorie ergibt, führt zu einer T^3 -Abhängigkeit. Dieses Verhalten ist ebenfalls in Abb. 1.10 aufgetragen und beschreibt die Daten schlechter.

1.2 Die magnetische Suszeptibilität

Wird ein äußeres Magnetfeld der Stärke \mathbf{H}_{app} (von engl. *applied*) an Materie angelegt, so wird durch die Wechselwirkung mit dem Magnetfeld die Flussdichte

$$\mathbf{B}_{\text{in}} = \mu_0(\mathbf{H}_{\text{app}} + \mathbf{M}) \quad (\text{in SI-Einheiten}) \quad (1.49)$$

$$\mathbf{B}_{\text{in}} = \mathbf{H}_{\text{app}} + 4\pi\mathbf{M} \quad (\text{in cgs-Einheiten}) \quad (1.50)$$

im Inneren der Materie verändert. Dabei wird mit \mathbf{M} die Magnetisierung der Probe und mit μ_0 die Permeabilität des Vakuums angegeben. Aus Gl. (1.49) erkennt man, dass im SI-Einheitensystem die Magnetisierung und die Feldstärke die gleiche Dimension haben. Im cgs-Einheitensystem ist nach Gl. (1.50) magnetische Feldstärke und Flussdichte von gleicher Dimension.

Die Fähigkeit von Materie sich durch ein äußeres Feld¹⁵ magnetisieren zu lassen, wird Suszeptibilität χ (von lat. für „Übernahmefähigkeit“) genannt. Sie ist allgemein über

$$\chi = \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{H}} \stackrel{\text{cgs}}{=} \frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \quad (1.51)$$

definiert. Der zweite Teil von Gl. (1.51) gilt nur im cgs-System, weil nur hier H^2 die Dimension einer Energiedichte hat, wobei F die Freie-Energie angibt. Zusätzlich wurde dort angenommen, dass \mathbf{H} und \mathbf{M} in die gleiche Richtung zeigen. In beiden Einheitensystemen ist die Suszeptibilität dimensionslos und der Vergleich zwischen beiden wird durch die Beziehung $\chi^{\text{SI}} = 4\pi\chi^{\text{cgs}}$ gegeben.

Bereits durch die oben angegebenen Beziehungen lässt sich eine gewisse Klassifizierung von Materialien bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften vornehmen. Wird das äußere Feld durch die Magnetisierung im inneren der Probe abgeschwächt, d. h. die Suszeptibilität nimmt Werte von $-1 \dots 0$ an, spricht man von Diamagnetismus. Kommt es durch eine positive Magnetisierung innerhalb der Materie zu einer leichten Erhöhung der Flussdichte, d. h. die Suszeptibilität liegt im Bereich von $0 < \chi < 1$, handelt es sich um Paramagnetismus. Für den Fall, dass die Flussdichte im Inneren stark erhöht wird, d. h. $\chi \gg 1$, liegt ein fm Verhalten vor.

Soll eine mikroskopische Erklärung für das jeweilige Verhalten von Materie im Magnetfeld angegeben werden, gilt es noch zwischen itineranten und lokalisierten Momenten zu unterscheiden. Im Fall der itineranten Momente wird das magnetische Moment, welches für die Magnetisierung der Probe verantwortlich ist, von frei beweglichen Leitungselektronen getragen. In dem anderen Fall sind die Elektronen, die das magnetische Moment tragen, am Ort ihrer Ionen gebunden.

¹⁵Es wird hierbei davon ausgegangen, dass die angelegte magnetische Feldstärke dieselbe ist, die am Ort der Probe wirkt.

1.2.1 Die Pauli-Suszeptibilität

Die Pauli-Suszeptibilität beschreibt das paramagnetische Verhalten von Metallen. In einem Metall tragen nur die Leitungselektronen in der Nähe der Fermi-Energie zur Magnetisierung bei. Vernachlässigt man den Bahndrehimpuls der Elektronen, d. h. es wirkt nur der g -Faktor des freien Elektrons von zwei, so führt ein Magnetfeld B zu einer kleinen Aufspaltung des Leitungsbandes mit der Energie $2\mu_B B$. Dabei gibt $\mu_B = e\hbar/(2m_e)$ das Bohrsche Magneton an, wenn e die Elementarladung und m_e die Masse des freien Elektron ist. Die Zahl der Elektronen n_\uparrow pro Einheitsvolumen mit Spin-up, deren Spin also in Richtung des Magnetfeldes zeigt, ist $n_\uparrow = \frac{1}{2}D(E_F)\mu_B^2 B$. Dies ist dieselbe Zahl an Elektronen pro Einheitsvolumen die dem Band der Spin-Down-Zustände, deren Spins also entgegen des Feldes gerichtet sind, fehlen. Damit ergibt sich die Magnetisierung zu

$$M = \mu_B(n_\uparrow - n_\downarrow) = D(E_F)\mu_B^2 B \quad (1.52)$$

und die (statische) Pauli-Suszeptibilität lässt sich daraus in cgs-Einheiten zu

$$\chi_P = \frac{M}{H} = \mu_B^2 D(E_F) \quad (1.53)$$

ableiten. Damit stellt die Messung der Pauli-Suszeptibilität eine weitere Möglichkeit dar, die Zustandsdichte der Elektronen an der Fermi-Energie experimentell zu bestimmen. Nach Gl. (1.53) ist die Pauli-Suszeptibilität nicht explizit von der Temperatur abhängig. Dies ändert sich bei einer genaueren Betrachtung, da die Näherung $E_F = \mu$, welche in Gl. (1.52) gemacht wurde, streng genommen nur für $T = 0$ gilt. Oberhalb davon ist das chemische Potential μ und damit auch die Zustandsdichte an dieser Stelle sehr wohl von der Temperatur abhängig (weiterführende Diskussion in Abschnitt 3.4, vgl. auch Gl. (3.7) sowie die Temperaturabhängigkeit des Sommerfeld-Koeffizienten in Abschnitt 1.1.1). Für $T \ll T_F$ bleibt $E_F = \mu$ eine gute Näherung und die Pauli-Suszeptibilität ist weitgehend konstant.

1.2.2 Die Curie-Weiß-Suszeptibilität

Das Curie'sche Gesetz beschreibt die Magnetisierung eines Systems N identischer Atomrümpfe mit den gleichen Gesamtdrehimpulsen J und ist eine Hochtemperaturnäherung. Sind nur die $(2J+1)$ niedrigsten Zustände mit nennenswerter Wahrscheinlichkeit thermisch besetzt, so lässt sich die Magnetisierung nach Gl. (1.51) aus der freien Energie berechnen, wie sie in der statistischen Mechanik definiert ist, und ergibt sich zu

$$M = \frac{N}{V} g \mu_B J B_J \left(\frac{g \mu_B J H}{k_B T} \right), \quad (1.54)$$

wobei $B_J(x)$ die Brillouin-Funktion ist. Um die Suszeptibilität im Fall hoher Temperaturen ($g \mu_B H \ll k_B T$) zu erhalten, wird Gl. (1.54) in der Nähe von null in eine Taylor-Reihe entwickelt und anschließend nach dem Feld abgeleitet. Es ergibt sich damit das bekannte

Curie-Gesetz

$$\chi^{\text{mol}} = \frac{N_A p_{\text{eff}}^2}{3k_B T} \quad (1.55)$$

in molaren cgs-Einheiten. Dabei bezeichnet $p_{\text{eff}} = g(JLS) \mu_B \sqrt{J(J+1)}$ das effektive Moment und kann bei bekannten Quantenzahlen J , L (Bahndrehimpuls) und S (Spin) aus den Hund'schen Regeln bestimmt werden.

In Substanzen, in denen ein magnetischer Kooperativ-Effekt vorliegt (z. B. fm oder afm Wechselwirkungen), kann im paramagnetischen Temperaturbereich eine Abweichung vom Curie-Gesetz auftreten. Im einfachsten Fall lässt sich diese Abweichung in Form einer Molekularfeldtheorie beschreiben, in der alle Wechselwirkungen durch eine einzige Konstante Θ_W ausgedrückt werden. Dies führt zu einer Modifikation des Curie-Gesetzes hin zum Curie-Weiß-Gesetz (**CW**-Gesetz)

$$\chi^{\text{mol}} = \frac{N_A p_{\text{eff}}^2}{3k_B(T - \Theta_W)} \quad (1.56)$$

mit der Weiß-Konstante (auch Curie-Weiß-Temperatur) Θ_W . Aus der Weiß-Konstante kann nicht eindeutig auf den kooperativen Effekt geschlossen werden. Ist diese positiv gibt es ein Bestreben der einzelnen Momente die gesamte Magnetisierung zu vergrößern, wie es bei fm oder ferrimagnetischen Wechselwirkungen der Fall ist. Bei einer negativen Curie-Weiß-Temperatur wird die gesamte Magnetisierung gegenüber dem Fall ohne Wechselwirkung etwas abgesenkt, als Beispiel sei eine afm Korrelation genannt.

1.2.3 Antiferromagnetismus in Metallen

Nachdem in den vergangenen Abschnitten die einfachen Formen des Paramagnetismus sowohl von lokalisierten als auch itineranten Momenten dargestellt wurde, soll sich dieser Abschnitt mit den kooperativen magnetischen Phänomenen in Metallen beschäftigen. Ein sehr verbreitetes Phänomen ist das Vorhandensein einer ferromagnetischen Phase in 3d-Übergangsmetallen und ihrer Legierungen. Prominente ferromagnetische Elemente sind α -Eisen, Kobalt und Nickel, wofür E. C. Stoner eine erste Beschreibung im Rahmen einer Molekularfeldtheorie geben konnte. Eine ausführliche Darstellung des Ferromagnetismus findet man in der Monografie von A. Aharoni [13].

Wesentlich seltener ist das Auftreten einer afm Phase in Metallen und die einzigen bekannten Elemente (Chrom, α -Mangan und γ -Eisen) mit einer solchen Phase sind alle 3d-Übergangsmetalle [9]. Dennoch ist dieses Phänomen insbesondere bei Chrom von großem physikalischem Interesse, da sich hier die Möglichkeit ergibt sowohl experimentell als auch theoretisch eine Klasse von Modell-Systemen zu untersuchen, die eine Reihe von elektrischen und magnetischen Phasenübergängen unterlaufen, welche im Zusammenhang mit dem Nesting der Fermi-Oberfläche stehen [14]. Auch die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Eisenarsenid-Verbindungen bilden im un- und unterdotierten Fall eine afm Spin-

dichtewelle (**SDW**) in Verbindung mit Nesting aus (s. Abschnitt 3.2). Deshalb soll hier am Beispiel von Chrom¹⁶ näher darauf eingegangen werden.

In einer SDW verursachen die itineranten Ladungsträger eine (meist inkommensurable) Modulation des lokalen magnetischen Moments. Diese kommt zustande, wenn die durch die Endlichkeit der Fermi-Kugel verursachte Impulsabhängigkeit

$$f(u) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1-u^2}{2u} \log \left| \frac{u+1}{u-1} \right| \right) \quad (1.57)$$

der Suszeptibilität

$$\chi_{\mathbf{q}} = \chi_{\text{P}} f\left(\frac{\mathbf{q}}{2k_{\text{F}}}\right) \quad (1.58)$$

zusätzlich durch eine impulsabhängige Coulomb-Wechselwirkung $UD(E_{\text{F}}) f(\mathbf{q}/2k_{\text{F}})$ moduliert wird. Mit \mathbf{q} ist ein (beliebiger) reziproker Gitter- und mit k_{F} der Fermi-Vektor bezeichnet. Die impulsunabhängige Amplitude wird durch die temperaturunabhängige Pauli-Suszeptibilität Gl. (1.53) gegeben.

Bereits im impulsunabhängigen Fall kann man mittels einer Molekularfeldnäherung zeigen, dass die durch eine Umverteilung der Spin-Down in Spin-Up Zustände entstehende Magnetisierung

$$M = \mu_{\text{B}}(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \quad (1.59)$$

zu einer Energieabsenkung des Systems proportional zu λM^2 führt. Mit n_{\uparrow} (n_{\downarrow}) ist die Besetzungsdichte der Spin-Up (Spin-Down) Zustände bezeichnet. Setzt man $U = \mu_{\text{B}}^2 \lambda$, wobei U ein Maß für die Coulomb-Wechselwirkung ist, dann ergibt sich eine verstärkte Suszeptibilität

$$\chi = \frac{\chi_{\text{P}}}{1 - UD(E_{\text{F}})}. \quad (1.60)$$

Dies wird als Stoner-Verstärkung bezeichnet und kann für $UD(E_{\text{F}}) \geq 1$ das Auftreten der oben erwähnten spontanen fm Ordnung so genannter Bandmagneten erklären.

Setzt man nun in Gl. (1.60) die bereits oben erwähnte \mathbf{q} -Abhängigkeit genannter Größen ein, so folgt die modulierte ortsabhängige Suszeptibilität

$$\chi_{\mathbf{q}} = \frac{\chi_{\text{P}} f(\mathbf{q}/2k_{\text{F}})}{1 - UD(E_{\text{F}}) f(\mathbf{q}/2k_{\text{F}})} = \frac{\chi_{\mathbf{q}}^0}{1 - \alpha \chi_{\mathbf{q}}^0} \quad (1.61)$$

mit $\alpha = U/\mu_{\text{B}}^2$. Es kann nun der Fall auftreten, dass die Coulomb-Wechselwirkungen, welche durch α parametrisiert werden, zu einer Divergenz der Suszeptibilität $\chi_{\mathbf{q}}$ im Impulsraum führt, nämlich bei den reziproken Gittervektoren \mathbf{q} die das Produkt $\alpha \chi_{\mathbf{q}}^0$ eins werden lassen. Dies entspricht einer oszillatorischen Modulation der Suszeptibilität im Ortsraum. Ist der zur Instabilität führende Vektor \mathbf{q} gleich null entspricht dies der im Zusammenhang mit Gl. (1.60) angesprochenen fm Ordnung, im Fall $\mathbf{q} = \pi/a$ bildet sich eine kommensurable afm Ordnung heraus, wenn a die Gitterkonstante ist.

¹⁶Alle in diesem Abschnitt aufgeführten Ergebnisse, Beispiele und Formeln, Chrom und seine Legierungen betreffend, sind, wenn nicht gesondert zitiert, dem Übersichtsartikel von E. Fawcett [9] sowie der Monographie von P. Fazekas [15, Kap. 7] entnommen.

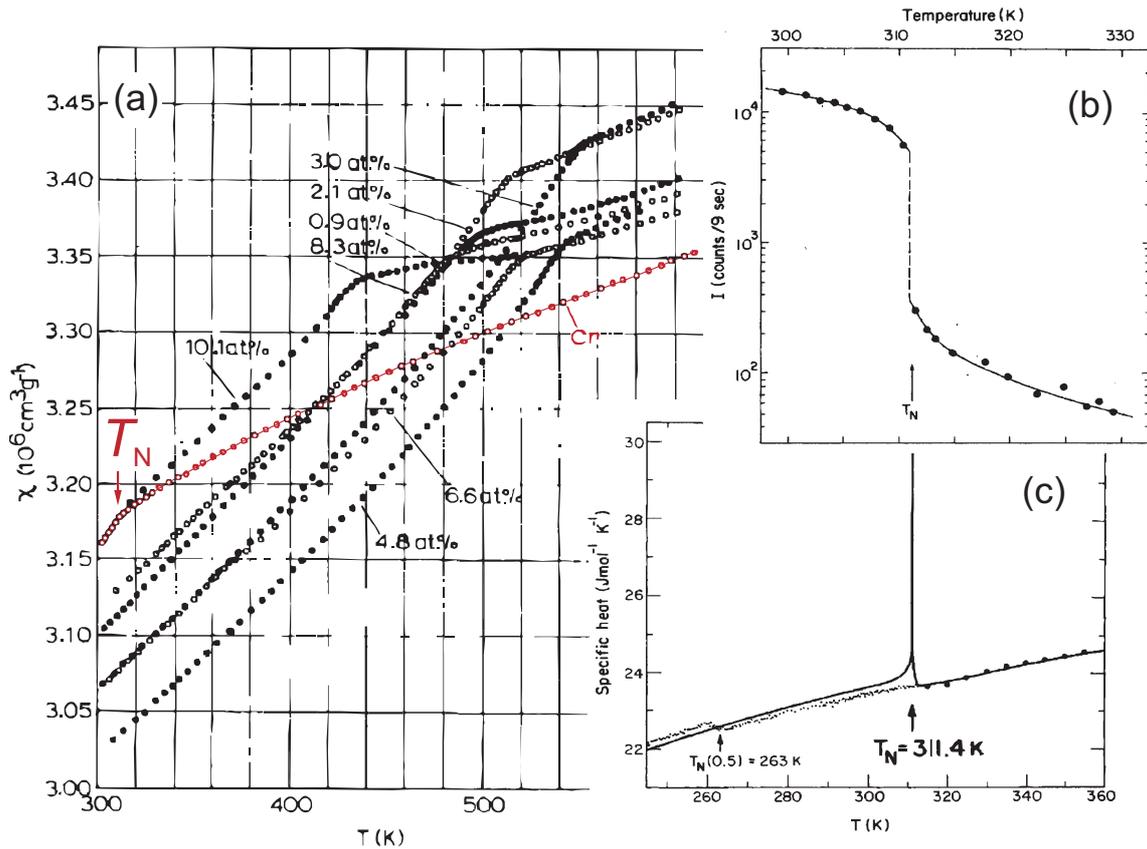


Abbildung 1.11.: Einige thermodynamische Kenngrößen von Chrom. **(a)** Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Chrom, das mit verschiedenen Gehalten von Ruthenium legiert wurde. Die Kurve für reines Chrom wurde rot hervorgehoben. Ein deutlicher Knick markiert das Einsetzen einer afm SDW unterhalb von T_N (nach S. Arajs *et al.* [16]). **(b)** Die Temperaturabhängigkeit der Intensität des Neutronen-Überstrukturefflexes, der die afm SDW anzeigt. An der Übergangstemperatur T_N kommt es beim Abkühlen zu einem diskontinuierlichen Ansteigen der Untergittermagnetisierung (aus E. Fawcett [9]). **(c)** Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme zeigt an dieser Stelle eine deutliche δ -Anomalie (aus E. Fawcett [9]).

In Chrom kommt es zur Ausbildung einer inkommensurablen SDW mit dem Wellenvektor $\mathbf{q}_z = (0, 0, 1 - \delta)a^*$, wobei $a^* = 2\pi/a$ und δ allmählich von 0,037 auf 0,048 anwächst, wenn die Temperatur von T_N auf null verringert wird. Die Ursache dafür wird mit einem Nesting der Fermi-Oberfläche begründet, d. h. wesentliche Teile der elektronenartigen Bahnen werden mit dem Vektor \mathbf{q}_z in Deckung mit den lochartigen Bahnen der Fermi-Oberfläche gebracht. Die Suszeptibilität $\chi_{\mathbf{q}}$, die als Antwortfunktion auf eine kleine Störung betrachtet werden kann, divergiert dann nach Gl. (1.61) an der Stelle \mathbf{q}_z . Es kommt zu der bereits erwähnten ortsabhängigen Modulation des lokalen magnetischen Moments. Es sei betont, dass nur die Besetzungsdichte $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ ($n_{\downarrow}(\mathbf{r})$) der Spin-Up (Spin-Down) Zustände im Ortsraum variiert, die gesamte Besetzungsdichte $n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r}) \equiv n$ aber vom Ort unabhängig ist¹⁷. Dadurch ist das Moment am Ort des magnetischen Ions im Vergleich zu dem des freien Ions deutlich reduziert.

¹⁷Eine ortsabhängige Besetzungsdichte der Ladungsträger bezeichnet man als Ladungsdichtewelle (charge density wave, CDW). Ihr liegen ähnliche Mechanismen zugrunde wie der SDW.

Die Form der Fermi-Oberfläche kann zwar die Wahl des Wellenvektors \mathbf{q}_z erklären, ist jedoch allein nicht ausreichend, um das Zustandekommen der SDW-Instabilität zu erklären. Molybdän und Wolfram (die $4d$ und $5d$ Elemente derselben Nebengruppe) haben vergleichbare Fermi-Oberflächen ohne jedoch eine SDW-Ordnung auszubilden. Es gibt demnach ein Schwellenwert für die Wechselwirkungen, um eine SDW auszubilden, der nur in Chrom überschritten zu sein scheint.

Das Verhalten einiger physikalischer Kenngrößen in der Nähe der SDW-Ordnungstemperatur T_N ist in Abb. 1.11 aufgetragen. Die magnetische Suszeptibilität (in (a) gezeigt) erfährt mit Unterschreiten von T_N eine deutliche Reduzierung, wie man es von einer afm Ordnung erwarten würde. Oberhalb von T_N wächst die Suszeptibilität linear mit steigender Temperatur mit einem konstantem Anstieg ab ca. 450 K von $\partial\chi/\partial T \approx 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol K})$. Dies entspricht nicht dem einfachen paramagnetischem Verhalten von Metallen, wie es durch die Pauli-Suszeptibilität Gl. (1.53) vorausgesagt wird. Durch Legierung mit Ruthenium wird T_N bis zu einem Legierungsgrad von ca. 4% erhöht und danach wieder abgesenkt. Das magnetische Verhalten der Proben in der Nähe von T_N wird durch Legierung sowohl oberhalb als auch unterhalb davon nicht geändert. Dies deutet darauf hin, dass der Anteil der Suszeptibilität χ_{Ru} , der von Ruthenium beigetragen wird, nicht von der Temperatur abhängt [16].

In Abb. 1.11 (b) ist die Temperaturabhängigkeit der elastischen Neutronenstreuung am Wellenvektor \mathbf{q}_z in der Umgebung von T_N aufgetragen. Mit Einsetzen der SDW-Ordnung kommt es zu einem diskontinuierlichen Anwachsen des Überstruktureflexes, der diese anzeigt. Ein Phasenübergang erster Ordnung in Chrom bei T_N kann durch die Messung der spezifischen Wärme bestätigt werden [17], die eine ausgeprägte δ -Anomalie an dieser Stelle zeigt (s. Abb. 1.11 (c)). Es wurden latente Wärmen zwischen 0,63 und 1,4 J/mol ermittelt [18]. Ein Phasenübergang erster Ordnung bei einer reinen magnetischen Ordnung ist außergewöhnlich und deutet hier darauf hin, dass in Chrom die Kopplung an Gitterfreiheitsgraden wichtig zu sein scheint.

2 Experimentelle Details

2.1 Messung der spezifischen Wärme

In der vorliegenden Arbeit wurden alle Messungen der spezifischen Wärme mit einem *Quantum Design (QD) Physical Properties Measurement System (PPMS)* durchgeführt [19]. Es handelt sich hierbei um einen kommerziellen Kryostaten mit festinstalliertem *Variable Temperature Insert (VTI)* und einer supraleitenden Magnetspule mit einem maximalen Magnetfeld von 9 T. Im Probenraum des VTIs können Temperaturen von 1,8 bis 400 K eingestellt werden. Durch Verwendung eines ^3He -Zirkulations-Kühlaggregates, der in den Probenraum des VTIs eingesetzt werden kann, ist der Temperaturbereich von 350 mK bis ca. 100 K zugänglich. Am Boden des Probenraums ist ein Interface angebracht, auf denen verschiedene Optionen in Form von standardisierten Probenhaltern (von QD „Puck“ genannt) aufgesetzt werden können (z. B. elektrischer und thermischer Transport, AC-Suszeptibilität).

Bei dem hier verwendeten spezifische Wärme-Puck (Identifikationsnummer 554) handelt es sich um ein Heizpuls-Kalorimeter (auch Relaxationskalorimeter genannt), dessen Funktionsweise im Handbuch [19] und das Messprinzip in der Arbeit von Hwang *et al.* [20] beschrieben wird. Das Kernstück des Kalorimeter-Pucks ist ein Saphirplättchen mit einem Heizer und einem Thermometer, das auf acht Drähten gespannt ist. Diese Drähte stellen die einzige mechanische und thermische Kopplung zum Bad dar und bilden darüber hinaus den elektrischen Kontakt zum Heizer und Thermometer. Die Probe wird mittels Vakuumsfett (Typ N für $T = 0 \dots 300 \text{ K}$ und Typ H für $T = 200 \dots 400 \text{ K}$ der Marke Apiezon) auf das Saphirplättchen geklebt. Typische Probenmassen liegen dabei zwischen 2 und 20 mg bei einer optimalen Probengeometrie von $2 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$, wobei die Kontaktfläche poliert sein sollte. Vom Vakuumsfett wurde selten mehr als 0,5 mg für eine Probenkontaktierung gebraucht, typischerweise ca. 1 bis 2 % der Probenmasse.

Vom Kalorimeter wird stets die gesamte Wärmekapazität, d. h. Plattform mit Heizer und Thermometer plus Apiezon und Probe, gemessen. Um daraus die Wärmekapazität der Probe zu erhalten, müssen die Wärmekapazitäten der Plattform und des Vakuumsfetts davon abgezogen werden. Sind diese durch Addenda-Messungen in speziell dafür vorgesehenen Dateien gespeichert, kann dies durch die mitgelieferten Mess- und Steuerungssoftware automatisch erfolgen. Wird eine besonders hohe Genauigkeit in den Absolutwerten der spezifischen Wärme einer Probe benötigt, sollte die Addenda des Apiezons vor der Probenkontaktierung separat gemessen werden, anstatt diese aus den spezifischen Werten der Addenda-Datei mittels der gewogenen Fettmasse zu berechnen. Andernfalls kann zur Stei-

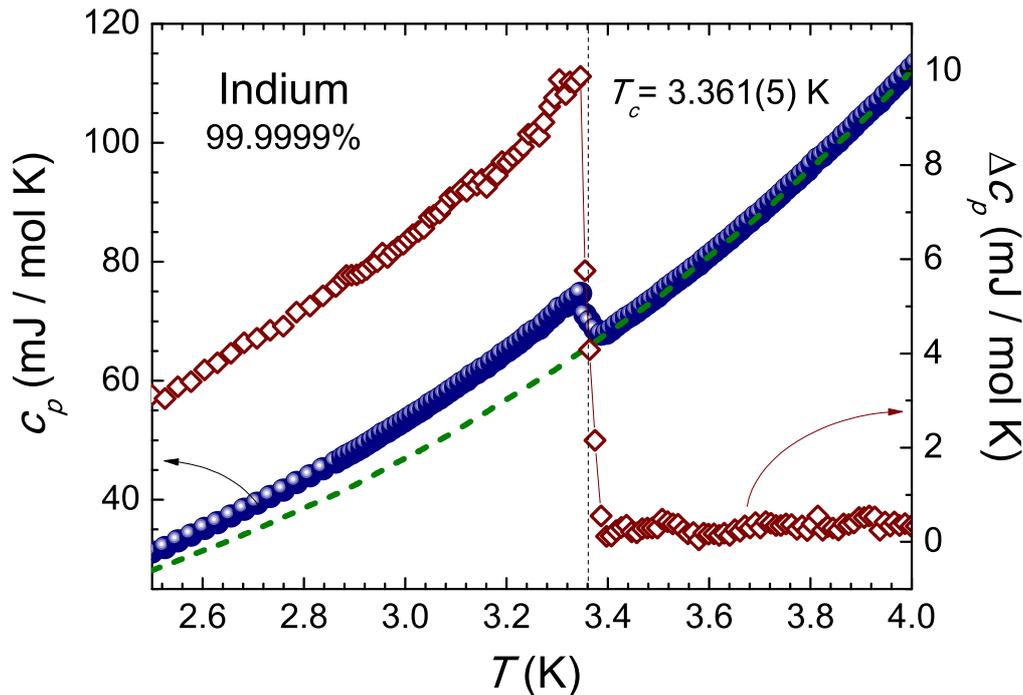


Abbildung 2.1.: Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von Indium mit einer Reinheit von 99,9999% in der Umgebung des supraleitenden Phasenübergangs. Gezeigt ist sowohl die Messung in der supraleitenden Phase ($B = 0$, blaue Punkte) als auch die in der Normalleitenden ($B = 250$ G, grün gestrichelte Linie). Die roten Rauten repräsentieren die Differenz beider Messungen. Mit $T_C = 3,361(5)$ K ist die Sprungtemperatur angegeben, wie sie durch eine entropieerhaltende Konstruktion ermittelt wurde (s. Abschnitt 4.3).

gerung der Effizienz darauf verzichtet werden, da die Messung der spezifischen Wärme ein hohes Maß an Zeit benötigt (im Durchschnitt zwischen 15 und 30 Minuten pro Messpunkt).

Bei den Messungen der spezifischen Wärme in der vorliegenden Arbeit wurden immer, wenn nicht anders angegeben, die Werte aus den Addenda-Dateien genutzt. Um die Genauigkeit dieses Verfahrens zu bestimmen, wurden mehrere Testmessungen durchgeführt. Zum ersten wurde die absolute Genauigkeit des Plattformthermometers bei tiefen Temperaturen überprüft. Dazu wurde die Übergangstemperatur des supraleitenden Phasenübergangs von hochreinem Indium gemessen, da dieser von der *International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)* als Eichpunkt verwendet wird [21, 22]. Diese Messung ist in Abb. 2.1 dargestellt und die Sprungtemperatur wurde mit $T_C = 3,361(5)$ K bestimmt. Die nach der ITS-90 festgelegte Temperatur ist $T_C = 3,4145(5)$, woraus sich eine Abweichung von rund 1,56% ergibt. In der *1976 Provisional 0.5 K to 30 K Temperature Scale (EPT-76)*, teilweise in die ITS-90 integriert) wird jedoch ausdrücklich darauf verwiesen, dass diese Temperatur nur mit dem *NBS Superconducting Fixed Point Device SRM 767* an einer Probe bestimmt wurde und Diskrepanzen zu den Ergebnissen anderer Geräte und Proben dadurch nicht ausgeschlossen sind [23]. Die Ergebnisse andere Messungen führen zu Temperaturen von $T_C = 3,396$ K [24] (Abweichung 1,03%) und $T_C = 3,368$ K [25] (Abweichung 0,21%), weshalb eine Unsicherheit der vom PPMS gemessenen Temperatur von ca. 1% bei Helium-Temperaturen berücksichtigt werden sollte. Lashley *et al.* haben ebenfalls die Fa-

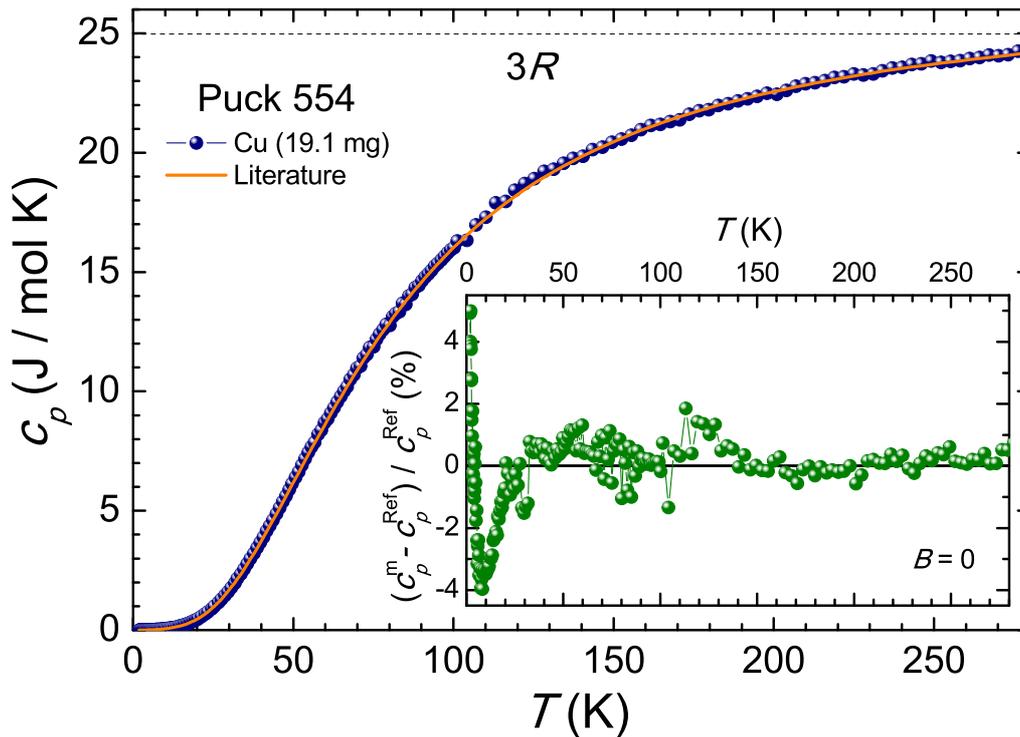


Abbildung 2.2.: Hauptbild: Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von hochreinem, sauerstofffreiem Kupfer (blaue Punkte), wie sie mit dem Kalorimeter-Puck 554 von QD gemessen wurde. Die gelbe Linie stellt die Berechnung der spezifischen Wärme von Kupfer aus einem Polynom dar, welches von D. L. Martin aus vielen Kupfermessungen als Referenz entwickelt wurde (bis 30 K [27], ab 30 K [28]). Nebenbild: Die relative Abweichung der Messung (mit „m“ indiziert) zu den Referenzdaten (mit „Ref“ indiziert).

brikkalibrierung eines PPMS-Kalorimeter-Pucks überprüft und geben Unsicherheiten von 0,5...1 % für $1\text{ K} < T < 30\text{ K}$ sowie $< 0,5\%$ für $T > 40\text{ K}$ für das Thermometer an [26].

Die Genauigkeit der Wärmekapazitätsmessung wurde mittels der Messung von hochreinem Kupfer überprüft. Diese Messung ist für den Temperaturbereich $1,8 - 280\text{ K}$ ¹ in Abb. 2.2 zusammen mit den Referenzdaten von D. L. Martin [27, 28] aufgetragen. Im Nebenbild von Abb. 2.2 ist die relative Abweichung der Messung zu den Referenzdaten dargestellt. Es zeigt sich, dass die relative Abweichung bei tiefen Temperaturen am größten ist, ca. $\pm 4,5\%$ bis 20 K bei einer Unsicherheit der Referenzdaten von $\pm 0,2\%$ [27]. Mit steigender Temperatur nimmt diese stetig ab, ca. $\pm 2\%$ bis 130 K und ca. $\pm 1\%$ bis 280 K bei einer Unsicherheit der Referenzdaten von $\pm 0,95\%$ [28].

Lashley *et al.* [26] kommen zu einem ähnlichen Ergebnis. Unterhalb von 40 K steigt die Abweichung ihrer Daten zu den Referenzdaten von D. L. Martin bis auf 4,5% an, wobei sie stets positiv ist. Oberhalb davon fällt sie auf $-0,75\%$. Da die Daten bei hohen Temperaturen im Rahmen der Unsicherheit mit den Referenzdaten zusammenfallen, schlossen Lashley *et al.* darauf, dass die großen Abweichungen bei tiefen Temperaturen hauptsächlich eine Konsequenz der Fehler der Temperaturkalibrierung und der Addendatabellen sei.

¹Etwas oberhalb von 280 K unterläuft Apiezon N einen strukturellen Phasenübergang. Je nach Charge, d. h. Zusammensetzung, liegt dieser bei leicht anderen Temperaturen und ist unterschiedlich breit (ca. 20 K). Der Fehler der automatischen Substraktion der Apiezon-N-Addenda ist oberhalb von 280 K relativ hoch.

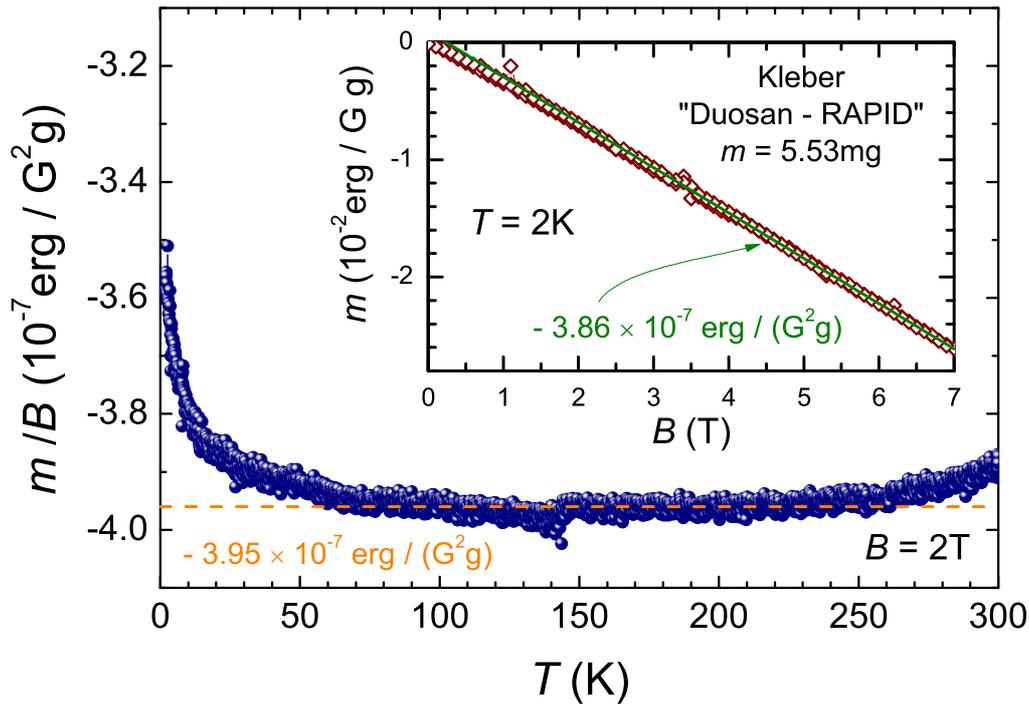


Abbildung 2.3.: Hauptbild: Die Temperaturabhängigkeit des Klebersignals ($m = 5,53$ mg, Marke „Duosan-RAPID“) in einem Magnetfeld von $B = 2$ T. Nebenbild: Die isotherme Magnetisierung bei $T = 2$ K

2.2 Messung der Magnetisierung

Alle in der vorliegenden Arbeit dargestellten Magnetisierungsmessungen wurden mit *Magnetic Properties Measurement Systems (MPMS)* der Firma QD gemessen. Die verwendeten Modelle sind MPMS-2 ($T = 1,8 - 400$ K, $B_{\max} = 1$ T), MPMS-XL ($T = 1,8 - 400$ K, mit Ofeneinsatz $T = 300 - 800$ K, $B_{\max} = 5$ T) sowie ein *Vibrating Sample Magnetometer (SQUID-VSM)*, ($T = 1,8 - 400$ K, $B_{\max} = 7$ T). Aufbau und Funktionsweise dieser Geräte sind in den jeweiligen Handbüchern beschrieben [29, 30, 31]. Das Grundprinzip ist allerdings bei allen Geräten gleich. Mittels einer definierten Bewegung der Probe durch ein Spulenpaar in Kompensationswicklung (*Pick-Up-Spulen*) wird durch die dadurch hervorgerufene Änderung des magnetischen Dipolmomentes eine Spannung in diesen induziert. Dieser Spannungsänderung folgte ein Strom, der auf eine Leiterschleife übertragen wird, die auf einem *Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)* angebracht ist. Das SQUID zählt die durch den Strom hervorgerufene Zahl der magnetischen Flussquanten und die Gerätesoftware berechnet daraus das Dipolmoment der Probe. Eine gute Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise von SQUID-Sensoren findet man bspw. in [32, Kap. 10].

Alle Proben wurden stets so auf einen Papierstreifen ($l \approx 150$ mm, $b = 5,5$ mm) geklebt, dass die längste Probenkante senkrecht zum angelegten Magnetfeld steht, um entmagnetisierende Effekte möglichst klein zu halten. Die Korrektur um das entmagnetisierende Feld wird, wenn für die Analyse relevant, in den entsprechenden Abschnitten beschrieben. Der Papierstreifen wird dann mit der aufgeklebten Probe in ein von QD dafür vorgesehenes Plastikstrohhalm ($\varnothing = 5,5$ mm) geklemmt. Da sowohl der Strohhalm als auch der Papierstreifen

um ein vielfaches länger als das Pick-Up-Spulenpaar ist, erzeugen diese keine Änderung des Dipolmomentes und tragen somit nicht zum Messsignal bei.

Der einzige Beitrag zum Untergrund wird durch den verwendeten Kleber geliefert. Um abschätzen zu können, wie groß dieser ist, wurde eine Testmessung mit reinem Kleber durchgeführt. Diese ist in Abb. 2.3 aufgetragen. Dieser zeigt im gesamten Temperaturbereich ein nahezu konstantes diamagnetisches Verhalten (s. Hauptbild von Abb. 2.3). Bei tiefen Temperaturen kommt es zu einem Curie-artigen Anstieg, der auf magnetische Verunreinigungen schließen lässt. Dieses Verhalten wird durch eine leichte Krümmung der isothermen Magnetisierung bei 2 K bestätigt (s. Nebenbild von Abb. 2.3). Oberhalb von ca. 250 K steigt das Signal des Klebers ebenfalls an, wofür hier keine Erklärung abgegeben werden kann. Der maximale Beitrag des Klebers zur statischen Massen-Suszeptibilität kann mit $m/B \approx 4 \cdot 10^{-7} \text{ erg}/(\text{G}^2\text{g})$ angegeben werden.

Zum Aufkleben der Proben wurde stets eine Lösung von Kleber und Aceton verwendet, wodurch die Klebermasse typischerweise kleiner als 0,02 mg (Auflösungsgrenze der verwendeten Waage) war. Damit wird in einem Magnetfeld von 1 T ein Beitrag von ca. $10^{-7} \text{ erg}/\text{G}$ vom Kleber zum Gesamtmoment erwartet. Bei typischen Probensignalen von $> 10^{-3} \text{ erg}/\text{G}$ bei derselben Feldstärke kann dieser Untergrund ohne Probleme vernachlässigt werden.

3 Die Ausgangsverbindung LaOFeAs

3.1 Kristallstruktur und allgemeine Vorbetrachtungen

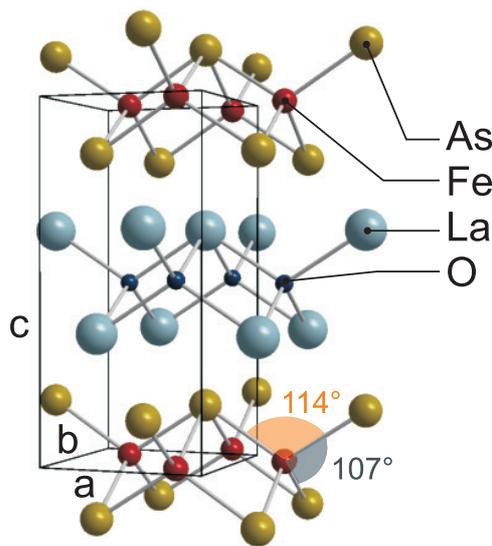


Abbildung 3.1.: Die Struktur von LaOFeAs.

Ähnlich zu den Kupraten tritt Supraleitung in den Eisenpniktiden in Ebenen von 3d-Atomen auf. Im Fall der Pniktide sind dies Eisenatome, die ein regelmäßiges Quadratgitter formen. Eine schematische Darstellung der Kristallstruktur von LaOFeAs, das unter Fluor-Dotierung supraleitend wird, ist in Abb. 3.1 zu sehen. Diese Abbildung entstand unter Verwendung der Strukturdaten aus [33], welche mittels Neutronenstreuung aufgenommen wurden. In der Raumtemperatur-Phase weist der Kristall eine tetragonale Symmetrie auf, d. h. $a = b = 4.0275 \text{ \AA}$, $c = 8.7262 \text{ \AA}$ und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Die eingezeichnete Einheitszelle umfasst zwei Formeleinheiten. Wie bereits erwähnt, ist das wichtigste Merkmal dieser Struktur der geschichtete Aufbau von elektronisch aktiven Eisenarsenid-Ebenen (FeAs).

Dazwischen befinden sich Ebenen anderer Strukturen. Im Fall der Oxipniktide sind dies Seltenerdoxide RO, die unter anderem freie Ladungsträger zur Verfügung stellen können.

In den FeAs-Ebenen ist das Eisenion von vier Arsenionen in einer tetraedrischen Symmetrie umgeben. Diese Arsentetraeder sind entlang der c-Achse leicht gestaucht (s. Abb. 3.1). Das Eisen liegt in dieser Verbindung formal in der Oxidationsstufe +2 vor. Für den Fall, dass die verbleibenden 6 Valenzelektronen am Eisenplatz lokalisiert sind, käme es durch die tetraedrische Koordination der Arsenionen zu einer Kristallfeldaufspaltung.

Diese bewirkt eine teilweise Aufhebung der Entartung der 3d-Orbitale derart, dass die Energie der Orbitale mit e_g -Symmetrie ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$) abgesenkt und die der Orbitale mit t_{2g} -Symmetrie (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) erhöht wird (s. Abb. 3.2). Über-

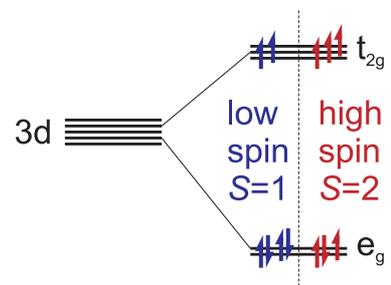


Abbildung 3.2.: Schema der Kristallfeldaufspaltung der 3d-Orbitale für eine tetraedrische Umgebung.

wiegt nun die Kristallfeldenergie die Hund'sche-Kopplung, käme es zur Ausbildung eines so genannten *low spin* Zustands mit einem Spin von 1, andernfalls läge ein *high spin* Zustand mit einem Spin von 2 vor.

Die magnetischen und elektronischen Eigenschaften der undotierten Ausgangsverbindung LaOFeAs sollen in diesem Kapitel diskutiert werden. Dazu werden Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der spezifischen Wärme eingehend analysiert, um in den darauf folgenden Kapiteln die Änderungen der Eigenschaften durch Fluor-Dotierung sowie Substitution des Seltenerdions erläutern zu können.

3.2 Die magnetischen Eigenschaften von LaOFeAs

Eine Messung der temperaturabhängigen magnetischen Eigenschaften von polykristallinem LaOFeAs ist in Abb. 3.3 zu sehen. Aufgetragen ist hier die Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilität $\chi^{\text{mol}} = m^{\text{mol}}/B$ bei einem von außen angelegtem Magnetfeld von $B = 5\text{ T}$ in dem Temperaturbereich von 1.8 K bis 500 K. Die Größe m^{mol} bezeichnet hierbei das molare magnetische Dipolmoment in cgs-Einheiten. Im Tieftemperaturbereich bis ca. 50 K fällt mit steigender Temperatur die Suszeptibilität in einem Curie-Weiß-ähnlichen Verhalten ab. Oberhalb von 60 K steigt die Suszeptibilität, gefolgt von einem sprunghaften Anstieg bei ca. 150 K. Darüber hinaus, ab ca. 170 K, kommt es zu einem ausgeprägten li-

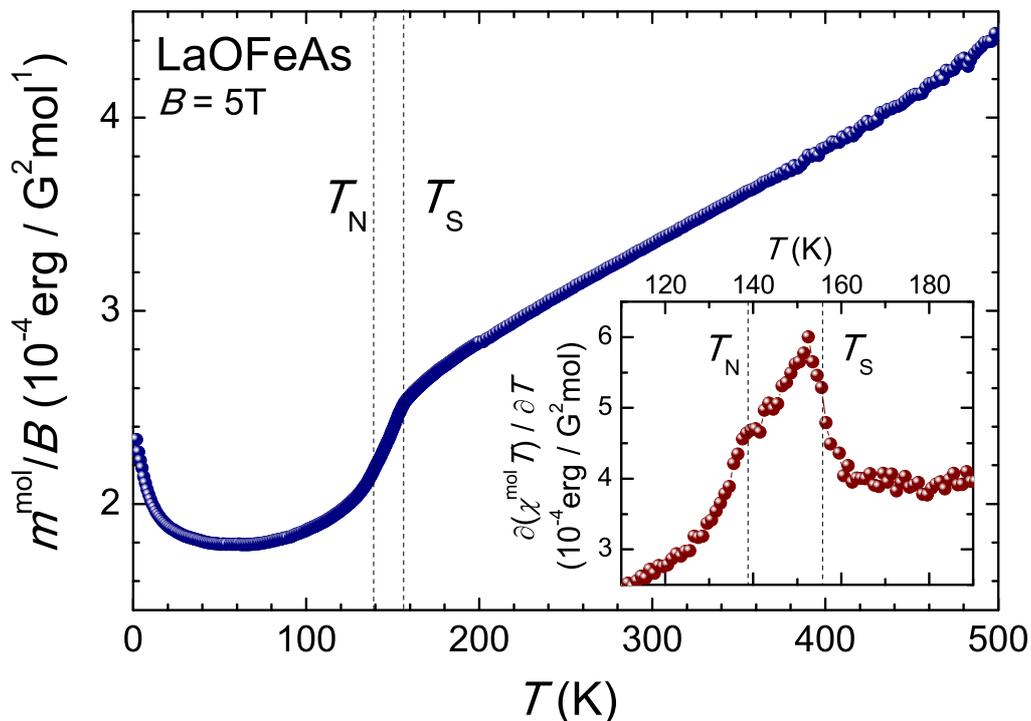


Abbildung 3.3.: Temperaturabhängigkeit der statischen molaren Suszeptibilität $\chi^{\text{mol}} = m^{\text{mol}}/B$ von LaOFeAs in einem Magnetfeld von $B = 5\text{ T}$. Nebenbild: Ableitung von $\chi^{\text{mol}} \cdot T$ nach T . Diese Größe ist der magnetischen spezifischen Wärme proportional und es lassen sich darin zwei Anomalien ausmachen. Die Größere bei $T_S = 156\text{ K}$ hängt mit einer strukturellen Verzerrung und die etwas Kleinere bei $T_N = 138\text{ K}$ mit einer magnetischen Ordnung zusammen (nähere Erläuterungen s. Text).

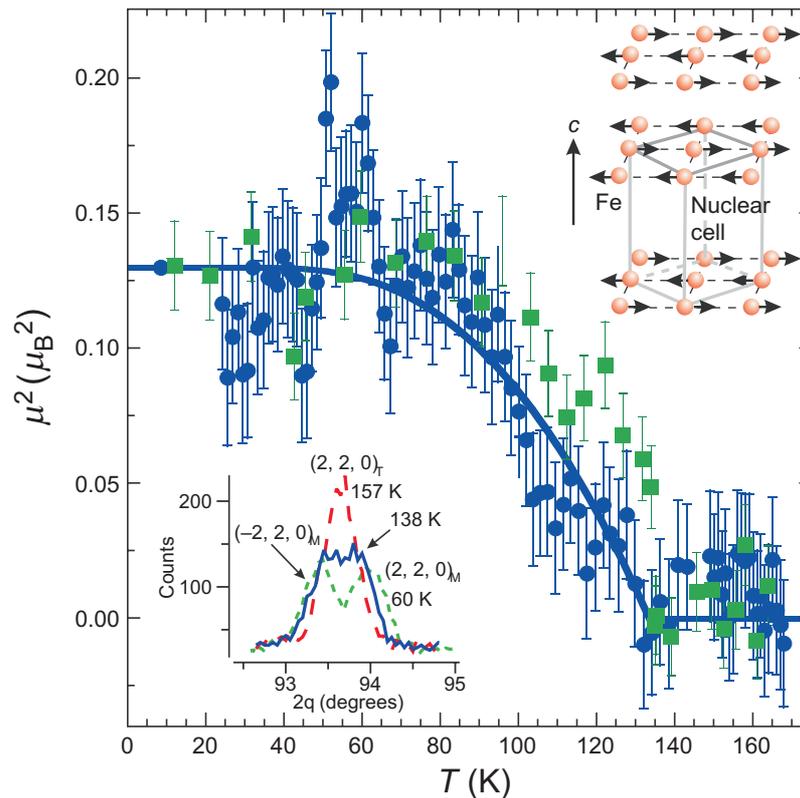


Abbildung 3.4.: Die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters der SDW, wie sie aus der Neutronenstreuung gewonnen wurde. Diese Graphik ist der Arbeit von de la Cruz *et al.* entnommen [33]. Hauptbild: Der Ordnungsparameter bei $\mathbf{Q} = 1,53 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen mittels zwei verschiedener Spektrometer (blaue Kreise und grüne Quadrate). Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung nach Molekularfeldtheorie und führt zu einer Ordnungstemperatur von $T_N = 137(3) \text{ K}$. Nebenbild l. u.: Die Temperaturabhängigkeit des $(2, 2, 0)$ -Strukturreflexes. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Gitter bei $T = 138 \text{ K}$ verzerrt ist, bevor die langreichweitige afm Ordnung bei $T \approx 137 \text{ K}$ einsetzt. Nebenbild r. o.: Schematische Darstellung der Anordnung der geordneten magnetischen Momente in der SDW-Phase. Für eine bessere Übersicht ist nur das Untergitter der Eisenionen in $[110]$ -Richtung gezeigt.

nearen Anstieg der Suszeptibilität um nahezu einem Faktor 2 bis mindestens 500 K. Bei Temperaturen über 500 K wird dieser Anstieg nochmals größer. Beim zyklischen Aufheizen und Abkühlen der Probe oberhalb von 500 K zeigt sich ein nicht reversibles Verhalten der Suszeptibilität, weshalb eine Zersetzung des Materials angenommen werden kann. Aus diesem Grund wird im Folgenden nur das Verhalten der Probe unterhalb von 500 K diskutiert.

Das auffälligste Merkmal dieses Temperaturverhaltens ist die bereits erwähnte Anomalie um 150 K, ähnlich zu Daten von [34], [35] und [36]. Nähert man diese Anomalie einer Stufe an, lässt sich eine Änderung des makroskopischen Gesamtmoments von $\Delta\chi \cdot B = 6,7 \cdot 10^{-4} \mu_B/\text{Fe}$ ($\hat{=} 3,75 \text{ erg/G}$) abschätzen. Betrachtet man die magnetische spezifische Wärme, die der Temperaturableitung von $\chi \cdot T$ proportional ist, so lassen sich deutlich zwei Anomalien unterscheiden (s. Nebenbild von Abb. 3.3).

Die Anomalie bei $T_S = 156 \text{ K}$ ist mit einem strukturellen Phasenübergang verbunden, bei dem die Kristallstruktur des Systems durch Abkühlen von einer tetragonalen in eine orthorhombische Symmetrie wechselt [37]. Messungen der temperaturabhängigen Gitterparame-

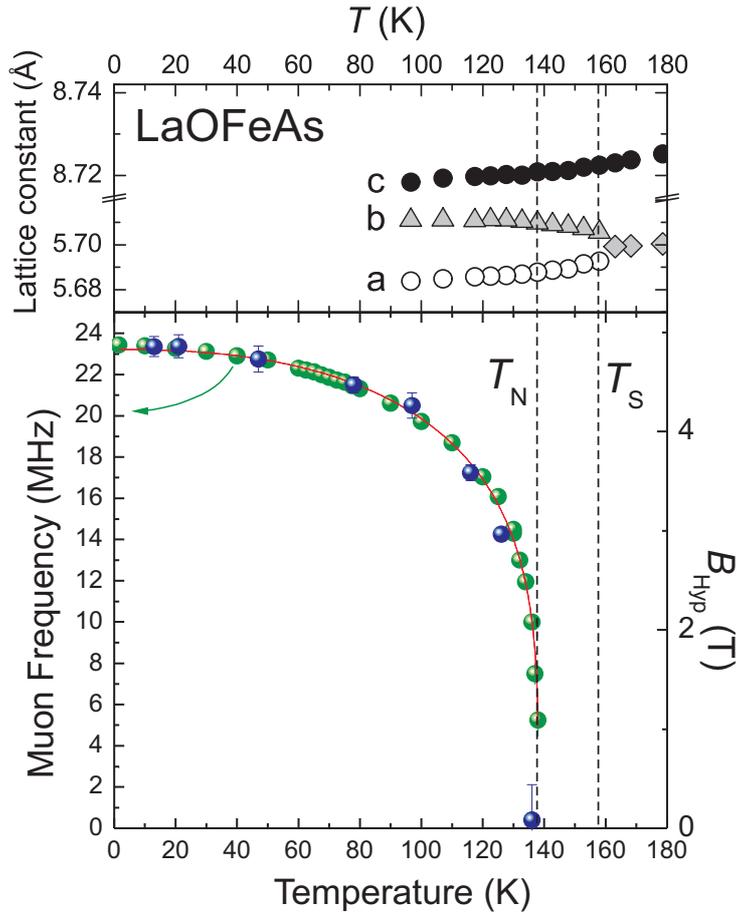


Abbildung 3.5.: Unten: Die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters der SDW, wie sie aus der μ SR (l. Skala) und Mößbauerspektroskopie (r. Skala) gewonnen wurde. Diese Grafik ist der Arbeit von H. H. Klauss *et al.* entnommen [39]. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung nach der Molekularfeldtheorie und führt zu einer Ordnungstemperatur von $T_N = 138$ K. Oben: Zum Vergleich ist die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten aufgetragen. Diese Daten wurden von J. Hamann-Borrero am IFW aufgenommen und sind in anderer Form in [40] publiziert. Es ist deutlich zu erkennen, wie bei der Temperatur $T_S = 156$ K die Gitterkonstanten in den FeAs-Ebenen aufspalten. Weiterhin lassen sich die magnetische Ordnung und die Strukturverzerrung in der Temperatur klar voneinander unterscheiden.

ter (s. Abb. 3.5 oben) sowie der thermischen Ausdehnung an denselben Proben bestätigen diese Strukturumwandlung [38]. Das Verhalten der statischen Suszeptibilität bei T_S deutet auf eine Verstärkung von antiferromagnetischen (afm) Korrelationen am strukturellen Phasenübergang, was die enge Verknüpfung von Magnetismus und Struktur beweist.

Die Anomalie der magnetischen spezifischen Wärme bei $T_N = 138$ K ist zwar qualitativ der bei T_S sehr ähnlich jedoch deutlich kleiner. Bei dieser Temperatur kommt es zur Ausbildung einer afm Spindichtewelle (SDW) [41]. Ähnlich wie in Chrom (vgl. Abschnitt 1.2.3) wird in LaOFeAs die SDW durch Nesting mit dem Vektor \mathbf{Q} verursacht und das magnetische Moment ist am Ort des Eisens gegenüber dem des freien Ions stark reduziert.

Eine Messung der lokalen magnetischen Eigenschaften mittels Neutronenstreuung ergibt ein reduziertes Moment von $0,36(5) \mu_B/\text{Fe}$ [33]. Die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters beim Vektor $\mathbf{Q} = 1,53 \text{ \AA}^{-1}$, wie sie in der zuvor genannten Arbeit veröf-

fentlicht wurde, ist in Abb. 3.4 zu sehen. Im rechten oberen Nebenbild dieser Abb. ist eine schematische Darstellung der magnetischen Modulation in der SDW in Form von (reduzierten) Momenten auf den Eisenplätzen gezeigt, wie sie aus den Überstrukturreflexen der Neutronenstreuung gewonnen wurde. Es ergibt sich eine einfache afm Streifenordnung, wobei die Momente in der Eisenebene entlang der ab-Richtung¹ fm und senkrecht dazu afm ausgerichtet sind. Die Ebenen untereinander koppeln entlang der c-Richtung ebenfalls afm.

Die Messung des Hyperfeinfeldes mittels Mößbauerspektroskopie an den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben ergibt ein geordnetes Moment von $0,25 \mu_B/\text{Fe}$ [39]. Die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters der SDW wurde ebenfalls in der vorher genannten Arbeit durch Messungen der Myon-Spin-Rotations-Frequenz (μSR -Frequenz) untersucht. Unter der Verwendung eines Fits im Rahmen einer einfachen Molekularfeldtheorie konnte daraus ein geordnetes Moment von rund $0,33 \mu_B/\text{Fe}$ abgeschätzt werden. Beide Messungen sind im unteren Teil von Abb. 3.5 aufgetragen. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit dem aus der Neutronenstreuung von de la Cruz *et al.* und deutlich kleiner als das vorausgesagte Moment von $2,3 \mu_B/\text{Fe}$ [42, 43]. Ein anderes Neutronenstreuexperiment, welches von N. Qureshi *et al.* an im IFW hergestellten Proben durchgeführt wurde, ergab ein nahezu doppelt so großes Moment von $0,63 \mu_B$ [44].

Bevor der lineare Anstieg der Suszeptibilität oberhalb der strukturellen Verzerrung ausführlich diskutiert wird, soll im folgenden Abschnitt die spezifische Wärme dargestellt werden, um insbesondere das Verhalten beider Messgrößen in der Nähe der Phasenübergänge miteinander vergleichen zu können.

3.3 Die spezifische Wärme von LaOFeAs

Die Temperaturabhängigkeit der molaren spezifischen Wärme von LaOFeAs ist in Abb. 3.6 aufgetragen. Über einen weiten Temperaturbereich wird die spezifische Wärme durch den Phononenbeitrag dominiert und der Dulong-Petite-Wert (s. Gl. (1.10)) von rund $100 \text{ J}/(\text{mol K})$ ist bei 220 K noch nicht erreicht. Der Tieftemperaturbereich bis ca. 14 K kann durch die Debye'sche-Tieftemperaturnäherung Gl. (1.23) beschrieben werden. Mittels einer linearen Anpassung an die Auftragung der spezifischen Wärme pro Temperatureinheit gegen das Quadrat der Temperatur (Nebenbild von Abb. 3.6) lässt sich der Sommerfeld-Koeffizient mit

$$\gamma = 4,81(16) \text{ mJ}/(\text{mol K}^2) \quad (3.1)$$

bestimmen. Dieser Wert ist etwas größer als der experimenteller Befund von J. Dong *et al.* mit $3,7 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ [41], liegt allerdings näher an den Ergebnissen der Bandstrukturrechnung ($4,95\text{--}6,5 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$) [45, 46, 47]. Es ist jedoch anzunehmen, dass die Zustandsdichte an der Fermi-Energie aufgrund der SDW eine Energielücke aufweist, was den gemessenen

¹Ob die fm Streifen in $[110]$ - oder in $[1\bar{1}0]$ -Richtung liegen, konnte aufgrund der geringen Differenz zwischen den Gitterkonstanten a und b nicht unterschieden werden [33].

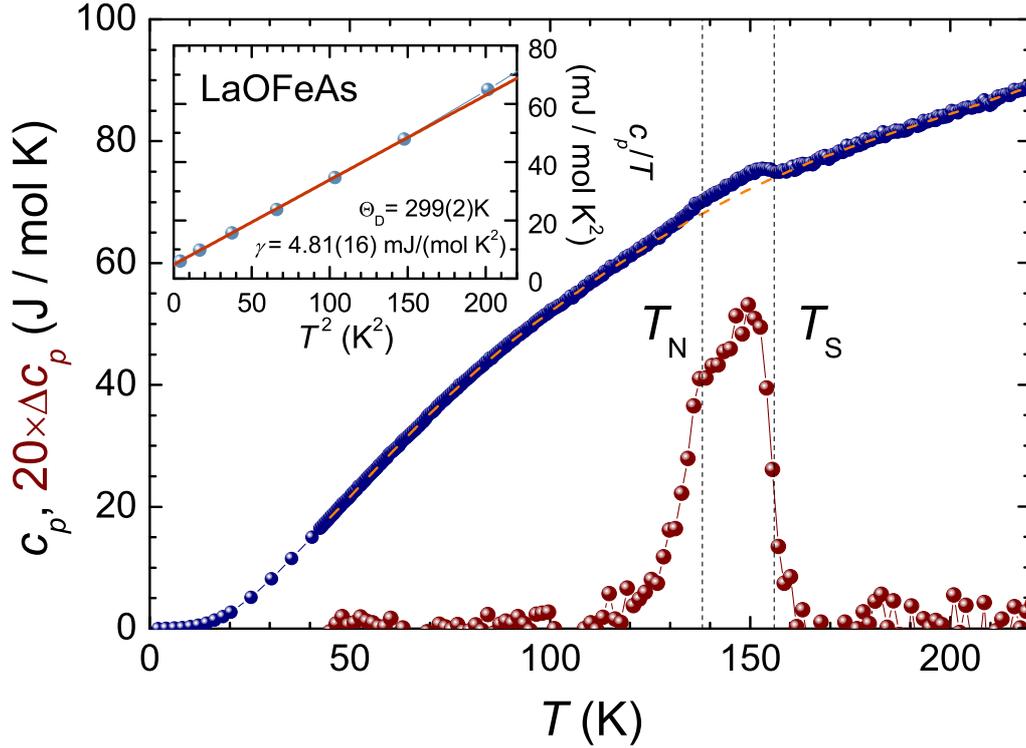


Abbildung 3.6.: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme $c_p(T)$ von LaOFeAs im Nullfeld (blaue Kurve). Die rote Kurve repräsentiert die zusätzlichen Beiträge Δc_p zur spezifischen Wärme bei der Strukturumwandlung und dem Einsetzen der magnetischen Ordnung nach Abzug des Untergrundes, gelbe gestrichelte Linie (s. Text). Nebenbild: Debye-Plot (für Erläuterungen s. Text).

Sommerfeld-Koeffizienten reduzieren sollte (vgl. Abschnitt 1.1.4) und die Diskrepanz zu den theoretischen Werten erklären könnte.

Aus dem Anstieg β des Graphen im Nebenbild von Abb. 3.6 lässt sich die Debye-Temperatur mit

$$\Theta_D = \sqrt[3]{\frac{12\pi^4}{5}NR\beta^{-1}} \approx 299 \text{ K} \quad (3.2)$$

bestimmen. Die Debye-Temperatur, welche ein Maß für die Steifigkeit des Kristalls darstellt, ist vergleichbar mit der eines weichen Metalls, beispielsweise Kupfer ($\Theta_D^{\text{Cu}} = 315 \text{ K}$). Ein ähnliches Ergebnis ($\Theta_D = 282 \text{ K}$) wurde von Dong *et al.* gefunden [41] und beide sind vergleichbar mit der Vorhersage von $\Theta_D = 340 \text{ K}$ aus der Dichte-Funktional-Theorie, wobei D.J. Singh und M.-H. Du eine Unsicherheit von 10% einräumten [47].

Im Hochtemperaturbereich lassen sich zusätzliche Beiträge Δc_p zur spezifischen Wärme ausmachen. Wie die Anomalien in der magnetischen spezifischen Wärme aus Abb. 3.3 kommen diese Beiträge von der Strukturumwandlung sowie der magnetischen Ordnung dieses Systems und sind diesen sehr ähnlich. Deutlicher ist dies nach Abzug eines angemessenen Untergrundes zu erkennen. Hierfür wurde gemäß Gl. (1.24) ein Polynom siebten Grades mit ausschließlich ungeraden Potenzen an die Kurve genügend weit unterhalb und oberhalb der Anomalien angepasst (gelbe gestrichelte Linie in Abb. 3.6). Nach Abzug dieses Polynoms ergibt sich die rote Kurve in Abb. 3.6, in der die beiden Phasenübergänge klar

zu unterscheiden sind. Die mit beiden Phasenumwandlungen verbundene Gesamtentropie (vgl. Gl. (1.41)) konnte mit

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta c_p}{T} dT = 0,47(5) \text{ J}/(\text{mol K}) \quad (3.3)$$

bestimmt werden. Unter der Annahme, diese Entropie sei rein elektronischen Ursprungs, ergäbe sich daraus eine Änderung des Sommerfeld-Koeffizienten von $\Delta\gamma \approx 3 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ und der gesamte Koeffizient ohne Energielücke ließe sich mit rund $8 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ angeben. Von McGuire *et al.* wurde mit $\Delta S \approx 0,27 \text{ J}/(\text{mol K})$ (entspricht $\Delta\gamma \approx 1,7 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$) eine deutlich kleinere Entropieänderung gemessen [48].

Die Form der Anomalie bei T_S entspricht jedoch nicht der einer Delta-Anomalie, wie man es bei einem reinen strukturellen Phasenübergang² erwarten würde (vgl. Abschnitt 1.1.5). Bei genauer Betrachtung lässt sich die Anomalie besser durch einen größeren Sprung bei T_S beschreiben, auf welchem ein kleinerer bei T_N sitzt. Gerade die Form der Anomalie bei T_S , die eher der eines Phasenübergang zweiter Ordnung entspricht (vgl. Abb. 1.7 mit Abb. 1.8) verdeutlicht noch einmal, dass die Strukturumwandlung von LaOFeAs an weitere Freiheitsgrade gekoppelt zu sein scheint.

Unter der Annahme, bei der Anomalie an T_S handle es sich um einen verschmierten Phasenübergang 2. Ordnung, ließe sich diese Anomalie durch eine entropieerhaltende Konstruktion rekonstruieren. Dem steht jedoch die zweite Anomalie bei T_N im Weg, da sie den Verlauf der großen Anomalie unterhalb von T_S überdeckt. Ist die Verschmierung um T_S zu beiden Seiten nahezu gleichmäßig, sollte die Temperatur der halben Sprunghöhe der Übergangstemperatur sehr nahe kommen. Die Temperatur der halben Sprunghöhe lässt sich hier mit $T_S^{cp} = 155,6(8) \text{ K}$ angegeben und deckt sich mit dem Ergebnis aus der magnetischen spezifischen Wärme (Nebenbild in Abb. 3.3), wofür dasselbe Kriterium angewandt wurde.

Zur Bestimmung von T_N wird die Temperatur der Spitze der kleineren Anomalie sowohl in der spezifischen Wärme als auch in der magnetischen spezifischen Wärme verwendet. Ein Vergleich mit dem Einsetzen der Untergittermagnetisierung ($T_N^\mu = 139(1) \text{ K}$), wie sie mittels der μSR gemessen wurde, zeigt, dass diese Temperatur mit der aus der spezifischen Wärme ($T_N^{cp} = 138,2(8) \text{ K}$) und aus der Ableitung $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ zusammenfällt. Die Temperaturen beider Phasenübergänge lassen sich somit zuverlässig aus der magnetischen Suszeptibilität und spezifischen Wärme ermitteln.

3.4 Die Raumtemperatur-Suszeptibilität von LaOFeAs

Genügend weit oberhalb der magnetischen Ordnung würde man nun im einfachsten Fall für die magnetische Suszeptibilität ein paramagnetisches Verhalten erwarten. Läge ein rein itineranter Magnetismus vor, wäre dies ein Pauli-Verhalten, bei welchem die Suszeptibilität nahezu unabhängig von der Temperatur ist. Im einfachsten Fall von vollständig am Platz der magnetischen Ionen lokalisierten Momenten, ergäbe sich ohne Vorhandensein irgendeiner

²Strukturelle Phasenübergänge, wie das Schmelzen von Wasser, sind oft mit einer latenten Wärme verbunden und dadurch Phasenübergänge erster Ordnung.

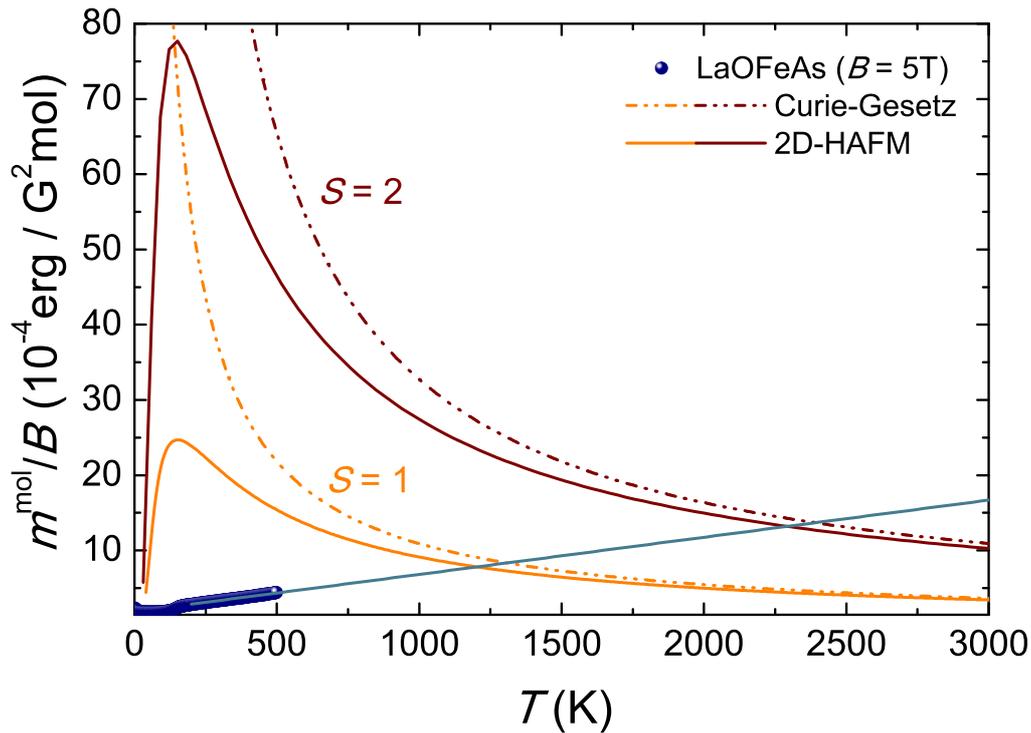


Abbildung 3.7.: Die Suszeptibilität von LaOFeAs im Vergleich mit einfachen Modellen lokalisierter Spins. Gezeigt sind die einfachen Curie-Gesetze, sowie die Hochtemperatur-Reihenentwicklungen eines 2d Heisenberg AFM für jeweils einen Spin von eins und zwei (für Erläuterungen s. Text).

Wechselwirkung zwischen diesen Momenten ein Curie-Verhalten, bei dem die Suszeptibilität hyperbolisch mit der Temperatur abfällt. Tatsächlich zeigt das magnetische Verhalten von LaOFeAs oberhalb der magnetischen Ordnung einen weiteren Anstieg der Suszeptibilität (s. Abb. 3.3). Dies ist inkonsistent sowohl zu einem einfachen Curie- als auch einem einfachen Pauli-Verhalten. Im folgenden soll genauer gezeigt werden, wie sich die Suszeptibilität von LaOFeAs zwischen den beiden oben genannten Grenzfällen einordnet.

Wie sich die Suszeptibilität von LaOFeAs im Vergleich zu einem einfachen Curie-Gesetz verhält, ist in Abb. 3.7 veranschaulicht. Hierfür wurde der lineare Anstieg der Suszeptibilität von LaOFeAs oberhalb der Phasenübergänge extrapoliert (blaue Linie). Aufgetragen wurden die Curie-Gesetze Gl. (1.55) sowohl für den High-Spin- $J = S = 2$ (braune Strich-Punkt-Linie in Abb. 3.7) als auch für den Low-Spin-Zustand von Eisen $J = S = 1$ (gelbe Strich-Punkt-Linie Abb. 3.7), s. auch Abb. 3.2. Dabei wurde angenommen, dass aufgrund des Kristallfeldes der Bahndrehimpuls der 3d-Elektronen vollständig aufgehoben und das Gesamtmoment J nur durch den Spin S gegeben wird. In dieser Auftragung wurde ein g -Faktor $g = 2.088$ verwendet, wie er in hoch reinem polykristallinem Eisen mittels Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) ermittelt wurde [49]. Irgendeine Wechselwirkung (im Rahmen einer Molekularfeldnäherung) wurde nicht berücksichtigt. Würde nun die Suszeptibilität von LaOFeAs mit der Temperatur weiter derart linear ansteigen, wie es in der Abb. 3.7 angedeutet ist, wäre die Curie-Suszeptibilität im Low-Spin-Fall erst bei ca. 1300 K, im High-Spin-Fall sogar erst bei ca. 2400 K erreicht.

Da mittels der Neutronenstreuung eine afm Formation der am Eisen geordneten Momente gefunden wurde, sind zusätzlich in Abb. 3.7 die Suszeptibilitäten aufgetragen, wie sie von einem zweidimensionalen Heisenberg–Antiferromagneten (2d–HAFM) erwartet werden würde. Es handelt sich hierbei um eine Hochtemperatur–Reihenentwicklung der inversen Suszeptibilität

$$\frac{Ng^2\mu_B^2}{\chi J} = 3\theta + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n}{\theta^{n-1}} \quad (3.4)$$

in der reduzierten Temperatur $\theta = k_B T / JS(S+1)$ mit den Koeffizienten C_n für N Spins. In diesem Fall repräsentiert J die Kopplungsenergie³ zwischen nächst liegenden Spins \mathbf{S}_i und \mathbf{S}_j gemäß des Heisenberg–Hamiltonoperators Gl. (1.28). Die Koeffizienten C_1 bis C_6 der Lösung von Gl. (1.28) mittels der Reihenentwicklung (3.4) für ein quadratisches Gitter, wobei nur über nächst liegenden Spins i und j summiert wurde, sind der Arbeit von M. E. Lines entnommen [50]. In Abb. 3.7 sind die Lösungen für die Fälle $S = 1$ (gelbe durchgezogene Linie) und $S = 2$ (braune durchgezogene Linie) aufgetragen. Dabei wurde die Kopplungsenergie J so gewählt, dass

$$\frac{k_B T_N}{JS(S+1)} = 1 \quad (3.5)$$

gilt und somit die Temperaturen der afm Ordnung in diesem Modell mit der magnetischen Ordnung von LaOFeAs zusammenfallen. Ähnlich zur Curie–Suszeptibilität fällt die Suszeptibilität im Modell des 2d–HAFM oberhalb der Ordnungstemperatur hyperbolisch ab, liegt jedoch deutlich unter dieser aufgrund der einbezogenen afm Kopplung zwischen den Spins. Auch in diesem Vergleich liegen die Schnittpunkte zwischen extrapolierte Suszeptibilität und Modell bei Temperaturen von mehr als 1000 K für den Low–Spin– und mehr als 2000 K für den High–Spin–Fall. Aus Abb. 3.7 ist offen ersichtlich, dass sich das Hochtemperaturverhalten der Suszeptibilität von LaOFeAs nicht im Rahmen einfacher Modelle lokalisierter Spins beschreiben lässt.

Um das magnetische Hochtemperaturverhalten von LaOFeAs mit einfachem itineranten Paramagnetismus zu vergleichen, wurde in Abb. 3.8 zu der Suszeptibilität von LaOFeAs die temperaturunabhängige paramagnetische Pauli–Suszeptibilität

$$\chi_P = \mu_B^2 D(E_F) \stackrel{\text{Gl. (1.7)}}{=} \frac{3\mu_B^2}{\pi^2 k_B^2} \gamma \quad (3.6)$$

eingezeichnet, wie man sie für den durch die spezifischen Wärme ermittelten Sommerfeld–Koeffizienten (s. Abb. 3.6) erwarten würde. Mit einem Wert von $0,69 \cdot 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol})$ ist die einfache Pauli–Suszeptibilität⁴ weniger als halb so groß, wie die gesamte Änderung der Suszeptibilität $\Delta\chi \approx 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol})$ von LaOFeAs im Bereich von 200 K bis 500 K. Der Absolutwert von $\chi \approx 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol})$ bei 300 K ließe sich unter Umständen durch die Wahl einer geeigneten Coulomb–Wechselwirkung mittels einer Stoner–Verstärkung (s. Gl. (1.60))

³nicht zu verwechseln mit dem Gesamtdrehimpuls J aus Gl. (1.55)

⁴Eine ähnliche Aussage lässt sich im Vergleich mit den aus Bandstrukturrechnung gewonnenen Pauli–Suszeptibilitäten $(0,76 - 0,85) \cdot 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol})$ [46, 47] für $T = 0$ treffen.

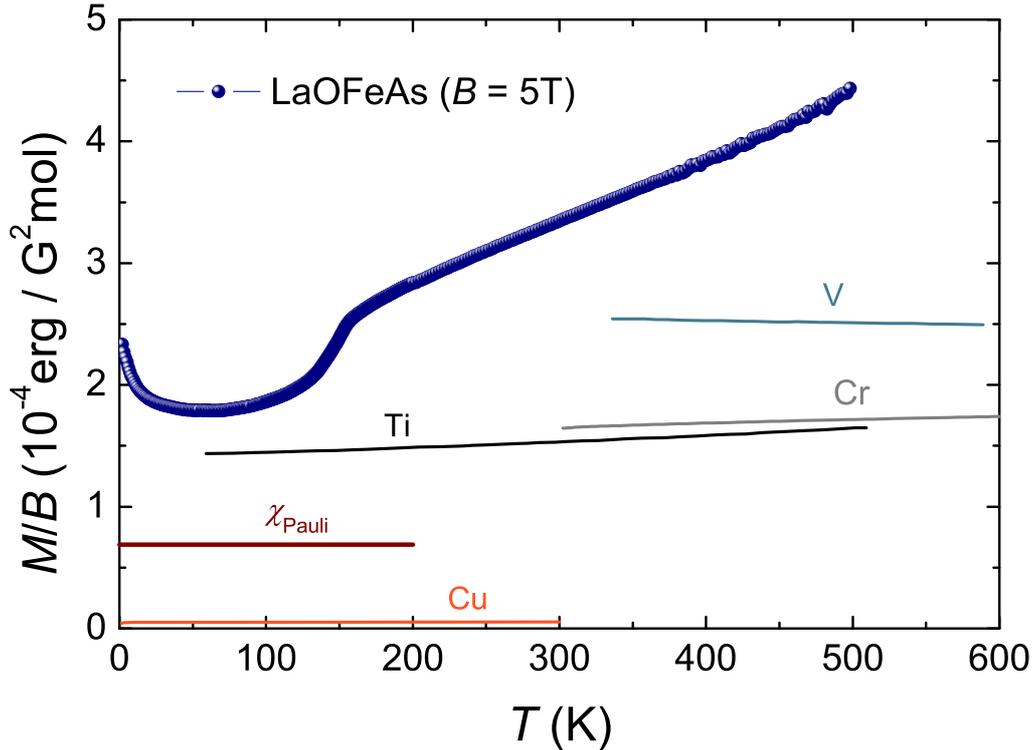


Abbildung 3.8.: Die Suszeptibilität von LaOFeAs im Vergleich zu der von ausgewählten 3d-Übergangsmetallen. Zusätzlich ist die Pauli-Suszeptibilität χ_{P} eingezeichnet, die man aus dem Sommerfeld-Koeffizienten γ erwarten würde (für Erläuterungen s. Text).

erklären⁵. Die starke Temperaturabhängigkeit ist allerdings mit einfachen Modellen nicht zu beschreiben. Dies soll im folgenden näher ausgeführt werden.

Bei sorgfältiger Betrachtung ist die Pauli-Suszeptibilität von der Temperatur abhängig. Die Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes B führt zu einer energetischen Verschiebung der Spin-Up gegenüber der Spin-Down Zustände⁶ um $\Delta = 2 \mu_{\text{B}} B$. Bei $T = 0$ sind alle Zustände bis zur Fermi-Energie besetzt und es liegen mehr Spin-Up als Spin-Down Zustände vor. Die Spinentartung wird durch das äußere Feld teilweise aufgehoben. Wird die Temperatur nun erhöht, verbreitert sich die Fermi-Kante um $k_{\text{B}} T$. Durch die Verschiebung der beiden Bänder zu einander, ist der Gradient der Zustandsdichte⁷ des Spin-Down-Bandes größer als der des Spin-Up-Bandes. D.h. beim Besetzen thermisch angeregter Zustände stehen mehr freie Spin-Down- zur Verfügung als Spin-Up-Zustände. Eine Rechnung zeigt, dass sich die Pauli-Suszeptibilität mit Erhöhung der Temperatur verhält wie

$$\chi_{\text{P}}(T) \propto \chi_{\text{P}} \left[1 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{T}{T_{\text{F}}} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\frac{T}{T_{\text{F}}} \right)^4 \right] \quad (3.7)$$

mit $T_{\text{F}} = E_{\text{F}}/k_{\text{B}}$ als Fermi-Temperatur [51, Übung 7.1]. Es lässt sich leicht erkennen, dass

⁵Palladium und Platin sind prominente Vertreter, die eine stark erhöhte Pauli-Suszeptibilität zeigen, da diese kurz vor einer fm Instabilität stehen.

⁶Mit Spin-Up (Spin-Down) Zuständen werden jene bezeichnet, deren Spins parallel (antiparallel) zum äußeren Magnetfeld liegen.

⁷Es werden parabolische Bänder angenommen.

mit typischen Fermi-Temperaturen in der Größenordnung $\sim 10^4$ K die Änderungen in der Pauli-Suszeptibilität bei Temperaturen relevant werden, die vergleichbar mit der Fermi-Temperatur sind. Viel wichtiger als die Geringfügigkeit der Änderung ist die Tatsache, dass der Gradient negativ⁸ ist. Selbst wenn sich ein Mechanismus finden ließe, der die thermische Neubesetzung der Zustände verstärkte, würde dies immer noch in einer Abnahme der Suszeptibilität bei steigender Temperatur führen.

Es sei erwähnt, dass bei all diesen Betrachtung, d. h. frei bewegliche Ladungsträger, die der Fermi-Statistik gehorchen, immer ein konstanter negativer Term einbezogen werden muss, der dem Landau-Diamagnetismus

$$\chi_L = -\frac{1}{3} \frac{m_e}{m_e^*} \chi_P \quad (3.8)$$

zuzuschreiben ist. Mit m_e^* wird hier die effektive Masse der Elektronen bezeichnet⁹.

Den oben angesprochenen Modellen liegt die Annahme zugrunde, das System habe eine sphärische Fermi-Oberfläche. In realen System ist dies meist aber nicht der Fall. Die Topologie der Fermi-Oberfläche ist jedoch von entscheidender Bedeutung für das paramagnetische Verhalten itineranter Ladungsträger, d. h. Teilchen die der Fermi-Statistik unterliegen, bestimmt diese doch wie sich die Zustandsdichte $D(E_F)$ in der Nähe der Fermi-Energie ändert und welche Zustände bei thermischer Anregung besetzt werden. Auch haben Wechselwirkungen der Elektronen- bzw. Loch-Zustände untereinander in der Umgebung der Fermi-Kante E_F , welche bislang nur in Form einer einfachen Molekularfeldnäherung einbezogen wurden, einen entscheidenden Einfluss auf die Neubesetzung von Zuständen aufgrund einer äußeren Störung, wie z. B. das Magnetfeld oder die Temperatur. Die Zahl, die Art und die Weise wie Zustände neu besetzt werden, bestimmen Temperatur- und Feldabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität. Eine theoretische Behandlung dieses Problems, insbesondere bei 3d-Übergangsmetallverbindungen, wird recht schnell sehr komplex und ist nicht Anspruch dieser Arbeit.

Um jedoch ein Gefühl zu vermitteln, wie das Temperaturverhalten der Suszeptibilität von LaOFeAs einzuordnen ist, wurde in Abb. 3.8 zum Vergleich das Verhalten ausgewählter 3d-Übergangsmetalle aufgetragen. Die Kurven für Vanadium und Titan sind dem *Kittel* [53] entnommen, die für Kupfer entstammt der Arbeit von R. Bowers [54]. Die Daten von Chrom entsprechen denen aus Abb. 1.11 (a). Verglichen mit den Suszeptibilitäten der reinen 3d-Übergangsmetalle ist die von LaOFeAs deutlich erhöht. Von ausschlaggebender Bedeutung ist, dass nicht nur der Absolutwert sondern auch die Steigung wesentlich größer ist. Denn die Steigung der Suszeptibilität mit höherer Temperatur ist ein Maß, wie sich die Zahl der Momente, welche sich parallel zum äußeren Magnetfeld ausrichten, erhöht. Besondere Aufmerksamkeit bei diesem Vergleich soll auf das Verhalten von Chrom gelegt werden, das

⁸Eine entsprechende Abbildung ist in [52, Fig. 29] zu finden.

⁹Anders als beim Pauli-Magnetismus, der einzig vom Elektronenspin verursacht wird, liegt dem Landau-Diamagnetismus das vom äußeren Magnetfeld verursachte Bahnmoment zugrunde. Dabei ist die durch die jeweilige Bandstruktur des Systems veränderte effektive Masse der Elektronen durchaus relevant. Ein bekannter Vertreter, bei welchem der Landau-Diamagnetismus der führende Term ist, ist Wismut mit einer effektiven Masse von ca. $0,01 * m_e$ [51].

ebenfalls eine mit der Temperatur linear ansteigende Suszeptibilität oberhalb einer afm SDW-Ordnung zeigt. Allerdings ist der Anstieg mit $2,58 \cdot 10^{-8} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol K})$ ungefähr 20 mal kleiner als im LaOFeAs. Es sei noch erwähnt, dass Titan, welches in diesem Vergleich den höchsten Anstieg unter den 3d-Übergangsmetallen hat, bei ca. 1200 K einen magnetischen Phasenübergang durchläuft, bei welchem die Suszeptibilität sprunghaft ansteigt. (Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde diese Kurve in Abb. 3.8 nicht soweit aufgetragen.)

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Hochtemperaturverhalten der magnetischen Suszeptibilität von LaOFeAs recht außergewöhnlich ist. Auf der einen Seite liegen ihre Werte deutlich unterhalb dessen, was man von einfachen Modellen lokalisierter Momente erwarten würde. Auch sind die Gradienten gegenläufig. Auf der anderen Seite sind die Werte erheblich größer als es ein einfaches paramagnetisches Verhalten itineranter Momente voraussagen sagen würde. Besonders auffällig ist dabei das starke lineare Ansteigen der Suszeptibilität oberhalb von T_N , welches deutlich größer ist als bspw. das von reinen 3d-Übergangsmetallen. Eine tiefer gehende Diskussion wird in Kapitel 9 vollzogen, nachdem die magnetischen Eigenschaften der Dotierungsserien $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ und $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ besprochen wurden.

4 Das Phasendiagramm von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$

4.1 Die magnetischen Eigenschaften der Dotierungsserie

Nachdem im letzten Kapitel die thermodynamischen Eigenschaften des undotierten LaOFeAs besprochen wurden, soll nun der Einfluss einer Fluordotierung dargestellt werden. Formal sind die Valenzen der Ausgangsverbindung La^{3+} , Fe^{2+} , As^{3-} und O^{2-} . Eine teilweise Substitution des Sauerstoffs mit dem einwertigen Fluor würde in erster Linie zusätzliche freie Ladungsträger in das System einbringen [37]. Es wird angenommen, dass sich diese zusätzlichen Ladungsträger in den FeAs -Ebenen anreichern. Die Dotierung mit Fluor ändert die physikalischen Eigenschaften von LaOFeAs drastisch. Dies soll in diesem Kapitels mittels Suszeptibilitätsdaten einer $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Dotierungsserie detailliert ausgeführt werden.

Eine gute Übersicht, wie sich die magnetischen Eigenschaften von LaOFeAs durch eine teilweise Substitution von Sauerstoff mit Fluor ändern, wird durch Abb. 4.1 gegeben. Aufgetragen ist hier das Temperaturverhalten der statischen Suszeptibilität m^{mol}/B von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ in einem äußeren Magnetfeld von 1 T für verschiedene Dotierungsgrade x . Einige der Kurven wurden um ein konstantes m Fremdphasenmoment reduziert. Ermittelt wurde dieses durch die Messung der Feldabhängigkeit des magnetischen Momentes bei 300 K (s. Abb. 4.10 rechts und Abschnitt 4.5). Bei einigen Proben konnte zusätzlich zur paramagnetischen Geraden noch ein spontanes Moment beobachtet werden, welches bereits bei Feldern unter 1 T in eine Sättigung geht. Der lineare Anstieg oberhalb von 1 T ist direkt die molare Suszeptibilität $\partial m^{\text{mol}}/\partial B$ des Systems bei Raumtemperatur. Die Differenz zur statischen Suszeptibilität m^{mol}/B ist durch eine mögliche m Fremdphase gegeben. Der Konstanz dieses Fremdphasenmomentes im untersuchten Temperaturbereich liegt die Annahme zugrunde, dass die möglichen magnetischen Fremdphasen allesamt Eisenverbindungen sind, deren Curie-Temperaturen weit oberhalb von Raumtemperatur liegen.

In Abb. 4.1 werden farblich zwei Gruppen von Proben unterschieden, zum einen in roter Farbe die Proben bis zu einem Dotierungsgrad von $x = 0,04$, welche einen magnetisch geordneten Grundzustand zeigen, zum anderen die Proben mit Dotierungen von $x \geq 0,05$ in blauer Farbe, deren Grundzustand durch Supraleitung bestimmt ist. Im folgenden Abschnitt soll gezeigt werden, wie sich die Übergangstemperaturen für die strukturelle Verzerrung und SDW-Ordnung mit einer Erhöhung des Fluorgehalts verhalten. Danach folgt ein Abschnitt, der sich mit der supraleitenden Phase für Dotierungen $x \geq 0,05$ beschäftigt. Am Ende fasst ein Abschnitt alle Ergebnisse in Form eines Phasendiagramms zusammen.

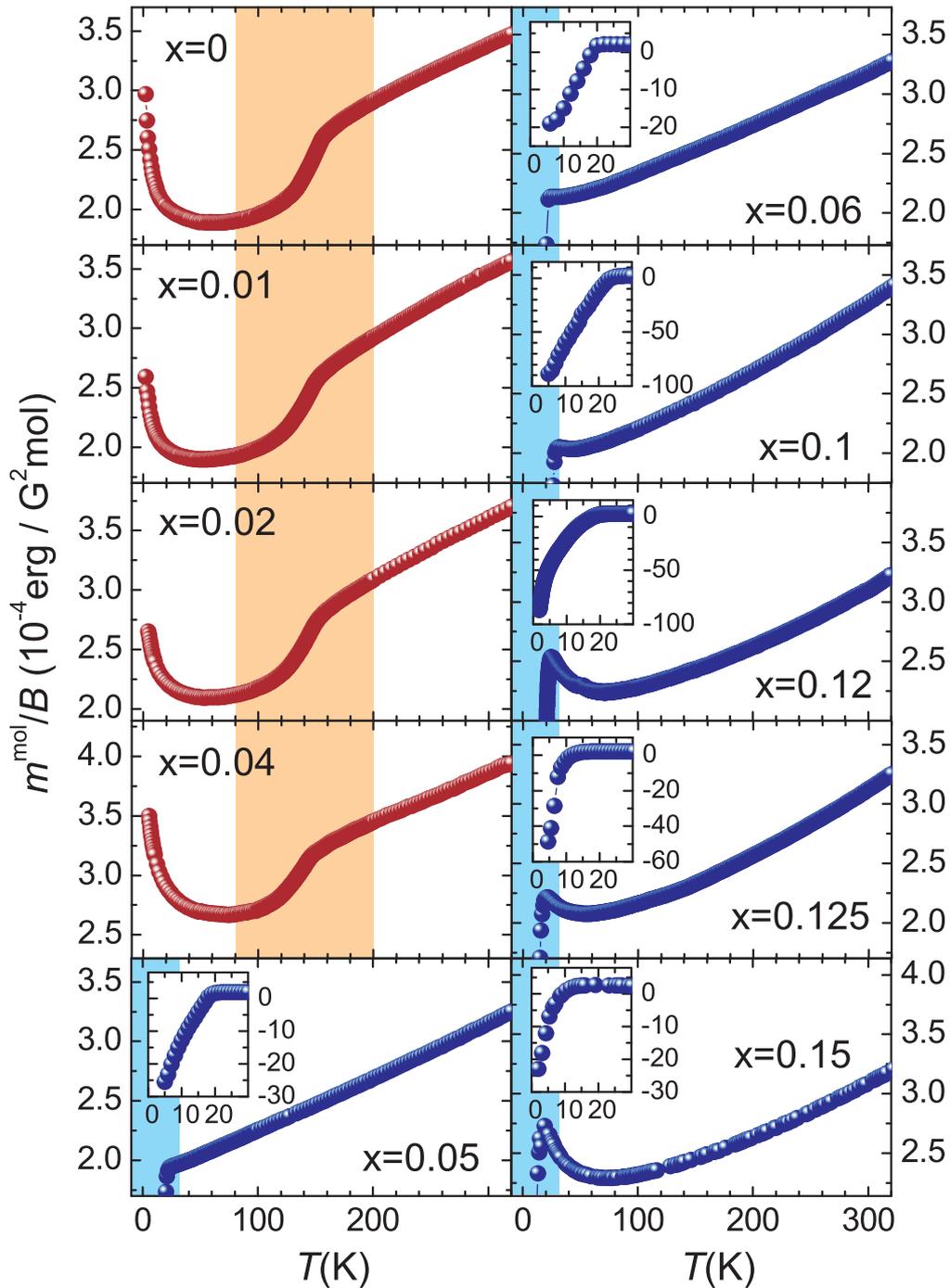


Abbildung 4.1.: Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilität m^{mol}/B in einem von außen angelegten Magnetfeld $B = 1 \text{ T}$ von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ für verschiedene Fluorgehalte x . Hauptbilder: Der gesamte Temperaturbereich von $0 - 320 \text{ K}$. Die Ordinaten in allen Diagrammen erstrecken sich über dieselbe Spannweite $\Delta\chi = 2 \cdot 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol})$. Die Kurve für $x = 0$ entspricht dem Verhalten für $B = 5 \text{ T}$ aus Abb. 3.3. Proben mit Fluorgehalten bis $x = 0,04$ zeigen ähnliche Anomalien wie die undotierte Substanz. Der entsprechende Temperaturbereich ist orange unterlegt und wird in Abb. 4.2 vergrößert wiedergegeben. Proben mit Fluorgehalten $x \geq 0,05$ weisen diese Anomalien nicht auf, zeigen stattdessen ein starkes diamagnetisches Signal bei tiefen Temperaturen (hier blau unterlegt, vgl. Abb. 4.8). Nebenbilder: Der Abschnitt der Kurven für die Dotierungen $x \geq 0,05$, welcher aufgrund des gewählten Wertebereichs in den Hauptbildern nicht zu sehen ist.

4.2 Die magnetisch geordnete Phase

Für kleine Dotierungen $x \leq 0,04$ zeigt sich nur ein moderater Effekt der Fluorsubstitution auf den magnetischen und strukturellen Übergang. In diesem unteren Dotierungsbereich sind sowohl die Anomalien, welche die magnetische Ordnung und die Strukturumwandlung anzeigen, als auch das lineare Ansteigen von χ oberhalb von T_S klar zu beobachten. Dies ist dem Verhalten der undotierten Ausgangsverbindung sehr ähnlich. Der Temperaturbereich der Phasenübergänge ist orange unterlegt und wird in Abb. 4.2 vergrößert wiedergegeben. Entsprechend Abschnitt 3.2 ist zu einer besseren Unterscheidung der beiden Phasenumwandlungen zusätzlich die Ableitung $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ aufgetragen. Diese Ableitungen wurden derart gewonnen, dass je nach gewünschter Glättung an 3 bis 5 Punkten eine Gerade angepasst wurde, deren Anstieg den entsprechenden Ableitungspunkt ergab. Dieses Verfahren behandelt alle Punkte statistisch unabhängig voneinander, weshalb die Ableitungen in Abb. 4.2 deutlich weniger Datenpunkte aufweisen als die Ausgangsdaten.

Aus den so gewonnenen Ableitungen wurden nun die Übergangstemperaturen abhängig von der jeweiligen Dotierung bestimmt, wie sie auch später im Phasendiagramm angegeben sind. Für die Temperatur der Strukturumwandlung wurde, wie in Abschnitt 3.3 begründet, die Temperatur der halben Sprunghöhe der Anomalie verwendet. Diese Temperaturen sind in Abb. 4.2 mit einem schwarzen Dreieck markiert. Für die magnetischen Ordnungstemperaturen ist gemäß Abschnitt 3.3 die Spitze der kleineren Anomalie maßgebend und in Abb. 4.2 durch ein offenes Dreieck angezeigt. Ausgenommen davon ist lediglich die Kurve der Probe mit einem Fluorgehalt von $x = 0,04$, deren Anomalie in $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ bei T_N bereits so stark verbreitert ist, dass sich eine Spitze nur schwer eindeutig ausmachen lässt. Hierfür wurde die Übergangstemperatur angegeben, wie sie aus der μSR bestimmt wurde [40]. Mittels der μSR konnte außerdem nachgewiesen werden, dass das gesamte Volumen der Proben magnetisch geordnet ist, sobald T_N unterschritten wurde. Der deutlichste Effekt von geringer Fluordotierung ist eine Verschiebung der Strukturumwandlung und der SDW-Ordnung zu tieferen Temperaturen. Darüber hinaus verbreitern sich die Anomalien mit steigendem Fluorgehalt.

4.3 Die supraleitende Phase

4.3.1 Die Phasengrenze von magnetischem zum supraleitenden Grundzustand

Dieses Verhalten ändert sich drastisch, wenn eine Dotierung von $x = 0,05$ erreicht ist. Bei dieser Dotierung lässt sich das Einsetzen einer supraleitenden Phase bei $T_C = 19\text{ K}$ beobachten (s. Abb. 4.8). Für alle supraleitenden Proben gibt es kein Anzeichen einer Anomalie in der Suszeptibilität, welche mit einem magnetischen oder einem strukturellen Phasenübergang verknüpft wäre (s. Abb. 4.1).

Tatsächlich konnte das Vorhandensein einer statischen magnetischen Ordnung durch Messung der μSR und strukturelle Änderungen¹ durch Messung der thermischen Aus-

¹Im Sinne einer Symmetrieänderung.

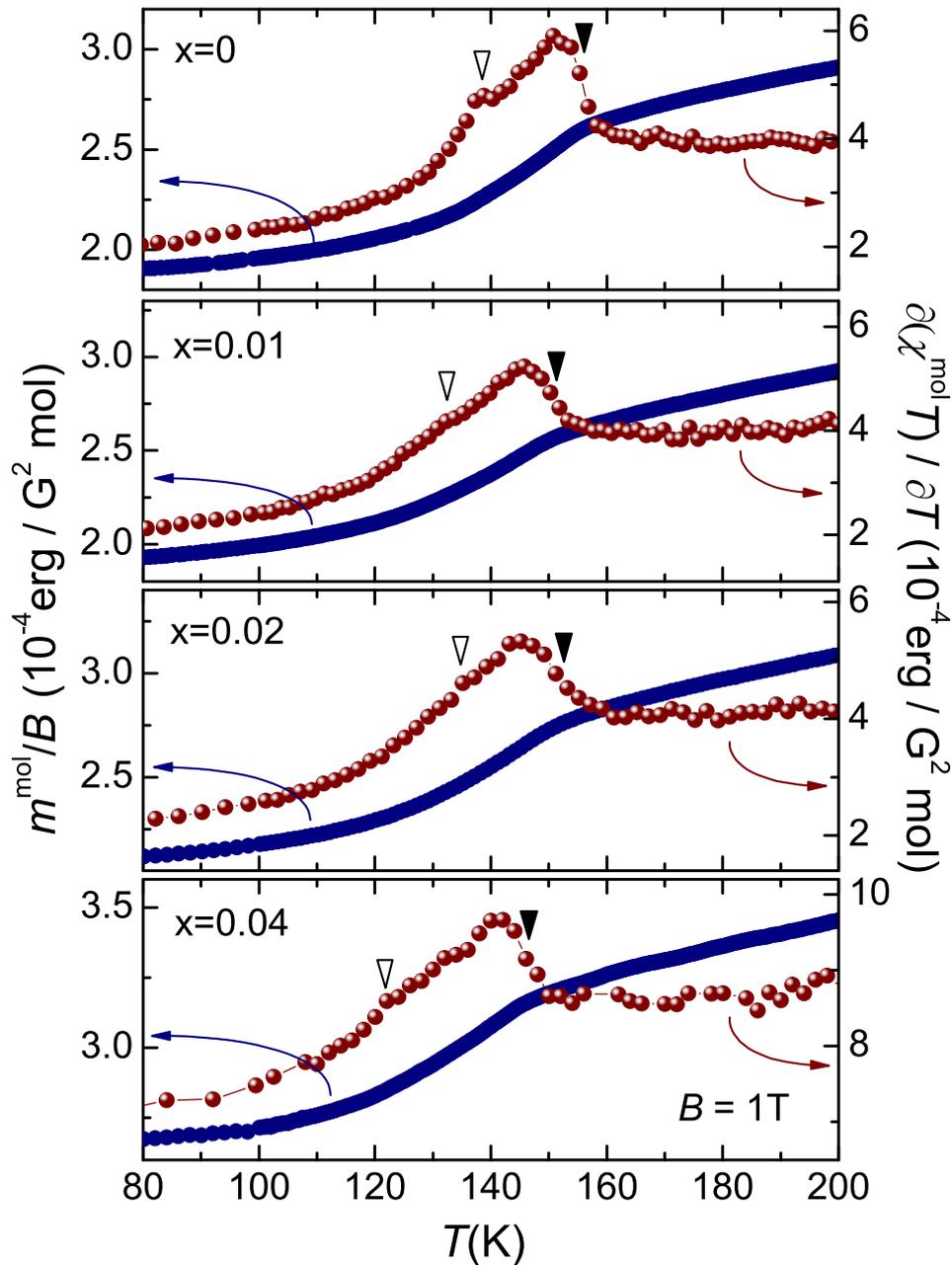


Abbildung 4.2.: Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilität m^{mol}/B in einem von außen angelegten Magnetfeld $B = 1 \text{ T}$ von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ für die Dotierungen $0 \leq x \leq 0,04$. Dargestellt ist hier der Temperaturbereich der Kurven aus Abb. 4.1 in dem die Suszeptibilität die Anomalien zeigt, welche mit der Strukturumwandlung und dem Einsetzen der SDW-Ordnung verbunden sind (blaue Kurven, linke Skala). Zusätzlich sind die der magnetischen spezifischen Wärme proportionalen Ableitungen $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ gezeigt (rote Kurven, rechte Skala). Mit den gefüllten Dreiecken werden die Temperaturen T_S der strukturellen Phasenübergänge, mit den offenen die Temperaturen T_N der SDW-Ordnung angezeigt.

dehnung sowie der Gitterparameter sowohl bei einer supraleitenden Probe geringer ($x = 0,05$) als auch optimaler Fluordotierung ($x = 0,1$, höchstes T_C) ausgeschlossen werden [40, 55]. Die relevanten μSR -Spektren sind der Arbeit von Luetkens *et al.* entnommen und in Abb. 4.3 aufgetragen [40]. Es lässt sich für die Proben mit $x \leq 0,04$ (oberer Graph) ein klares periodisches Signal unterhalb von T_N erkennen, das mit einer Präzession des Myonspins

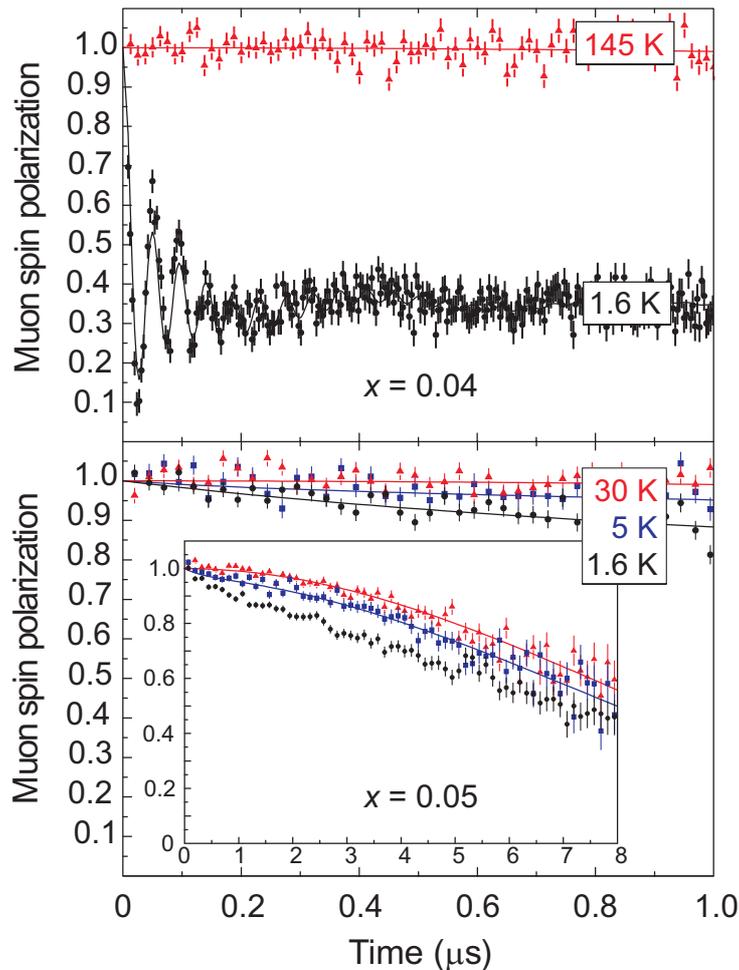


Abbildung 4.3.: Nullfeld μSR -Spektren von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ für $x = 0,04$ und $x = 0,05$. Nur für $x \leq 0,04$ wurde eine spontane Myonenspin-Präzession beobachtet, die mit einer langreichweitigen magnetischen Ordnung zusammenhängt (oberer Graph). Für $x \geq 0,05$ wird ein paramagnetisches Signal bis zu tiefsten Temperaturen gemessen (unterer Graph). Diese Spektren bilden einen Ausschnitt aller gemessenen Spektren, wie sie von Luetkens *et al.* veröffentlicht wurden [40].

zusammenhängt, was eine langreichweitige magnetische Ordnung anzeigt. Bei Proben mit $x \geq 0,05$ (unterer Graph) fehlt diese Präzession. Stattdessen wird bis zu den tiefsten Temperaturen ein paramagnetisches Signal beobachtet. Ausschließlich für die Probe mit 5% Fluorgehalt wurde eine zusätzliche exponentielle Relaxation der Myonspin-Polarisation gemessen. Dies deutet auf verdünnten Magnetismus hin, verursacht von Fremdphaseneinschlüssen.

Im Folgenden wird gezeigt, wie sich die supraleitende Phase mit einer weiteren Erhöhung des Fluorgehalts verhält. Dazu wird zuerst ein Kriterium ermittelt, wie sich die Sprungtemperatur T_C aus der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität ermitteln lässt. Danach wird ausführlich dargelegt, wie das diamagnetische Signal polykristalliner Proben zu interpretieren ist, um zum Schluss die Eigenschaften der Dotierungen ermitteln zu können, die Supraleitung zeigen.

4.3.2 Das Verhalten von spezifischer Wärme und Suszeptibilität am supraleitenden Phasenübergang.

Um ein physikalisch sinnvolles Kriterium zu finden, wie die Sprungtemperatur aus der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität zu bestimmen sei, wurde diese mit der Messung der spezifischen Wärme an einer Probe aus derselben Charge verglichen. Im Hauptbild von Abb. 4.4 ist die Temperaturabhängigkeit des diamagnetischen Signals von $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ dargestellt. Die spezifische Wärme ist im Nebenbild von Abb. 4.4 für den relevanten Temperaturbereich aufgetragen. Gezeigt ist hier die Differenz der spezifischen Wärme Δc_p zwischen einer Messung ohne Magnetfeld und einer Messung in einem äußeren Feld von 9 T. Der Sinn dafür liegt in der Annahme, dass in einem Magnetfeld von 9 T der supraleitende Phasenübergang soweit zu tiefen Temperaturen verschoben sei, dass die spezifischen Wärme im Wesentlichen durch die Phononen und normalleitenden Elektronen bestimmt ist. Die Differenz beider Messungen führt dann zu dem Anteil der spezifischen Wärme im Nullfeld, welcher dem Aufbrechen von Cooper-Paaren zuzuordnen ist. Eine genauere Bestimmung dieses Anteils ließe sich sicher gewährleisten, würde man die spezifische Wärme der supraleitenden Probe mit der einer Probe vergleichen, deren Fluorgehalt derart hoch ist, dass diese weder einen magnetisch geordneten noch supraleitenden Grundzustand hat (s. Abschnitt 4.4). Eine solche Probe konnte bis zur Fertigstellung der vorliegenden Arbeit nicht hergestellt werden.

Wie in Abschnitt 1.1.5.6 gezeigt, ist die supraleitende Phasenumwandlung ein Phasenübergang zweiter Ordnung. Dieser äußert sich in einem Sprung der spezifischen Wärme an der Phasengrenze. In realen Proben kann dieser Sprung verbreitert sein (z. B. aufgrund leichter Inhomogenitäten). In einem solchen Fall lässt sich dieser Sprung unter Erhaltung der Entropie rekonstruieren. Zu diesem Zweck wurde bei der gewählten Auftragung im Nebenbild von Abb. 4.4 die Differenz der spezifischen Wärme durch die Temperatur geteilt. Die Fläche unter der Kurve ist dann nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik gleich der Änderung der Entropie des Systems im entsprechenden Temperaturbereich (vgl. Gl. (1.41) und Gl. (3.3)). Die Rekonstruktion des Phasenübergangs ist in Abb. 4.4 durch die gestrichelten Linien dargestellt. Unterhalb des Phasenübergangs wurde der Verlauf von $c_p(T)/T$ in einfachster Näherung durch eine Gerade angepasst und extrapoliert, oberhalb davon durch eine Konstante. Die Temperatur, bei welcher die spezifische Wärme springt, wird nun so gewählt, dass die Fläche unter der Kurve, die oberhalb der Sprungtemperatur entnommen wird, der Fläche zwischen Messung und Extrapolation unterhalb der Sprungtemperatur zugegeben wird. In Abb. 4.4 wird diese Temperatur durch die gestrichelte Linie angezeigt, die sich über beide Graphen erstreckt. Die gesamte Entropieänderung des so konstruierten Sprunges entspricht damit der Entropieänderung, die mit der gemessenen Anomalie verbunden ist. Die Sprungtemperatur wird somit zu

$$T_C = 25,9(3) \text{ K}$$

bestimmt.

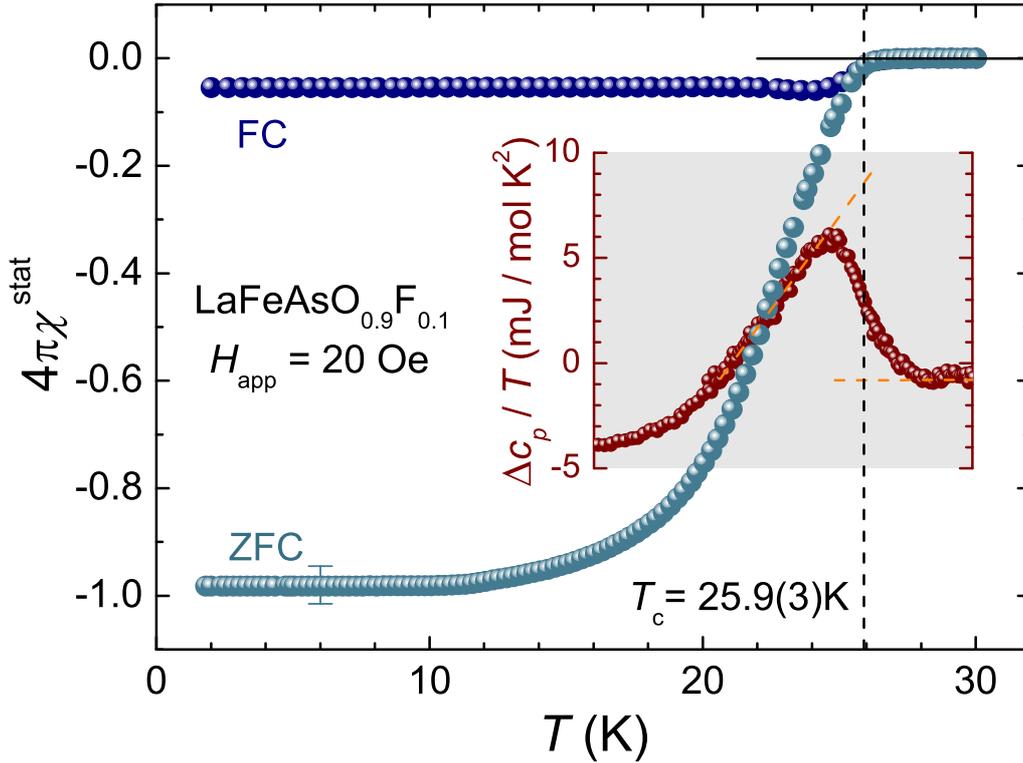


Abbildung 4.4.: Die Suszeptibilität von $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ in einem äußeren Magnetfeld $H_{\text{app}} = 20$ Oe. Gezeigt sind sowohl die Messung nachdem die Probe ohne (ZFC) als auch mit angelegtem (FC) Magnetfeld abgekühlt wurde. Im Nebenbild ist die Differenz Δc_p der spezifischen Wärme im Nullfeld und in einem Feld von $B = 9$ T pro Temperatur T gezeigt. Die Temperaturskala wurde so angepasst, dass sie mit der des Hauptbildes zusammenfällt. Die gestrichelten Linien repräsentieren die gewählte Konstruktion zur Bestimmung der Sprungtemperatur T_C (s. Text). Die schwarze gestrichelte Linie, welche die Sprungtemperatur anzeigt, kreuzt die Suszeptibilitätsdaten an dem Punkt, wo das Einsetzen des diamagnetischen Signals zu beobachten ist (Schnittpunkt mit der schwarzen durchgezogenen Linie, nähere Erklärung s. Text). Dies ist das Kriterium, mit dem T_C für die $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Serie mittels der Suszeptibilität bestimmt werden kann.

Aus der rekonstruierten Sprunghöhe lässt sich nach Gl. (1.48) zusätzlich der Sommerfeld-Koeffizient der Elektronen in der normalleitenden Phase abschätzen. Die Sprunghöhe in der spezifischen Wärme lässt sich hier mit $\Delta c_{s,n} = 242(13)$ mJ/(mol K) angeben, woraus sich ein Sommerfeld-Koeffizient der normalleitenden Elektronen von

$$\gamma_n = 6,5(3) \text{ mJ}/(\text{mol K}^2) \quad (4.1)$$

errechnet. Dieser ist etwas größer als in der undotierten Probe (s. Abschnitt 3.3). Dafür lassen sich zwei Begründungen angeben. Zum einen werden durch die Fluordotierung zusätzliche Ladungsträger in das System gebracht. Zum anderen gibt es in der undotierten Probe durch die SDW eine Energielücke im Anregungsspektrum der Ladungsträger, welche die Zustandsdichte reduziert (s. Abschnitt 1.1.4). Es lässt sich jedoch eine perfekte Übereinstimmung des Sommerfeld-Koeffizienten aus der Sprunghöhe mit dem aus der Bandstrukturrechnung von Singh *et al.* mit $\gamma = 6,5$ mJ/(mol K²) [47] finden. Weiterhin ist dieser vergleichbar mit den Werten 4,95 [45] und 5,52 mJ/(mol K²) [46] anderer Rechnungen.

Betrachtet man nun den Verlauf der magnetischen Suszeptibilität an der Sprungtemperatur, wie sie durch der spezifischen Wärme ermittelt wurde, dann lässt sich dort das Einsetzen des diamagnetischen Signals beobachten. Damit wird ein eindeutiges Kriterium gegeben, wie sich T_C für polykristalline Proben der $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Serie mittels der Suszeptibilität bestimmen lässt.

4.3.3 Das diamagnetische Signal supraleitender Polykristalle

In diesem Abschnitt soll näher ausgeführt werden, wie die Absolutwerte der Volumensuszeptibilität für eine polykristalline Probe in Abb. 4.4 zu verstehen sind. Insbesondere stellt sich die Frage, zu welchem Volumenanteil die Probe supraleitend ist. Aufgetragen ist im Hauptbild von Abb. 4.4 die statische Volumensuszeptibilität

$$4\pi\chi^{\text{stat}} = \frac{4\pi M}{H_{\text{app}} - 4\pi DM} \quad (4.2)$$

in einem von außen angelegten Feld $H_{\text{app}} = 20 \text{ Oe}$, welche um die Entmagnetisierungseffekte $4\pi DM$ korrigiert wurde. D bezeichnet hier den Entmagnetisierungsfaktor und wurde mittels der Formel für Quader von A. Aharoni [56] bestimmt. $M = m/V_{\text{mes}}$ ist die gemessene Magnetisierung. Zur Bestimmung der Magnetisierung wurde das tatsächliche Probenvolumen V_{mes} benutzt, wie es durch die Vermessung mittels eines kalibrierten Lichtmikroskops ermittelt wurde. Der Fehlerbalken in Abb. 4.4 ergibt sich aus der Unsicherheit dieser Längenmessung und den daraus resultierenden Unsicherheiten für Probenvolumen und Entmagnetisierungsfaktor. Ebenfalls bestimmt wurde das Volumen V^* einer perfekt dicht gepackten Probe, wie man es mittels der Gitterparameter aus Kapitel 3 bei bekannter Probenmasse erwarten würde². Ein Vergleich beider Volumina

$$\frac{V^*}{V_{\text{mes}}} = \frac{3,34 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3}{5,22 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3} \approx \frac{2}{3} \quad (4.3)$$

welcher ein Maß für die Porosität der Probe ist, führt zu dem Schluss, dass etwa ein Drittel der Probe aus Hohlräumen besteht (vgl. Abb. 4.5). Der Wert der Suszeptibilität im Fall der ohne Magnetfeld gekühlten Probe (ZFC, von engl. *zero field cooled*) beträgt im Rahmen der experimentellen Unsicherheit minus eins. Dies lässt den Schluss zu, dass das gesamte Volumen der Probe feldfrei ist. Demnach ist das diamagnetische ZFC-Signal in Abb. 4.4 als Abschirmsignal zu verstehen.

Es stellt sich nun die Frage, ob das Signal, nachdem die Probe im Feld abgekühlt wurde (FC, von engl. *field cooled*), das Meißner-Signal repräsentiert, d. h. den Volumen-Anteil der Probe, der durch Supraleitung das äußere Feld verdrängt. Dazu muss vorher geklärt werden, ob mit einem Magnetfeld von 20 Oe bereits das erste kritischen Feld H_{C1} überschritten und somit die Shubnikov-Phase von $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ erreicht ist, in der das äußere Feld in Form von Flussquanten (auch Flussschläuche genannt) in die einzelnen Körner eindringen kann. Es ist allgemein bekannt, dass bei polykristallinen Supraleitern aufgrund der vielen

²Das molare Volumen aus den Gitterparametern errechnet sich zu $42,72 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

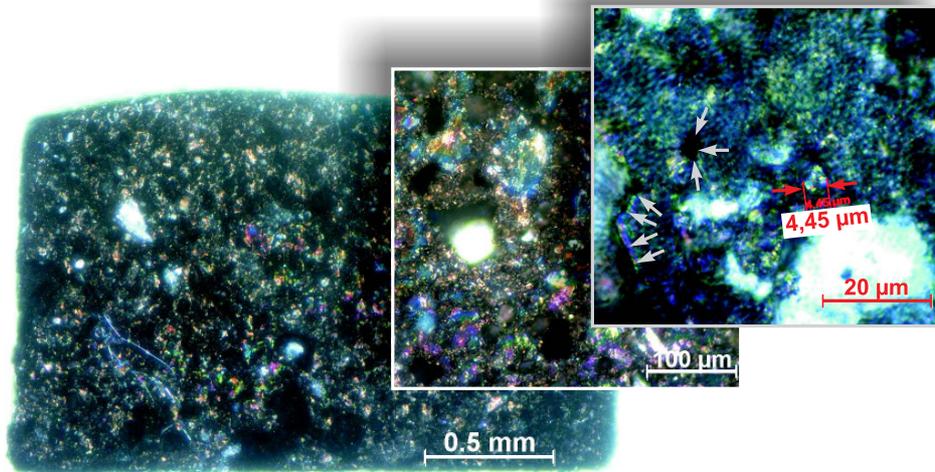


Abbildung 4.5.: Mikroskopaufnahme des $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ -Polykristalls aus der Messung von Abb. 4.4. Abgebildet sind drei Vergrößerungen. Zusätzlich sind in der höchsten Auflösung Pfeile eingezeichnet, welche die Ränder von Hohlräumen und Korngrenzen anzeigen. Es ist klar zu erkennen, dass auch im Bereich von Mikrometern die Probe noch porös ist. Selbst mit einer Auflösung von wenigen Mikrometern lassen sich keine einzelnen Kristallite eindeutig unterscheiden.

Grenzflächen zwischen den einzelnen Körnern der Probe ausreichend Pinningzentren vorhanden sind, um zu einem starken Pinning von Flussschläuchen zu führen. Im Fall des ZFC würde das Pinning ein Eindringen der Flussschläuche in die gesamte Probe unterbinden und im Fall des FC zum großen Teil deren Verdrängung aus den Hohlräumen. Daraus ergibt sich bereits ein Unterschied zwischen ZFC- und FC-Signal, auch wenn die einzelnen Körner bei $H < H_{C1}$ im Inneren feldfrei wären.

Um zu klären, wie groß das kritische Feld H_{C1} zur Shubnikov-Phase ist, wurden mehrere isotherme Magnetisierungskurven bei $T = 2\text{ K}$ gemessen. Diese sind in Abb. 4.6 aufgetragen. Im Hauptbild ist eine vollständige Hystereseschleife bis zu einem maximalen angelegten Feld $H = 200\text{ Oe}$ dargestellt. Die Probe wurde vor der Messung ohne Feld gekühlt und das angelegte Feld wurde um den Entmagnetisierungseffekt korrigiert (vgl. Gl. (4.2)). Der Verlauf ist dem sehr ähnlich, welcher an polykristallinen Kupraten gemessen wurde [57] und lässt sich wie folgt erklären.

Bis zu einem Feld H_C^{net} , das als kritisches Feld des Netzwerks aus supraleitenden Körnern und Hohlräumen verstanden wird, fließt ein Abschirmstrom an der Oberfläche über die supraleitenden Körner und den durch ihre Berührungsflächen gebildeten Josephson-Kontakten (s. auch Abb. 6.6). Die diamagnetische Magnetisierung hat dieselbe Stärke wie das äußere Feld und das Innere der Probe ist vollständig feldfrei. Bei einem Feld $H_C^{\text{net}} < H_{C1}$ bricht der Stromfluss über die Josephson-Kontakte zusammen und zwischen diesen Berührungsflächen kann magnetischer Fluss in die Hohlräume der Probe eindringen. Für den Fall, dass die Josephson-Kontakte vollständig zusammengebrochen sind, würde man ein vollständig reversibles Verhalten der Magnetisierung in dem betreffenden Feldbereich er-

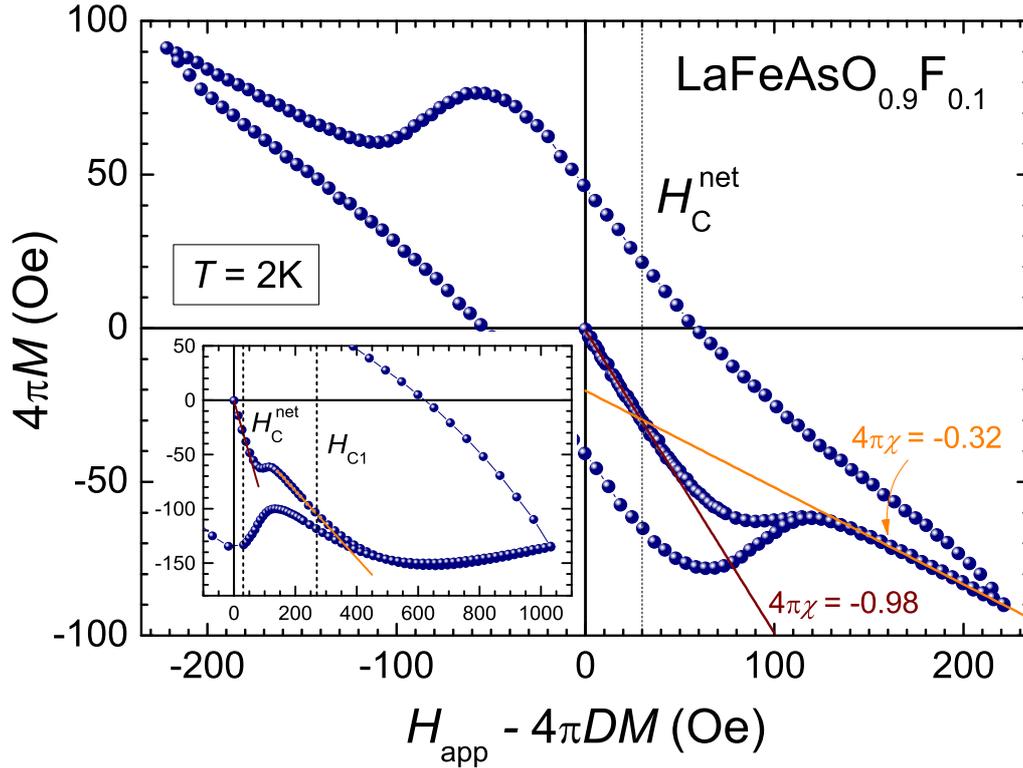


Abbildung 4.6.: Feldabhängige Magnetisierung $M(H)$ von $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ bei einer Temperatur von $T = 2\text{ K}$. Hauptbild: Vollständige Magnetisierungsschleife bis zu einem maximal angelegten Magnetfeld $H_{\text{app}} = 200\text{ Oe}$. Das Magnetfeld wurde um den Entmagnetisierungseffekt $4\pi DM$ mit dem Entmagnetisierungs-Faktor D korrigiert. Bis zu einem Feld $H_{\text{C}}^{\text{net}} \approx 30\text{ Oe}$ ist die Magnetisierung linear und die (diamagnetische) Suszeptibilität $4\pi\chi = 4\pi\partial M/\partial H = -0,98$ (rote Linie). Es besteht eine vollständige Abschirmung des Magnetfeldes vom gesamten Volumen des (porösen) Polykristalls (vgl. Abb. 4.4, $4\pi\chi(T)$, ZFC). Oberhalb von $H_{\text{C}}^{\text{net}}$ dringt das Magnetfeld teilweise in die Probe ein. Ab einem Feld $H \approx 140\text{ Oe}$ zeigt sich eine feldunabhängige verringerte Suszeptibilität $4\pi\partial M/\partial H = -0,32$ (gelbe Linie). Bei Durchführung eines vollständigen Magnetfeldzyklus zeigt die Magnetisierung aufgrund von Pinning eine Hysterese. Nebenbild: Ausschnitt der Magnetisierungsschleife bei gleicher Temperatur bis zu einem maximalen angelegten Feld $H_{\text{app}} = 1\text{ kOe}$. Mit Erreichen des ersten kritischen Feldes $H_{\text{C1}} = (270 \pm 10)\text{ Oe}$ wird der zweite Linearitätsbereich der Magnetisierung (s. gelbe Linie) verlassen. Das Magnetfeld dringt weiter in die Probe ein.

warten, solange die Körner selbst mit $H_{\text{C}}^{\text{net}} < H < H_{\text{C1}}$ in der Meißner-Phase sind. Dabei würde oberhalb von $H_{\text{C}}^{\text{net}}$ die Steigung der M - H -Geraden der Suszeptibilität entsprechen, die zum Eigenvolumen der supraleitenden Körner gehört.

Aus Abb. 4.6 lässt sich das kritische Feld des Netzwerkes mit $H_{\text{C}}^{\text{net}} \approx 30\text{ Oe}$ abschätzen. Als Kriterium wurde der Feldwert genommen, bei dem die diamagnetische Magnetisierung den Linearitätsbereich von $4\pi\partial M/\partial H \approx -1$ verlässt. Etwas oberhalb von $H_{\text{C}}^{\text{net}}$, bei einem Feld von ca. 140 Oe setzt der oben genannte zweite Linearitätsbereich der Magnetisierung ein, der nach [57] mit der Suszeptibilität des Eigenvolumens der supraleitenden Körner in Verbindung gebracht wird. Die Suszeptibilität ist hier mit einem Wert von -0.32 etwa ein Drittel so groß wie im Fall der vollständigen Abschirmung. Das würde einem supraleitenden Volumen entsprechen das ungefähr halb so groß ist, wie das, welches aus der Röntgendiffraktion mittels der Probenmasse bestimmt wurde (s. Gl. (4.3)). Dies spricht gegen ein Signal,

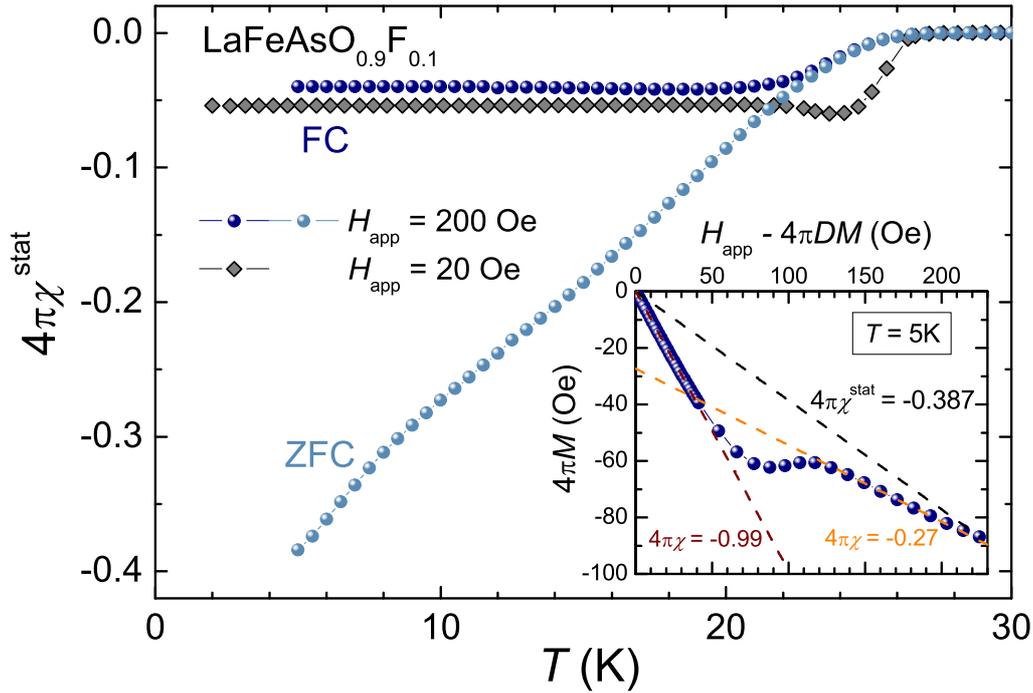


Abbildung 4.7.: Hauptbild: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ bei einem angelegten Feld $H_{\text{app}} = 200 \text{ Oe}$, wobei $H_{\text{C}}^{\text{net}} < H_{\text{app}} < H_{\text{C1}}$ gilt. Gezeigt sind sowohl die ZFC- als auch die FC-Messungen. Zum Vergleich ist zusätzlich die FC-Messung bei 20 Oe aus Abb. 4.4 aufgetragen. Obwohl die Probe in der Meißner-Phase ist, zeigt die FC-Suszeptibilität eine Feldabhängigkeit. Eine eindeutige Interpretation des Verhaltens der ZFC-Suszeptibilität ist nur schwer möglich (s. Text). Nebenbild: Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 5 K bis zum maximal angelegten Feld von 200 Oe , nachdem die Probe ohne Feld gekühlt wurde. Bis zu einem Feld $H_{\text{C}}^{\text{net}} \approx 30 \text{ Oe}$ zeigt die Probe eine vollständige Abschirmung $4\pi\chi \approx -1$ des äußeren Magnetfeldes (rote Linie). Etwas oberhalb davon kommt es zu einer weiteren linearen Feldabhängigkeit der Magnetisierung mit einer reduzierten Suszeptibilität $4\pi\chi = -0,27$ (gelbe Linie, vgl. Abb. 4.6). Zusätzlich ist die Linie der statischen Suszeptibilität $4\pi M/H$ eingezeichnet (schwarze Linie), wie sie dem Wert bei 5 K der ZFC-Messung im Hauptbild entspricht.

das nur durch das Volumen der Körner bestimmt wird, da das erste kritische Feld noch nicht überschritten wurde. Dass H_{C1} weit oberhalb von $H_{\text{C}}^{\text{net}}$ liegt, ist aus dem Nebenbild von Abb. 4.6 ersichtlich. Dort ist der erste Quadrant der Hystereseschleife bis zu einem maximalen Feld von 1000 Oe aufgetragen. Es lässt sich abschätzen, dass die Magnetisierung ihre lineare Abhängigkeit bei einem Feld $H_{\text{C1}} = (270 \pm 10) \text{ Oe}$ verliert³.

Das FC-Signal aus Abb. 4.4 wurde damit ebenfalls bei einem Feld wesentlich kleiner als H_{C1} gemessen und ist darüber hinaus kleiner als die Suszeptibilität, die sich aus dem zweiten Linearitätsbereich der isothermen Magnetisierung bei 2 K ergibt. Dies würde für eine Messung des Meißner-Volumens durch das FC-Signal sprechen. Demnach müsste dieses für Felder unterhalb von H_{C1} vom äußeren Feld unabhängig sein. Um dies zu überprüfen, wurde eine Messung der Suszeptibilität bei $H_{\text{C}}^{\text{net}} < 200 \text{ Oe} < H_{\text{C1}}$ durchgeführt. Diese ist

³Dass das Abknicken zu einem positiven Anstieg nicht so scharf ist, wie man von einem perfekten, isotropen, einkristallinen Supraleiter zweiter Art erwarten würde, liegt im starken Pinning in Polykristallen begründet. Das Pinning stellt für den eindringenden magnetischen Fluss eine Barriere dar, die erst überwunden werden muss und es kommt zu einem Überschießen der Magnetisierung oberhalb von H_{C1} .

im Hauptbild von Abb. 4.7 aufgetragen. Zum Vergleich ist zusätzlich die FC-Messung aus Abb. 4.4 eingezeichnet und es zeigt sich eine Feldabhängigkeit.

Der Effekt, dass auch bei einem Feld unterhalb von H_{C1} die Probe keinen vollständigen Flussausstoß zeigt und die diamagnetische Suszeptibilität vom angelegten Feld abhängt, wurde unter anderem auch bei polykristallinen Kuprat-Hochtemperatur-Supraleitern beobachtet [58]. Erst bei kleinsten Feldern von bis zu 10^{-3} Oe fand man das vollständige Meißner-Signal.

Dieses Verhalten wurde durch D. Wohlleben *et al.* [59] für die Kuprate wie folgt erklärt und diese Erklärung lässt sich gleichermaßen auf die Eisenarsenide anwenden. Grundlage dieser Beschreibung ist eine Kristallstruktur mit stark anisotroper Ladungsträgerdichte. Bei den Kuprat-Hochtemperatur-Supraleiter konnte gezeigt werden, dass die Ladungsträgerdichte in den CuO-Ebenen bis zu 10^5 mal größer ist als in den Schichten, die dazwischen liegen [60]. Auch die Pniktid-Supraleiter haben eine geschichtete Kristallstruktur (s. Abb. 3.1), bei der die Ladungsträgerdichte innerhalb der FeAs-Ebenen wesentlich größer ist als in den Zwischenebenen. Die Folge davon ist, dass die London'sche-Eindringtiefe λ bei parallel zu den FeAs-Ebenen angelegtem Magnetfeld wesentlich größer ist als senkrecht dazu. Ist nun die Größe der einzelnen Kristallite vergleichbar mit λ_c ⁴, würde ein Kristallit, der zufällig so liegt, dass seine FeAs-Ebenen parallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet sind, bei jedem noch so kleinen Feld nicht zum Meißner-Signal beitragen. Ein Kristallit dessen FeAs-Ebenen senkrecht zum äußeren Feld liegen, würden zum Meißner-Signal beitragen, wenn seine Ausdehnung ausreichend groß gegenüber λ_{ab} ist. Aus der μ SR-Untersuchung konnte für die vorliegende Probe eine Eindringtiefe $\lambda_{ab} = 254(2)$ nm bestimmt werden [61]. Die Eindringtiefe λ_c senkrecht dazu kann an polykristallinen Proben durch die μ SR nicht gemessen werden. Unter der Annahme, dass λ_c ungefähr eine Größenordnung größer ist als λ_{ab} , wäre diese vergleichbar mit der in Abb. 4.5 zu erkennenden Kristallitgröße. Ein Kristallit, der nicht zum Meißner-Signal beiträgt, könnte allerdings bei genügend kleinen Magnetfeldern supraleitenden Strom tragen. Dieser stellt dann einen Josephson-Kontakt zwischen zwei großen, feldverdrängenden Kristalliten dar.

Genauer betrachtet gibt es drei verschiedene Ausprägungen von Josephson-Kontakten innerhalb eines aus anisotropen Kristalliten bestehenden Polykristalls, der eine starke Porosität aufweist. Eine schwache Verbindung⁵ wird durch die Ebenen vermittelt, die zwischen den supraleitenden FeAs-Ebenen liegen. Auch zwischen mehreren Kristalliten innerhalb eines supraleitenden Kornes, die aufgrund von Zwillingsbildung entstehen können, besteht ein Josephson-Kontakt. Zuletzt können kleine Körner, die kein Feld zu verdrängen vermögen, zwischen größeren, feldverdrängenden Körnern einen Josephson-Kontakt vermitteln.

Mit den ersten beiden Ausprägungen der Josephson-Kontakte lässt sich die Feldabhängigkeit des FC-Signals erklären. Mit kleiner werdendem Feld nimmt die Zahl der stromführenden schwachen Verbindungen und somit das feldverdrängende Volumen zu. Letztere Form der schwachen Verbindungen, nämlich das Netzwerk aus Körnern und Josephson-

⁴Der Index „c“ bezeichnet die Kristallrichtung in der das Magnetfeld im Inneren des Kristalls exponentiell mit der charakteristischen Länge λ abfällt, wenn das Feld parallel zu den FeAs-Ebenen angelegt wird.

⁵Synonym zu Josephson-Kontakt

Kontakten, ist für das bereits oben beschriebene Verhalten der Probe verantwortlich, bis zu H_C^{net} vollständig abzuschirmen und oberhalb davon nicht. Eine besondere Rolle nimmt der zweite lineare Bereich der isothermen Magnetisierung ein. Während die vollständige Abschirmung bei $H_{\text{app}} = 20 \text{ Oe}$ bis zum Versagen der schwachen Verbindung zwischen den supraleitenden Körnern bis ca. 11 K unabhängig von der Temperatur ist (s. Abb. 4.4, $4\pi\chi(T)$, ZFC), ist die Suszeptibilität oberhalb von H_C^{net} , die durch den zweiten linearen Bereich der isothermen Magnetisierung gegeben wird, sehr wohl von der Temperatur abhängig. Dies wird aus einem Vergleich von Abb. 4.6 mit dem Nebenbild von Abb. 4.7 deutlich. Zusätzlich ist im Nebenbild von Abb. 4.7 die Gerade eingezeichnet, die der statischen ZFC-Suszeptibilität im Hauptbild bei 5 K entspricht. Das ZFC-Signal bei 200 Oe in diesem Graphen gibt somit indirekt die Temperaturabhängigkeit des zweiten Linearitätsbereiches wieder. Damit ist klar, dass auch dieser Linearitätsbereich nicht das Meißner-Volumen misst. Ähnlich wie bei der Feldabhängigkeit des FC-Signals, wird die Suszeptibilität, die zur M - H -Geraden für $H_C^{\text{net}} < H < H_{C1}$ gehört, mit steigender Temperatur kleiner, da immer mehr innergranulare Josephson-Kontakte zusammenbrechen. Analog zu den Messungen von Ruppel *et al.* [58] ließe sich das Meißner-Volumen erst durch eine FC-Messungen im Bereich von 10^{-3} Oe bestimmen, dafür sind allerdings die hier verwendeten Magnetometer nicht geeignet.

Die wichtigste Fragestellung bleibt dennoch, ob mittels der vorliegenden Daten ein vollständig supraleitendes Volumen verifiziert werden kann. Mittels der diamagnetischen Suszeptibilität kann nur indirekt auf ein vollständiges Supraleitervolumen geschlossen werden, da eine vollständige Abschirmung sowohl für eine ganze Tablette einer Probe als auch für ein herausgeschnittenen Teil dieser gemessen wurde. Die Bestätigung wird durch die μSR erbracht, bei der nahezu alle Myonenspins bei angelegtem Transversalfeld die Anwesenheit des Flussliniengitters in der supraleitenden Phase spüren [40]. Ausgenommen davon sind ca. 5 % der Myonen, die im Probenhalter gestoppt werden. Es wird deshalb angenommen, dass die volle Abschirmung, wie sie an einer $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ -Probe gemessen wurde (s. Abb. 4.4), 100 % supraleitenden Volumenanteil anzeigt.

4.3.4 Die Dotierungsabhängigkeit der supraleitende Phase

Nachdem gezeigt wurde, dass mit Erreichen einer Fluorkonzentration von 0,05 die magnetische Ordnung abrupt verschwindet und Supraleitung auftritt, soll nun dargestellt werden, wie sich die supraleitende Phase unter weiterer Fluordotierung entwickelt. Hierfür wurde die Temperaturabhängigkeit der statischen molaren Suszeptibilität m^{mol}/B für eine ganze Dotierungsreihe bis zu einem maximalen Fluorgehalt von 20% in einem von außen angelegtem Feld von $B = 20 \text{ G}$ gemessen. Diese Kurven sind für den Temperaturbereich von 0 – 30 K in Abb. 4.8 aufgetragen. Gezeigt sind für jede Probe beide Messungen, nachdem die Probe mit (FC) und ohne (ZFC) Magnetfeld gekühlt wurde. Die roten Dreiecke in Abb. 4.8 zeigen die Sprungtemperaturen T_C an, wie sie mittels des Kriteriums⁶ von Abb. 4.4 be-

⁶Es ist die Temperatur, bei der die Suszeptibilität merklich vom konstanten Wert oberhalb von T_C abweicht. In der Auftragung von Abb. 4.8 ist dies nicht immer leicht zu erkennen.

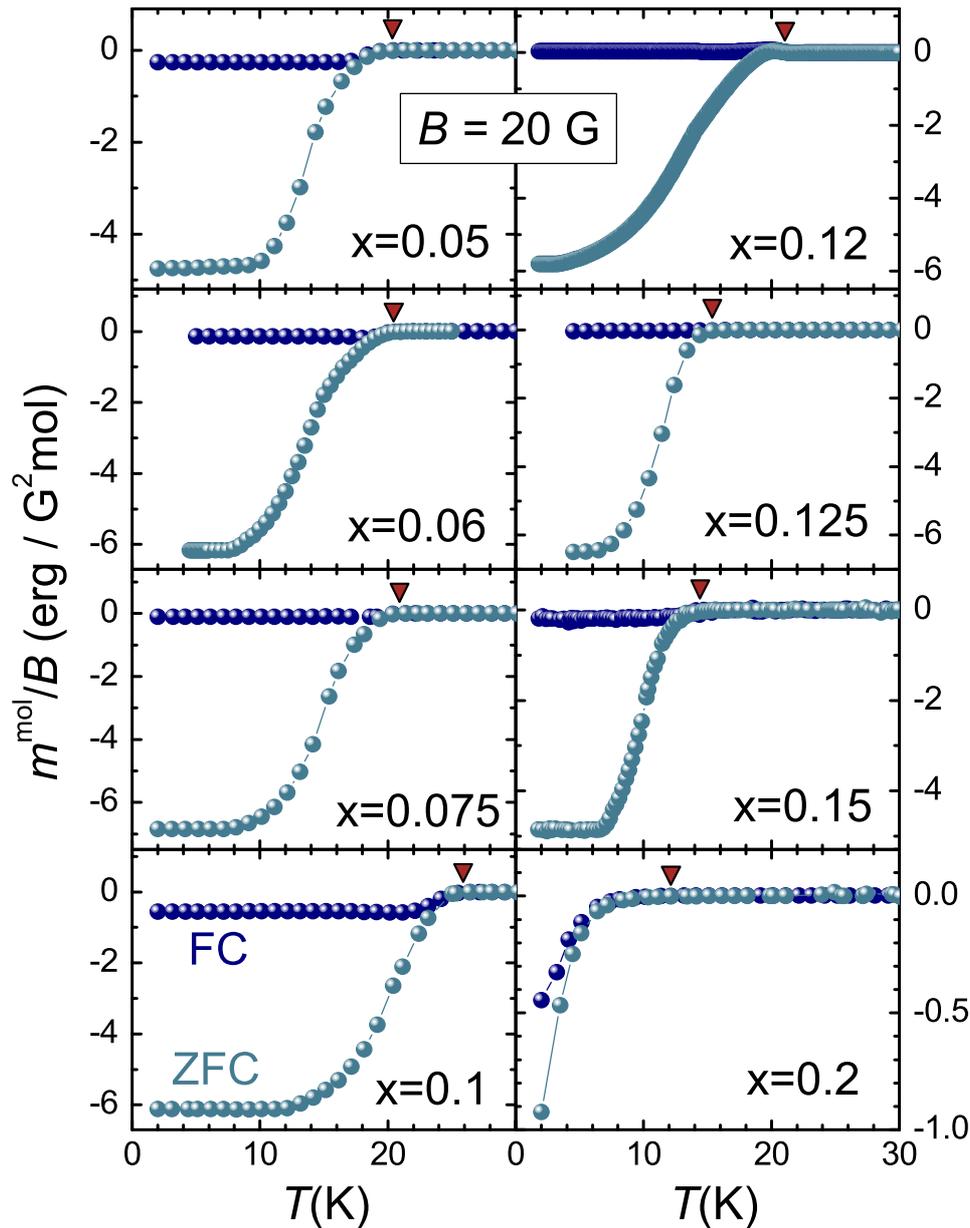


Abbildung 4.8.: Temperaturabhängigkeit der statischen molaren Suszeptibilität m^{mol}/B von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ der supraleitenden Proben, d. h. $x \geq 0,05$, in einem Magnetfeld von $B = 20 \text{ G}$. Aufgetragen sind die Messungen nachdem die Probe ohne Feld (ZFC) und nachdem sie im Magnetfeld (FC) abgekühlt wurde. Die roten Dreiecke geben die Sprungtemperatur T_C an, wie sie mittels des Kriteriums aus Abb. 4.4 bestimmt wurden. Die Abszissen umfassen alle denselben Temperaturbereich von 0 – 30 K. Dadurch lässt sich leicht erkennen, dass T_C mit steigendem Fluorgehalt x wächst, bei $x = 0,1$ das Maximum erreicht wird und danach wieder fällt.

stimmt wurden. Bereits die supraleitende Probe des geringsten Fluorgehaltes von 5% zeigt eine vergleichsweise hohe Sprungtemperatur von $T_C = (20,4 \pm 0,5) \text{ K}$. Zum Vergleich sei hier die Sprungtemperatur $T_C = 9,26 \text{ K}$ von Niob angeführt, das supraleitende Element mit der höchsten Sprungtemperatur [62]. Mit Erhöhung der Fluorkonzentration steigt auch die Sprungtemperatur und erreicht bei einer Konzentration von 10% ihr Maximum von $(25,9 \pm 0,3) \text{ K}$. Danach sinkt T_C mit steigendem Fluorgehalt. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Probe mit dem höchsten Dotierungsgrad von 20% wird erst bei Temperaturen

unterhalb von $(12,1 \pm 0,5 \text{ K})$ supraleitend. Andere Gruppen, z. B. Kamihara *et al.*, geben den optimalen Fluorgehalt mit 11% an [37]. Dieses Ergebnis ist mit dem vorliegenden insofern konsistent, als Messungen des Fluorgehaltes mittels wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (WDX), die von der Synthesegruppe des IFW durchgeführt wurden, eine Abweichung bis zu 0,5% des realen zum nominellen Fluorgehaltes ergaben. In dem gesamten Kapitel werden nur die nominellen Werte angegeben, da die wesentlichen Schlussfolgerungen von den möglichen kleinen Abweichungen unberührt bleiben.

Im vorangegangenen Abschnitt konnte für die Probe optimaler Fluordotierung gezeigt werden, dass das gesamte Volumen supraleitend ist. Da eine genaue Volumenbestimmung und die Berechnung der Entmagnetisierungsfaktoren der poröser Proben tabletten recht aufwendig sind und zu keinem weiteren Erkenntnisgewinn führen, wurde für die restlichen Proben darauf verzichtet. Alle Proben waren tablettenförmig mit einem Durchmesser von ca. 5,5 mm. Die Probendicke variiert von ca. 1,5 mm bis 3 mm. Alle Proben wurden mit dem Feld parallel zum Durchmesser gemessen, um den Entmagnetisierungseffekt möglichst gering zu halten. Für die genannte Geometrie ergeben sich Entmagnetisierungsfaktoren im Bereich von 0,19 bis 0,25 und führen zu einer Unsicherheit von ca. 6%, wenn man die molaren Suszeptibilitäten der Dotierungsserie untereinander vergleichen möchte. Aufgrund der sorgfältigen Untersuchung des diamagnetischen Signals der Probe mit 10% Fluorgehalt, wie sie im letzten Abschnitt ausführlich dargestellt wurde, wird im Folgenden davon ausgegangen, dass Proben mit einer molaren Suszeptibilität von $-6 \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol})$ und mehr ein vollständiges supraleitendes Volumen haben. Dies trifft für alle Proben zu. Ausgenommen davon sind die Proben mit 5 und 15% Fluorgehalt, die einen etwas geringeren Wert aufweisen, und die Probe mit 20%, deren größter Wert im erfassten Temperaturbereich ungefähr ein Sechstel so groß ist. Die Messung der μSR an Proben aus der jeweilig selben Fabrikationsserie bestätigen für alle Proben im Rahmen der Unsicherheit einen hundertprozentigen Volumenanteil der Supraleitung [40]. Konsistent zu den Suszeptibilitätsdaten ist auch hier die Probe mit $x = 0,2$ ausgenommen, bei der 15% des Signals auf die Anwesenheit eines nicht supraleitenden Volumenanteils hinweisen.

Die Suszeptibilitätskurve der Probe mit einem Dotierungsgrad von 12% in Abb. 4.8 zeigt eine weitere Besonderheit, bei der es sich um ein Artefakt handelt. Bei T_C steigt das Signal kurzzeitig an, bevor sich der starke Diamagnetismus herausbildet. Dies ist die einzige Probe, die in einem Vibrations-SQUID-Magnetometer (VSM-SQUID) gemessen wurde. Wird das Probensignal sehr klein, wie es beim Durchschreiten der Null der Fall ist, dominieren bei diesem Verfahren der Signaldetektion höhere magnetische Multipolmomente. Dieser Effekt wird in der Arbeit von D. Pal *et al.* ausführlich beschrieben [63].

4.4 Das elektronische Phasendiagramm

Die Ergebnisse der oben gezeigten Daten wurden in einem Phasendiagramm zusammengefasst. Dies ist in Abb. 4.9 aufgetragen und entspricht im Wesentlichen dem, wie es in der Arbeit von Luetkens *et al.* veröffentlicht wurde [40]. Während in der zuvor genannten Arbeit hauptsächlich die Übergangstemperaturen aufgetragen wurden, wie sie mittels

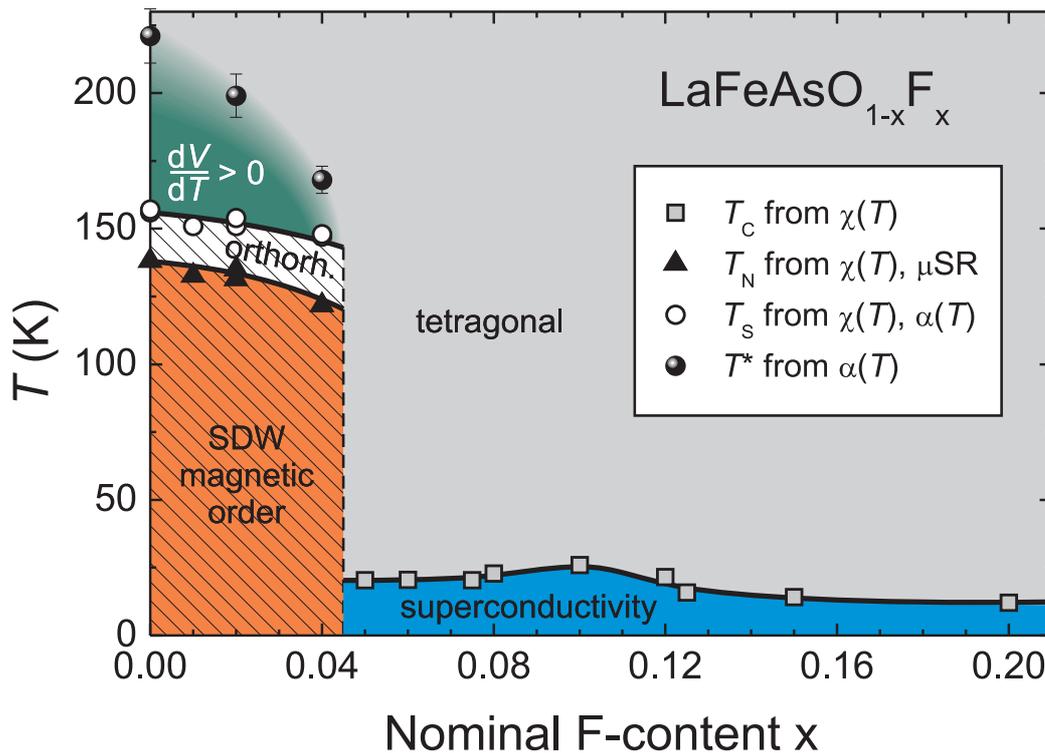


Abbildung 4.9.: Das Phasendiagramm von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ wie es hauptsächlich aus der Suszeptibilität gewonnen und im Wesentlichen in [40] veröffentlicht wurde. Die Temperatur der Strukturumwandlung von tetragonaler zur orthorhombischer Symmetrie wird mit T_S bezeichnet und wurde mit den Daten der thermischen Ausdehnung an denselben Proben aus [38] abgeglichen. T_N bezeichnet das Einsetzen der afm SDW und wurde mit den aus der μSR gewonnenen Temperaturen abgestimmt. Die jeweiligen Sprungtemperaturen T_C , die das Einsetzen einer supraleitenden Phase anzeigen, wurden ausschließlich aus den Suszeptibilitätsdaten gemäß Abb. 4.8 gewonnen. Mit T^* wird das Einsetzen eines zusätzlichen Beitrages zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = V^{-1}dV/dT$ oberhalb des strukturellen Phasenübergangs bezeichnet [38]. Ähnliche Beiträge wurden auch im Widerstand beobachtet [64]. Das auffälligste Merkmal dieses Phasendiagramms ist ein diskontinuierlicher Phasenübergang von einem strukturell verzerrten, magnetisch geordneten Grundzustand zu einem supraleitenden mit tetragonaler Kristallsymmetrie zwischen den Fluorgehalten $x = 0,04$ und $x = 0,05$.

der μSR bestimmt wurden und die Suszeptibilitätsdaten dem Abgleich dienten, ist bei dem vorliegenden Phasendiagramm der umgekehrte Weg genommen worden.

Es lässt sich deutlich erkennen, wie im undotierten Fall beim Abkühlen der Probe erst eine strukturelle Verzerrung und klar getrennt, bei tieferen Temperaturen eine magnetische Ordnung einsetzt. Mit der Substitution von Sauerstoff durch Fluor wird dieses Verhalten vorerst kaum geändert. Die Phasenübergänge werden etwas zu tieferen Temperaturen verschoben, sind aber klar voneinander zu unterscheiden. Dieses Verhalten ändert sich jedoch grundlegend bei einem Dotierungsgrad zwischen 4 % und 5 %. Alle Proben mit Fluorgehalten $x \geq 0,05$ zeigen bis zu den tiefsten gemessenen Temperaturen keine langreichweitige magnetische Ordnung. Auch die Kristallstruktur bleibt bei Abkühlung unverändert tetragonal. Zusätzlich zum Fehlen der oben genannten Ordnungen zeigen allerdings

all diese Proben einen supraleitenden Grundzustand. Hierbei steigt die Sprungtemperatur mit wachsendem Fluorgehalt und erreicht ihr Maximum von rund 26 K bei einem Dotierungsgrad von 10 %. Oberhalb davon sinkt die Sprungtemperatur wieder. Ein ausreichend großer Fluorgehalt, um auch den supraleitenden Grundzustand zu unterdrücken, konnte bis zum Abschluss der vorliegenden Arbeit nicht erreicht werden. Der größte Unterschied des Phasendiagramms in Abb. 4.9 im Vergleich zu dem aus [40] besteht in den ermittelten Sprungtemperaturen besonders bei den beiden höchsten Dotierungsgraden. Hier liefert die Messung der magnetischen Suszeptibilität ein deutlich höheres T_C , da sie wesentlich empfindlicher für den durch die Supraleitung verursachten Diamagnetismus ist.

Das auffälligste und zugleich auch wichtigste Merkmal dieses Phasendiagramms ist der diskontinuierliche Phasenübergang von einem strukturell verzerrten, magnetisch geordneten Grundzustand zu einem supraleitenden mit tetragonalen Kristallsymmetrie zwischen den Fluorgehalten $x = 0,04$ und $x = 0,05$. Dies legt den Schluss nahe, dass die Unterdrückung der orthorhombischen Verzerrung und magnetischen Ordnung eher der Schlüssel zum supraleitenden Grundzustand ist als die allmähliche Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration.

Im Gegensatz dazu zeigen Hochtemperatur-Supraleiter der Kupratklasse, wie z. B. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, ein lineares Ansteigen des supraleitenden Ordnungsparameters mit steigendem Dotierungsgrad x nach Erreichen der supraleitenden Phase [65]. Zu Bemerkens ist an dieser Stelle, dass dennoch in Nd- und Eu-dotiertem $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ein Phasenübergang erster Ordnung induziert werden kann [66, 67]. Bei hohen Lochdotierungen ($x \sim 0,12$) kommt es durch eine strukturelle Verzerrung von einer orthorhombischen in eine tetragonale Symmetrie zu einem diskontinuierlichen Übergang von einer magnetischen Streifenordnung zu einem supraleitenden Grundzustand.

Im Gegensatz zu dem Befund für $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ wurde mittels einer Untersuchung durch Neutronenstreuung für $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ eine allmähliche Verringerung der magnetischen Ordnungstemperatur T_N auf null mit steigendem Dotierungsgrad x innerhalb der orthorhombischen Phase gefunden [68]. Für $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ konnte eine mikroskopische Koexistenz von langreichweitiger magnetischer Ordnung und Supraleitung bei gleichzeitiger sukzessiver Verringerung von T_N im Dotierungsbereich $0,10 < x < 0,17$ beobachtet werden. Dieser Dotierungsreihe ist später ein eigenes Kapitel gewidmet. Die Ursache dieser unterschiedlichen Befunde mag in einer starken Kopplung der magnetischen Momente der Seltenerdionen an die itineranten Ladungsträger in $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ und $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ begründet liegen. Ein andere Begründung ließe sich auch in einem unterschiedlichen Grad der lokalen strukturellen Verzerrung bei dem dotierungsabhängigen Übergang von der tetragonalen in die orthorhombische Phase finden.

Eine weitere Besonderheit des Phasendiagramms von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ist das Einsetzen eines zusätzlichen Beitrages zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = V^{-1}dV/dT$ bei T^* deutlich oberhalb des strukturellen Phasenübergangs für die niederen Dotierungsgrade $x \leq 0,04$ [38]. Ein ähnliches Verhalten konnte auch in der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes beobachtet werden [69]. In beiden Fällen wurden diese Zusatzbeiträge mit Fluktuationen in Verbindung gebracht. In der temperaturabhängigen magnetischen Suszepti-

tibilität lässt sich ein ähnliches Verhalten für die Ableitung $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T$ finden (vgl. Abb. 4.12, nächster Abschnitt).

Ein weiteres, sehr interessantes Ergebnis aus den Untersuchungen der gesamten Dotierungsserie von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, betrifft das Hochtemperaturverhalten der magnetischen Suszeptibilität. Im völligen Gegensatz zu den drastischen Änderungen der geordneten Phasen steht hier der extrem geringe Einfluss von Fluordotierung auf die Hochtemperaturabhängigkeit. Dieser Befund wird im folgenden Abschnitt detailliert dargestellt.

4.5 Die Hochtemperatur-Suszeptibilität von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$

Wie im Abschnitt 3.4 dargestellt, zeigt das undotierte LaOFeAs einen ausgeprägten linearen Anstieg in der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität weit oberhalb der strukturellen Verzerrung. Es wurde auch gezeigt, dass sich dieses Verhalten nicht im Rahmen einfachen Paramagnetismus für lokalisierte oder itinerante Ladungsträger verstehen lässt. Diese Temperaturabhängigkeit bleibt auch dann erhalten, wenn $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ mit Fluor dotiert wird. In Abb. 4.1 erstrecken sich die Ordinaten in allen Diagrammen über dieselbe Spannweite von $\Delta\chi^{\text{mol}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol})$. Dadurch lässt sich leicht erkennen, dass alle Proben unabhängig von der Dotierung im Hochtemperaturbereich eine lineare Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität mit nahezu demselben Anstieg von ca. $5 \cdot 10^{-7} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol K})$ aufweisen. Auch die Absolutwerte der molaren statischen Suszeptibilität bei Raumtemperatur sind vergleichbar und zeigen keine systematische Abhängigkeit von der Dotierung. Durch die Messung der magnetischen Eigenschaften bei Raumtemperatur kann nicht zwischen einer Probe mit magnetisch geordnetem Grundzustand und einer supraleitenden Probe unterschieden werden.

Um dies zu Quantifizieren ist in Abb. 4.10 links die Raumtemperatur-Suszeptibilität $\chi_{300\text{K}}$ in Abhängigkeit der Fluorkonzentration x aufgetragen. In manchen Proben wurde ein spontanes Moment aufgrund einer fm Fremdphase⁷ gefunden. Deshalb wurde von allen Proben die isotherme Magnetisierung bei $T = 300 \text{ K}$ gemessen. Für $x = 0,12$ ist diese exemplarisch in Abb. 4.10 rechts dargestellt. Durch das spontane magnetische Moment der fm Fremdphase kommt zu dem linearen Anteil, dessen Anstieg $\partial m^{\text{mol}}/\partial B|_{T=300\text{K}}$ der Suszeptibilität $\chi_{300\text{K}}$ bei $T = 300 \text{ K}$ entspricht, ein nichtlinearer Anteil hinzu, der für Felder größer ca. 1 T sättigt. Für alle Proben mit einer messbaren fm Fremdphase wurden die Kurven in Abb. 4.1 um eine Konstante so reduziert, dass die Suszeptibilitäten bei $T = 300 \text{ K}$ mit den Werten $\chi_{300\text{K}}$ aus der isothermen Magnetisierung zusammenfallen. Der Fehler für $\chi_{300\text{K}}$ in Abb. 4.10 ergibt sich aus der Unsicherheit⁸ der Anstiegsbestimmung in der isothermen Magnetisierung. Im Rahmen der Unsicherheit lässt sich für $\chi_{300\text{K}}$ keine Änderung mit Erhöhung der Fluor-

⁷Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich bei der Herstellung der Proben kleinste Mengen an reinem Eisen oder Eisen-Oxid gebildet haben, deren fm Magnetisierung sich aufgrund der vergleichsweise kleinen Suszeptibilität von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ dort deutlich bemerkbar machen.

⁸Manche Proben wurden mit dem MPMS₂ untersucht, dessen maximale Feldstärke bei 1 T liegt. Zur Bestimmung von $\chi_{300\text{K}}$ stehen hier nur wenige Messdaten für Felder nahe 1 T zur Verfügung, was zu einer erhöhten Unsicherheit führt. Insbesondere gilt dies für die Probe $x = 0,04$, die aufgrund des hohen Fremdphasenmomentes von der folgenden Diskussion ausgenommen ist.

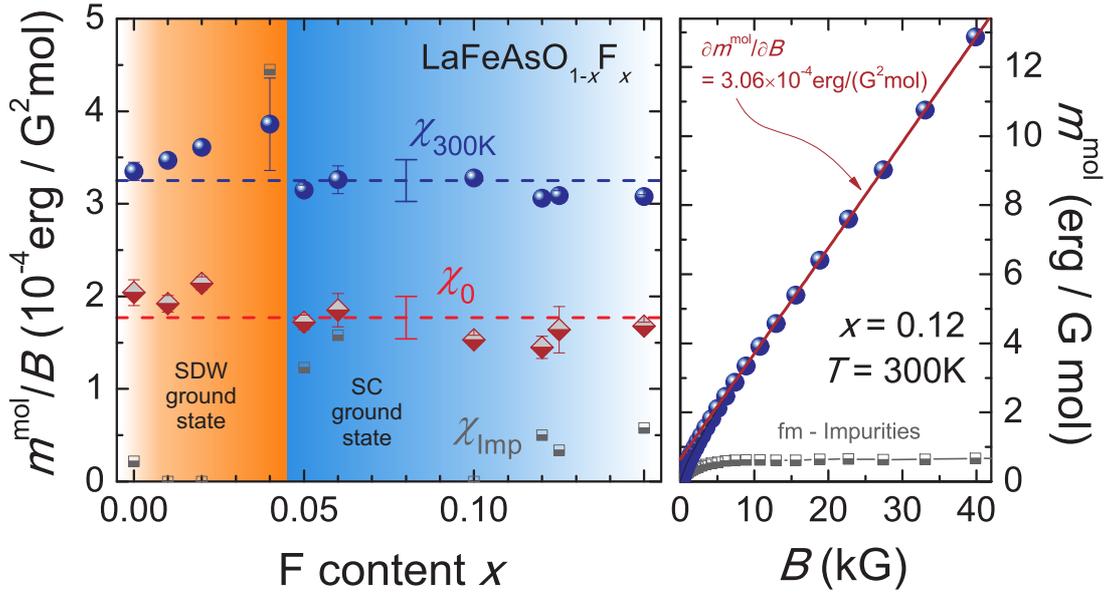


Abbildung 4.10.: Links: Die Dotierungsabhängigkeit der Raumtemperatur-Suszeptibilität $\chi_{300\text{K}}$ (blaue Punkte) und der für $T = 0$ extrapolierten Pauli-Suszeptibilität χ_0 (rote Rauten, s. Text) für $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. Die gestrichelten Linien geben den jeweiligen Durchschnittswert und die Fehlerbalken die dazugehörige Standardabweichung an. Im Rahmen der Unsicherheit lässt sich weder für $\chi_{300\text{K}}$ noch für χ_0 eine signifikante Änderung mit Erhöhung der Fluorkonzentration x feststellen, auch wenn sich der Grundzustand drastisch ändert. Die grauen Quadrate geben die Suszeptibilität χ_{Imp} an, die sich aus dem Vorhandensein einer fm Fremdphase ergibt (s. rechtes Bild). Rechts: Beispiel zur Bestimmung von $\chi_{300\text{K}}$ bei Vorhandensein einer fm Fremdphase. Die isotherme Magnetisierung (blaue Punkte) bei $T = 300\text{K}$ für $x = 0,12$ besteht aus einem linearen Anteil (rote Gerade) und einem spontanem Moment (graue Quadrate). Der Anstieg $\partial m^{\text{mol}}/\partial B|_{T=300\text{K}}$ des linearen Teils entspricht dann der Suszeptibilität $\chi_{300\text{K}}$. Die graue Kurve ergibt sich nach Abzug des linearen Anstiegs von den Messdaten und entspricht dem magnetischem Moment der fm Fremdphase.

konzentration feststellen und es kann ein Mittelwert von

$$\chi_{300\text{K}} = 3,25(20) \cdot 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol}) \quad (4.4)$$

für die gesamte $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Serie angegeben werden.

Genügend weit oberhalb der Phasenumwandlungen der jeweiligen Probe lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität aller Proben durch eine Gerade

$$\chi(T)|_{T>T_{\text{S,C}}} = \chi_0 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_{T \approx 300\text{K}} \cdot T \quad (4.5)$$

beschreiben. Beispielsweise ist für $x = 0,05$ die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität im Bereich von 30 K bis mindestens 380 K nahezu perfekt linear. Für höherer Dotiergehalte ändert sich dieses Verhalten kaum. Es kommt lediglich zu einer Überlagerung mit einem Aufschwung nahe T_{C} , wobei der Raumtemperaturbereich davon unberührt bleibt. Unter der Annahme Gl. (4.5) ließe bis zu den tiefsten Temperaturen anwenden, d. h. keine der Proben würde einen Phasenübergang unterlaufen, entspricht χ_0 der Pauli-Suszeptibilität bei $T = 0$. Durch Extrapolation des Hochtemperaturverhaltens wurden diese Werte bestimmt und sind

in Abb. 4.10 links in Abhängigkeit der Dotierung aufgetragen. Wie zu erwarten war, gibt es auch hier keine signifikante Änderung mit Erhöhung der Fluorkonzentration, wenn sowohl der Anstieg als auch der Absolutwert $\chi_{300\text{K}}$ bei $T \approx 300\text{K}$ von der Dotierung unabhängig sind. Es lässt sich ein allgemeiner Wert von

$$\chi_0 = 1,77(23) \cdot 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol}) \quad (4.6)$$

für die gesamte Dotierungsserie $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ angeben. Die besondere Bedeutung von χ_0 liegt in der Annahme, dass χ_0 der Pauli-Suszeptibilität und damit nach Gl. (1.53) der Zustandsdichte an der Fermi-Energie bei $T = 0$ proportional sei. Verglichen mit den theoretischen Werten $(0,76 - 0,85) \cdot 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol})$ [46, 47] für $T = 0$ aus Bandstrukturrechnungen ist das hier ermittelte χ_0 mehr als doppelt so groß. Skornyakov *et al.* kommen bei einem Vergleich ihrer Bandstrukturrechnung mit den Ergebnissen aus der winkelaufgelösten Photoemissionsspektroskopie (**ARPES** zu engl. *Angle Resolved Photoemission Spectroscopy*) zu dem Schluss, dass durch das verwendete LDA-Näherungsverfahren⁹ die Coulomb-Wechselwirkung wesentlich unterschätzt wird und schlagen die Verwendung einer Renormalisierung von $m^*/m = 2,4-3$ (vgl. Gl. (1.9)) vor [70]. In diesem Fall stünden die Ergebnisse aus der Rechnung in guter Übereinstimmung mit den Experimentellen.

Um zu zeigen, dass die beobachteten statischen magnetischen Eigenschaften tatsächlich einen intrinsischen elektronischen Ursprung haben, wurde die elektronische Spin-Suszeptibilität der FeAs-Ebenen in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ für $x = 0,05$ und $x = 0,1$ mittels ^{75}As -Kernspinresonanz (**NMR**, von engl. *Nuclear Magnetic Resonance*) untersucht (Abb. 4.11). Diese Daten wurden von der Gruppe von H.-J. Grafe am IFW aufgenommen und sind in ähnlicher Form in [71] publiziert. Ähnlich dem $\chi(T)$ -Verhalten vergrößert sich die magnetische Verschiebung K_{ab} der ^{75}As -Resonanzlinie linear mit steigender Temperatur. Der Index „ab“ zeigt dabei an, dass die Resonanz im Magnetfeld parallel zu den ab-Ebenen, d.h. FeAs-Ebenen gemessen wurde. Wie aus Abb. 4.11 klar ersichtlich, skaliert K_{ab} mit der makroskopischen Suszeptibilität χ^{mol} , wobei die Ordinatenachsen so angepasst wurden, dass die beiden Kurven im paramagnetischen Bereich zusammenfallen.

Im Allgemeinen setzt sich die magnetische Verschiebung K_{ab} aus der so genannten Knight-Verschiebung K_{S} und der Orbitalverschiebung K_{orb} zusammen. Die Knight-Verschiebung ist der Spinsuszeptibilität χ_{spin} aufgrund der Hyperfeinkopplung zwischen Elektronen- und Kernspin proportional. Die Orbitalverschiebung repräsentiert den temperaturunabhängigen Beitrag der Orbitale zur Verschiebung der Resonanzlinie. Die Tatsache, dass die NMR-Linienverschiebung mit der Suszeptibilität oberhalb von T_{C} skaliert, impliziert, dass die makroskopische statische Suszeptibilität durch die intrinsische Spinsuszeptibilität χ_{spin} bestimmt wird.

Darüber hinaus zeigt auch die longitudinale Relaxationsrate der ^{75}As -Kernspins $1/T_1$ geteilt durch die Temperatur (gemessen für die Dotierung $x = 0,1$) ein der Knight-Verschiebung und Suszeptibilität ähnlich ansteigendes Verhalten [72]. Dies führt zu einem nahezu kon-

⁹LDA steht für *Local Density Approximation* und ist ein Näherungsverfahren der Dichte-Funktional-Theorie (**DFT**).

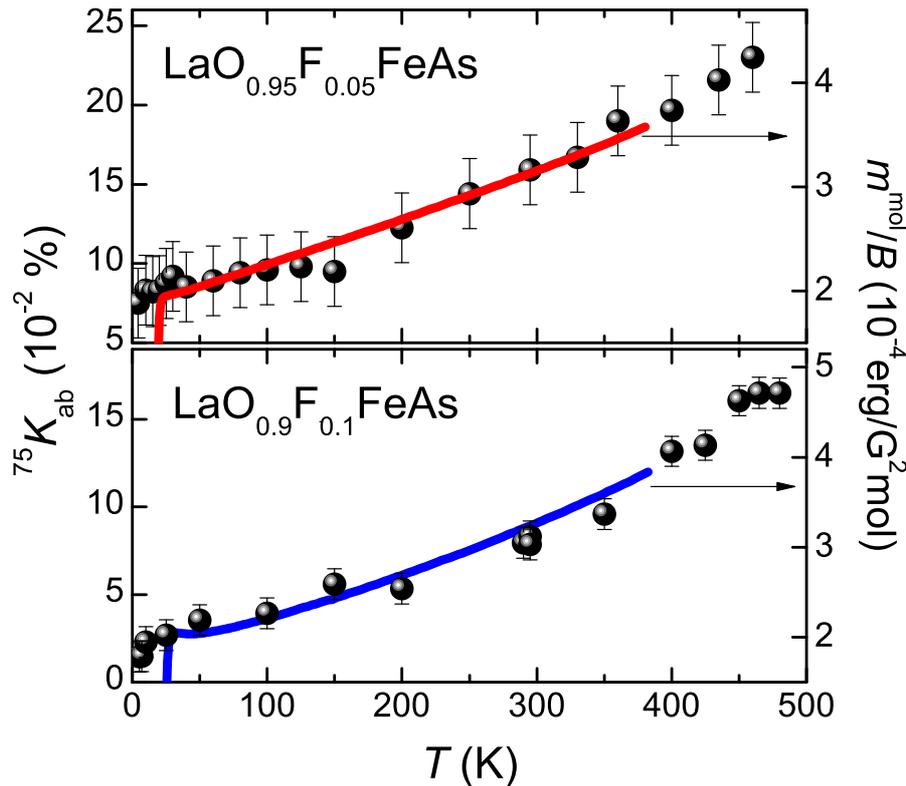


Abbildung 4.11.: Der Vergleich der Temperaturabhängigkeiten von Knight-Verschiebung (Punkte, linke Ordinate) und magnetischer Suszeptibilität (durchgezogene Linie, rechte Ordinate). Beide Größen sind zueinander skalierbar, was impliziert, dass die makroskopische statische Suszeptibilität durch die intrinsische Spinsuszeptibilität χ_{Spin} bestimmt wird. Diese Abb. ist in ähnlicher Form in [71] publiziert.

stantem Korringa-Produkt $S = K_S^2 T_1 T = \text{const.}$, welches typisch für das Verhalten von Metallen ist [73, 74]. Dies deutet darauf hin, dass die ^{75}As -Kernspins an itineranten Quasiteilchen gekoppelt sind und diese itineranten Elektronen den wesentlichen Beitrag zur statischen Suszeptibilität liefern.

Die wichtigste Erkenntnis aus den Suszeptibilitätsmessungen ist der ähnliche Anstieg von $\chi(T)$ für alle untersuchten Dotiergehalte. Dieses Verhalten ist bereits aus Abb. 4.1 ersichtlich. Eine quantitative Analyse des Dotierungseinflusses auf die Temperaturabhängigkeit ist in Abb. 4.12 dargestellt, wo die Ableitung Suszeptibilität $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T$ nach der Temperatur aufgetragen ist. Für kleine Dotierungen $x \leq 0,04$ zeigen diese Daten große Anomalien, die sowohl den strukturellen als auch den SDW Phasenübergang anzeigen. Bei höheren Temperaturen fallen alle Kurven aufeinander und sättigen auf einen konstanten Wert $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol K})$. Zusätzlich sind weitere Beiträge zu $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T$ oberhalb von T_S zu sehen, beispielsweise für LaOFeAs bis zu einer Temperatur von ungefähr 200 K. Diese Beiträge werden mit gleichzeitig auftretenden strukturellen und elektronischen Fluktuationen in Verbindung gebracht [55]. Mit steigender Dotierung wird das Einsetzen dieser Fluktuationen, sowie T_S und T_N zu niedrigeren Temperaturen geschoben.

In Übereinstimmung mit dem Fehlen einer orthorhombischen oder magnetischen Phase für Dotierungen $x \geq 0,05$ sind in den Ableitung keine Anomalien auszumachen, d.h. für den

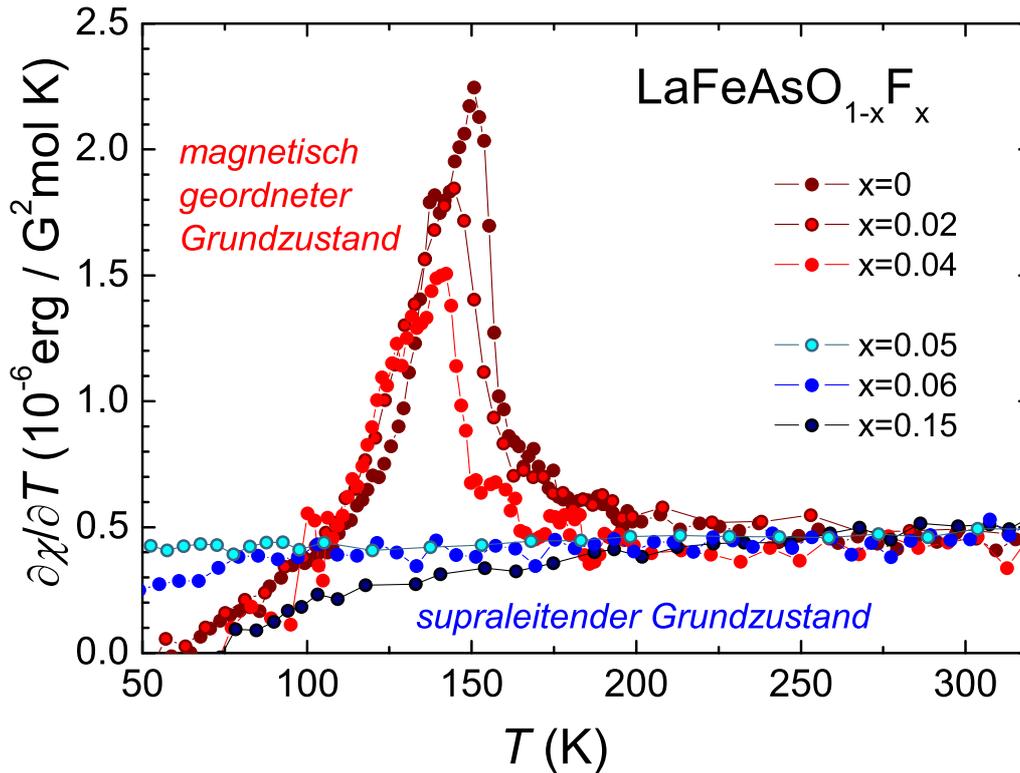


Abbildung 4.12.: Die Ableitung der statischen Suszeptibilität $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T$ von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ nach der Temperatur für ausgewählte Dotierungen. Es wurden farblich zwei Gruppen unterschieden, in roter Farbe Proben mit einem magnetischen und in blauer Farbe Proben mit einem supraleitendem Grundzustand. Es zeigt sich, dass bei Raumtemperatur alle Kurven auf rund $5 \cdot 10^{-7} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol K})$ zusammenfallen.

gesamten dargestellten Temperaturbereich gilt $\chi^{\text{mol}} \propto T$. Insbesondere bedeutet dies, dass der Anstieg der Suszeptibilität mit dem von χ^{mol} in der tetragonalen Phase der niederdotierten Proben übereinstimmt. Für höhere Fluorkonzentrationen führt der Aufschwung in der Nähe von T_c zu einem Temperaturbereich, wo $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T < 5 \cdot 10^{-7} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol K})$ gilt. Das Einsetzen dieses Temperaturbereichs erhöht sich von ca. 40 K für $x = 0,06$ auf ca. 175 K für den höchsten untersuchten Dotierungsgrad von $x = 0,15$.

Ungeachtet dessen zeigen alle Dotierungen $0 \leq x \leq 0,15$ bei höheren Temperaturen denselben Anstieg von näherungsweise $5 \cdot 10^{-7} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol K})$. Wie sich im Verlauf dieser Arbeit zeigen wird, scheint diese Eigenschaft nicht nur auf $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ beschränkt zu sein, sondern universell bei allen Pniktiden $R\text{FeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ und $M(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ aufzutreten. Dies wird in Kapitel 9 eingehend diskutiert, nachdem die Phasendiagramme für $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ und $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ dargestellt wurden.

5 Die Substitution des Seltenerdions

ROFeAs

Nachdem im letzten Kapitel gezeigt wurde, wie sich das Phasendiagramm von LaOFeAs unter Fluordotierung entwickelt, soll nun gezeigt werden, wie sich die Eigenschaften der Ausgangssubstanz ROFeAs mit Substitution des Seltenerdions R ändern. Mittels der temperaturabhängigen Suszeptibilität und der spezifischen Wärme werden die Änderungen der im Kapitel 3 beschriebenen Phasenumwandlungen verfolgt und am Ende in einem Phasendiagramm zusammengefasst.

5.1 Magnetische Eigenschaften

Die Temperaturabhängigkeiten der statischen molaren Suszeptibilität m^{mol}/B von ROFeAs für die Ionen $R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ sind in Abb. 5.1 aufgetragen. Zum Vergleich ist das Verhalten von LaOFeAs aus Abb. 4.1 eingezeichnet. Während für SmOFeAs die Anomalie, welche den strukturellen und magnetischen Phasenübergang anzeigt, noch klar zu erkennen ist (vgl. Abschnitt 6.1), wird dieses Verhalten durch das steigende magnetische Moment des Seltenerdions zusehends überdeckt. Durch Abzug eines geeigneten Curie-Beitrags für das Seltenerdmoment von CeOFeAs, lässt sich zwar noch eine Anomalie ausmachen (hier nicht gezeigt), jedoch ist diese nicht scharf genug, um die Übergangstemperaturen eindeutig zu bestimmen. Eine solche Analyse schlägt für die Substanzen PrOFeAs und GdOFeAs gänzlich fehl. Die Suszeptibilität der letzteren Substanz übersteigt die von LaOFeAs bei tiefen Temperaturen um drei Größenordnungen.

Zur Bestimmung des magnetischen Moments der Seltenerdionen wurde an alle Kurven eine Curie-Weiß-Funktion nach Gl. (1.56) plus einem konstanten Untergrund χ_0 angepasst. Für die Anpassung an die Kurve von SmOFeAs wurde noch zusätzlich ein linearer Term der Größe des Raumtemperaturverhaltens von LaOFeAs addiert (vgl. Abschnitt 3.4, Abb. 4.1 sowie Kapitel 9). Eine nähere Erklärung und Rechtfertigung dafür werden im Abschnitt 6.1 gegeben. Die Parameter dieser Anpassung sind in Tab. 5.1 aufgelistet. Zum Vergleich sind die berechneten Momente p_{theo} angegeben, wie sie sich aus den Hund'schen Regeln ergeben. Eine genaue Beschreibung der Vorgehensweise, wie sich die effektiven Momente aus der Elektronenkonfiguration des jeweiligen Seltenerdions bestimmen lassen, wird beispielsweise in Ashcroft & Mermin „Einführung in die Festkörperphysik“ gegeben [62]. Zusätzlich sind die tatsächlichen Ordnungstemperaturen T_N^R der Seltenerdimente aufgelistet, wie sie aus der spezifischen Wärme ermittelt wurden (s. Abb. 5.3 sowie Abschnitt 5.2).

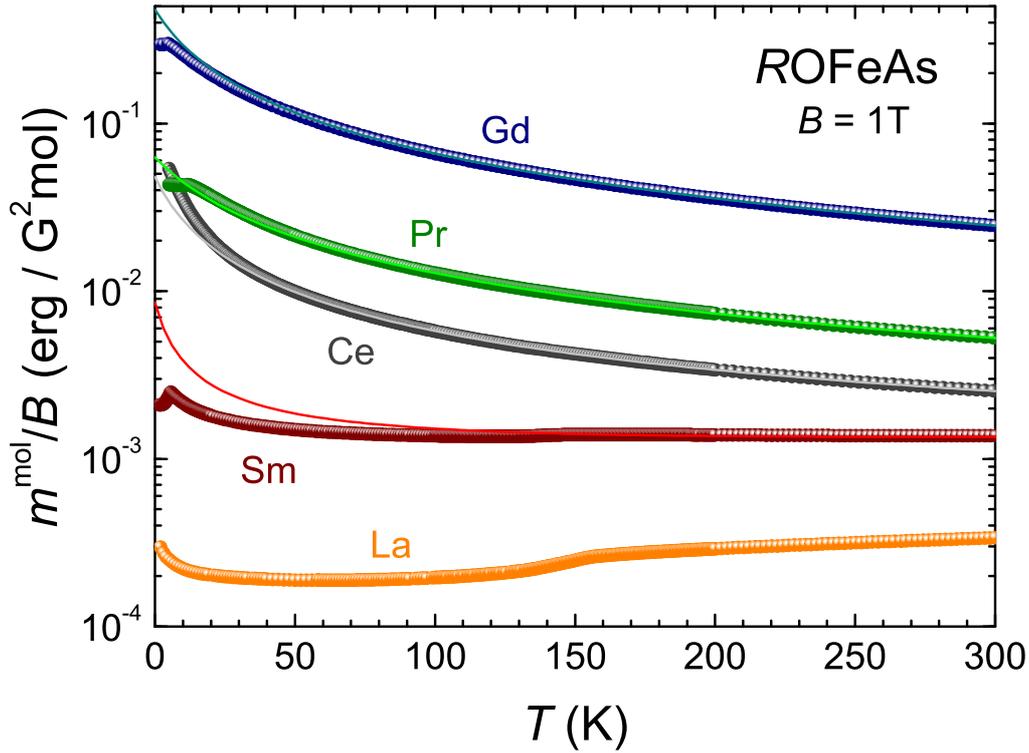


Abbildung 5.1.: Temperaturabhängigkeit der molaren statischen Suszeptibilität m^{mol}/B für die undotierten Ausgangsverbindung ROFeAs mit verschiedenen Seltenerdionen R in einem Magnetfeld von $B = 1 \text{ T}$. Zum Vergleich ist das Verhalten von LaOFeAs aus Abb. 4.1 eingezeichnet. Die durchgezogenen Linien repräsentieren eine Anpassung nach Curie-Weiß (nähere Erläuterungen s. Text).

Die gemessenen Momente sind etwas kleiner als die Berechneten. Für das Sm^{3+} - und das Ce^{3+} -Ion werden diese deutlich unterschätzt. Es scheint eine Tendenz von größerer Abweichung zwischen Messung und Theorie mit sinkendem magnetischen Moment zu geben. Die Ursache ist sicher in dem steigenden Einfluss des Untergrunds zu suchen, wenn der Beitrag des Seltenerd-Magnetismus sinkt. Besonders deutlich wird dies bei einem Vergleich zwischen den Ergebnissen von Sm- und Ce-Verbindung, bei ersterer wurde der Eisenma-

| Ion R | p_{eff} (μ_{B}) | p_{theo} (μ_{B}) | Θ (K) | T_{N}^R (K) | χ_0 ($10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol})$) |
|------------------|--|---|--------------------|-------------------------|--|
| Sm^{3+} | 0,60(2) | 0,84 | (5,2) ^a | 5,2 | 10,3(1) |
| Ce^{3+} | 2,13(1) | 2,54 | -12(1) | (4,4) ^b | 7,2(1) |
| Pr^{3+} | 3,50(2) | 3,58 | -25(1) | 11,3 | 5,3(5) |
| Gd^{3+} | 7,81(4) | 7,94 | -16(1) | 3,8 | 5(1) |

Tabelle 5.1.: Ergebnisse aus der Curie-Weiß-Anpassung von ROFeAs mit verschiedenen Seltenerd-Ionen R . Die Ionen sind in der Folge des steigenden magnetischen Momentes geordnet. Die ermittelten Parameter sind gemäß Gl. (1.55) das effektive Moment p_{eff} , die Weiß-Temperatur Θ (^a wurde vorgegeben) und ein konstanter Untergrund χ_0 . Zum Vergleich sind ebenfalls die theoretischen Momente p_{theo} angegeben, wie man sie aus den Hund'schen Regeln erwarten würde, sowie die tatsächliche Ordnungstemperatur T_{N}^R der Seltenerd-Momente (^b ist der Arbeit von Maeter *et al.* [75] entnommen).

gnetismus im Hochtemperaturbereich als Temperaturabhängiger Untergrund berücksichtigt, bei letzterer nicht.

Die Weiß-Temperaturen Θ folgen in ihrer Tendenz den tatsächlichen Ordnungstemperaturen T_N^R , sind jedoch 3 bis 4 mal größer. Jedoch ist diese Abweichung nicht groß genug, d. h. üblicherweise mehr als ein Faktor zehn, dass man auf konkurrierende Austauschpfade zwischen den magnetischen Momenten der Seltenerdionen schließen würde.

5.2 Spezifische Wärme

5.2.1 Hochtemperaturbereich

Aufgrund der zunehmenden Dominanz des Curie-Weiß-Paramagnetismus der Seltenerdionmomente in der magnetischen Suszeptibilität ist diese zur Bestimmung der Ordnungstemperaturen von struktureller Verzerrung und SDW-Ordnung nicht geeignet, wenn das Seltenerdionmoment zu groß wird. Aus diesem Grund wurde von allen Verbindungen auch die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bestimmt. Diese ist in Abb. 5.2 aufgetragen, wobei das Ergebnis von LaOFeAs bereits in Abb. 3.6 gezeigt wurde. Für alle Verbindung wird die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme im Wesentlichen von phononischen Beiträgen dominiert, wobei der Dulong-Petite-Wert von rund 100 J/(mol K) bis 220 K nicht erreicht wurde. Für alle Verbindungen lassen sich im Temperaturbereich zwischen 120 K und 170 K ähnliche Anomalien ausmachen, wie in der Ausgangsverbindung LaOFeAs. Während die Anomalien für $R = \text{Pr}$ qualitativ identisch zu denen von LaOFeAs ist, d. h. zwei deutlich voneinander getrennte Anomalien, werden diese für $R = \text{Sm}$ und Gd zunehmend schärfer und überlagern sich stark.

Für die Bestimmung der Übergangstemperaturen der SDW-Ordnung und der strukturellen Verzerrung in allen System wurde dieselbe Vorgehensweise verwendet, wie sie für LaOFeAs im Abschnitt 3.3 beschrieben wurde. Die so ermittelten Temperaturen sind in Tab. 5.2 aufgelistet. Ausgenommen davon ist die Néel-Temperatur von GdOFeAs, bei der

| Ion R | $T_N^{c_p, R}$ (K) | $T_N^{\mu, R}$ (K) | $T_N^{c_p}$ (K) | T_N^{μ} (K) | $T_S^{c_p}$ (K) | T_S^x (K) | ΔS_{Anom} (J/mol K) |
|------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------------------------|
| La ³⁺ | – | – | 138,2(8) | 139(1) ^a | 155,6(8) | 158(3) ^a | 0,47 |
| Ce ³⁺ | – | 4,4(3) ^a | – | 137(2) ^a | – | 146 ^b | – |
| Pr ³⁺ | 11,3 | 11(1) ^a | 129,2(8) | 123(2) ^a | 145,1(8) | 136 ^a | 0,40 |
| Sm ³⁺ | 5,2 | 4,66(5) ^a | 137,3(3) | 138(2) ^a | 143,3(3) | 144 ^b | 0,54 |
| Gd ³⁺ | 3,8 | – | 128,2(3) | 132(2) ^c | 132,3(3) | – | 0,44 |

Tabelle 5.2.: Auflistung der Ordnungstemperaturen für ROFeAs in Abhängigkeit des Seltenerdions R . Die Ionen sind in Reihenfolge des sinkenden Ionenradius geordnet. T_N^R gibt die Ordnungstemperatur der Seltenerdionmomente, T_N die der SDW-Ordnung und T_S der strukturellen Verzerrung an. Der Index c_p zeigt an, dass diese Temperaturen aus der spezifischen Wärme, μ aus der μSR (im Fall von Gd^{3+} aus der Mößbauerspektroskopie) und x mittels Röntgenstreuung bestimmt wurden. (a) sind der Arbeit von Maeter *et al.* [75], (b) von Hamann-Borrero [76] und (c) von Luetkens [77] entnommen.

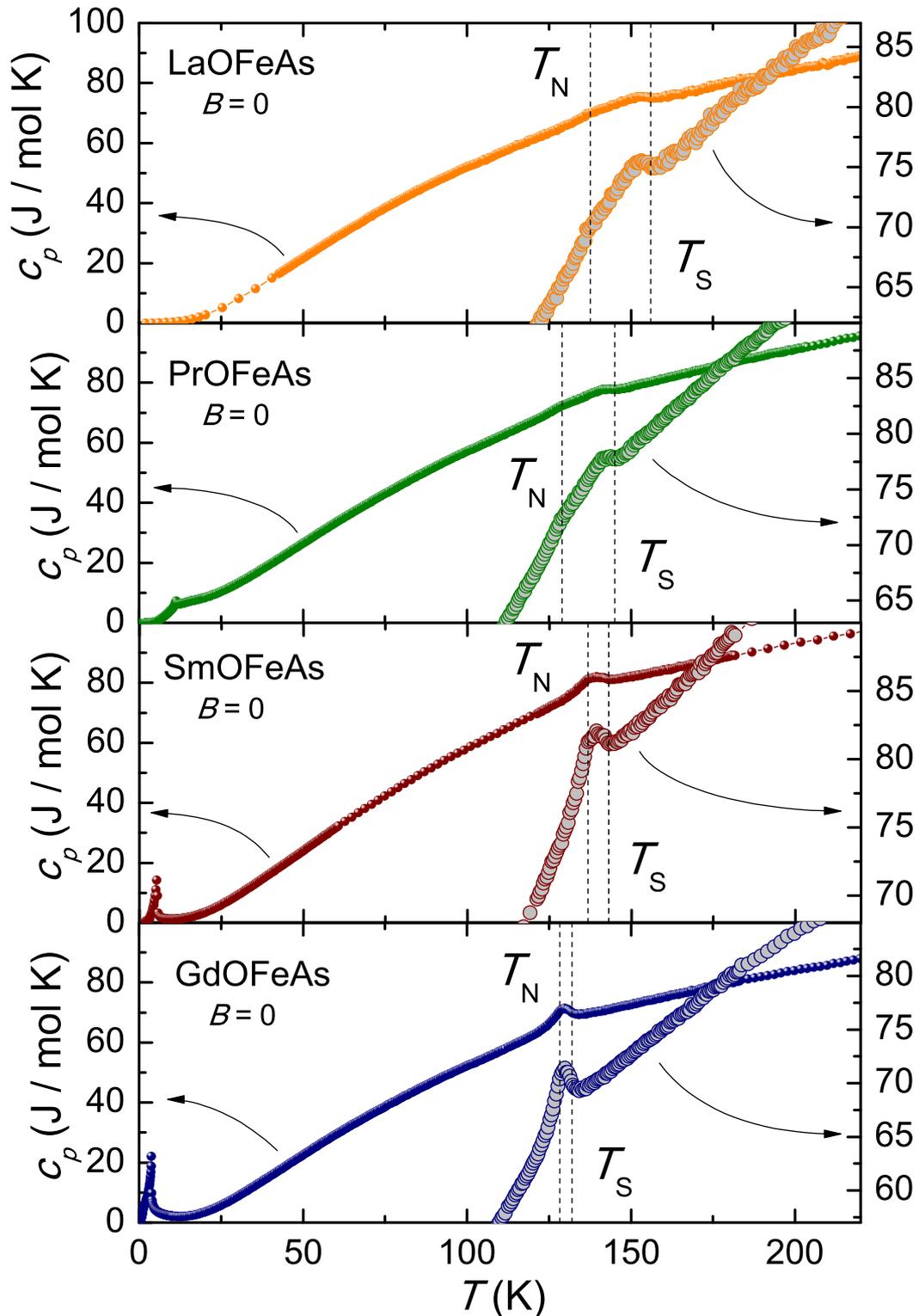


Abbildung 5.2.: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von $R\text{OFeAs}$ für $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ (von oben nach unten). T_N und T_S geben jeweils die Übergangstemperaturen der magnetischen Ordnung und des strukturellen Phasenübergangs an. Der Bereich der Phasenübergänge ist für eine bessere Übersicht nochmals vergrößert dargestellt (r. Skala). Für $R = \text{Gd}$ wurde das T_N^a eingezeichnet, wie es mittels der thermischen Ausdehnung bestimmt wurde [78]. Der Tieftemperaturbereich der spezifischen Wärme wird in Abb. 5.3 vergrößert wiedergegeben.

die Anomalie bei T_N in der spezifischen Wärme zu stark von der am strukturellen Phasenübergang überlagert wird. Hier wird die Temperatur angegeben, wie sie mittels der thermischen Ausdehnung gemessen wurde [78]. Zusätzlich sind in dieser Tabelle zum Vergleich die Übergangstemperaturen eingetragen, wie sie durch die μ SR bzw. Röntgenstreuung bestimmt wurden.

In Anlehnung an die Analyse der Anomalien von LaOFeAs im Abschnitt 3.3 wurde für alle Substanzen die Entropieänderung ΔS ermittelt, die mit dem Phasenübergang verbunden ist. Diese Werte sind ebenfalls in Tab. 5.2 aufgelistet. Je nach Wahl des Untergrundes, der abgezogen werden muss, um die Entropie mittels Gl. (3.3) zu berechnen, schwanken diese Werte um $\approx 0,05 \text{ J}/(\text{mol K})$. Es lassen sich somit keine signifikanten Unterschiede zwischen den Entropieänderungen feststellen, die mit den entsprechenden Phasenübergängen der jeweiligen Substanzen verbunden sind. Es kann ein allgemeiner Wert von rund $0,5 \text{ J}/(\text{mol K})$ für alle Substanzen angegeben werden. Dies legt den Schluss nahe, dass die Seltenerd momente keinen Beitrag zur Entropie des strukturellen Phasenübergangs und der SDW-Ordnung der Fe-Momente liefern. Welche Beiträge zur Entropie die Anwesenheit der Seltenerd momente liefern, wird im nächsten Abschnitt näher ausgeführt.

5.2.2 Tieftemperaturbereich

Bereits in Abb. 5.2 lässt sich bei tiefen Temperaturen für alle Verbindungen ROFeAs mit magnetischen Seltenerdionen, d. h. $R = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$, eine weitere Anomalie in der spezifischen Wärme erkennen. Diese steht mit der afm Ordnung der Seltenerd momente in Verbindung, wie sie auch durch eine Spitze in der Suszeptibilität angezeigt wird (s. Abb. 5.1). Für eine bessere Übersicht ist dieser Bereich in Abb. 5.3 nochmals vergrößert und zum Vergleich untereinander in demselben Diagramm dargestellt. Die spezifischen Wärmen der Verbindungen mit magnetischen Seltenerdionen weisen deutliche Zusatzbeiträge gegenüber der von LaOFeAs auf. Im Nebenbild von Abb. 5.3 ist zu erkennen, dass sich diese Beiträge für Pr- und SmOFeAs über den gesamten gemessenen Temperaturbereich erstrecken. Diese zusätzlichen Anteile entsprechen im wesentlichen dem Beitrag der Seltenerd momente zur Gesamtentropie des Systems. Die Anomalien sind λ -artig und ihre Spitzen geben die jeweilige Ordnungstemperatur der Seltenerd momente an (vgl. Abschnitt 1.1.5.5). Die so ermittelten Temperaturen $T_N^{c_p, R}$ sind in Tab. 5.2 aufgelistet und werden mit den Ergebnissen $T_N^{\mu, R}$ aus μ SR-Experimenten verglichen [75].

Für GdOFeAs liegt diese Ordnung mit $3,8 \text{ K}$ bei der tiefsten Temperatur von allen Verbindungen und die Anomalie ist mit einer Höhe von rund $22,1 \text{ J}/(\text{mol K})$ die Größte von allen. Die Anomalie von SmOFeAs ist mit rund $14,3 \text{ J}/(\text{mol K})$ deutlich kleiner und liegt mit einer Temperatur von $5,2 \text{ K}$ etwas oberhalb der Gd-Ordnung. Die kleinste Anomalie sowie die höchste Ordnungstemperatur von $11,3 \text{ K}$ zeigt PrOFeAs. Für diese Verbindung ist der größte Anteil der zusätzlichen Beiträge gegenüber LaOFeAs Schottky-artig über einen weiten Temperaturbereich verteilt (s. Abschnitt 1.1.5.1). Auch bei GdOFeAs lässt sich ein Schottky-artiger Beitrag beobachten, welcher zu einer deutlichen Ausbuchtung bei ca. $1,5 \text{ K}$ führt (besser in der Auftragung von Abb. 5.4 zu sehen). Im Unterschied zu den beiden vorher ge-

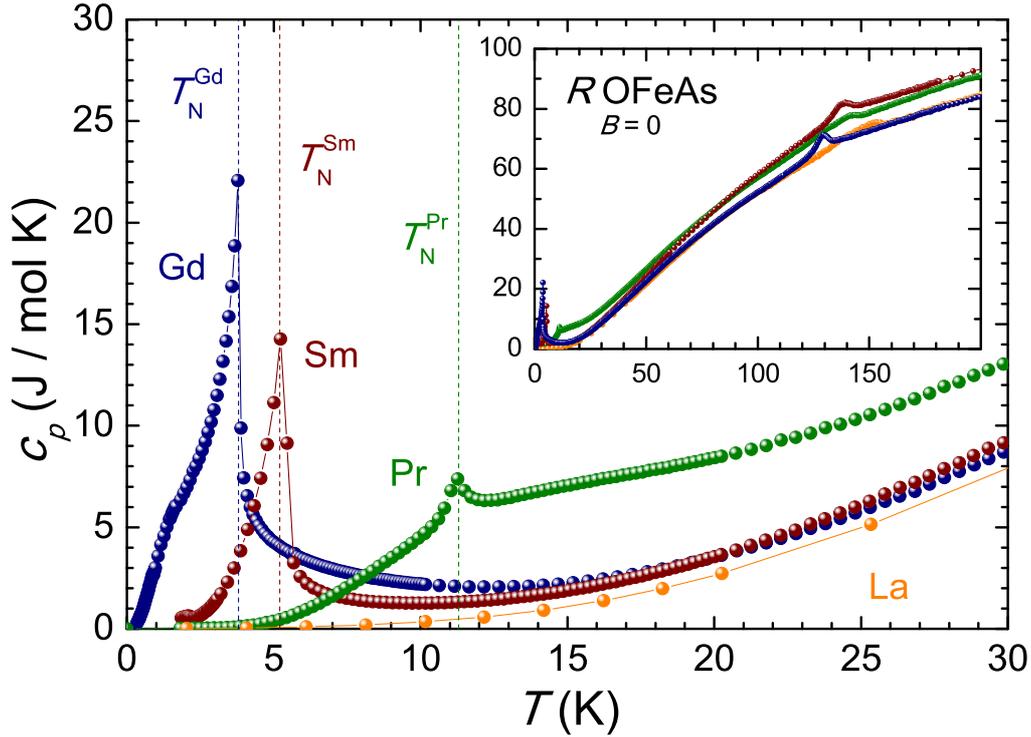


Abbildung 5.3.: Tieftemperaturbereich der spezifischen Wärme aus Abb. 5.2. Die Abweichung der spezifischen Wärmen für $R = \text{Pr, Sm, Gd}$ gegenüber der von $R = \text{La}$ entsprechen im Wesentlichen dem Beitrag der Seltenerd momente zur Gesamtentropie des Systems. Zusätzlich lassen sich deutliche Anomalien ausmachen, die im Zusammenhang mit der afm Ordnung dieser magnetischen Momente stehen. T_N^R gibt die entsprechende Ordnungstemperatur an. Nebenbild: Die spezifischen Wärmen aller Substanzen im Vergleich zueinander bis 200 K (für eine detaillierte Beschreibung s. Text).

nannten Substanzen liegt bei SmOFeAs eine Schottky-artige Anomalie deutlich außerhalb der Anomalie der Sm-Ordnung bei ungefähr 2,1 K. Dieser Beitrag ist wesentlich kleiner als bei den anderen Verbindungen und im mittleren eingesetzten und grau unterlegten Graphen von Abb. 5.5 vergrößert aufgetragen. Eine ähnliche Anomalie für SmOFeAs bei der genannten Temperatur konnte auch in den Proben der Gruppe von S. J. Blundell beobachtet werden, die Autoren geben jedoch keine Erklärung dafür [79]. Bei den in der Arbeit von S. Riggs *et al.* untersuchten Proben fehlt eine solche Anomalie gänzlich [80]. Sollten all diese Schottky-Beiträge intrinsisch sein, könnten diese von der thermischen Anregung der Seltenerd momente in höhere J -Multipletts kommen.

Um eine Aussage über die Besetzung des Grundzustandsmultiplets der Seltenerd momente treffen zu können, wurde die Temperaturabhängigkeit der zusätzlichen Entropieänderungen bestimmt. Dazu wurde wie folgt vorgegangen. Zunächst wurde an die spezifische Wärme von LaOFeAs bis 100 K ein Polynom achten Grades der Form

$$c_p^{\text{La}}(T) = \gamma T + \beta T^3 + \sum_{i=4}^8 A_i T^i \quad (5.1)$$

angepasst. Die ersten beiden Terme entsprechen der Debye-Näherung gemäß Gl. (1.23).

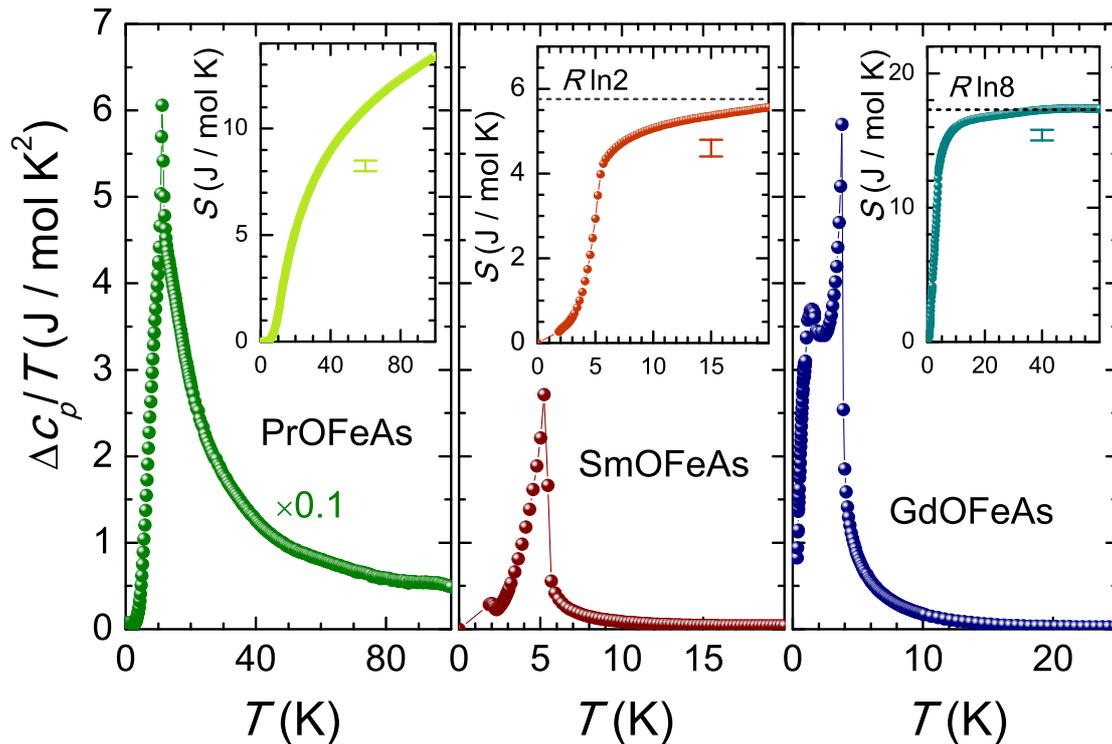


Abbildung 5.4.: Hauptbilder: Differenz der spezifischen Wärme Δc_p von Pr-, Sm- und GdOFeAs zu der von LaOFeAs geteilt durch die Temperatur T . (Für eine bessere Darstellung wurden die Daten von PrOFeAs um den Faktor zehn vergrößert.) Die Flächen unter diesen Kurven entsprechen den jeweiligen Zusatzbeiträgen zur Entropie, die durch die Anwesenheit der Seltenerd-momente verursacht werden. Nebenbilder: Die Temperaturabhängigkeit der Entropie, wie sie durch die Integration der entsprechenden Kurve aus den Hauptbildern gewonnen wurde. Die eingezeichneten Balken entsprechen der Unsicherheit, die bei der Bestimmung dieser Kurven entsteht (Erläuterungen s. Text).

Sowohl der Sommerfeld-Koeffizient γ als auch der Debye-Koeffizient β wurden mittels der Ergebnisse aus Abschnitt 3.3 fest vorgegeben (vgl. Abb. 3.6). Freie Parameter dieser Anpassung sind somit nur die Koeffizienten A_i . Die Messkurve von LaOFeAs wird durch dieses Polynom mit einer mittleren Unsicherheit von weniger als einem Prozent wiedergegeben, was in der Größenordnung des Rauschens liegt. Als nächstes wurde dieses Polynom von den spezifischen Wärmen der anderen Verbindungen abgezogen. Unter der Annahme, die Substitution des Seltenerd-Ions ändere die Phononenmoden und die Zustandsdichte der Elektronen an der Fermikante nur in einem vernachlässigbaren Maße, entspricht diese Differenzkurve dann den Beiträgen zur spezifischen Wärme, die im Zusammenhang mit der Anwesenheit des Seltenerd-Momentes stehen. Die damit verbundene Entropie S entspricht dann dem Integral über die Differenz der spezifischen Wärme geteilt durch die Temperatur:

$$S(T) = \int_0^T \frac{\Delta c_p(T')}{T'} dT'. \quad (5.2)$$

Der Temperaturverlauf der Differenzen der spezifischen Wärmen von Pr-, Sm- und GdOFeAs pro Temperatur sind in den Hauptbildern von Abb. 5.4 aufgetragen. In den Nebenbildern von Abb. 5.4 ist der Temperaturverlauf der gemäß Gl. (5.2) bestimmten Entropie

für die jeweilige Verbindung dargestellt. Um die Integration beginnend von $T = 0$ durchführen zu können, wurden die Differenzen der spezifischen Wärmen in einfachster Näherung linear zu null extrapoliert. Die mit dieser Extrapolation verbundene Entropie geht in die Unsicherheit ein, wie sie durch die jeweiligen Balken in den Nebenbildern von Abb. 5.4 wiedergegeben wird. Zusätzlich ist in dieser Angabe der Unsicherheit der größtmögliche Fehler berücksichtigt, der durch die Verwendung des Polynoms aus Gl. (5.1) zur Beschreibung des Untergrundes bei der Bestimmung der Entropie entstehen kann.

Für PrOFeAs ist die Differenz zu der spezifischen Wärme von LaOFeAs bis 100 K für alle Temperaturen $T > 0$ von null verschieden. Aus dem Nebenbild von Abb. 5.3 ist ersichtlich, dass die spezifische Wärme von PrOFeAs bei allen gemessenen Temperaturen oberhalb der von LaOFeAs liegt. Dies lässt den Schluss zu, dass die magnetischen Beiträge zur spezifischen Wärme durch das Pr^{3+} -Moment über einen weiten Temperaturbereich bis mindestens 220 K verteilt werden. Dies wird durch die Tatsache gestützt, dass die Entropie, die in der Anomalie steckt, welche mit der Ordnung der Pr-Momente verbunden ist, wesentlich kleiner ist, als die Entropie, die man bei einer vollständigen Besetzung des Grundzustandsmultipletts von Pr^{3+} erwarten würde. Das Pr^{3+} -Ion hat zwei Valenzelektronen in der 4f-Schale und für das freie Ion ergibt sich damit formal $2J + 1 = 9$ Einstellmöglichkeiten des Gesamtdrehimpulses J zur Quantisierungsachse. Mit der universellen Gaskonstante R_{Gas} ist die damit verbundene Entropie für das freie Pr^{3+} -Ion demnach

$$S_{\text{magn}} = R \ln(2J + 1) = R \ln 9 \approx 18,3 \text{ J}/(\text{mol K}). \quad (5.3)$$

Dieser Wert wird im Nebenbild des linken Graphen von Abb. 5.3 bis zu einer Temperatur von 100 K nicht erreicht. Daraus lässt sich schließen, dass durch die in der Verbindung herrschenden Kristallfelder die $(2J + 1)$ -fache Entartung des Grundzustandes eines freien Pr^{3+} -Ions teilweise aufgehoben wird. Die durch das Kristallfeld erhöhten Niveaus des J -Multipletts können jedoch thermisch besetzt werden, was zu der bereits oben beschriebenen Schottky-Anomalie führt. Eine genaue Analyse dieser Schottky-Anomalie könnte Auskunft über die Stärke der entsprechenden Kristallfelder geben. Im vorliegenden Fall ist eine solche Analyse allerdings nicht möglich, da nur Differenzen der spezifischen Wärme bis 100 K genommen wurden. Oberhalb von 100 K stellt die spezifische Wärme von LaOFeAs keine gute Beschreibung des Untergrundes dar, da alle undotierten Verbindungen in diesem Temperaturbereich aufgrund der SDW-Ordnung und der strukturellen Verzerrung zusätzliche Anomalien zeigen. Jedoch lässt sich eine solche Analyse für dotierte Verbindungen bewerkstelligen, bei denen die angesprochenen Phasenumwandlungen fehlen (s. Abschnitt 6.2 und Abschnitt 7.3).

Für SmOFeAs liegt die spezifische Wärme ebenfalls im gesamten erfassten Temperaturbereich über der von LaOFeAs (s. Nebenbild von Abb. 5.3). Es lassen sich ähnliche Aussagen ableiten wie für PrOFeAs. Auch hier scheint die Entartung des Grundzustandsmultipletts des freien Sm^{3+} -Ions durch die Kristallfelder teilweise aufgehoben. Das Sm^{3+} -Ion hat fünf Valenzelektronen in der 4f-Schale und die gesamte damit verbundene Entropie wäre demnach $S = R \ln 5 \approx 13,4 \text{ J}/(\text{mol K})$. Aus dem Nebenbild des mittleren Graphen von Abb. 5.4

ist zu entnehmen, dass dieser Wert bis 20 K, wo die Differenz zur spezifischen Wärme fast vernachlässigbar ist (vgl. entsprechendes Hauptbild), nicht erreicht wird. Vielmehr ist die Entropie, welche mit der Ordnung der Sm^{3+} -Momente verbunden ist, von der Größe $R \ln 2$. Es wird demnach im Grundzustand nur ein Duplett besetzt.

Es ist anzunehmen, dass die fehlende Entropie in Form einer Schottky-Anomalie zu höheren Temperaturen verteilt wird, was die Differenz zu der spezifischen Wärme von LaOFeAs erklärt. Dies konnte tatsächlich durch die Gruppe von S. J. Blundell für eine $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Probe mit 10 % Fluorsubstitution nachgewiesen werden [79]. Eine ähnliche Analyse wird im Abschnitt 6.2 vorgenommen. Für die undotierte Verbindung SmOFeAs wurde durch die Blundell-Gruppe die Entropieänderung aufgrund der Sm-Ordnung ebenfalls mit $R \ln 2$ bestimmt. Dieselbe Entropie lässt sich auch bei den von Tropeano *et al.* untersuchten Proben finden [81].

Anders verhält es sich mit der spezifischen Wärme von GdOFeAs. Im Gegensatz zu den vorher untersuchten Verbindungen fällt hier die spezifische Wärme mit der von LaOFeAs bei einer Temperatur von ca. 70 K zusammen (s. Nebenbild von Abb. 5.3). Auch oberhalb der strukturellen Verzerrung und der SDW-Ordnung liegen beide Kurven im Rahmen der experimentellen Unsicherheit aufeinander. Demnach scheint es im Hochtemperaturbereich keine Beiträge des Gd^{3+} -Momentes zur spezifischen Wärme zu geben. Dies wird durch die Tatsache gestützt, dass die gesamte Entropie des Gd^{3+} -Grundzustandsmultipletts bereits bei einer Temperatur von ca. 40 K erreicht wird (s. Nebenbild des rechten Graphen von Abb. 5.4).

Das Gd^{3+} -Ion hat mit sieben Valenzelektronen eine halbgefüllte f-Schale. Der Gesamtspin und der Gesamtdrehimpuls ergeben sich damit zu $7/2$, da sich bei einer halbgefüllten Schale der Bahndrehimpuls zu null addiert. Die damit verbundene Entropie ist demnach $R \ln 8$. Der Grundzustand des gebundenen Gd^{3+} -Ion ist demnach der des freien Ions. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der allgemeinen Vorstellung, dass Ionen mit halbgefüllter f-Schale in erster Näherung eine sphärische Symmetrie besitzen und diese durch die Anwesenheit von Kristallfeldern nicht erniedrigt wird. Eine solche Verringerung der Ionen-Symmetrie führt zu der teilweisen Aufhebung der Grundzustandsentartung, wie sie oben beschrieben wurde.

5.2.3 Magnetfeldabhängigkeit der spezifischen Wärme

Eine Messung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme in einem Magnetfeld von $B = 9 \text{ T}$ wurde ebenfalls für alle Verbindungen durchgeführt. Eine Abhängigkeit der spezifischen Wärme vom äußeren Magnetfeld kann nur bei Temperaturen unterhalb von maximal 80 K beobachtet werden (s. unterer Graph von Abb. 5.5). Einen Einfluss des Magnetfeldes auf den strukturellen Phasenübergang sowie die afm SDW-Ordnung der Eisenmomente konnte im Rahmen der experimentellen Genauigkeit nicht festgestellt werden (graphisch nicht gezeigt).

Anders verhält es sich mit den Beiträgen der spezifischen Wärme, die mit der afm Ordnung der Seltenerdimente in Verbindung stehen. Der Einfluss des Magnetfeldes ist hier

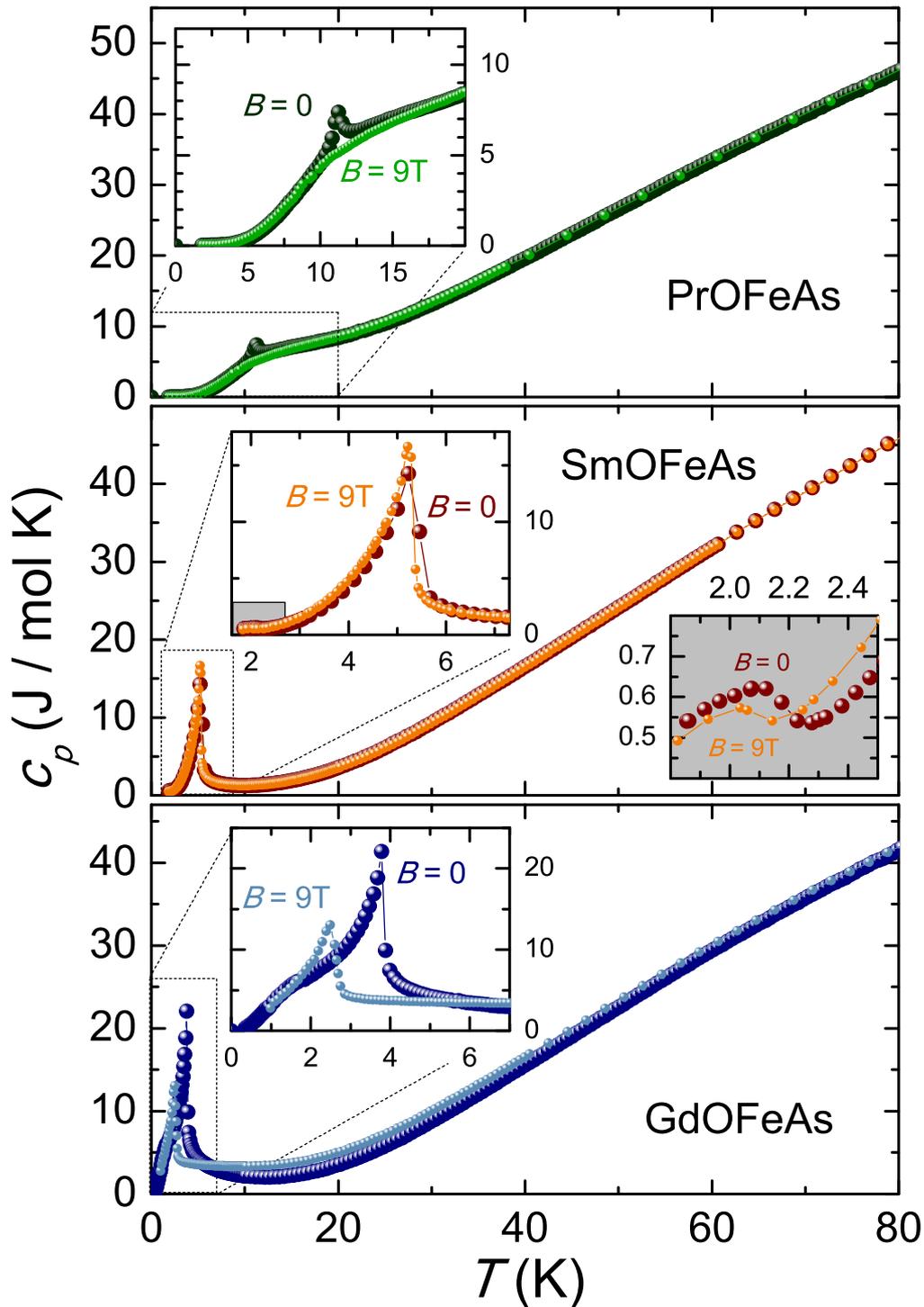


Abbildung 5.5.: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme in einem äußeren Magnetfeld $B = 9$ T im Vergleich zur Nullfeldmessung für Pr-, Sm- und GdOFeAs (v. o. n. u.). Hauptbilder: Der gesamte Temperaturbereich bis 100 K. Nebenbilder: Vergrößerung des Bereiches der Seltenerdordnung (Achsenbeschriftung wie in den Hauptbildern).

recht stark. Dies wird in Abb. 5.5 veranschaulicht. Dort ist die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme für die Verbindungen mit magnetischem Seltenerdion in einem äußeren Magnetfeld von $B = 9$ T sowie ohne Feld aufgetragen.

In PrOFeAs wird die Anomalie bei $T_N^R = 11,3$ K fast vollständig unterdrückt und äußert

sich nur noch in einem Knick bei 10,7(2) K. Der Schottky-artige Untergrund scheint von dem Einfluss des Magnetfeldes unberührt zu bleiben. Die mit der unterdrückten Anomalie verbundene Entropie wird zu höheren Temperaturen verlagert und führt zu einer Magnetfeldabhängigkeit der spezifischen Wärme bis ca. 60 K.

Der Einfluss eines äußeren Magnetfeldes bis $B = 9$ T auf die Ordnung der Seltenerd-momente in SmOFeAs ist bemerkenswert gering. Die Anomalie wird durch das Feld um nicht mehr als $\approx 0,1$ K zu tieferen Temperaturen verlagert. Dass die Anomalie im Magnetfeld größer erscheint, ist der höheren Punktdichte geschuldet, die bei der Messung im Feld verwendet wurde. Um dieses Phänomen tiefgreifender zu untersuchen, wurden durch S. Riggs *et al.* Messungen der spezifischen Wärme bis $B = 35$ T durchgeführt [80]. Sie fanden heraus, dass die Anomalie in SmOFeAs bis zu einem Feld von 16 T nur um 0,2 K zu tieferen Temperaturen verlagert wird und ähnlich scharf bleibt. Bei höheren Feldern wird die Temperaturabhängigkeit der Anomalie zunehmend größer und die Anomalie selbst breiter und flacher. Die Gruppe um Riggs *et al.* nannte zwei Gründe für diese Stabilität des Phasenübergangs im Feld [80, und der darin enthaltenen Quellen].

Zum einen wurde das vergleichsweise kleine magnetische Moment von Sm^{3+} angeführt (vgl. Tab. 5.1), da gemäß der Zeeman-Formel

$$\Delta E_B = gm_J\mu_B B \quad (5.4)$$

die Verschiebung der Energieniveaus nicht nur vom äußeren Magnetfeld B abhängt, sondern auch vom magnetischen Moment $gm_J\mu_B$. Die Magnetquantenzahl des Gesamtdrehimpulses J wird hier mit m_J bezeichnet und kann Werte von $-J \dots 0 \dots +J$ annehmen.

Zum anderen wird die uniaxiale Anisotropie des Sm^{3+} -Ions für die Stabilität dieser Phase im Feld verantwortlich gemacht. In SmOFeAs führt diese Anisotropie zu einer (afm) Orientierung der Sm^{3+} -Momente entlang der c -Achse. Für Magnetfelder parallel zur c -Achse kommt es bei einem genügend großen Feld zu einer spontanen Umkehrung der Momente, die antiparallel zum äußeren Feld liegen. Dieser Prozess wird gewöhnlich als *Spin-Flip* bezeichnet. Spin-Flip-Felder sind im allgemeinen recht hoch und äußern sich in einem Sprung in der isothermen Magnetisierung. Um ein Gefühl für die Feldskala zu erhalten, vergleiche man das thermische Energieäquivalent der afm Ordnung $k_B T_N^R$ mit der Zeeman-Energie Gl. (5.4). Wird für eine erste Abschätzung das effektive Moment aus Tab. 5.1 verwendet, ergibt sich eine Feldskala von rund 13 T. Für Felder senkrecht zur c -Achse kommt es durch dieses zu einer kleinen Auslenkung der Spins aus der Ebene. Ist das Feld groß genug, können sich die Momente sogar parallel zum Feld stellen. In einem Polykristall wie bei der vorliegenden Probe sind alle Kristallorientierungen zum äußeren Feld gleich verteilt, was zu einer Überlagerung der beiden oben genannten Effekte führt. Es kommt zu einem weiten Feldbereich, in dem sich je nach Orientierung der Kristallite zum äußeren Feld die magnetischen Momente allmählich umorientieren.

Im Gegensatz zu der Stabilität der magnetischen Ordnung der Sm^{3+} -Ionen steht der Einfluss eines Magnetfeldes auf die Schottky-artige Anomalie bei ca. 2,1 K (grau unterlegtes Nebenbild im mittleren Graphen von Abb. 5.5). Hier wird die Anomalie durch ein Feld von

$B = 9\text{ T}$ deutlich zu tieferen Temperaturen verlagert und ist auch wesentlich kleiner. Eine Erklärung für die Ursache und die Feldabhängigkeit dieser Anomalie kann in der vorliegenden Arbeit nicht gegeben werden.

Der Einfluss eines Magnetfeldes von $B = 9\text{ T}$ auf die Ordnung der Gd^{3+} -Momente ist recht groß. Der Phasenübergang wird auf $2,5\text{ K}$ verlagert, auch ist die Anomalie mit rund $13\text{ J}/(\text{mol K})$ deutlich kleiner. Der Anteil der Entropie im Phasenübergang, der gegenüber der Nullfeldmessung fehlt, wird durch das Magnetfeld zu höheren Temperaturen verlagert. Ein Vergleich der Entropien beider Messungen (hier nicht gezeigt), führt zu einer Entropiegleichheit bei ca. 80 K .

5.3 Das Phasendiagramm

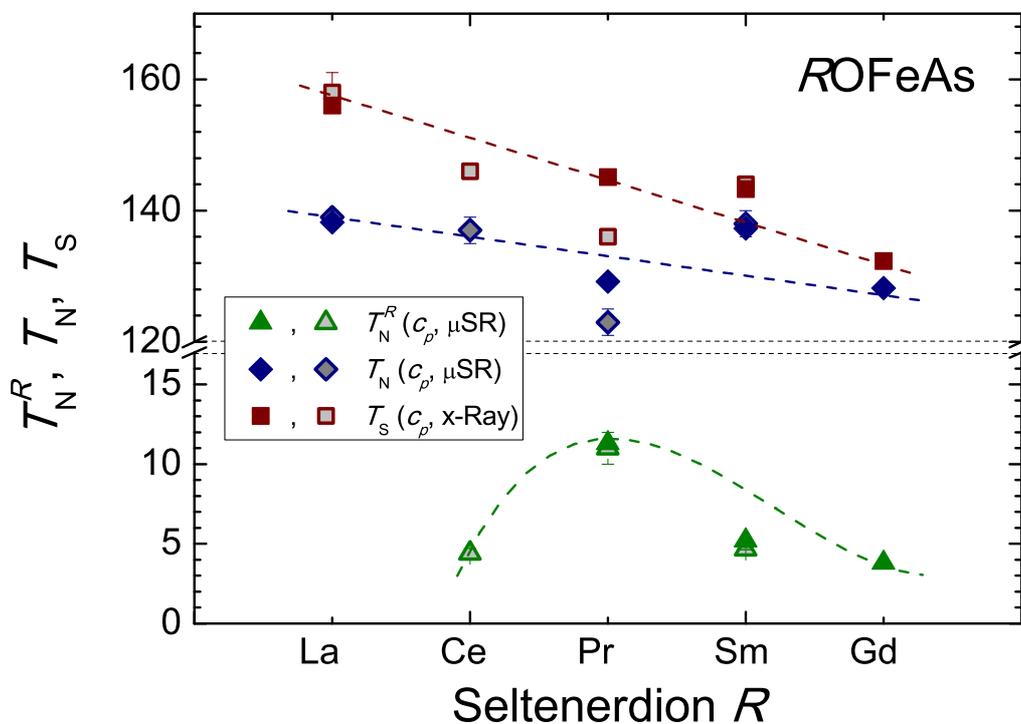


Abbildung 5.6.: Übergangstemperaturen der undotierten Ausgangsverbindungen ROFeAs für verschiedene Seltenerdionen R . Die gestrichelten Linien deuten den generellen Trend an.

Die Ergebnisse der vorangegangenen Untersuchungen werden in diesem Abschnitt in Form eines Phasendiagramms zusammengefasst und wesentliche Aussagen daraus abgeleitet. Die Übergangstemperaturen, wie sie in Tab. 5.2 aufgelistet wurden, sind in Abb. 5.6 in Abhängigkeit des Seltenerdions aufgetragen. Auf der x-Achse sind die Ionen in der Reihenfolge des sinkenden Ionenradius aufgetragen. Zusätzlich wird durch die gestrichelte Linie entsprechender Farbe die generelle Tendenz angedeutet.

Sowohl die Temperatur der strukturellen Verzerrung T_S als auch die der SDW-Ordnung T_N verschieben sich im Allgemeinen mit sinkendem Ionenradius zu kleineren Werten. Es scheint sich auch die Differenz zwischen diesen beiden Ordnungstemperaturen zu verringern. Erstaunlich ist auch die Tendenz, dass, je kleiner die Übergangstemperatur des struk-

| Ion R | T_S (K) | T_C^{\max} (K) |
|------------------|--------------|---------------------|
| La^{3+} | 156 | 26 |
| Ce^{3+} | 146 | 42 ^a |
| Pr^{3+} | 145 | 44 ^b |
| Sm^{3+} | 143 | 54 |
| Gd^{3+} | 132 | 56 ^c |

Tabelle 5.3.: Vergleich des T_S von ROFeAs und der maximal erreichten Sprungtemperatur T_C innerhalb der entsprechenden Dotierungsserie $\text{RFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ für verschiedene Seltenerdionen R . (a) Ref. [68], (b) Ref. [83], (c) Ref. [84].

turellen Phasenübergangs der undotierten Ausgangsverbindung ROFeAs ist, sich innerhalb der entsprechenden Dotierungsserie $\text{RFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ eine umso höhere maximale Sprungtemperatur der supraleitenden Phase erreichen lässt. Dies wird in Tab. 5.3 verdeutlicht, wo diese beiden Werte gegenübergestellt werden. Dieser Zusammenhang wurde erstmalig durch Ren *et al.* beschrieben [82].

Anders verhält es sich mit den Ordnungstemperaturen T_N^R der Seltenerdimente. Für CeOFeAs ist diese Temperatur vergleichbar mit der von GdOFeAs. Danach springt diese auf den höchsten Wert für PrOFeAs, um gleich wieder auf einen deutlich geringeren Wert für SmOFeAs zu sinken. Eine Systematik dieses Verhalten kann in dieser Arbeit nicht angegeben werden.

6 Das Phasendiagramm von $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$

Im letzten Kapitel wurde gezeigt, wie sich die magnetischen und thermodynamischen Eigenschaften der undotierten Substanzen ändern, wenn des Seltenerdion ausgetauscht wird. Nun soll anhand der $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Serie dargestellt werden, wie sich das Phasendiagramm unter Fluordotierung entwickelt, wenn auf dem Seltenerdplatz ein magnetisches Ion sitzt. Der Aufbau dieses Kapitel orientiert sich aufgrund der Ähnlichkeiten an Kapitel 4. Zunächst werden die Temperaturabhängigkeiten der Suszeptibilitäten in einem äußeren Feld von 1 T für die gesamte Dotierungsserie besprochen, um anschließend daraus die Dotierungsabhängigkeit des strukturellen sowie des magnetischen Phasenübergangs für die magnetisch geordneten Proben zu ermitteln. Es folgt ein Vergleich der spezifischen Wärme einer supraleitenden Probe mit der undotierten Ausgangsverbindung. Danach wird aus der spezifischen Wärme die Kristallfeldaufspaltung der Sm^{3+} -Niveaus ermittelt. Nachdem die diamagnetischen Suszeptibilitäten in der supraleitenden Phase dargestellt wurden, werden alle Ergebnisse in einem Phasendiagramm zusammengefasst und diskutiert. Alle in diesem Kapitel angegebenen Fluorgehalte x sind korrigiert. Das Verhältnis zwischen tatsächlichem Wert und Einwaage ist 1:2,5 [64].

6.1 Magnetische Eigenschaften

6.1.1 Die gesamte Dotierungsserie

Wie für die Ausgangsserie $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ wurde auch bei dieser Serie die Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilität bis oberhalb von Raumtemperatur bestimmt. Für die gesamte Serie in einem äußeren Magnetfeld von 1 T ist diese in Abb. 6.1 dargestellt. Die linken Graphen zeigen das Verhalten der nicht-supraleitenden ($x \leq 0,04$) und die rechten das der supraleitenden ($x \geq 0,06$) Proben.

Für $x \leq 0,04$ wird der Tieftemperaturbereich von einem Curie-Weiß-Verhalten der lokalisierten Sm^{3+} -Momente dominiert. Zwischen 100 und 150 K sind ähnliche Anomalien zu beobachten wie für die La-Serie (vgl. Abschnitt 4.2). Diese Anomalien stehen auch bei dieser Substanz mit einer strukturellen Verzerrung und einer afm SDW-Ordnung in Verbindung. Eine genauere Analyse dieser Anomalien folgt im kommenden Abschnitt.

Für $x \geq 0,06$ fehlen diese Anomalien. Auch wird die Curie-Weiß-Hyperbel bei tiefen Temperaturen durch ein starkes diamagnetisches Signal überdeckt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sowie zu Gunsten der nachfolgenden Analyse wurde auf eine Darstellung über den

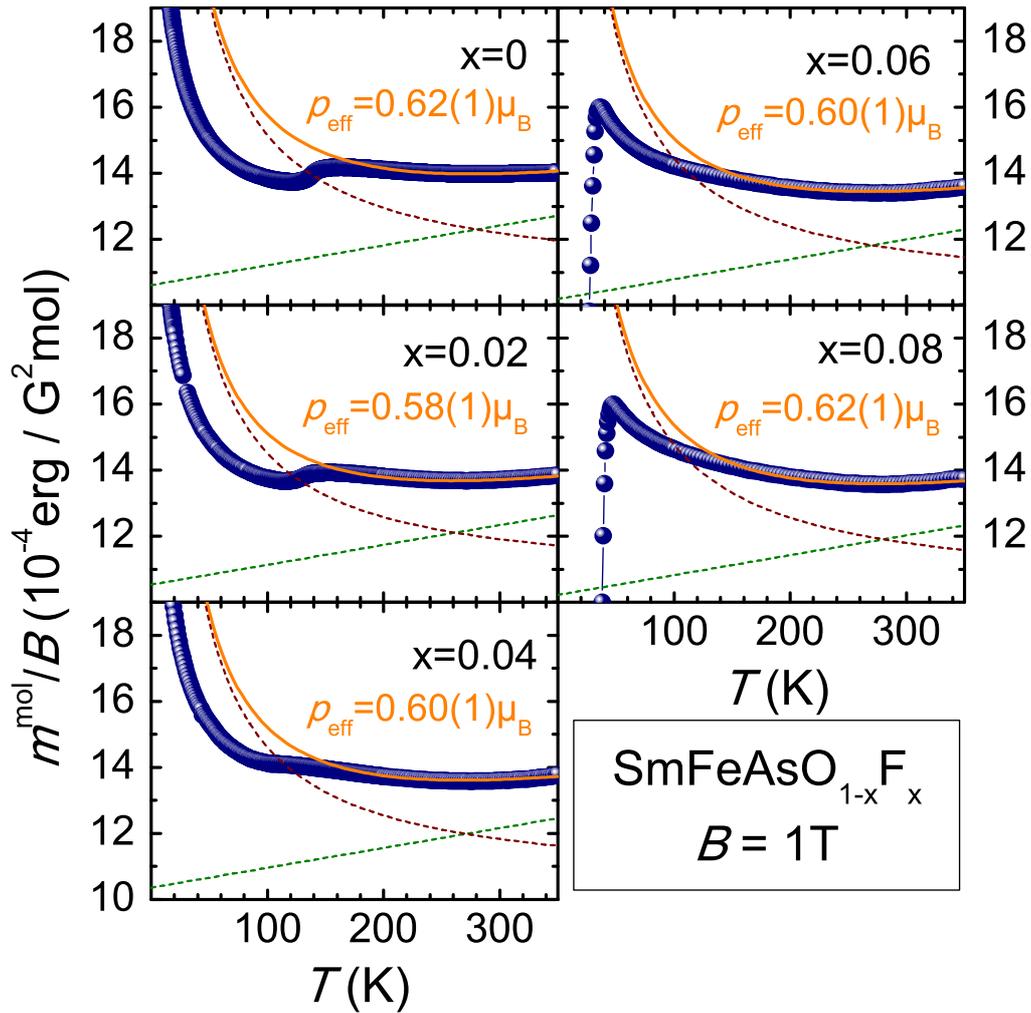


Abbildung 6.1.: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität in einem äußeren Magnetfeld von einem Tesla für $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. Die blauen Punkte sind die Messdaten. Die gelben Kurven geben eine Anpassung durch ein Curie-Weiß-Gesetz wieder, zu dem der lineare Anstieg addiert wurde, wie er sich aus den $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Proben ergab. Die braunen gestrichelten Kurven stellen den Anteil des Curie-Weiß-Verhaltens und die grünen gestrichelten Kurven den Anteil des linearen Untergrundes dar. Alle berechneten bzw. angepassten Kurven beinhalten einen konstanten Untergrund χ_0 gemäß Gl. (6.1). p_{eff} gibt das jeweilige effektive Moment an, wie es aus dem Curie-Weiß-Anteil ermittelt wurde (vgl. Gl. (1.56)). Das Hochtemperaturverhalten der Suszeptibilität kann unabhängig von der Dotierung durch dieselbe Funktion beschrieben werden (die Ordinaten umfassen denselben Wertebereich).

gesamten Magnetisierungsbereich verzichtet. Mit einer detaillierten Analyse des Meissner-Signals befasst sich Abschnitt 6.1.3.

Auffallend beim Vergleich der Proben untereinander ist, dass analog zur La-Serie das Hochtemperaturverhalten der Suszeptibilität unabhängig von der Dotierung zu sein scheint. Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, wurde an alle Kurven im Temperaturbereich von 180 bis 350 K eine Funktion der Form

$$\chi^{\text{mol}} = \chi_{\text{CW}} + \chi_0 + \left(\frac{\partial \chi^{\text{La}}}{\partial T} \right) T \quad (6.1)$$

angepasst. Die ersten beiden Terme stellen ein Curie–Weiß–Gesetz (Gl. (1.56)) sowie einen konstanten Untergrund dar. Zusätzlich wurde ein linear Term mit dem Anstieg $5 \cdot 10^{-7} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol K})$ addiert, wie er allgemein aus dem Hochtemperaturverhalten der $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Proben ermittelt wurde (s. Abschnitt 4.5 sowie Abb. 4.1). Aufgrund der starken Korrelation zwischen dem konstanten Untergrund χ_0 und der Weiß–Temperatur Θ_{CW} in Gl. (1.56), wurde bei dieser Anpassung χ_0 als freier Parameter gelassen, während für Θ_{CW} die Néel–Temperatur $T_{\text{N}} = 5,2 \text{ K}$ vorgegeben wurde, wie sie sich aus der spezifischen Wärme der undotierten Ausgangsverbindung SmOFeAs ergab (s. Abb. 5.3 sowie Tab. 5.2). Die so ermittelten Kurven sind in Abb. 6.1 als gelbe durchgezogene Linien aufgetragen. Zum Vergleich sind zusätzlich die einzelnen Beiträge dieser Anpassung eingezeichnet. Die grün gestrichelten Linien sind der lineare Anstieg der La–Serie und die braun gestrichelten die Curie–Weiß–Hyperbeln. Zu beiden Kurven wurde χ_0 addiert, welches Werte von $10,20(5) \cdot 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol})$ für $x=0,06$ bis $10,62(5) \cdot 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol})$ für $x=0$ annimmt.

Die effektiven Momente p_{eff} , wie sie mittels des Curie–Weiß–Anteils bestimmt wurden (vgl. Gl. (1.56)), sind ebenfalls in den Graphen gelistet. Diese nehmen Werte von $0,58(1) \mu_{\text{B}}$ für $x=0,02$ bis $0,62(1) \mu_{\text{B}}$ für $x=0$ pro Sm^{3+} -Ion an. Wie bereits in Abschnitt 5.1 besprochen, sind diese Werte etwas kleiner als das theoretische Moment von $0,84 \mu_{\text{B}}$, wie es sich unter Anwendung der Hund’schen Regeln berechnen lässt. Eine Messung der μSR an derselben undotierten Probe liefert bei $1,9 \text{ K}$ ein magnetisches Moment von $0,4 \mu_{\text{B}}$ für das Sm^{3+} -Ion [75]. Dieser gegenüber dem freien Ion deutlich kleinere Wert resultiert daraus, dass bei dieser Temperatur im wesentlichen nur das unterste Kristallfeldniveau besetzt wird (s. Abschnitt 5.2.2). Der Wert des magnetischen Moments aus der Curie–Weiß–Anpassung ist zwar größer, entspricht jedoch noch nicht dem Moment des freien Ions. Dies deutet darauf hin, dass im entsprechenden Temperaturbereich noch nicht die vollständige Besetzung aller Kristallfeldniveaus des Sm^{3+} -Ions stattgefunden hat. Eine Analyse der Kristallfeldaufspaltung mittels der spezifischen Wärme im Abschnitt 6.2.3 bestätigt dieses Ergebnis.

Das wichtigste Resultat der mittels Gl. (6.1) durchgeführten Analyse stellt die Beschreibung des Hochtemperaturverhaltens der magnetischen Suszeptibilität durch dieselbe Funktion und mit denselben Parameter für alle $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Proben dar. Wie schon bei der La–Serie zuvor kann die Messung der Raumtemperatur–Suszeptibilität nicht zwischen magnetisch geordnetem oder supraleitendem Grundzustand unterscheiden. Mehr noch, dass bei Vorgabe des linearen Anstiegs der $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Serie für alle $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Substanzen dasselbe Curie–Weiß–Verhalten beobachtet wird, deutet auf dasselbe Temperaturverhalten der itineranten Momente der Fe^{2+} -Ionen wie im La–System hin. Der Absolutwert der Raumtemperatur–Suszeptibilität ohne den Curie–Weiß–Beitrag der Sm^{3+} -Momente ist um ungefähr einen Faktor 4 größer als der der La–Serie. Eine mögliche Erklärung dafür könnte in einer erhöhten Zustandsdichte der freien Ladungsträger im $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ liegen. Dieser Sachverhalt wird im Zusammenhang mit der Kristallfeldaufspaltung der $4f$ -Zustände des Sm^{3+} -Ions im Abschnitt 6.2.3 eingehender diskutiert.

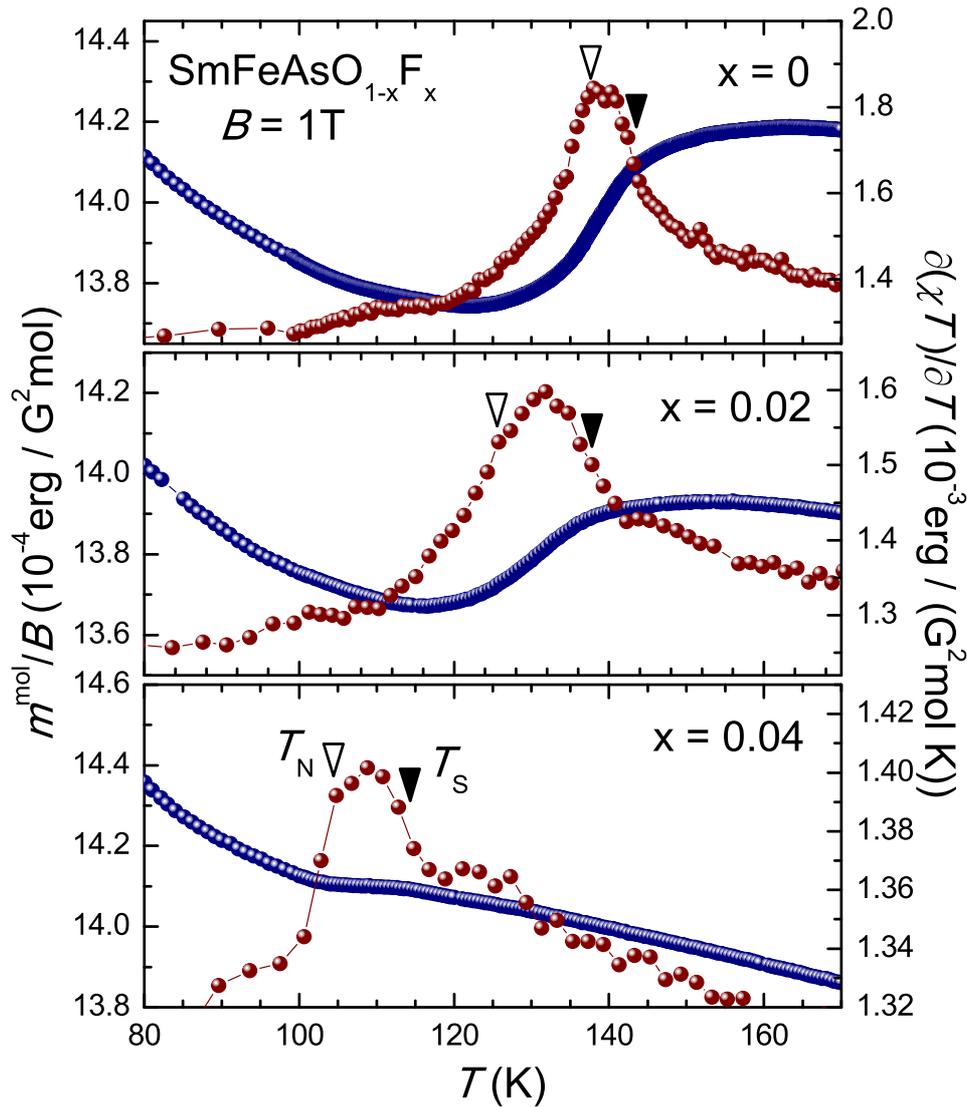


Abbildung 6.2.: Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilität m^{mol}/B in einem von außen angelegten Magnetfeld $B = 1\text{ T}$ von $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ für die Dotierungen $0 \leq x \leq 0,04$. Dargestellt ist hier der Temperaturbereich der Kurven aus Abb. 6.1 in dem die Suszeptibilität die Anomalien zeigt, welche mit der Strukturumwandlung und dem Einsatz der SDW-Ordnung verbunden sind (blaue Kurven, linke Skala). Zusätzlich sind die Temperatur-Ableitungen $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ gezeigt (rote Kurven, rechte Skala). Mit den gefüllten Dreiecken werden die Temperaturen T_S der strukturellen Phasenübergänge, mit den offenen die Temperaturen T_N der SDW-Ordnung angezeigt.

6.1.2 Die magnetisch geordnete Phase

Bis zu einer Dotierung von $x=0,04$ ist bei keiner der Proben Supraleitung zu beobachten. Analog zu $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ sind in der statischen Suszeptibilität im Bereich von ca. 100 bis ca. 150 K Anomalien zu beobachten. Der entsprechende Temperaturbereich aus Abb. 6.1 ist in Abb. 6.2 vergrößert dargestellt. Zusätzlich sind die entsprechenden Temperatur-Ableitungen der Suszeptibilitäten multipliziert mit der Temperatur $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ aufgetragen, welche der magnetischen spezifischen Wärme proportional sind.

Für die undotierte Substanz ist ein Vergleich mit der spezifischen Wärme möglich und

| F-Gehalt x | T_N^χ (K) | $T_N^{c_p}$ (K) | T_N^μ (K) | T_N^ρ (K) | T_S^χ (K) | $T_S^{c_p}$ (K) | T_S^x (K) |
|-----------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|----------------|
| 0 | 137,6(3) | 137,3(3) | 138(2) | 136 | 143,5(3) | 143,3(3) | 144 |
| 0,02 | 125,8(5) | – | – | 129 | 137,8(5) | – | 135 |
| 0,04 | 105(2) | – | – | 97 | 113,6(8) | – | 109 |

Tabelle 6.1.: Übergangstemperaturen für $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ für die Dotierungen $x \leq 0,04$. T_N gibt die Ordnungstemperatur der SDW-Ordnung und T_S der strukturellen Verzerrung an. Der Index χ zeigt an, dass diese Temperaturen aus der magnetischen Suszeptibilität, c_p aus der spezifischen Wärme, μ aus der μSR [75], ρ aus dem elektrischen Widerstand [64] und x mittels Röntgenstreuung [76] bestimmt wurden.

es zeigt sich, dass sich diese Anomalien einander sehr ähnlich sind (vgl. Abb. 5.2 sowie Abb. 6.7). Für die Bestimmung der Übergangstemperaturen der Strukturumwandlung und der magnetischen Ordnung wurden dieselben Kriterien wie für $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ angewendet (s. Abschnitt 4.2). Die so gewonnenen Temperaturen sind in Tab. 6.1 aufgelistet und werden mit den Ergebnissen aus anderen Methoden an denselben Proben verglichen.

Für die undotierte Substanz zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Temperatur T_N des magnetischen Phasenübergangs mit der μSR und der Temperatur der Strukturumwandlung mit der Röntgenstreuung. Dieser Vergleich wird explizit herangezogen, da die genannten Methoden die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters der jeweiligen Phasenumwandlung direkt bestimmen. Ein weiteres wichtiges Ergebnis der μSR -Untersuchungen ist die Messung derselben Untergittermagnetisierung der Eisen-Ordnung wie in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [75]. Insgesamt konnte keine Polarisierung der Sm^{3+} -Momente durch die SDW gemessen werden, sodass die Fe-Sm-Kopplung als sehr schwach angesehen wird.

Für die dotierten Verbindungen liegen von den hier untersuchten Proben leider keine μSR -Daten vor. Aus diesem Grund wird ein Vergleich für T_N mit den Resultaten aus der Widerstandsmessung vorgenommen [64]. Mit steigender Dotierung verlagern sich die Übergänge zu geringeren Temperaturen und die Anomalien werden deutlich kleiner und breiter. Dieses Verhalten ist dem von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ für $x \leq 0$ sehr ähnlich (vgl. Abb. 4.2). Darüber hinaus wird die Diskrepanz der Ergebnisse aus den jeweiligen Methoden untereinander zunehmend größer, was im Fall des elektrischen Widerstandes (s. [64]) und der Suszeptibilität auch an der verminderten Schärfe der Übergänge liegt.

6.1.3 Die supraleitende Phase

Für Proben mit Dotiergehalten $x \geq 0,06$ wurden mittels der Suszeptibilität (s. Abb. 6.1) oder der spezifischen Wärme (s. Abb. 6.7) keine Anomalien beobachtet, die mit dem strukturellen oder magnetischen SDW-Phasenübergang in Verbindung gebracht werden können. Zu demselben Ergebnis kommen auch die Messungen des elektrischen Widerstands und der Strukturparameter [64].

Stattdessen zeigen alle Proben bei tiefen Temperaturen eine starke diamagnetische Magnetisierung, die mit dem Eintritt in eine supraleitende Phase zusammenhängt. Die Tem-

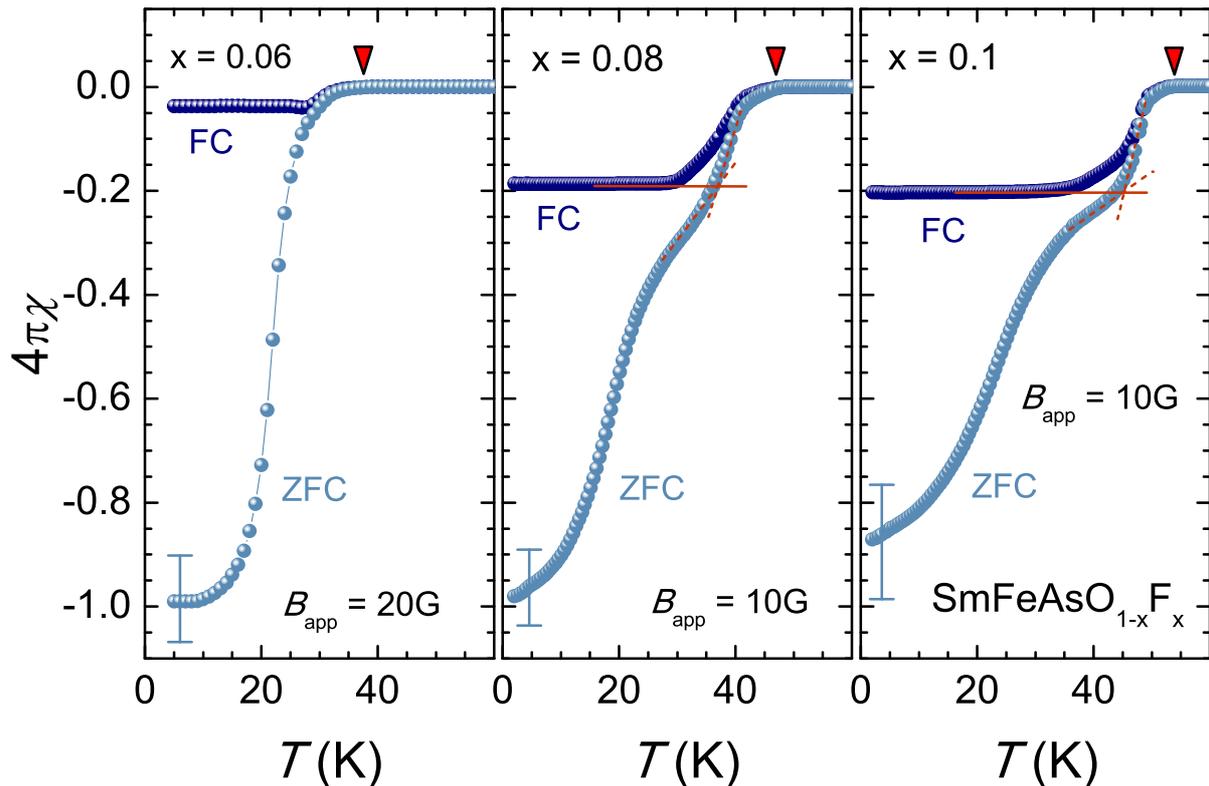


Abbildung 6.3.: Die Temperaturabhängigkeiten der statischen Suszeptibilitäten für die supraleitenden Proben $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ mit $x = 0,06; 0,08; 0,1$ (v.l.n.r.). Das äußere Feld H_{app} wurde so gewählt, dass es stets kleiner als das kritische Feld $H_{\text{C}}^{\text{net}}$ des Netzwerkes der supraleitenden Körner ist (s. Abb. 6.5 und vgl. Abschnitt 4.3.3). FC (ZFC) bezeichnet die Messung nachdem die Probe im (ohne) Feld abgekühlt wurde. Die Suszeptibilitäten wurden um die Entmagnetisierungseffekte korrigiert. $4\pi\chi = -1$ entspricht dem vollständigem Flussausstoß. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Unsicherheit der Volumen- und Geometriebestimmung. Mit den roten Dreiecken werden die kritischen Temperaturen T_{C} markiert, wie sie sich mittels des Kriteriums aus Abschnitt 4.3.3 ergeben. Mit Erhöhung des Fluorgehaltes steigt auch T_{C} . Die roten Linien repräsentieren eine Konstruktion um die Höhe des Knicks in der ZFC-Kurve zu bestimmen (Erläuterungen s. Text). Dieser Knick fällt mit der Amplitude des FC-Signals zusammen und markiert die Temperatur, bei welcher der supraleitende Strom über die schwachen Kontakte des Netzwerkes der supraleitenden Kristallite mit steigender Temperatur zusammen gebrochen ist (s. Abb. 6.6).

peraturabhängigkeiten der Suszeptibilitäten in einem Feld $H_{\text{app}} < H_{\text{C}}^{\text{net}}$ für die Dotierungen $x \geq 0,06$ sind in Abb. 6.3 aufgetragen. Gezeigt sind die Messungen nachdem die Probe ohne (ZFC) und im (FC) Feld gekühlt wurde. Das Magnetfeld wurde entlang des Durchmessers der Tabletten angelegt, um die entmagnetisierenden Felder so klein wie möglich zu halten.

Alle Suszeptibilitäten wurden um die Entmagnetisierungseffekte korrigiert (s. Gl. (4.2)). Hierbei wurden zur Abschätzung des Entmagnetisierungsfaktors die tablettenförmigen Proben durch ein abgeplattetes Ellipsoid ($a = b > c$) angenähert (s. Abb. 6.4). Die Geometrie des Ellipsoiden wurde so gewählt, dass es dieselbe Dicke ($d = 2c$) und dasselbe Volumen wie die entsprechende Probe hat. Die Formeln zur Berechnung des Entmagnetisierungsfaktors eines beliebigen Rotationsellipsoiden wurden durch J. A. Osborn [85] bereitgestellt. Die Fehlerbalken in Abb. 6.3 ergeben sich aus der Unsicherheit der Längenmessung und

den daraus resultierenden Unsicherheiten für das Probenvolumen und des Entmagnetisierungsfaktors.

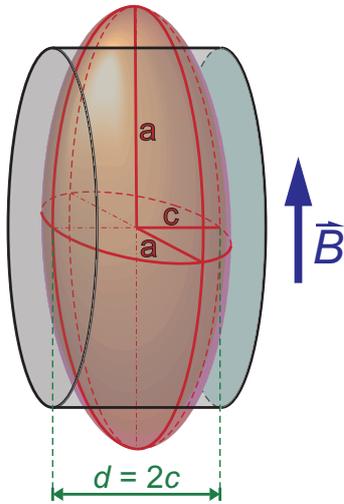


Abbildung 6.4.: Konstruktion des Rotations-Ellipsoids

(rotes Dreieck) eine verbreiterte Stufe ausmachen. Um die Position dieser Stufe zu bestimmen wurde in die Daten vor und nach dem Knick jeweils eine Gerade gelegt (rote gestrichelte Linien). Deren Schnittpunkt gibt die Höhe der Stufe an, welche gleich der Amplitude des FC-Signals ist.

Wie bereits von der Gruppe von D. Wohlleben [58, 59, 86] für die polykristallinen Kupratsupraleiter wird dieses Verhalten für die vorliegenden Proben wie folgt interpretiert. Im Abschnitt 4.3.3 wurde ausführlich dargelegt, dass bei tiefen Temperaturen und Feldern $H < H_C^{\text{net}}$ der supraleitende Strom durch ein Netzwerk von supraleitenden Kristalliten, die durch Josephson-Kontakte verbunden sind, fließen kann (s. Abb. 6.6 links). Dies führt zu einer vollständigen Verdrängung des Magnetfeldes aus dem gesamten Probenvolumen. Damit ist die Feldabhängigkeit der Magnetisierung bis H_C^{net} linear mit einem Anstieg -1 . Eine vollständige Hysterese-Schleife bis zu einem maximalen Feld von 200 Oe bei 5 K ist für $x = 0,06$ in Abb. 6.5 aufgetragen. Wie für die supraleitenden $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Proben (s. Abb. 4.6) wird etwas oberhalb von H_C^{net} ein weiterer Linearitätsbereich erreicht. In diesem Bereich ist das Magnetfeld so groß, dass der supraleitende Abschirmstrom nicht mehr durch die Josephson-Kontakte zwischen den Kristalliten getragen werden kann und die Abschirmung nur noch innerhalb der supraleitenden Körner stattfindet (s. Abb. 6.6 rechts). Im Gegensatz zu $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ ist die dazugehörige Suszeptibilität für $\text{SmFeAsO}_{0,94}\text{F}_{0,06}$ mit $4\pi\chi = -0,04$ gleich dem FC-Signal aus Abb. 6.3. Dies spricht dafür, dass in den supraleitenden $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Proben von den drei für $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ besprochenen Arten von Josephson-Kontakten (s. Abschnitt 4.3.3) nur die zwischen den Kristalliten relevant sind. Bei H_C^{net} brechen nur diese zusammen und die intragranularen Defekte scheinen davon unberührt zu bleiben. Bei konstantem Magnetfeld können diese Josephson-Kontakte bei genügend hoher Temperatur ebenfalls zusammenbrechen, was zu der besagten Stufe im ZFC-Signal führt, deren Amplitude gleich der FC-Suszeptibilität ist.

Somit spiegelt das FC-Signal der supraleitenden $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Proben im Gegensatz zu

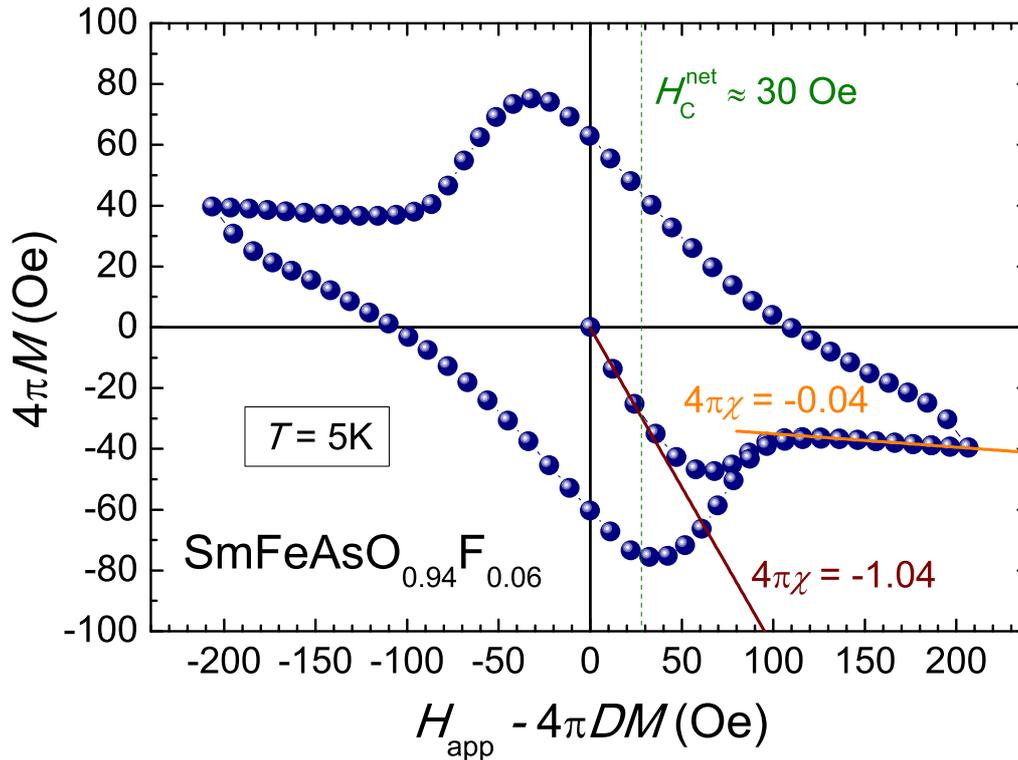


Abbildung 6.5.: Hystereseschleife für $x = 0.06$ bei einer Temperatur von 5 K bis zu einem maximal angelegtem Feld H_{app} von 200 Oe. Das angelegte Feld wurde um die entmagnetisierenden Felder $4\pi DM$ korrigiert. Bis zu einem Feld $H_{\text{C}}^{\text{net}}$ ist die Magnetisierung linear im Feld mit dem Anstieg ≈ -1 (braune Linie), es ist der Bereich vollständiger Abschirmung (s. Abb. 6.6 links). Oberhalb von $H_{\text{C}}^{\text{net}}$ dringt das Feld teilweise in die Probe ein und die Abschirmung findet nur noch innerhalb einzelner Kristallite statt (s. Abb. 6.6 rechts). Der Anstieg ist deutlich kleiner und mit $-0,04$ gleich der FC-Suszeptibilität aus Abb. 6.3 rechts.

den $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Proben ein wohldefiniertes Volumen wieder. Unter der Annahme, dass die FC-Suszeptibilität in Abb. 6.3 das Meißnersignal und damit ausschließlich das Eigenvolumen der Kristallite repräsentiert, würde man für diese einen Wert von $2/3$ des ZFC-Signals erwarten. Diese Erwartung begründet sich auf die Porosität der Proben von ca. $(2/3)^1$, wie sie auch für $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ ermittelt wurde (s. Gl. (4.3)). Der tatsächliche Wert ist jedoch deutlich kleiner. Auch für dieses Verhalten fand die Gruppe von D. Wohlleben [58, 59, 86] eine Erklärung.

Wie bei den Kupraten sind die Eisenarsenide in ihrer Struktur schichtweise aufgebaut (s. Abb. 3.1), wobei die Ladungsträgerdichte zwischen den einzelnen Schichten stark variiert. Diese Variation führt zu einer anisotropen Cooper-Paar-Dichte n_i und somit zu einer richtungsabhängigen London'schen Eindringtiefe λ_i . Wenn die Ausdehnung d_i der Kristallite in entsprechender Richtung vergleichbar wird mit der Eindringtiefe λ_i des Magnetfeldes, so werden diese Kristallite das Feld nicht verdrängen können, unabhängig davon wie klein es sei.

Mittels der μSR konnte durch Drew *et al.* für eine polykristalline $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Probe mit einem nominellen Fluorgehalt von $x = 0.18$ eine effektive Eindringtiefe $\lambda_{\text{eff}} = 249(5)$ nm

¹Die genauen Werte sind 0,63;0,7;0,65 für $x = 0,06;0,08;0,1$ in derselben Reihenfolge.

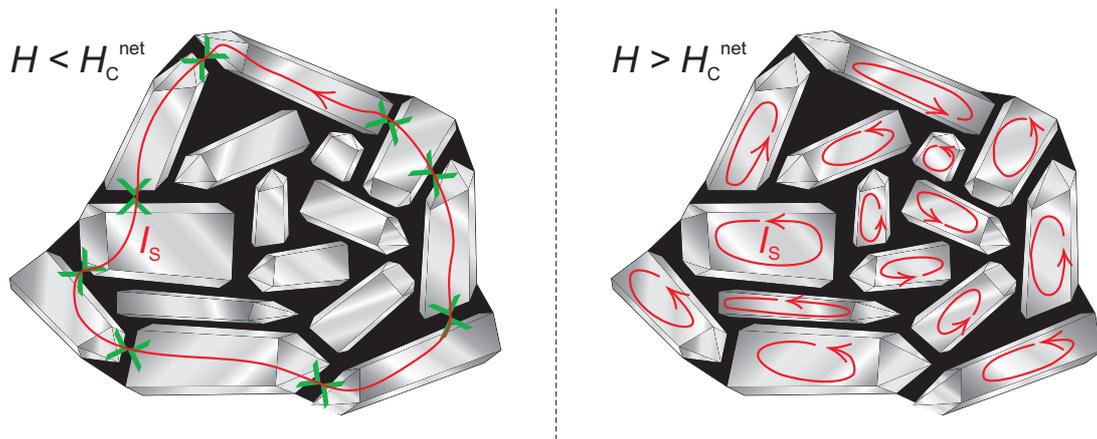


Abbildung 6.6.: Schematische Darstellung einer polykristallinen Probe. Einzelne supraleitende Kristallite (grau) sitzen in einer Matrix aus nicht-supraleitendem Material (schwarz). Links: Für Felder H kleiner als die kritische Feldstärke H_C^{net} des Netzwerkes kann der supraleitende Abschirmstrom I_s (rot) durch die Barrieren (Josephson-Kontakte, grün) zwischen den Kristalliten tunneln. Die gesamte Probe wird abgeschirmt. Rechts: Überschreitet das Magnetfeld das kritische Feld H_C^{net} können die Josephson-Kontakte den supraleitenden Strom nicht mehr tragen. Der Abschirmstrom fließt nur noch innerhalb der Kristalle, sodass nur diese feldfrei sind.

gemessen werden [87]. Die effektive Eindringtiefe ist nur mit der Eindringtiefe parallel zu den supraleitenden Ebenen² λ_{ab} über $\lambda_{\text{eff}} = 1,31 \lambda_{\text{ab}}$ verbunden und es ergibt sich daraus $\lambda_{\text{ab}} = 190(5) \text{ nm}$ [87]. Die Eindringtiefe λ_c senkrecht dazu kann an polykristallinen Proben durch die μSR nicht gemessen werden. Allerdings sollte diese aufgrund der geringeren Ladungsträgerdichte senkrecht zu den Ebenen deutlich größer sein. Unter der Annahme, dass λ_c um eine Größenordnung größer als λ_{ab} sei, würden Kristallite mit einer Ausdehnung im Bereich von $2 \mu\text{m}$ und kleiner bei entsprechender Orientierung zum Magnetfeld dieses nicht verdrängen können. Tatsächlich ist die durchschnittliche Dicke der Kristallite in den vorliegenden Proben $2,5 \mu\text{m}$ [88]. Wenn in den polykristallinen Proben die Orientierung der einzelnen Kristallite gleichmäßig verteilt ist, dann liegt das Magnetfeld für durchschnittlich $2/3$ aller Kristallite in Richtung der FeAs-Ebenen (mit der Eindringtiefe λ_c) und für $1/3$ senkrecht dazu (mit der Eindringtiefe λ_{ab}) an. Demzufolge würden lediglich ein Drittel aller Kristallite zum Meißner-Signal beitragen. Mit der genannten Porosität von ca. $2/3$ sollte demnach das FC-Signal die Größe von $1/3 \cdot 2/3 \approx 0,22$ des vollen Flussausstoß haben. Für $x = 0,08$ und $x = 0,1$ ist dies tatsächlich der Fall. Für die Probe mit $x = 0,06$ ist die FC-Suszeptibilität deutlich kleiner. Wie für $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ ist auch hier keine Stufe in der ZFC-Suszeptibilität zu beobachten. Dies lässt den Schluss zu, dass bei diesen Proben auch die intragranularen Defekte einen wesentlichen Einfluss auf die diamagnetische Suszeptibilität in der supraleitenden Phase haben.

Der wichtigste Befund aus der Temperaturabhängigkeit der diamagnetischen Suszeptibilität für das Phasendiagramm von $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ist die Bestimmung der Sprungtemperatur T_C . Hierfür wurde dasselbe Kriterium wie für die $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Proben verwendet (s. Abschnitt 4.3.3). Die so ermittelten Werte sind $37,5(5) \text{ K}$; $46,9(3) \text{ K}$; $53,8(3) \text{ K}$ für $x = 0,06$;

²Das äußere Magnetfeld liegt dabei senkrecht zu den supraleitenden Ebenen an.

0,08; 0,1 in derselben Reihenfolge. Diese Temperaturen werden durch die Messung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes [64] sowie der AC-Suszeptibilität [88] an denselben Proben bestätigt. Im Gegensatz zu den $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Proben gibt es keine für diese Arbeit untersuchte $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Probe mit einem Fluorgehalt der Größe, dass sich T_C wieder verringert. Ein optimaler Dotierungsgrad für ein maximales T_C kann mit den vorliegenden Proben für $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ nicht angegeben werden. Ein Vergleich mit den Befunden anderer Gruppen wird in Abschnitt 6.3 vorgenommen.

6.2 Spezifische Wärme

6.2.1 Vergleich zwischen magnetischer und supraleitender Probe

In Abb. 6.7 oben ist die spezifische Wärme einer supraleitenden Probe mit einem Fluorgehalt $x = 0,06$ im Vergleich zur undotierten Probe gezeigt. Letztere Kurve wurde bereits im Kapitel 5 gezeigt und besprochen. Über weite Bereiche ist der Verlauf beider Kurven sehr ähnlich und oberhalb des strukturellen Phasenübergangs der undotierten Probe im Rahmen der Messungengenauigkeit identisch. Es gibt jedoch zwei gravierende Unterschiede zwischen beiden Datensätzen.

Der erste betrifft die Anomalie der Seltenerdordnung. Für die dotierte Substanz ist dieser Phasenübergang mit $T_N^{\text{Sm}} = 4,3(1)\text{K}$ gegenüber der Ausgangsverbindung um $0,9\text{K}$ zu tieferen Temperaturen verschoben (s. Abb. 6.7 eingesetzter Graph oben, vgl. Tab. 5.2). Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die Proben von Baker *et al.* [79] (dies sind dieselben Proben wie in den Arbeiten von Tropeano *et al.* [81] sowie Drew *et al.* [89]). Keine dieser Arbeiten gibt eine Erklärung dafür.

Der zweite gravierende Unterschied betrifft den magnetischen und strukturellen Phasenübergang. Im Gegensatz zur undotierten Substanz zeigt die dotierte keine Anomalien, die auf solche Phasenumwandlungen hindeuten würde. Unterhalb dieser Phasenübergänge ist die spezifische Wärme der dotierten Probe größer als die der Ausgangsverbindung, innerhalb der Anomalien kleiner und oberhalb dieser sind die Verläufe nahezu identisch. Dies lässt vermuten, dass die Entropieänderungen, die mit den genannten Phasenumwandlungen verbunden sind, unterhalb dieser fehlen. Um dies zu zeigen wurde die Differenzenentropie aus der Differenz der spezifischen Wärme zwischen beiden Substanzen berechnet. Beide Größen sind in Abhängigkeit der Temperatur in Abb. 6.7 unten aufgetragen. Die Kurve korrespondierend mit der linken Ordinate stellt die Differenzen der spezifischen Wärmen pro Temperatur dar. Um die Differenz der spezifischen Wärmen direkt bestimmen zu können, musste zwischen den Punkten der einen Kurve (hier $x = 0,06$) linear interpoliert werden. Von der Differenzkurve wurde danach eine Konstante der Größe $\Delta\gamma = 1\text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ abgezogen, die sich aus dem Unterschied der elektronischen Zustandsdichte aufgrund der Dotierung und daraus resultierend des Sommerfeld-Koeffizienten ergibt. Zur Bestimmung von $\Delta\gamma$ wurde das Kriterium genutzt, dass die Differenz der spezifischen Wärme pro Temperatur weit oberhalb der Phasenübergänge konstant auf null sättigen soll. Zur rechten

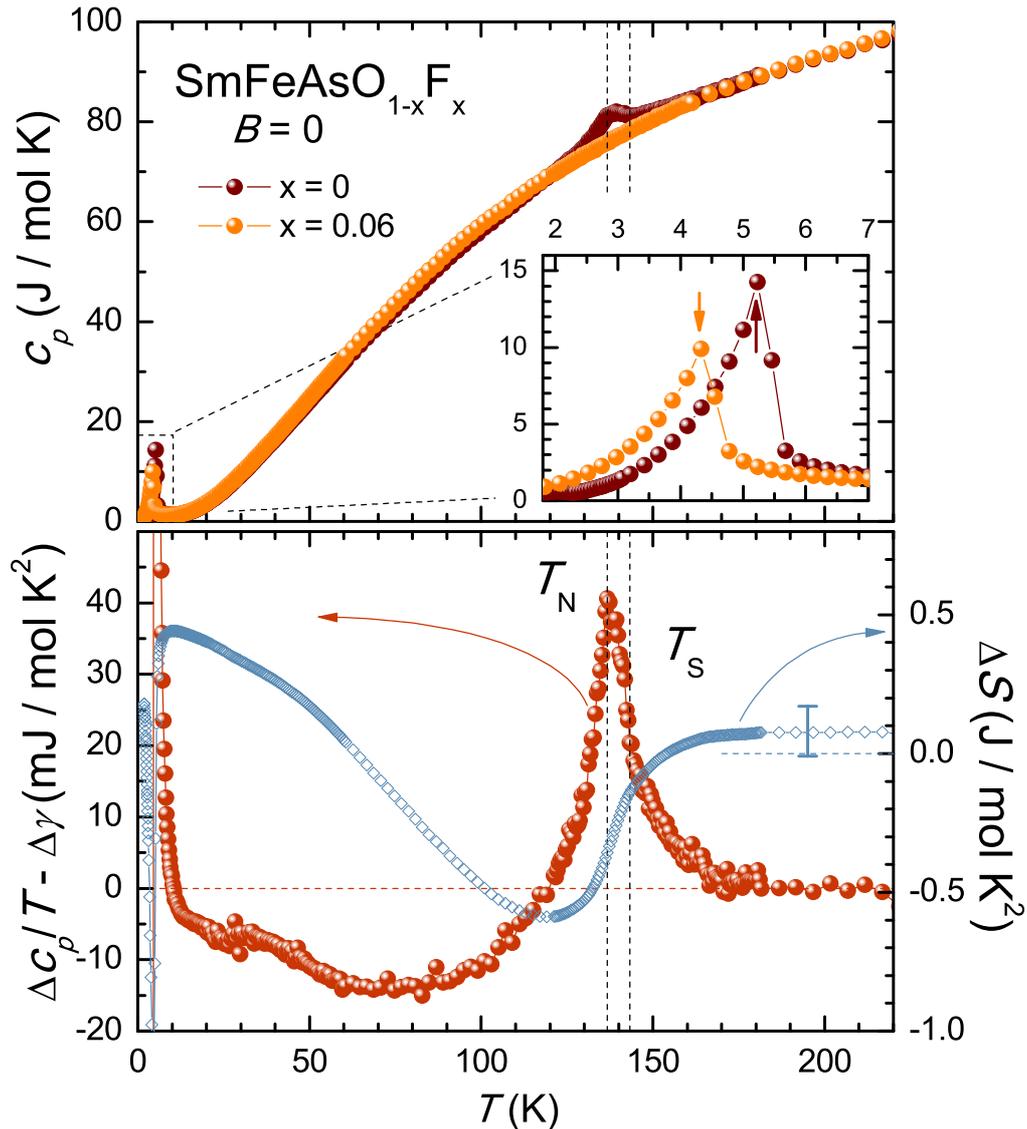


Abbildung 6.7.: Oben: Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme für $\text{SmFeAsO}_{0,94}\text{F}_{0,06}$ im Vergleich zu der für die undotierte Probe aus Abb. 5.2. Auffällig ist die Verlagerung der Sm^{3+} -Ordnung zu tieferen Temperaturen (Pfeile im eingesetzten Graphen oben) sowie das Fehlen der Anomalien bei ~ 140 K. Unten: Differenz der beiden Kurven von oben geteilt durch die Temperatur (orange, linke Ordinate). Man erkennt deutlich die Anomalien, die mit dem strukturellen und magnetischen Phasenübergang in SmOFeAs verbunden sind. Mit T_N ist die Ordnungstemperatur der SDW und mit T_S die der strukturellen Verzerrung bezeichnet. Zusätzlich sind die aus der Differenzkurve nach Gl. (5.2) berechneten Entropieänderungen $\Delta S(T)$ aufgetragen (blaue Kurve, rechte Ordinate). Im Rahmen der Unsicherheit sind die Entropieänderungen beider Proben ab ca. 170 K nicht mehr voneinander verschieden.

Ordinate in Abb. 6.7 unten gehört die aus der Differenzkurve gemäß Gl. (5.2) berechnete Differenzentropie.

Um die Integration in Gl. (5.2) bei $T = 0$ beginnen zu können, wurden die spezifischen Wärmen beider Substanzen linear zu null bei $T = 0$ extrapoliert. Die damit verbundene Unsicherheit in der Berechnung der Entropieänderungen $\Delta S(T)$ spiegelt sich im Fehlerbalken von Abb. 6.7 unten wieder. Im Rahmen dieser Analyse kommt man zu dem Schluss, dass die

Entropieänderungen bis oberhalb der strukturellen Verzerrungen bei beiden Substanzen gleich sind, ob nun die Probe magnetisch ordnet (sich strukturell verzerrt) oder nicht.

Besonders deutlich in der Differenz sind die Anomalien der undotierten Verbindung zu sehen, die mit der strukturellen Verzerrung und der SDW-Ordnung in Verbindung stehen. Wie in Kapitel 3 gerechtfertigt wurde T_N aus der Spitze der kleinen Anomalie und T_S aus der halben Sprunghöhe der großen Anomalie bestimmt. Die durch Differenzbildung der spezifischen Wärme gewonnen Übergangstemperaturen für SmOFeAs entsprechen exakt denen aus Tab. 5.2, wobei dort der Untergrund durch ein Polynom abgeschätzt wurde. Dies stellt eine späte Bestätigung dar, dass die in Abschnitt 3.3 beschriebene Methode hinreichend genaue Ergebnisse liefert.

Zuletzt sei noch bemerkt, dass bei $T_C = 37,5\text{K}$ in der Differenzkurve keine Anomalie auszumachen ist, die mit dem Eintreten in die supraleitenden Phase verbunden sein sollte. Stattdessen gibt es bei ca. 27K eine Unregelmäßigkeit in den Daten. Der folgende Abschnitt befasst sich eingehender mit diesem Sachverhalt.

6.2.2 Die Spezifische Wärme im Magnetfeld

Da in der spezifischen Wärme keine Anomalie auszumachen ist, die mit dem supraleitenden Phasenübergang in Verbindung steht, wurde die Temperaturabhängigkeit von c_p ebenfalls in einem äußeren Magnetfeld von $B = 9\text{T}$ gemessen. Diese Messung ist im Hauptbild von Abb. 6.8 im Vergleich zur Nullfeld-Messung aufgetragen. Im gesamten untersuchten Temperaturbereich sind beide Messungen fast identisch.

Wie im Fall der undotierten Probe SmOFeAs ist die Feldabhängigkeit der Sm^{3+} -Ordnung marginal. Dies wird im Nebenbild o. l. von Abb. 6.8 deutlich (vgl. hierzu Abb. 5.5). Um kleine Änderungen durch ein äußeres Feld zu untersuchen, wurde die Differenz beider Kurven bestimmt. Diese Differenz geteilt durch die Temperatur im Bereich des supraleitenden Phasenübergangs ist im Nebenbild u. r. von Abb. 6.8 aufgetragen. Unterhalb von T_C^{cp} steigt die Differenzkurve leicht mit der Temperatur an, während sie oberhalb davon nahezu konstant ist. Dieser Sachverhalt wird durch die gelben Linien in dem Graphen verdeutlicht. Als Temperatur T_C^{cp} wurde die Stelle genommen, wo sich der Anstieg der Differenzkurve sprunghaft ändert. Es sei betont, dass die gelben Linien keine Rekonstruktion des Phasenübergangs darstellen, wie sie für die Anomalie in der spezifischen Wärme von $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ vorgenommen wurde (s. Abb. 4.4), da die Anomalie in $\text{SmFeAsO}_{0,94}\text{F}_{0,06}$ deutlich schwächer ausgeprägt ist. Eine Diskussion der Form oder der Sprunghöhe dieser Anomalie wird deshalb nicht vorgenommen.

Die Sprungtemperatur T_C^{cp} , wie sie aus der spezifischen Wärme ermittelt wird, kann mit $\approx 27\text{K}$ angegeben werden. Diese ist um fast 10K kleiner als die Sprungtemperatur T_C , wie sie sich aus der Suszeptibilität ergibt (s. linker Graph von Abb. 6.3), und entspricht der Temperatur, bei der die FC-Suszeptibilität gerade ein Minimum hat. Eine Erklärung, warum beide Temperaturen im Gegensatz zu dem Befund der $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ -Probe so stark voneinander abweichen, kann hier nicht gegeben werden. Auch kann nicht geklärt werden, weshalb die Anomalie in der spezifischen Wärme bei T_C^{cp} so schwach ausgeprägt ist. Es sei

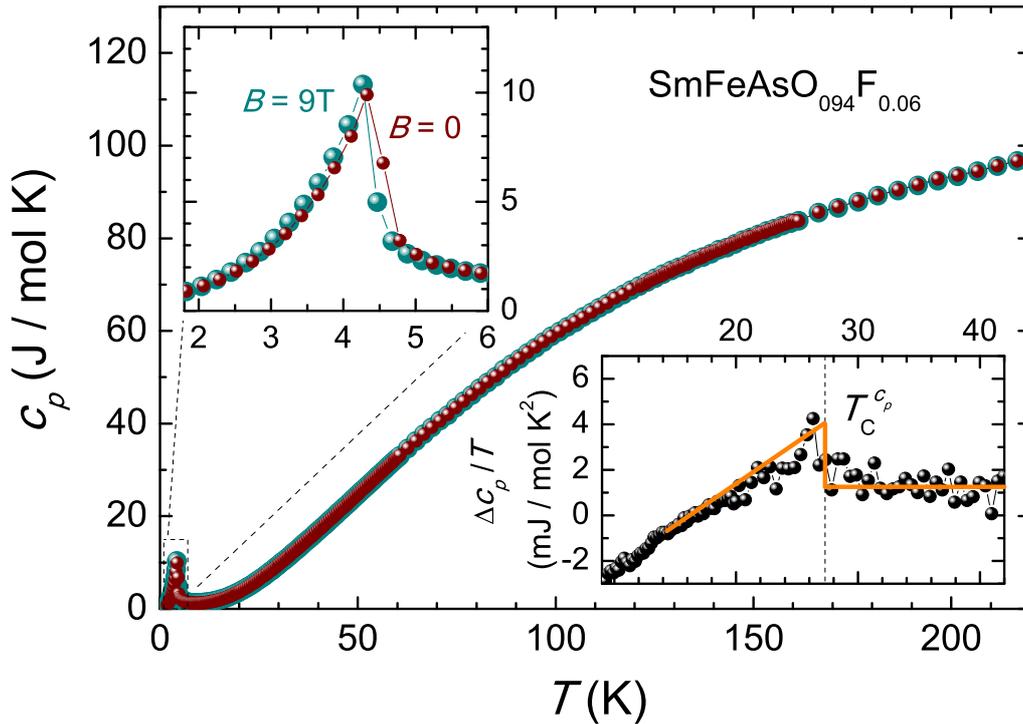


Abbildung 6.8.: Hauptbild: Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von $\text{SmFeAsO}_{0.94}\text{F}_{0.06}$ in einem äußeren Magnetfeld $B = 9\text{ T}$ im Vergleich zur Nullfeld-Messung. Nebenbild o. l.: Ausschnitt des Temperaturbereichs, in welchem die Sm^{3+} -Ordnung stattfindet. Wie im undotierten System ist die Feldabhängigkeit der Sm^{3+} -Ordnung marginal (vgl. Abb. 5.5). Nebenbild u. r.: Die Differenz der beiden Kurven aus dem Hauptbild geteilt durch die Temperatur im Temperaturbereich des supraleitenden Phasenübergangs. Die gelben Linien geben eine Rekonstruktion wieder, um die Sprungtemperatur $T_C^{c_p}$ zu ermitteln (s. Text).

jedoch angemerkt, dass die Anomalien der supraleitenden Phasenübergänge in den Proben von Ding *et al.* ähnlich schwach ausgebildet sind [90].

6.2.3 Die Kristallfeldaufspaltung des Sm^{3+} -Ions

Aufgrund der Anomalien, die in den undotierten Proben ROFeAs mit der Strukturverzerrung und der SDW-Ordnung verbunden sind, lässt sich durch Differenzbildung der spezifischen Wärmen eine genaue Analyse der Beiträge der Seltenerd-Momente nicht vollziehen. Anders verhält es sich für die supraleitenden Proben, in denen diese Anomalien fehlen. Unter der Annahme, dass die phononischen und elektronischen Beiträge zur spezifischen Wärme bei Substitution des Seltenerdions nahezu gleich sind, stellt die spezifische Wärme von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ einen ausgezeichneten Untergrund dar, um die magnetischen Beiträge der 4f-Momente zur spezifischen Wärme durch direkte Subtraktion der Datensätze voneinander zu gewinnen, da das La^{3+} -Ion unmagnetisch ist.

Im oberen Graphen von Abb. 6.9 sind die Temperaturabhängigkeiten der spezifischen Wärme pro Temperatur von $\text{SmFeAsO}_{0.94}\text{F}_{0.06}$ sowie der von $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ aufgetragen. Der Datensatz in dem Graphen darunter stellt die direkte Subtraktion beider Kurven dar. Auf eine Korrektur der Temperaturskala nach Gl. (1.27) aufgrund der unterschiedlichen Debye-Temperaturen beider Substanzen wurde verzichtet. Zum einen lässt sich der pho-

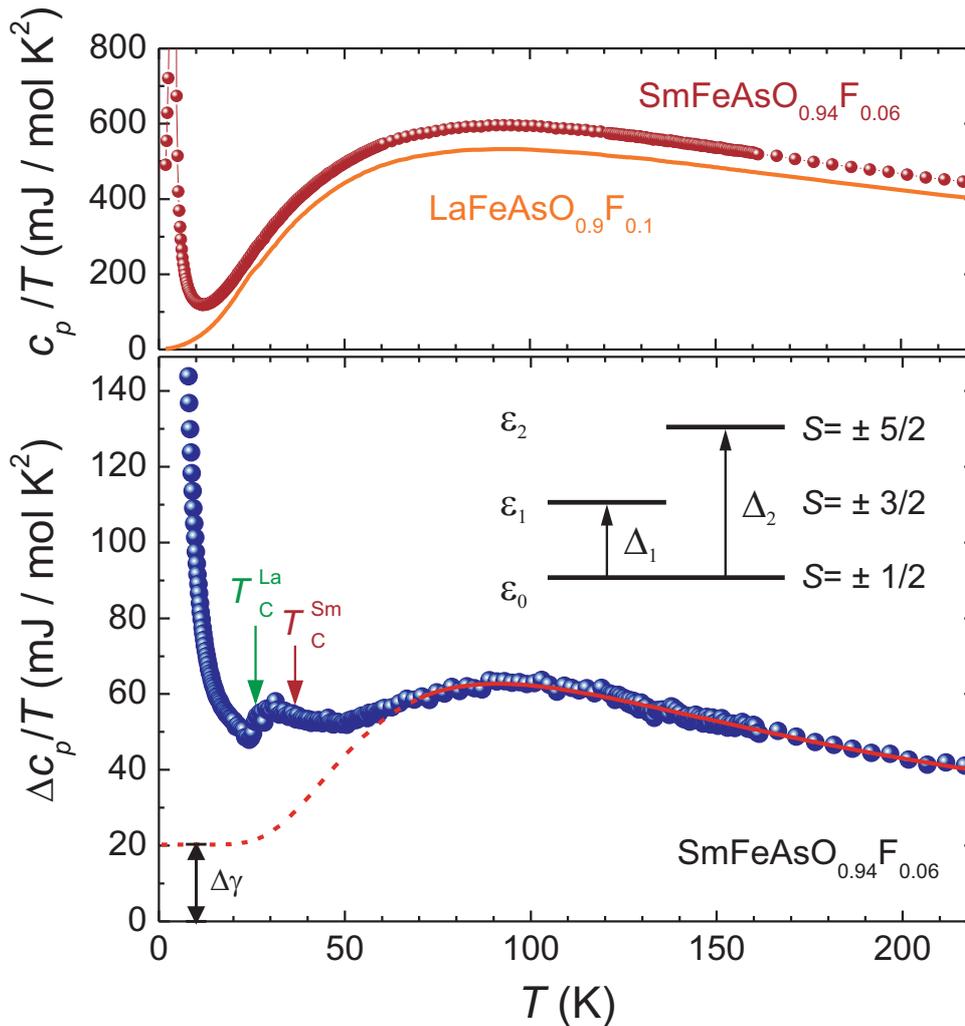


Abbildung 6.9.: Oben: Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme pro Temperatur von $\text{SmFeAsO}_{0.94}\text{F}_{0.06}$ im Vergleich zu der von $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$. Die Differenz zwischen beiden Kurven ist im Wesentlichen dem magnetischen Beitrag der Sm^{3+} -Momente zuzuordnen. Unten: Die Differenz der beiden Kurven aus dem oberen Graphen. Bei sehr tiefen Temperaturen ist die Ordnung der Sm^{3+} -Momente zu beobachten. Etwas oberhalb davon gibt es zwei kleinere Anomalien, die mit dem Eintreten in die supraleitende Phase der jeweiligen Substanz in Verbindung stehen. Über einen weiten Temperaturbereich wird die Differenzkurve durch eine Schottky-Anomalie bestimmt, welche sich als breite Wölbung äußert. Die rote Linie entspricht einer Anpassung nach Gl. (6.3). Die Anpassung wurde in dem Temperaturbereich vollzogen, in dem diese Linie durchgezogen dargestellt ist. Der gestrichelte Teil ist eine Extrapolation zu $T = 0$. Die Differenz des Sommerfeld-Koeffizienten wird durch $\Delta\gamma$ angezeigt. Zusätzlich ist das Energie-Niveau-Schema eingefügt, wie es für die Herleitung von Gl. (6.2) verwendet wurde.

nonische Beitrag der spezifische Wärme von $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ nicht ausreichend gut durch Einstein- und Debye-Moden beschreiben (s.Abb. 1.2). Zum anderen führt eine Abschätzung zu einer maximalen Unsicherheit von $2 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ im angegebenen Fitbereich von Abb. 6.9, der bei der Bestimmung von $\Delta\gamma$ (s.u.) berücksichtigt wird.

Neben der Seltenerdordnung sind in der Differenzkurve auch die Anomalien zu beobachten, die mit dem Eintreten in die supraleitende Phase der jeweiligen Substanz verbunden sind. Wie bereits in Abschnitt 5.2.2 dargestellt, deutet die Entropieänderung $\Delta S_{\text{mag}} =$

$R_{\text{Gas}} \ln 2$, die mit der Ordnung der Sm^{3+} -Momente verbunden ist, auf die Besetzung eines Duplets im Grundzustand. Demnach wird die $2J + 1$ -fache Entartung des Grundzustands durch das Kristallfeld teilweise aufgehoben. Die Gruppentheorie sagt voraus, dass der 6-fach entartete Grundzustand von Sm^{3+} in einer tetragonalen Symmetrie in drei Duplets aufspaltet [91]. Das Schema einer solchen Energie-Niveau-Aufspaltung ist im unteren Graphen von Abb. 6.9 dargestellt.

Wenn im Grundzustand nur das unterste Duplet besetzt ist, würde mit Erhöhung der Temperatur durch thermische Anregung eine Population der anderen Niveaus statt finden. Dies äußert sich in einer Schottky-Anomalie (Abschnitt 1.1.5.1) in der spezifischen Wärme, welche an der breiten Wölbung in dem Datensatz von Abb. 6.9 unten zu erkennen ist. Um daraus die Energiedifferenz zwischen den einzelnen Niveaus zu ermitteln, wurde die Schottky-Formel nach Gl. (1.38) für ein 3-Niveau-System berechnet, wie es im Nebenbild von Abb. 6.9 schematisch dargestellt ist. Es ergibt sich der Schottky-Anteil der molaren spezifischen Wärme zu

$$\begin{aligned} c_{\text{Sch}} &= \frac{\partial E_{\text{mol}}}{\partial T} = \frac{R}{T^2} \frac{(\tau_0 - \tau_1)^2 Z_0 Z_1 + (\tau_0 - \tau_2)^2 Z_0 Z_2 + (\tau_1 - \tau_2)^2 Z_1 Z_2}{(Z_0 + Z_1 + Z_2)^2} \\ &= \frac{R}{T^2} \frac{\Delta_1^2 G_1 + (\Delta_2 - \Delta_1)^2 G_1 G_2 + \Delta_2^2 G_2}{(1 + G_1 + G_2)^2} \end{aligned} \quad (6.2)$$

mit $Z_i = g_i \exp(-\tau_i/T)$ und $G_i = g_i/g_0 \exp(-\Delta_i/T)$, wenn $\Delta_i = \tau_i - \tau_0 = (\epsilon_i - \epsilon_0)/k_B$. Für die Anpassung in Abb. 6.9 unten wurde zusätzlich zu dem Schottky-Beitrag auch eine Änderung der Zustandsdichte in einfachster Form als Differenz im Sommerfeld-Koeffizienten γ (s. Gl. (1.7)) berücksichtigt, sodass sich folgendes Modell zur Beschreibung der Differenz der spezifischen Wärme ergibt

$$\frac{\Delta c_p}{T} = \Delta \gamma + \frac{c_{\text{Sch}}}{T}. \quad (6.3)$$

Die rote Linie in Abb. 6.9 unten stellt eine Anpassung nach dem oben genannten Modell dar. Der Temperaturbereich der durchgezogenen Linie ist der Bereich, in dem die Anpassung vollzogen wurde. Der Bereich der gestrichelten Linie ist eine Extrapolation des gewonnenen Modells. Die Energiedifferenzen zum ersten sowie zum zweiten angeregten Kristallfeldniveau können mit

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= 264(2) \text{ K} \hat{=} 22,7(2) \text{ meV} \\ \Delta_2 &= 612(10) \text{ K} \hat{=} 52,7(9) \text{ meV} \end{aligned}$$

angegeben werden.

Die Gruppe von Stephen Blundell [79] hat mit der gleichen Methode wie oben beschrieben die Kristallfeldaufspaltung für eine $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Probe mit einem Fluorgehalt von $x = 0,1$ bestimmt. Die dort ermittelten Energieaufspaltungen sind mit $\Delta_1 = 232(2) \text{ K} \hat{=} 22,0(2) \text{ meV}$ und $\Delta_2 = 520(10) \text{ K} \hat{=} 45(1) \text{ meV}$ um etwa 10 bis 20 % kleiner als im vorliegenden Ergebnis.

Die Messung der μSR durch H. Maeter *et al.* an einer undotierten SmOFeAs -Probe derselben Charge wie in der vorliegenden Arbeit führt zu einer temperaturabhängigen Rela-

xationsrate [75]. Diese steht im Zusammenhang mit einer Fluktuation des Sm-Momentes, welches durch die Kristallfeldaufspaltung thermisch aktiviert höhere Energieniveaus besetzt [92]. H. Maeter *et al.* konnten daraus eine Aktivierungsenergie von $E_0 = 44(10)$ meV ermitteln. Verglichen mit dem vorliegenden Ergebnis aus der spezifischen Wärme, scheint diese Aktivierungsenergie eine Superposition der beiden Kristallfeldaufspaltungen Δ_1 und Δ_2 darzustellen.

Durch Khasanov *et al.* wurde mittels μSR -Messungen an einer Probe mit einem Sauerstoffdefizit von 15 % ($\text{SmFeAsO}_{0,85}$) eine Kristallfeldaufspaltung von 23(2) meV gemessen [92]. Dies findet sich in guter Übereinstimmung mit der hier ermittelten Energiedifferenz zum ersten angeregten Niveau. Ebenfalls im Einklang mit dieser Untersuchung befindet sich das Resultat von Drew *et al.*. Diese μSR -Studie an einer $\text{SmFeAsO}_{0,82}\text{F}_{0,18}$ -Probe liefert eine Aktivierungsenergie im Bereich von 10 – 20 meV.

Durch Cimberle *et al.* wurde der Versuch unternommen, die Kristallfeldaufspaltung mittels eines Aktivierungsterms in der Curie-Weiß-Suszeptibilität zu bestimmen [93]. Für das undotierte System SmOFeAs wurde eine Energieaufspaltung von $\Delta = 600$ K ermittelt. Diese ist mehr als doppelt so groß wie die hier ermittelte Differenz zum ersten angeregten Niveau, und die durch Cimberle *et al.* beschriebene Methode scheint keine gute Abschätzung der Kristallfeldaufspaltung zu liefern.

Das zweite wichtige Ergebnis aus der Anpassung des Modells Gl. (6.3) an die Differenz der spezifischen Wärme ist die Differenz des Sommerfeld-Koeffizienten $\Delta\gamma$. Hier wurde ein Wert von

$$\Delta\gamma = 20(2) \text{ mJ}/(\text{mol K}^2) \quad (6.4)$$

ermittelt. Dieser ist deutlich kleiner als der Wert $\Delta\gamma = 60,8(3) \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ von Baker *et al.* [79]. Allerdings hat die von Baker *et al.* untersuchte Probe mit einer angegebenen Dotierung von 10 % auch einen etwas höheren Fluorgehalt. Dieser Angabe steht jedoch entgegen, dass dieselbe Probe eine Sprungtemperatur von $T_C = 10(7)$ K [89] aufzeigt, welche auf eine deutlich geringere Dotierung hinweist. Auf diesen Sachverhalt wird im nächsten Abschnitt bei der Diskussion des Phasendiagramms nochmal eingegangen.

Für $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ wurden experimentell Sommerfeld-Koeffizienten von 4,81 mJ/(mol K²) für $x = 0$ in der SDW-Phase bis 6,5 mJ/(mol K²) für $x = 0,1$ bestimmt. Die theoretischen Werte liegen bei 4,95 – 6,5 mJ/(mol K²) [45, 46, 47]. Es kann deshalb ein Sommerfeld-Koeffizient von $\gamma \approx 25 - 26,5 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ für $\text{SmFeAsO}_{0,94}\text{F}_{0,06}$ angenommen werden. Diese Werte entsprechen dem 3,85 bis 5,5-fachen der $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Werte. Wird $\chi_0^{\text{Sm}} = 10,2 - 10,6 \cdot 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol})$ aus der Anpassung nach Gl. (6.1) in Abb. 6.1 für $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ mit dem Werte $\chi_0^{\text{La}} = 1,77(23) \cdot 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol})$ aus Abschnitt 4.5 für $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ verglichen, ergibt sich ein Faktor von 5,1 bis 6,9. Der Vergleich der Suszeptibilitäten unterstützt somit das hier vorliegende Ergebnis von $\gamma \approx 25 - 26,5 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ für $\text{SmFeAsO}_{0,94}\text{F}_{0,06}$ mehr als den Wert von Baker *et al.* mit 85 mJ/(mol K²) für $\text{SmFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$.

6.3 Das Phasendiagramm

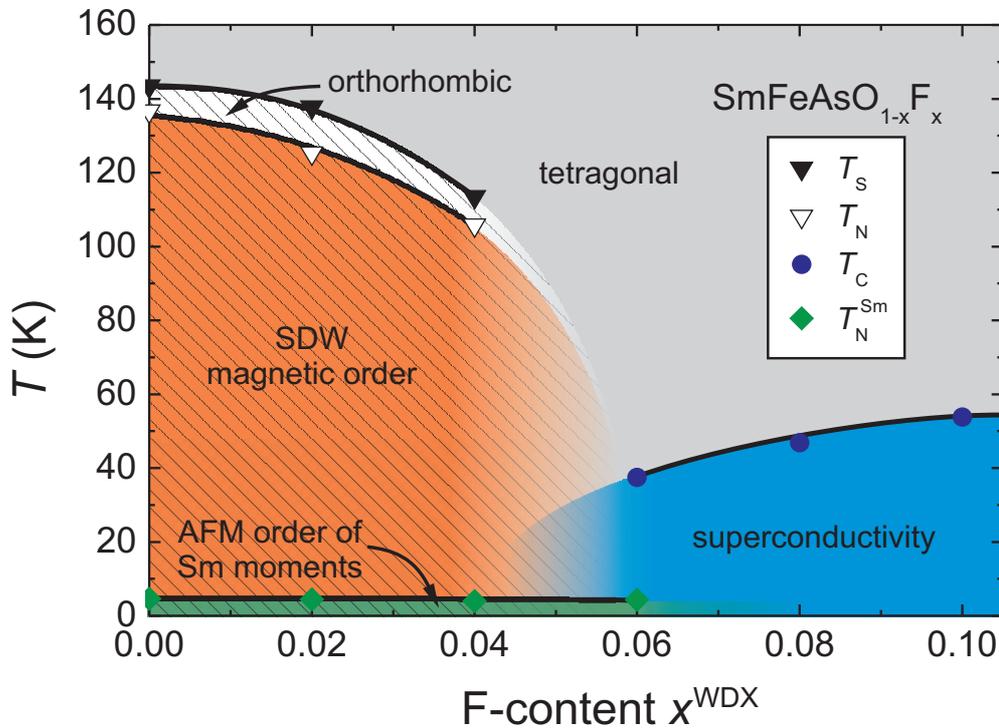


Abbildung 6.10.: Das Phasendiagramm von $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ wie es aus der Suszeptibilität und der spezifischen Wärme gewonnen wurde. Es ist vergleichbar mit dem Diagramm, welches aus dem elektrischen Widerstand und der Röntgenstruktur-Analyse entwickelt wurde [64]. Mit T_S wird die Temperatur der strukturellen Verzerrung, mit T_N die SDW-Ordnung und mit T_C das Eintreten in die supraleitende Phase angezeigt. T_N^{Sm} gibt die Temperatur an, bei welcher die Sm^{3+} -Momente antiferromagnetisch ordnen. Das Ausbleichen der Füllung zwischen den Dotierungen $x = 0,04$ und $0,06$ soll verdeutlichen, dass die genaue Art der Phasengrenze aus den vorliegenden Daten nicht ermittelt werden kann. Jedoch zeigt keine der hier untersuchten supraleitenden Proben eine makroskopische SDW-Ordnung.

Die Übergangstemperaturen, wie sie sich aus der magnetischen Suszeptibilität und der spezifischen Wärme ergeben, werden nun in Form eines Phasendiagramms zusammengestellt und verglichen. Dies ist in Abb. 6.10 aufgetragen. Hierbei wurde der Fluor-Gehalt x^{WDX} gegenüber dem nominellen Wert x korrigiert. Während für $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ die Analyse mittels der wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie (**WDX**) gezeigt hat, dass die tatsächlichen Fluorgehalte mit den Nominellen nahezu übereinstimmen, gibt es für $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ eine systematische Abweichung. Hier ist das Verhältnis zwischen tatsächlichem Wert und Einwaage 1:2,5 [64]. Diese Korrektur muss berücksichtigt werden, will man das Phasendiagramm mit den Ergebnissen anderer Pniktide $\text{RFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ und $\text{M}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ vergleichen.

Nach dieser Korrektur zeigen sich einige Gemeinsamkeiten zu dem Phasendiagramm von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ aus Abschnitt 4.4. Wie zuvor werden auch hier die Strukturumwandlung und SDW-Ordnung mit steigender Dotierung $x \leq 0,04$ zu tieferen Temperaturen verlagert, sind

jedoch in allen normalleitenden Proben deutlich voneinander getrennt. Mit einem Dotierungsgrad von $x = 0,06$ und größer fehlen diese Phasenumwandlungen und ein supraleitender Grundzustand bildet sich heraus. Bemerkenswert dabei ist, dass die Phasengrenze wie im $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ bei einer Dotierung von ungefähr 5 % liegt.

Im $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (vgl. Abschnitt 4.4) konnte aufgrund der zahlreicheren Proben die Phasengrenze genauer abgesteckt werden und führte zu dem Schluss eines abrupten Wechsels des Grundzustands zwischen $x = 0,04$ und $x = 0,05$. Zusätzlich konnte die Messung der μSR und der Gitterkonstanten in diesen Proben eine Koexistenz von strukturell verzerrter Phase mit SDW-Ordnung und Supraleitung auf mikroskopischer Längenskala ausschließen [40].

Für $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ist dieser Sachverhalt nicht eindeutig geklärt und wird aktuell (zum Zeitpunkt der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit) von verschiedenen Forschergruppen diskutiert. Insbesondere wird der Frage nachgegangen, ob an der Phasengrenze in einem begrenzten Dotierungsbereich eine Koexistenz zwischen Supraleitung und SDW vorliegt.

A. J. Drew *et al.* untersuchten ebenfalls eine gesamte Dotierungsreihe von $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ mittels Messung der Magnetisierung und des elektrischen Widerstands [89]. Die wichtigsten Erkenntnisse wurden jedoch durch die Messung der μSR in diesen Proben gewonnen [87, 89]. Das aufgrund dieser Untersuchungen von Drew *et al.* entwickelte Phasendiagramm wird in Abb. 6.11 wiedergegeben. Es ist bei einem Vergleich mit dem Diagramm der vorliegenden Arbeit zu beachten, dass in Abb. 6.11 die Übergangstemperaturen gegen die nominellen Fluorgehalte aufgetragen wurden. Die tatsächlichen Dotierungsgrade (s. o.) sind demnach ca. 0,05 am Kreuzungspunkt von magnetischer und supraleitender Phasengrenze und ca. 0,12 bei der höchsten Dotierung.

In den wichtigsten Eigenschaften ist dieses vergleichbar mit dem Phasendiagramm aus Abb. 6.10. So werden auch bei den Proben von Drew *et al.* mit steigender Dotierung die strukturelle und magnetische Ordnung zu tieferen Temperaturen verschoben. Mit Erreichen einer Dotierung zwischen $x = 0,04$ (nominell $x = 0,1$) und $x = 0,06$ (nominell $x = 0,15$) wird ein supraleitender Grundzustand eingenommen mit einer maximalen Sprungtemperatur $T_C \approx 55 \text{ K}$ bei der höchsten Dotierung.

Der wesentliche Unterschied besteht jedoch in dem Bereich der Phasengrenze $x = 0,04 \dots 0,06$ (nominell $x = 0,1 \dots 0,15$). Hier kommt es nach Drew *et al.* zu einer Überschneidung von statischem Magnetismus und Supraleitung. Aufgrund der starken Dämpfung in der Polarisation der Myonen wird der Schluss gezogen, dass dieser Magnetismus im genannten Dotierungsbereich stark ungeordnet aber statisch sei [89]. Obwohl der Anteil des magnetischen Volumens mindestens 90 % betrage³, sei es nicht zwingend, dass jede Einheitszelle ein magnetisches Moment trage. Es wird allerdings weiter argumentiert, dass das Streufeld einer afm Region derart stark abfalle, dass ein unmagnetischer Bereich der Probe laut der μSR -Daten wenige Nanometer nicht übersteige und so in der Größenordnung der gemessenen Kohärenzlänge [94, 95] der Cooper-Paare liege.

Die Gruppe von Hideo Hosono, welche als erste die supraleitende Eigenschaft der Eisenpniktide beobachtete, erstellte auch ein Phasendiagramm der $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Dotierungs-

³Es wird angenommen, dass die fehlenden 10 % der eingestrahlenen Myonen von den Kryostatwänden und dem Probenhalter eingefangen werden.

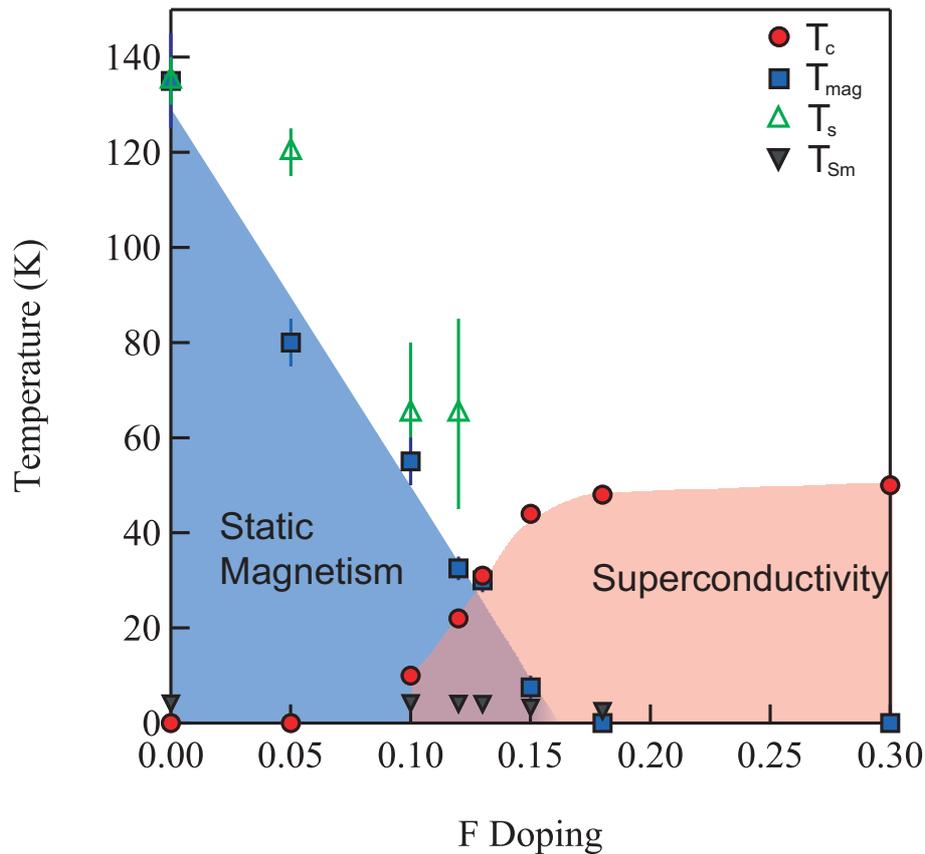


Abbildung 6.11.: Das Phasendiagramm von $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ nach Drew *et al.* [89]. T_s und T_{mag} bezeichnen jeweils die Temperaturen der Strukturumwandlung und der SDW-Ordnung, T_c die Sprungtemperatur und T_{Sm} die Néel-Temperatur der Sm^{3+} -Momente. Die angegebenen Dotierungen entsprechen den nominellen Fluorgehalten. Die tatsächlichen Dotierungsgrade (s. Text) sind demnach ca. 0,05 am Kreuzungspunkt von magnetischer und supraleitender Phasengrenze und ca. 0,12 bei der höchsten Dotierung. Es kommt im (nominellen) Dotierungsbereich $x = 0,10 \dots 0,15$ zu einer Überschneidung von statischem Magnetismus und Supraleitung, und die maximale Sprungtemperatur wird erst mit dem Fehlen des statischen Magnetismus erreicht [89].

serie [96] aus Untersuchungen des elektrischen Widerstands, der magnetischen Suszeptibilität, Synchrotron-Pulver-Diffraktometrie sowie Messung der ^{57}Fe -Mößbauerspektren. Diese Gruppe kommt zu dem Schluss, dass der von Drew *et al.* gefundene Überschneidungsbereich von Magnetismus und Supraleitung nicht mit einer echten Koexistenz verbunden sei, sondern vielmehr durch eine Phasenseparation auf einer mikroskopischer Längenskala verursacht werde. Sie gründen diesen Schluss auf ein unstetiges Verhalten in der Dotierungsabhängigkeit der Raumtemperatur-Gitterkonstanten sowie eines stark erhöhten residuellen Widerstands im Dotierungsbereich der Phasengrenze.

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit können keine der beiden Aussagen entscheidend unterstützen, da Proben mit den ausschlaggebenden Dotierungsgraden bis zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit nicht verfügbar waren. Es kann jedoch klar ausgesagt werden, dass in keiner der hier untersuchten supraleitenden Proben mittels Messung des elektrischen Widerstands und der Diffraktometrie [64] sowie aus der magnetischen Suszeptibilität und spezifischen Wärme ein Hinweis auf einen strukturellen oder magne-

tischen Phasenübergang⁴ gefunden wurde. Es muss dabei allerdings angemerkt werden, dass keine der genannten Messgrößen die physikalischen Eigenschaften einer Probe im mikroskopischen Maßstab wiedergibt, sondern nur im makroskopischen.

Die Frage nach einer möglichen Koexistenz von SDW-Ordnung und Supraleitung wird im Kapitel 8 wieder aufgegriffen, wenn das Phasendiagramm von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ besprochen wird.

⁴Ausgenommen die afm Ordnung der Sm^{3+} -Momente.

7 Die Kristallfeldaufspaltung in $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$

7.1 Das Phasendiagramm und Allgemeines

Analog zu den Untersuchungen der Kristallfeldaufspaltung des J -Multipletts der 4f-Momente des Sm^{3+} -Ions im vorangegangenen Kapitel, widmet sich dieses Kapitel den Kristallfeldniveaus der Pr^{3+} -Momente im $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. Die Datenlage zum Zeitpunkt der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit ist nicht ausreichend, um das Phasendiagramm über Fluordotierung für $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ zu erstellen. Aus diesem Grund soll das Phasendiagramm basierend auf der Arbeit von C. R. Rotundo *et al.* hier dienen, um die grundlegenden Eigenschaften der gesamten Dotierungsserie darzulegen und mit den vorliegenden Proben zu vergleichen. Dieses ist in Abb. 7.1 dargestellt, wie es in [83] veröffentlicht wurde. Bei den Dotierungsangaben handelt es sich um durch WDX experimentell bestimmte Fluorgehalte. Wie im Kapitel 5 bereits dargelegt, zeigt die undotierte Ausgangsverbindung eine strukturelle Verzerrung von einer tetragonalen Symmetrie zu einer orthorhombischen bei Abkühlung. Deutlich davon getrennt kommt es bei weiterer Kühlung zur Ausbildung einer afm SDW der itineranten Fe-Momente. Allerdings sind die von Rotundo *et al.* angegebenen Übergangstemperaturen mit $T_S = 154(2)$ K und $T_N = 130$ K deutlich größer als bei der in dieser Arbeit untersuchten Probe ($T_S = 145,1(8)$ K und $T_N = 129,2(8)$ K, s. Tab. 5.2).

Wie bei $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ und $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ kommt es auch hier zu einer deutlichen Reduzierung der genannten Übergangstemperaturen bei teilweiser Substitution mit Fluor. Ähnlich zu dem Phasendiagramm von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ wird die strukturelle Verzerrung und die Ausbildung eines SDW-Grundzustandes der Fe-Momente mit Erreichen eines bestimmten Fluorgehaltes abrupt unterdrückt und ein supraleitender Grundzustand wird eingenommen. Im Fall von $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ liegt diese Phasengrenze bei ungefähr $x = 0,07$ und damit etwas höher als die Grenze in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ und $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (vgl. Abb. 4.9 und Abb. 6.10).

Bei tiefen Temperaturen kommt es nach Rotundo *et al.* in der undotierten Substanz PrOFeAs zusätzlich zu einer afm Ordnung der Pr^{3+} -Momente bei $T_N = 12$ K. Dies wird durch die vorliegende Untersuchung bestätigt (s. Abb. 5.3). Dieser Phasenübergang wird mit Erhöhung des Fluorgehaltes graduell zu tieferen Temperaturen verschoben. Obgleich in dem von Rotundo *et al.* dargestellten Phasendiagramm diese Phase mit Erreichen des supraleitenden Grundzustands nicht mehr beobachtet wurde, kann diese Ordnung der Pr^{3+} -Momente auch für $x > 0,07$ nicht ausgeschlossen werden. Zur Erstellung dieses Phasen-

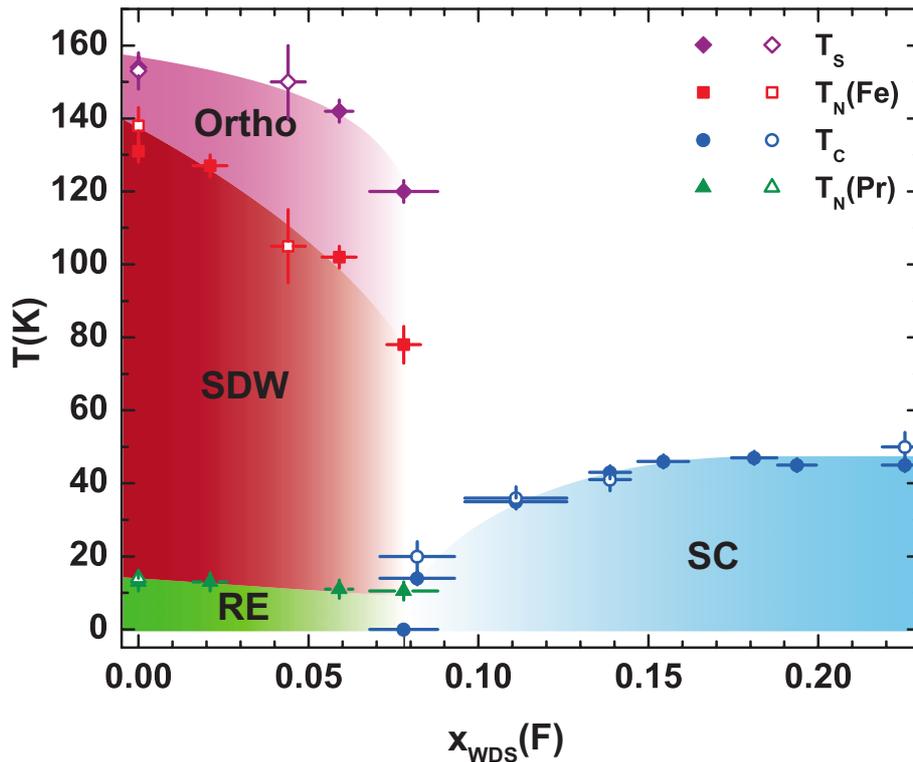


Abbildung 7.1.: Das Phasendiagramm von $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ nach Rotundo *et al.* [83], wie es aus der Synchrotron-Pulver-Diffraktometrie, dem elektrischen Widerstand und der Magnetisierung gewonnen wurde. T_S und $T_N(\text{Fe})$ bezeichnen jeweils die Temperaturen der Strukturumwandlung und der SDW-Ordnung, T_C die Sprungtemperatur und $T_N(\text{Pr})$ die Néel-Temperatur der Pr^{3+} -Momente. Alle offenen Punkte entstammen der Widerstandsmessung, die geschlossenen des strukturellen Phasenübergangs aus der Diffraktion und alle restlichen aus der magnetischen Suszeptibilität. Die angegebenen Dotierungen entsprechen den mittels WDX (engl. WDS) experimentell bestimmten Fluorgehalten. Das auffälligste Merkmal dieses Phasendiagramms ist ähnlich dem $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ die abrupte Unterdrückung der Strukturverzerrung und der SDW-Ordnung bei Eintritt in die supraleitende Phase (Phasengrenze ca. $x = 0,07$).

diagramms wurden im Wesentlichen die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messung des elektrischen Widerstandes und der magnetischen Suszeptibilität herangezogen, wo in beiden Größen die Anzeichen einer magnetischen Ordnung der Seltenerd-Momente durch die supraleitenden Eigenschaften der Proben überdeckt werden. Die Klärung dieser Frage wird ein wesentlicher Bestandteil dieses Kapitels sein.

Zu diesem Zweck werden in diesem Kapitel im Wesentlichen die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messung der spezifischen Wärme einer undotierten und einer Probe mit einem nominellen Fluorgehalt von $x = 0,15$ diskutiert. Da, wie in den beiden vorangegangenen Kapitel bereits dargelegt, die Anomalien in der spezifischen Wärme, die mit der strukturellen Verzerrung und der SDW-Ordnung zusammenhängen, die genaue Bestimmung der Kristallfeldniveaus in den undotierten Verbindungen erschweren, soll auch hier eine genaue Analyse dieser zunächst bei der supraleitenden Probe erfolgen, bei der die genannten Anomalien fehlen. Sofern es die Daten zulassen, folgt am Ende dieses Kapitels ein Vergleich mit der undotierten Verbindung.

Gemäß dieser Absicht und der Struktur der Kapitel, die sich den Phasendiagrammen

von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ und $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ widmen, sollen zuerst die thermodynamischen Eigenschaften der supraleitenden Phase von $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ dargelegt werden.

7.2 Die thermodynamischen Eigenschaften der supraleitenden Probe

Eine temperaturabhängige Messung der diamagnetischen Suszeptibilität in einem äußeren Magnetfeld $H_{\text{app}} = 20 \text{ Oe}$ von $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ ist in Abb. 7.2 aufgetragen. Gezeigt sind sowohl die Messung nachdem die Probe ohne (ZFC) als auch mit angelegtem (FC) Magnetfeld abgekühlt wurde. Eine Korrektur der entmagnetisierenden Effekte wurde vorgenommen und die damit verbundene Unsicherheit im Graphen angegeben. Obwohl der Übergang in die diamagnetische Phase vergleichsweise scharf ist (vgl. $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ in Abb. 6.3), wird im Fall der Nullfeldkühlung (ZFC) nur ungefähr zwei Drittel des vollständig diamagnetischen Signals bei 5 K erreicht. Dies entspricht ungefähr dem Materialvolumen, da die Porosität der polykristallinen Proben typischerweise bei zwei Drittel liegt (s. Gl. (4.3) sowie Abschnitt 6.1.3). Demnach scheinen bei dieser Probe die intergranularen supraleitenden Ströme kaum eine Rolle zu spielen, da zwar das gesamte Material aber nicht die gesamte Probe mit all ihren Hohlräumen abgeschirmt wird. Auch fehlt im ZFC-Signal bei Erhöhung der Temperatur die Stufe, wie sie bei den supraleitenden $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Proben in Abb. 6.3 zu sehen ist, in der diese intergranularen Ströme eine dominante Rolle spielen.

Die Amplitude von $4\pi\chi$ der im Feld gekühlten Probe (FC) entspricht mit einem Verhältnis von ungefähr 0,42 etwas mehr als ein Drittel des ZFC-Signal bei tiefster Temperatur. Wie bereits im Abschnitt 6.1.3 ausführlich dargelegt, würde man bei polykristallinen Proben mit einer anisotropen Eindringtiefe ein Verhältnis von einem Drittel von FC zu ZFC-Signal erwarten, wenn nur die Kristallite zum Signal beitragen, deren c -Achse entlang des äußeren Feldes liegt. So können Kristallite innerhalb eines Kornes, deren ab -Ebenen parallel zum äußeren Feld liegen, im ZFC-Fall als Josephson-Kontakte dienen und den supraleitenden Abschirmstrom tragen, sind jedoch im FC-Fall vom Feld durchdrungen. Im vorliegenden Fall scheint es allerdings einen Anteil an Kristallite zu geben, die so groß sind, dass diese unabhängig von ihrer Orientierung zum äußeren Feld dieses abschirmen können.

Die Interpretation, dass es in der vorliegenden Probe im Wesentlichen keine intergranularen supraleitenden Ströme gibt, wird durch eine Messung der isothermen Magnetisierung bei 5 K (hier nicht gezeigt) unterstützt. Diese ist bis zu einem äußeren Magnetfeld von 200 Oe nahezu linear. Sowohl in $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ (s. Abb. 4.6) als auch in $\text{SmFeAsO}_{0,94}\text{F}_{0,06}$ (s. Abb. 6.5) konnte ein kritisches Feld $H_{\text{C}}^{\text{net}}$ der intergranularen Ströme von ca. 30 Oe beobachtet werden. Damit stellt diese Probe eine Besonderheit gegenüber den supraleitenden $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Proben dar, in denen sowohl inner- als auch intergranulare Effekte in der diamagnetischen Suszeptibilität eine Rolle spielen (s. Abschnitt 4.3.3), sowie gegenüber der supraleitenden $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Proben, in der die intergranularen Eigenschaften bestimmend sind.

Für die Bestimmung der Sprungtemperatur T_{C} wurde im Nebenbild von Abb. 7.2 zusätz-

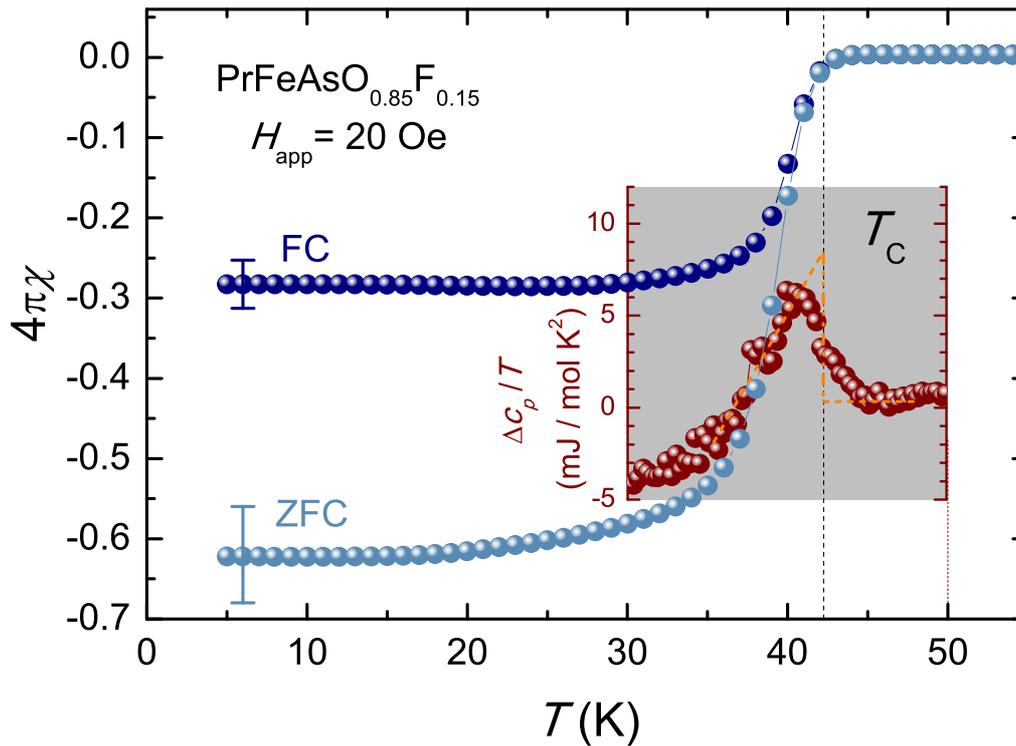


Abbildung 7.2.: Die Suszeptibilität von $\text{PrFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ in einem äußeren Magnetfeld $H_{\text{app}} = 20 \text{ Oe}$. Gezeigt sind sowohl die Messung nachdem die Probe ohne (ZFC) als auch mit angelegtem (FC) Magnetfeld abgekühlt wurde. Im Nebenbild wird die Differenz Δc_p der spezifischen Wärme im Nullfeld und in einem Feld von $B = 9 \text{ T}$ pro Temperatur T gezeigt. Die Temperaturskala wurde so angepasst, dass sie mit der des Hauptbildes zusammenfällt. Die gestrichelten Linien repräsentieren die gewählte Konstruktion zur Bestimmung der Sprungtemperatur $T_C = 42,3(3) \text{ K}$. Die schwarze gestrichelte Linie, welche die Sprungtemperatur anzeigt, kreuzt die Suszeptibilitätsdaten an dem Punkt, bei dem das Einsetzen des diamagnetischen Signals zu beobachten ist.

lich die spezifische Wärme im relevanten Temperaturbereich aufgetragen. Genauer ist die Differenz Δc_p der Messung ohne Feld zu der in einem äußeren Magnetfeld von 9 T geteilt durch die Temperatur dargestellt. Die gestrichelten gelben Linie entsprechen einer Entropie erhaltenden Konstruktion (s. Abschnitt 4.3.3), um den Sprung an der Phasengrenze zu rekonstruieren. Die so ermittelte Sprungtemperatur beträgt $T_C = 42,3(3) \text{ K}$ und fällt wie im Fall von $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ (s. Abb. 4.4) mit dem Einsetzen des diamagnetischen Signals im Hauptbild zusammen. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem Phasendiagramm von Rotundu *et al.* in Abb. 7.1. Dabei ist zu berücksichtigen, dass laut Rotundu *et al.* der nominelle Fluorgehalt von $x = 0,15$ einer realen Dotierung von $x_{\text{WDX}} \approx 0,11$ entspricht.

Aus der Rekonstruktion im Nebenbild von Abb. 7.2 lässt sich auch die Höhe des Sprunges in der spezifischen Wärme und damit nach Gl. (1.48) der Sommerfeld-Koeffizient γ_n der normalleitenden Elektronen bestimmen. Die Sprunghöhe in der spezifischen Wärme lässt sich hier mit $\Delta c_{s,n} = 340(21) \text{ J}/(\text{mol K})$ angeben, woraus sich ein Sommerfeld-Koeffizient der normalleitenden Elektronen von

$$\gamma_n^{\text{BCS}} = 5,6(3) \text{ mJ}/(\text{mol K}^2) \quad (7.1)$$

errechnet. Dieser ist etwas kleiner als in $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ ($\gamma_{x=0} = 6,5(3) \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$). Auch ist dieser Wert ungefähr sechsmal kleiner als der, wie er durch die Analyse der Kristallfeldniveaus im folgenden Abschnitt bestimmt wird. Zwei wichtige Punkte sind dabei jedoch zu berücksichtigen. Zum einen ist anzunehmen, dass bei oberen kritischen Feldern in diesem System von mehr als 60 T [94] ein Feld von 9 T möglicherweise nicht ausreicht, um die supraleitende Phase für eine korrekte Messung der gesamten Sprunghöhe weit genug zu unterdrücken. Zum anderen ist nicht geklärt, inwieweit eine BCS-Theorie im Limes schwacher Kopplung, wie sie für die oben durchgeführte Bestimmung von γ_n genutzt wurde, uneingeschränkt gültig ist.

7.3 Die Kristallfeldaufspaltung der dotierten Probe

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, dass es sich bei den vorliegenden $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ -Proben, um gute Proben mit nahezu vollständigem supraleitenden Volumenanteil und somit um repräsentative Proben handelt, sollen nun mit Hilfe der spezifischen Wärme die Kristallfeldniveaus der 4f-Zustände des Pr^{3+} -Ions ermittelt werden. Die Vorgehensweise ist dabei dieselbe wie im Fall von $\text{SmFeAsO}_{0,94}\text{F}_{0,06}$ aus Abschnitt 6.2.3. Um den magnetischen Beitrag der Pr^{3+} -Momente zur spezifischen Wärme zu bestimmen, wird zunächst die Differenz zu der spezifischen Wärme von $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ gebildet, die ein Maß für die phononischen und elektronischen Beiträge darstellt.

In Abb. 7.3 sind zur linken Achse gehörend die Temperaturabhängigkeiten der spezifischen Wärmen beider Substanzen aufgetragen. Wie im Fall von $\text{SmFeAsO}_{0,94}\text{F}_{0,06}$ ist die Wärmekapazität der Pr-Probe stets größer als die der La-Probe. In Einklang mit dem Phasendiagramm von Rotundo *et al.* und allen bisherigen in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen gibt es keine Anzeichen einer strukturellen Verzerrung oder SDW-Ordnung der Fe-Momente.

Zur rechten Achse gehörend ist die Differenz beider Kurven geteilt durch die Temperatur dargestellt. Auch hier wurde bei der Differenzbildung auf eine Reskalierung der Temperatur für $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ nach Gl. (1.27) aus den in Abschnitt 6.2.3 genannten Gründen verzichtet. Der Einfluss der unterschiedlichen Phononenbeiträge auf die Differenzkurve konnte mit maximal $2,5 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ bei 50 K abgeschätzt werden und ist bei der Bestimmung der Kristallfeldniveaus vernachlässigbar. Bei tiefer Temperatur zeigt sich eine große Schottky-Anomalie, deren Maximum bei ungefähr 9 K liegt. Zwischen 20 und 50 K deutet sich eine weitere Schottky-Anomalie in Form einer Schulter an. Auf dieser Schulter sind zwei kleinere, deutlich voneinander getrennte Anomalien zu erkennen, die mit $T_C^{\text{La,Pr}}$ markiert sind und mit den supraleitenden Phasenübergängen der jeweiligen Substanz in Verbindung stehen. Danach fällt die Kurve monoton und bleibt im gesamten gemessenen Temperaturbereich positiv.

Um eine quantitative Analyse der Kristallfeldniveaus durchzuführen, ist es hilfreich, Kenntnis von der qualitativen Struktur der Niveausaufspaltung zu haben. Insbesondere der Grad der Entartung einzelner Niveaus ist eine wichtige Vorgabe bei der Anwendung der Schottky-Formel Gl. (1.38). Im Fall des Pr^{3+} -Ions ist dies nicht so einfach.

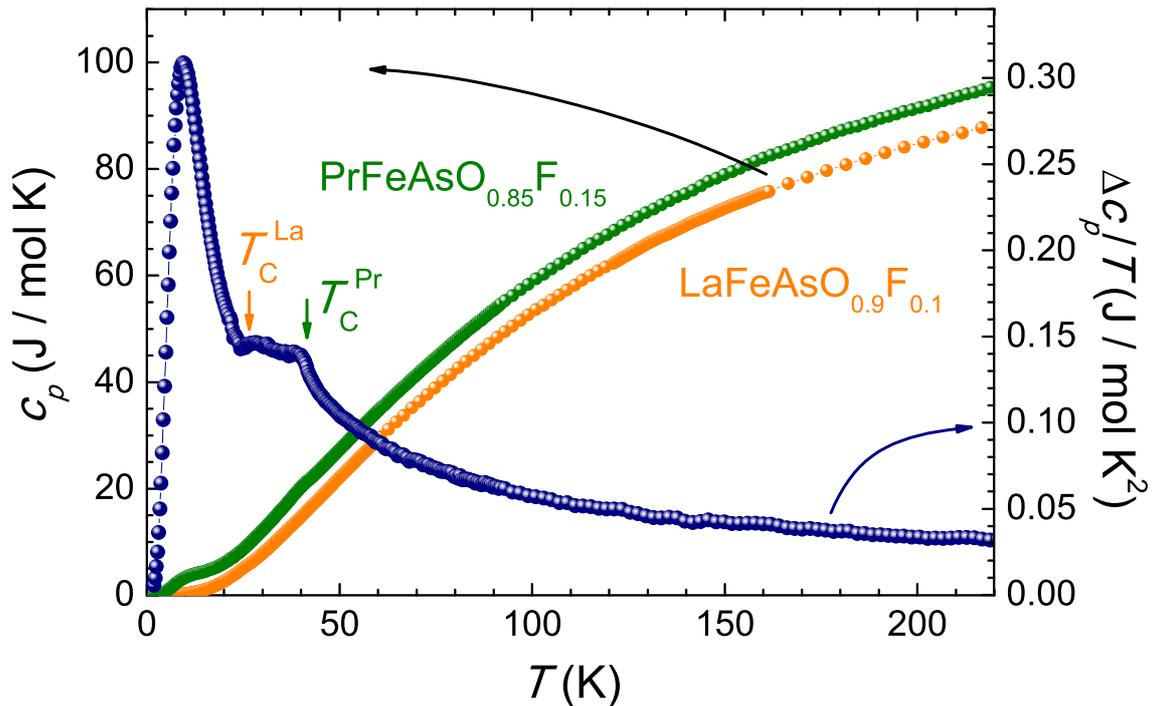


Abbildung 7.3.: Linke Achse: Die spezifischen Wärmen von $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ und $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ im Vergleich. Die spezifische Wärme von $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ ist bei allen Temperaturen größer als die der Referenz. Rechte Achse: Die Differenz der spezifischen Wärmen der genannten Substanzen geteilt durch die Temperatur. Bei tiefen Temperaturen ist eine große Schottky-Anomalie zu sehen. Etwas oberhalb davon sind zwei kleinere Anomalien zu erkennen, die mit $T_C^{\text{La,Pr}}$ bezeichnet sind und mit den supraleitenden Phasenübergängen der entsprechenden Substanz in Verbindung stehen. Über den gesamten Temperaturbereich gibt es durch die Anwesenheit des Pr^{3+} -Moments zusätzliche Beiträge zur spezifischen Wärme.

Bei Pr^{3+} liegen Kristallfeld- (CEF, von engl. *crystal electric field*) und Austauschenergie dicht bei einander, was bei Überwiegen von CEF zu einem Van-Vleck'schen Paramagnetismus führt und andernfalls zur Ordnung der Pr-Momente (vgl. auch Abschnitt 7.4). Die Bestimmung der einzelnen Wellenfunktionen und daraus folgend des magnetischen Moments mit dem entsprechenden Grad der Entartung der einzelnen Kristallfeldzustände mittels eines Punktladungs-Modells in einer gruppentheoretischen Behandlung ist empfindlich davon abhängig, welche Wechselwirkungen in welchem Grad einbezogen werden (vgl. [97]). Dies führt zu einer Vielzahl von möglichen Kristallfeld-Schemata, die nicht immer eine Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden finden, wie folgendes Beispiel zeigt.

In kubischer Symmetrie berechneten Mader *et al.* die Möglichkeit sowohl für einen Singulett- als auch für einen Triplet-Grundzustand [97]. Experimentell wurde durch dieselbe Gruppe mittels Analyse der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität ein unmagnetischer Singulett-Grundzustand in PrAl_2 bestimmt. Für eine hexagonale Umgebung des Pr^{3+} -Ions in PrAl_3 wurde in derselben Arbeit ebenfalls ein Singulett-Grundzustand ermittelt. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität lässt sich mit zwei möglichen Niveau-Schemata beschreiben, wobei beide eine Aufspaltung in 9 Singulets voraussagen. Spätere Untersuchungen der spezifischen Wärme und des elektrischen Widerstands an denselben Proben durch Mahoney *et al.* konnten den unmagnetischen Singulett-

Grundzustand bestätigen [98]. Allerdings erbrachte diese Analyse ein Schema mit drei Singulett- und drei Duplett-Zuständen.

Dass im Kristallfeld von den 4f Elektronen des Pr^{3+} -Ions im Allgemeinen ein unmagnetischer Singulettgrundzustand eingenommen wird, konnte experimentell auch für orthorhombische [99] und tetragonale Symmetrien [100, 101] gezeigt werden. Die Gruppe von Onuki kommt zu dem Schluss, dass die Aufspaltung in einer Umgebung mit tetragonaler Symmetrie generell zu einem Niveau-Schema mit fünf Singulett- und zwei Duplett Zuständen führt [101]. Für PrCoGe_3 ließen sich die experimentellen Ergebnisse mit einem solchen Modell von derselben Gruppe hinreichend gut beschreiben [100]. Im Fall von PrCd_{11} konnte das gesamte Niveau-Schema allerdings nicht aufgeschlüsselt werden, was jedoch die allgemeine Annahme des oben genannten Schemas für eine tetragonale Symmetrie nicht ausschließt [101].

Um die Zahl der möglichen Modelle für $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ einzuschränken, wurde zunächst die gesamte Entropieänderung, die mit der CEF-Aufspaltung verbunden ist, durch Integration der blauen Kurve aus Abb. 7.3 gemäß Gl. (5.2) bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der so gewonnen Entropieänderungen ist in Abb. 7.4 aufgetragen.

Bei genauer Betrachtung setzen sich die Entropieänderungen, die aus der Differenz der spezifischen Wärmen von $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ und $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ ermittelt werden (graue Kurve in Abb. 7.4), aus den Beiträgen der 4f-Momente des Pr^{3+} -Ions und dem Unterschied der elektronischen Zustandsdichte zwischen beiden Substanzen zusammen. Um letzteren Beitrag zu diskriminieren, wurde bei hohen Temperaturen eine Gerade an die Kurve angepasst, da der elektronische Beitrag zur Entropie nach Gl. (5.2) in Kombination mit dem ersten Term von Gl. (1.23) linear mit der Temperatur steigt. Nach Abzug dieses Beitrages mit $\Delta\gamma \approx 28 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ ergibt sich die rote Kurve in Abb. 7.4. Die angegebenen Fehler ergeben sich aus dem Fehler der spezifischen Wärme-Messung als solcher und der möglichen Willkür bei der oben durchgeführten Anpassung. Bis Raumtemperatur kommt es zu einem stetigen Zuwachs der Entropie, die durch die Pr^{3+} -Momente verursacht wird, und es scheint sich die Sättigung auf einen konstanten Wert oberhalb von Raumtemperatur abzuzeichnen. Allerdings wird bis zur höchsten erfassten Temperatur der theoretische Wert der gesamten Entropie des neunfach entarteten J-Multipletts von $18,3 \text{ J}/(\text{mol K})$ mit rund $10,7 \text{ J}/(\text{mol K})$ deutlich unterschritten. Es gibt demnach zwei Möglichkeiten. Zum einen könnten bei einer sehr starken Aufspaltung die obersten Kristallfeld-Niveaus erst bei so hohen Temperaturen nennenswert besetzt werden, dass der damit zusammenhängende Entropiezuwachs nur oberhalb von Raumtemperatur zu beobachten ist. Zum anderen ist auch der genau umgekehrte Fall möglich. Die untersten Kristallfeldniveaus liegen dem Grundzustand derart nah, dass diese bei der kleinsten gemessenen Temperatur vollständig besetzt sind und die damit verbundene Entropieänderung durch die Messung nicht erfasst werden konnte. Diese Möglichkeit erfährt durch die folgenden Ergebnisse mehr Unterstützung. Wenn die niedrigsten angeregten Niveaus tief genug liegen, sehen die höheren Anregungen so aus, als ob der Grundzustand entartet sei. Unter dieser Annahme ergeben sich aus der bei Raumtemperatur erreichten Entropie zwei mögliche Szenarien. Bei einer starken Unterschätzung von $\Delta\gamma$ läge ein Quasi-Triplett- und bei einer starken Überschätzung

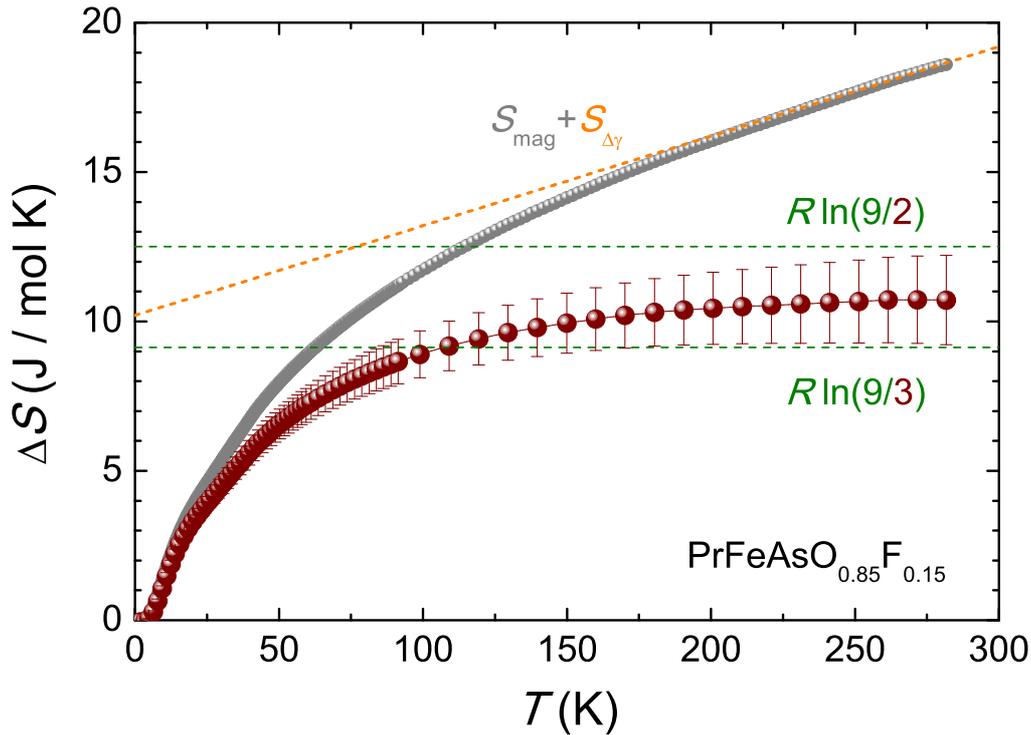


Abbildung 7.4.: Die Differenzentropie von $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ in Abhängigkeit der Temperatur. Die graue Kurve entspricht gemäß Gl. (5.2) dem Integral über die Differenz der spezifischen Wärmen geteilt durch die Temperatur (blaue Kurve in Abb. 7.3) und repräsentiert im Wesentlichen die Entropieänderungen, die mit der Anwesenheit des Pr^{3+} -Moments und dem Unterschied der elektronischen Zustandsdichte $\Delta\gamma$ zusammenhängen. Die gestrichelte gelbe Linie ist eine Abschätzung des elektronischen Anteils der Entropieänderung, welcher linear mit der Temperatur steigt. Die rote Kurve ergibt sich aus der Grauen nach Abzug der Gelben und stellt im Wesentlichen den Anteil des Seltenerd moments zur Entropieänderung dar. Die Fehlerbalken ergeben sich zum einen aus der Unsicherheit der Messung der spezifischen Wärme an sich und der Willkür bei oben genannter Abschätzung. Bis Raumtemperatur wird die gesamte Entropieänderung $\Delta S = R \ln 9 \approx 18,3 \text{ J}/(\text{mol K})$ der 9 Singulett-Zustände nicht erreicht. Es scheinen demnach zwei Szenarien möglich, zum einen mit einem Quasi-Triplett-Grundzustand mit der Entropie $\Delta S = R \ln 9/3$ und zum anderen mit einem Quasi-Duplett-Grundzustand mit der Entropie $\Delta S = R \ln 9/2$.

ein Quasi-Duplett-Grundzustand vor. Die dazu gehörenden Entropien werden in Abb. 7.4 durch die gestrichelten grünen Linien angegeben.

Für beide Möglichkeiten wurde je eine Analyse der blauen Kurve aus Abb. 7.3 durchgeführt. Die besten Ergebnisse dieser beiden Anpassungen sind als durchgezogene Kurven in Abb. 7.5 im Vergleich zur Messung aufgetragen. Der Temperaturbereich, in welchem die spezifische Wärme die Anomalien der supraleitenden Phasenübergänge zeigt, blieben bei dieser Analyse unberücksichtigt. Die entsprechenden Daten sind in Abb. 7.5 eingegraut. Beide Kurven nach Gl. (1.38) berechnet, wobei die Zahl der angeregten Niveaus und ihre zugehörigen Entartungen verwendet wurden, wie sie in den Energie-Schemata im Nebenbild von Abb. 7.5 dargestellt sind.

Die rote Linie in Abb. 7.5 beschreibt das beste Modell, dass für den Fall eines Quasi-Triplets als Grundzustand gefunden wurde. Aus dieser Anpassung folgen drei angeregte Zustände mit einem Singulett-Zustand bei 21(2) K als erste Anregung. Bei einer etwas hö-

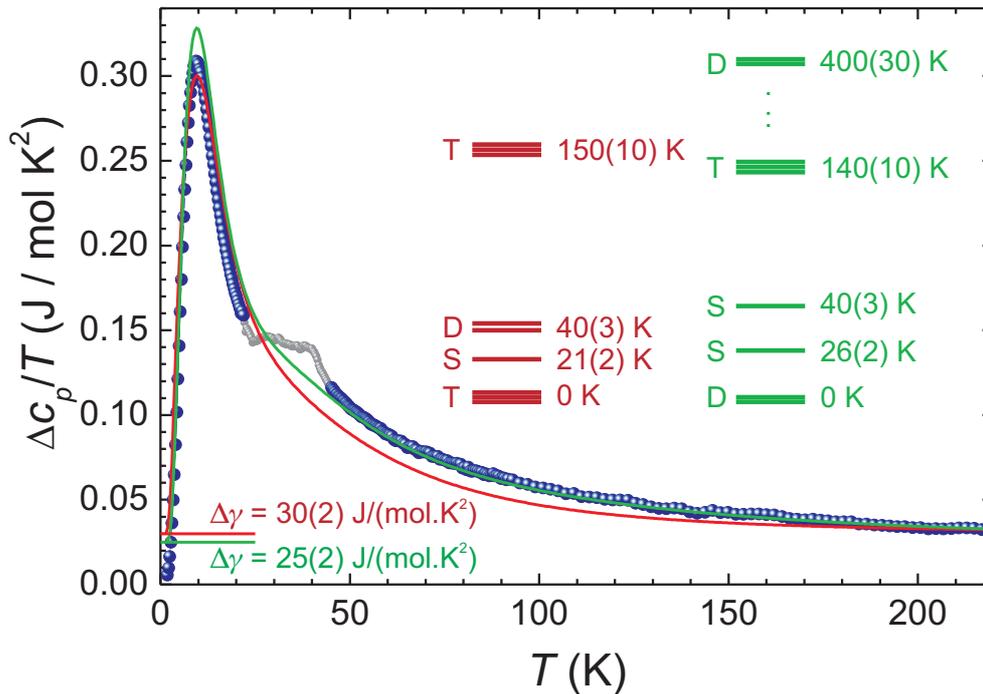


Abbildung 7.5.: Die Anpassung der Schottky-Anomalie von $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ im Vergleich zur Messung (blaue Punkte). Gezeigt sind die besten Modelle für ein Quasi-Triplett (rote Kurve) und für ein Quasi-Duplett (grüne Kurve) als Grundzustand. Die Berechnung beider Kurven erfolgte nach Gl. (1.38) mit der Zahl der angeregten Niveaus und ihren entsprechenden Entartungen (S=Singulett, D=Duplett, T=Triplett), wie sie in den Niveaus-Schemata o.r. angegeben werden. Die Temperaturäquivalente der Energieaufspaltung sowie die Differenz der Sommerfeld-Koeffizienten $\Delta\gamma$ sind ebenfalls angegeben. Obgleich das Modell eines Quasi-Duplett-Grundzustands die Daten besser beschreibt, sind die Energien der ersten drei angeregten Niveaus in beiden Modellen bemerkenswert ähnlich. Details der Anpassung für das bessere Modell (grüne Kurve) werden in Abb. 7.6 diskutiert.

heren Energie von 40(3) K liegt nach diesem Modell ein Duplett und der höchste Zustand kann mit einem Triplett bei 150(10) K angegeben werden.

Die beste Anpassung mit einem Quasi-Duplett als Grundzustand (grüne Linie in Abb. 7.5) resultiert in mindestens vier angeregten Niveaus. Das ermittelte Energie-Schema ist in dieser Abbildung ebenfalls dargestellt. Auch in diesem Modell ist der erste angeregte Zustand ein Singulett, das hier bei einem Temperaturäquivalent von 26(2) K liegt. Der nächste Zustand ist ebenfalls ein Singulett bei 40(3) K, dem ein Triplett bei 140(10) K folgt. Die höchsten angeregten Zustände wurden in diesem Modell zu einem Duplett mit einer Energie von ungefähr 400(30) K zusammengefasst. Obgleich das Modell eines Quasi-Duplett-Grundzustands die Daten besser beschreibt, sind die Energien der ersten drei angeregten Niveaus in beiden Modellen im Rahmen der ermittelten Unsicherheit fast gleich. Eine eingehende Diskussion der gefundenen Kristallfeldaufspaltung erfolgt nur für den Fall des Quasi-Duplett-Grundzustands aufgrund der wesentlich besseren Übereinstimmung mit der Messung.

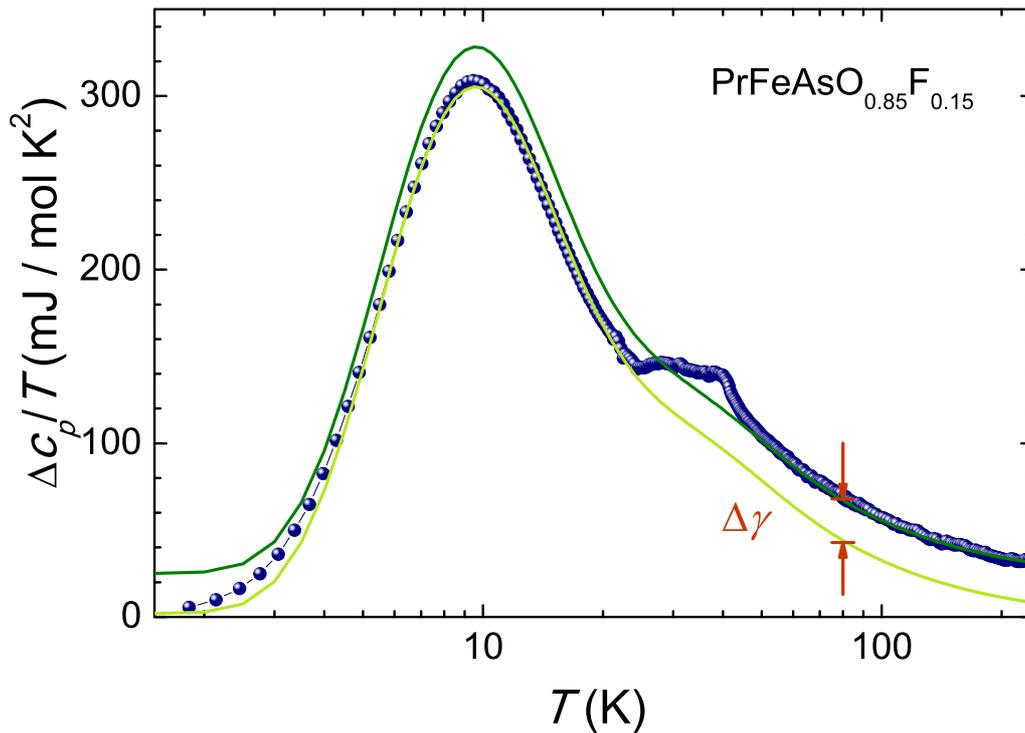


Abbildung 7.6.: Die Anpassung der Schottky-Anomalie von $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ für den Fall eines Quasi-Dupletts als Grundzustand (vgl. Abb. 7.5). Für eine bessere Übersicht erfolgte hier eine logarithmische Einteilung der Temperaturskala. Die durchgezogenen Linien entsprechen in beiden Fällen der Anpassung nach Gl. (1.38) mit der rechts im Nebenbild von Abb. 7.5 angegebenen Kristallfeldaufspaltung. In dem einen Fall (dunkelgrüne Linie) wird jedoch die Differenz im Sommerfeld-Koeffizienten $\Delta\gamma$ berücksichtigt, in dem anderen Fall (hellgrün) nicht. Diese Fallunterscheidung muss bei der Bestimmung der Kristallfeld-Niveaus berücksichtigt werden, da in der supraleitenden Phase beider Substanzen bei hinreichend tiefer Temperatur aufgrund der Cooper-Paar-Bildung die Elektronen keinen Beitrag zur spezifischen Wärme liefern und der Sommerfeld-Koeffizient null wird. Oberhalb davon hat dieser einen endlichen Wert und muss in der Anpassung berücksichtigt werden.

In Abb. 7.6 ist das Modell des Quasi-Duplett-Grundzustands nochmals im Vergleich zur Messung aufgetragen. Für eine detaillierte Diskussion der gefundenen Anpassung erfolgte hier die Einteilung der Temperaturskala in logarithmischer Form. Die Bestimmung der oben angegebenen Kristallfeldaufspaltung erfolgte in drei Stufen. Zuerst wurden für den gesamten Temperaturbereich verschiedene Modelle getestet, bis eine gute Beschreibung der Daten gefunden war. Danach wurde das entsprechende Modell wie folgt optimiert.

Die Energien der ersten beiden Anregungen wurden so angepasst, dass das Modell die Daten ohne Verwendung eines elektronischen Beitrags $\Delta\gamma$ zur spezifischen Wärme beschreibt (hellgrüne Linie in Abb. 7.6). Diesem Vorgehen liegt die Annahme zugrunde, dass unterhalb der supraleitenden Phasenübergänge von $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ und $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ ($T \leq 20\text{ K}$) der Sommerfeld-Koeffizient aufgrund der Cooper-Paar-Bildung verschwindet. Oberhalb davon ($T \geq 50\text{ K}$) sollte dieser in beiden Verbindungen konstant sein und sich in den Differenzdaten pro Temperatur als Konstante $\Delta\gamma$ manifestieren. Demnach wurden im dritten Schritt die Energien der oberen beiden angeregten Niveaus so angepasst, dass das Modell die Daten unter Verwendung einer Differenz des Sommerfeld-Koeffizienten $\Delta\gamma$

beschreibt (dunkelgrüne Linie in Abb. 7.6). Im Gesamten ergibt sich damit die oben angegebene Kristallfeldaufspaltung.

Obgleich in der vorliegenden Analyse eine Aufspaltung der neunfach entarteten 4f-Zustände des Pr^{3+} -Ions von $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ in zwei Singulets, ein Duplett und ein Triplet mit einem Quasi-Duplett-Grundzustand ermittelt wurde, wird der Vorhersage der Gruppe von Onuki [101], dass es zu einer Aufspaltung in fünf Singulets und zwei Dupletts bei tetragonaler Symmetrie kommt, nicht zwangsläufig widersprochen. Wie nachfolgend gezeigt, besteht der in diesem Modell angesetzte Duplett-Grundzustand tatsächlich aus zwei Singulets. Die beiden angeregten Zustände bei 26(2) K und 40(3) K sind mit ziemlicher Sicherheit Singulett-Zustände, da in keinem anderen Fall die Position und Höhe des ersten Maximums der Messung (blaue Kurve in Abb. 7.5) reproduziert werden kann. Demnach sollten sich die nachfolgenden Kristallfeldzustände in zwei Dupletts und ein Singulett aufteilen.

Das bei 140(10) K gefundene Triplet muss nicht zwangsläufig ein solches sein. Die Daten lassen sich auch mit einem Modell beschreiben, in dem dieses Triplet eine weitere Aufspaltung in ein Duplett und ein Singulett erfährt. Eine solche Aufspaltung kann allerdings mit den vorliegenden Daten nicht ermittelt werden. Das Maximum einer Schottky-Anomalie, die durch die Anregung in ein höheres Niveau verursacht wird, liegt bei der Auftragung der spezifischen Wärme geteilt durch die Temperatur bei einer Temperatur von ungefähr 0,31 des Energie-Niveaus dieser Anregung in Einheiten der Temperatur. Im vorliegenden Fall von 140(10) K müsste damit die Signatur der genannten Aufspaltung im Temperaturbereich um 42 K zu finden sein. Allerdings ist dieser Bereich genau der, in welchem die Anomalien der supraleitenden Phasenübergänge beider Substanzen eine solche Signatur überlagern. Damit ist die Bestimmung dieser möglichen Aufspaltung des Triplets aussichtslos.

Die Verifizierung des höchsten Kristallfeldniveaus als echtes Duplett unterliegt einem ähnlichen Problem. Mit einer Anregungsenergie von ca. 400(10) K liefert dieses Niveau seinen höchsten Beitrag zur spezifischen Wärme bei Temperaturen von 120 K und mehr. Damit ist dieser Einfluss in der vorliegenden Analyse stark mit dem Beitrag von $\Delta\gamma$ korreliert. Eine Analyse einer weiteren Aufspaltung dieses Dupletts ist somit unmöglich. Die Unsicherheit der Energie dieses angeregten Niveaus bestimmen sich maßgeblich aus der genannten Korrelation.

Eine Bestätigung der ermittelten Kristallfeldenergien für die 4f-Zustände des Pr^{3+} -Ions in $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ durch die Ergebnisse anderer Gruppen kann nur schwer gefunden werden. Zum einen gibt es nach Wissen des Autors bis zum Zeitpunkt der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit keine Analyse der Kristallfeldaufspaltung des Pr^{3+} -Ions im $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -System durch andere Gruppen. Zum anderen sind die Ergebnisse einer solchen Analyse allein in Verbindungen, in denen das Pr^{3+} -Ion in einer Umgebung mit tetragonaler Symmetrie sitzt, so mannigfaltig, dass grundsätzliche Übereinstimmungen nicht zu finden sind. Als Beispiel seien die Arbeiten [101, 100, 99, 102] angeführt, die zeigen, dass die Bestimmung des genauen Kristallfeldschemas nicht nur durch die (tetragonale) Symmetrie beeinflusst wird, sondern auch durch die besonderen Eigenschaften der Umgebung. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien hier als einflussnehmende Faktoren die genaue Ladung

der umgebenen Liganden [97] und eine mögliche Abschirmung dieser durch itinerante Ladungsträger sowie kleinste Abweichung der Liganden von der idealen Symmetrie [97, 98] genannt und insbesondere bei der Untersuchung der magnetischen Suszeptibilität der mögliche Van-Vleck-Beitrag von höheren J -Multipletts [99, 100] sowie Wechselwirkungen der magnetische Momente untereinander [97].

Ein Vergleich der beiden Ergebnisse, wie sie in Abb. 7.5 dargestellt sind, lässt jedoch mit großer Sicherheit darauf schließen, dass es in $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ durch das Kristallfeld zu einer Aufspaltung des neunfach entartenden Grundzustands des freien Pr^{3+} -Ions in mindestens drei Niveaus mit den Energien von ca. 24 K, 40 K und 145 K kommt.

Die Differenz des Sommerfeld-Koeffizienten zu $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 0,90,1 im besten Modell mit

$$\Delta\gamma = 25(2) \text{ mJ}/(\text{mol K}^2) \quad (7.2)$$

ist etwas größer als in $\text{SmFeAsO}_{0,94}\text{F}_{0,06}$, aber dennoch vergleichbar (vgl. Gl. (6.4)). In der Summe mit dem Sommerfeld-Koeffizienten von $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ von $\gamma = 6,5(3) \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ (s. Gl. (4.1)) ergibt sich jedoch ein Wert für γ von $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$, der fast sechs mal größer ist, als er durch den Sprung in der spezifischen Wärme am supraleitenden Phasenübergang bestimmt wurde (vgl. Gl. (1.38)).

7.3.1 Die Feldabhängigkeit der Kristallfeldaufspaltung

Wie das Kristallfeld führt auch ein äußeres Magnetfeld zu einer Erniedrigung der Entartung des 4f-Multipletts. Dieser Effekt wird als Zeeman-Aufspaltung bezeichnet und wurde bereits im Abschnitt 5.2.3 beschrieben. Sind die Kristallfeldenergien vergleichbar mit der Zeeman-Energie Gl. (5.4), so sollte ein äußeres Feld B einen starken Einfluss auf die Niveaus der Kristallfeldaufspaltung haben.

Für eine Untersuchung dieses Effekts wurde die spezifische Wärme von $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ ebenfalls in einem Feld von $B = 9 \text{ T}$ gemessen. Die Differenz dieser spezifischen Wärme zu der von $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ im Magnetfeld ist in Abb. 7.7 aufgetragen (rote Rauten). Zum Vergleich ist zusätzlich das zuvor besprochene Ergebnis der Nullfeldmessung (blaue Punkte) eingezeichnet. Die Nebenbilder in Abb. 7.7 zeigen vergrößerte Ausschnitte des Tieftemperaturbereichs, in dem die größten Änderungen zu beobachten sind.

Bei hohen Temperaturen $T > 50 \text{ K}$ ist Rahmen der experimentellen Unsicherheit kein Einfluss des Magnetfeldes zu beobachten, da bei diesen Temperaturen die thermische Energie die Zeeman-Energie überwiegt. Erste deutliche Änderungen lassen sich in dem Temperaturbereich der supraleitenden Phasenübergänge beider Substanzen zwischen ca. 20 und 50 K beobachten. Beide Anomalien werden durch den Einfluss des Magnetfeldes kleiner, breiter und zu tieferen Temperaturen verschoben.

Die stärksten Änderungen aufgrund der Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes sind bei den tiefsten erfassten Temperaturen ($T < 20 \text{ K}$) zu sehen (s. Vergrößerungen in Abb. 7.7). So wird beispielsweise das Maximum der Nullfeldmessung von rund 9 K durch das Feld auf rund 10 K geschoben. Auch ist die gesamte Anomalie etwas kleiner und breiter.

Um die genaue Verschiebung der (untersten) Kristallfeldniveaus bestimmen zu können,

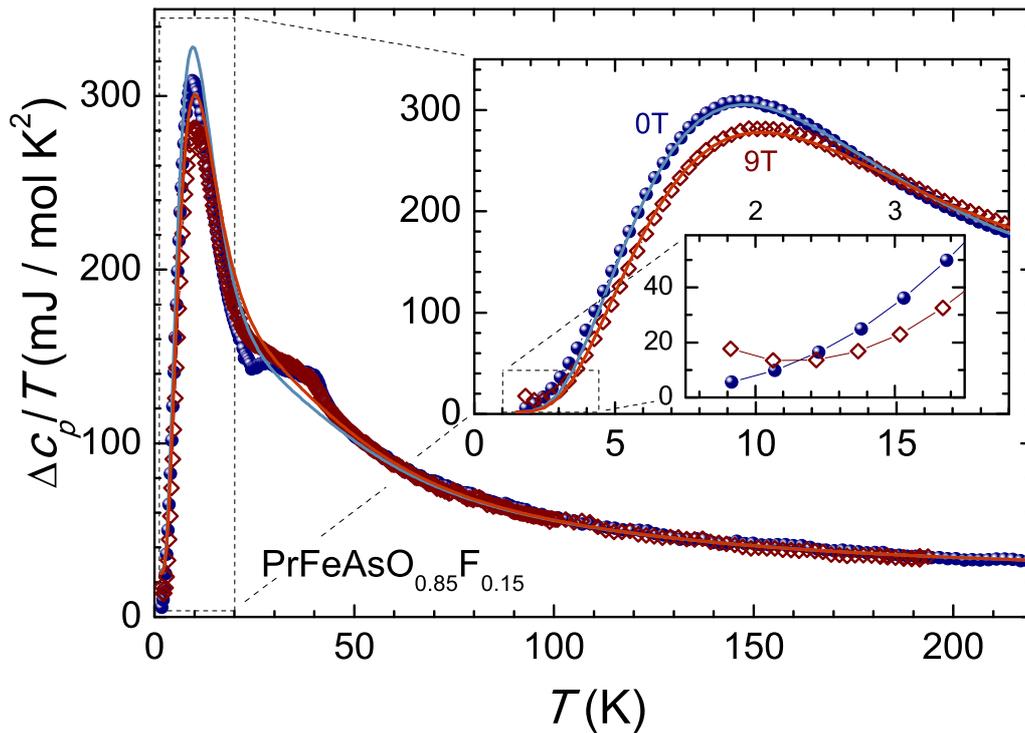


Abbildung 7.7.: Die Feldabhängigkeit der Schottky–Anomalie von $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$. Neben der Messung im Nullfeld (blaue Punkte) ist die Temperaturabhängigkeit der Differenz der spezifischen Wärme in einem äußeren Magnetfeld von $B = 9\text{ T}$ (rote Rauten) dargestellt. Die Nebenbilder zeigen vergrößerte Ausschnitte des Tieftemperaturbereichs. Die durchgezogenen Linien zeigen eine Anpassung des in Abb. 7.5 rechts dargestellten Kristallfeldschemas mit einem Quasi–Duplett als Grundzustand. Im Hauptbild ist diese Anpassung mit der Differenz des Sommerfeld–Koeffizienten $\Delta\gamma$ gezeigt, in den Nebenbildern ohne (vgl. Abb. 7.6). Besonders in den Nebenbildern ist gut zu erkennen, dass das Magnetfeld eine Vergrößerung der Energielücken zwischen den unteren Kristallfeldzuständen verursacht. Bei Temperaturen unterhalb von $2,5\text{ K}$ kommt es zu einem Anwachsen der spezifischen Wärme, wenn ein Feld anliegt. Dies deutet auf eine weitere Schottky–Anomalie bei noch tieferen Temperaturen hin, welche von der Anregung des Singulett–Grundzustands in den ersten angeregten Singulett–Zustand verursacht wird. Bei der Analyse der Messung ohne Magnetfeld wurden diese beiden Zustände als Quasi–Duplett betrachtet.

wurde eine Analyse mit dem in Abb. 7.5 rechts dargestellten Kristallfeldschema mit einem Quasi–Duplett als Grundzustand ebenfalls für die Feldmessung durchgeführt. Die Ergebnisse beider Fälle sind je als durchgezogene Linie in der Farbe des dazugehörigen Datensatzes eingezeichnet. Im Hauptbild sind diese Anpassungen mit der Differenz des Sommerfeld–Koeffizienten $\Delta\gamma$ gezeigt, in den Nebenbildern ohne (vgl. Abb. 7.6). Für die beiden höchsten Kristallfeldaufspaltungen konnte im Rahmen der Unsicherheit keine Veränderung bestimmt werden. Anders verhält es sich für die unteren beiden Aufspaltungen. Hier vergrößert sich die erste¹ Energielücke auf $\Delta_2^{B=9\text{T}} = 27(2)\text{ K}$ und die zweite auf $\Delta_3^{B=9\text{T}} = 45(3)\text{ K}$.

Des weiteren kommt es zu einem Ansteigen der spezifischen Wärme durch das äußere Feld bei Temperaturen unterhalb von ca. $2,5\text{ K}$. Dies deutet das Ende einer weiteren Schottky–Anomalie bei noch tieferen Temperaturen an. Diese wird durch die Anregung

¹Mit „erster Schottky–Anomalie“ ist immer die erste im gemessenen Temperaturbereich vollständig erfasste Anomalie gemeint, auch wenn mit großer Wahrscheinlichkeit für $T < 2\text{ K}$ eine weitere existiert (s.u.).

aus dem Singulett-Grundzustand in das erste angeregte Singulett verursacht wird. Diese beiden Zustände wurden in der vorangegangenen Analyse der Nullfeldmessung als Quasi-Duplett-Grundzustand zusammengefasst. Auf eine Bestimmung der Aufspaltungsenergie wird hier aufgrund der geringen Datenmenge im relevanten Temperaturbereich verzichtet. Dennoch stellt dieser Befund eine späte Rechtfertigung für die Annahme eines Dupletts als Grundzustand dar. Dass diese Anomalie von der Zeeman-Aufspaltung des Pr-Kernmoments verursacht wird, kann wie folgt ausgeschlossen werden.

Es ist durchaus möglich, dass im gemessenen Temperaturbereich auch Beiträge der Kernmomente zur spezifischen Wärme beobachtet werden können [99, 101]. Das effektive Feld am Ort des Kerns müsste dann allerdings in der Größenordnung von 250 T liegen, um bei den gemessenen Temperaturen einen nennenswerten Beitrag zu liefern [99]. Ein von außen angelegtes Feld von 9 T sollte dann aber kaum einen Einfluss auf die Verschiebung der Niveaus der Kernmomente haben. Ein so geringer Einfluss des Magnetfeldes auf ein Kernmoment liegt in der Tatsache begründet, dass das nukleare Magneton ungefähr drei Größenordnungen kleiner ist als das Bohrsche Magneton. Demnach sollte ein möglicher Beitrag der Kernmomente von Pr bereits in der Nullfeldmessung zu sehen sein und sich durch das Anlegen eines Magnetfeldes kaum ändern.

7.4 Vergleich zwischen dotierter und undotierter Probe

Nachdem ein mögliches Modell für die Kristallfeldaufspaltung der 4f-Zustände des Pr^{3+} -Ions in der dotierten Substanz mit supraleitendem Grundzustand gefunden wurde, soll nun der Vergleich mit der undotierten Ausgangsverbindung PrOFeAs stattfinden. Die thermodynamischen Eigenschaften der Ausgangsverbindung, insbesondere die Temperaturabhängigkeiten der magnetischen Suszeptibilität und der spezifischen Wärme, wurden bereits in Kapitel 5 mit Blick auf den Einfluss einer Substitution des Seltenerdions dargestellt. In diesem Abschnitt soll nun das Augenmerk auf den Einfluss der strukturellen Verzerrung und der SDW-Ordnung auf die Kristallfeldzustände des Pr-Ions gelegt werden.

In Abb. 7.8 ist der Vergleich der Differenzen der spezifischen Wärme zum Untergrund² zwischen der undotierten (grüne Kurve) und der zuvor diskutierten dotierten Probe (blaue Kurve) aufgetragen. Im Hauptbild ist der gesamte gemessene Temperaturbereich erfasst. Man erkennt in der undotierten Probe etwas unterhalb von 150 K deutlich die bereits in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Anomalien. Oberhalb davon sind die spezifischen Wärmen beider Substanzen im Rahmen der experimentellen Unsicherheit gleich. Unterhalb davon kommt es zu deutlichen Unterschieden. So ist die spezifische Wärme $\Delta c_p/T$ von PrOFeAs mit Verringerung der Temperatur erst etwas kleiner und ab ca. 30 K deutlich größer als die von $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$. Die Nebenbilder von Abb. 7.8 zeigen vergrößerte Ausschnitte dieses Temperaturbereichs. Im Fall der undotierten Ausgangsverbindung liegt das Maximum der ersten Schottky-Anomalie mit ungefähr 11,5 K bei etwas höheren Temperaturen und ist insgesamt deutlich größer. Demnach ist mit dieser Anomalie wesentlich mehr Entropie-

²Anders als in Abschnitt 5.2.2 wird hier der Untergrund in beiden Fällen durch die spezifische Wärme von $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ gegeben.

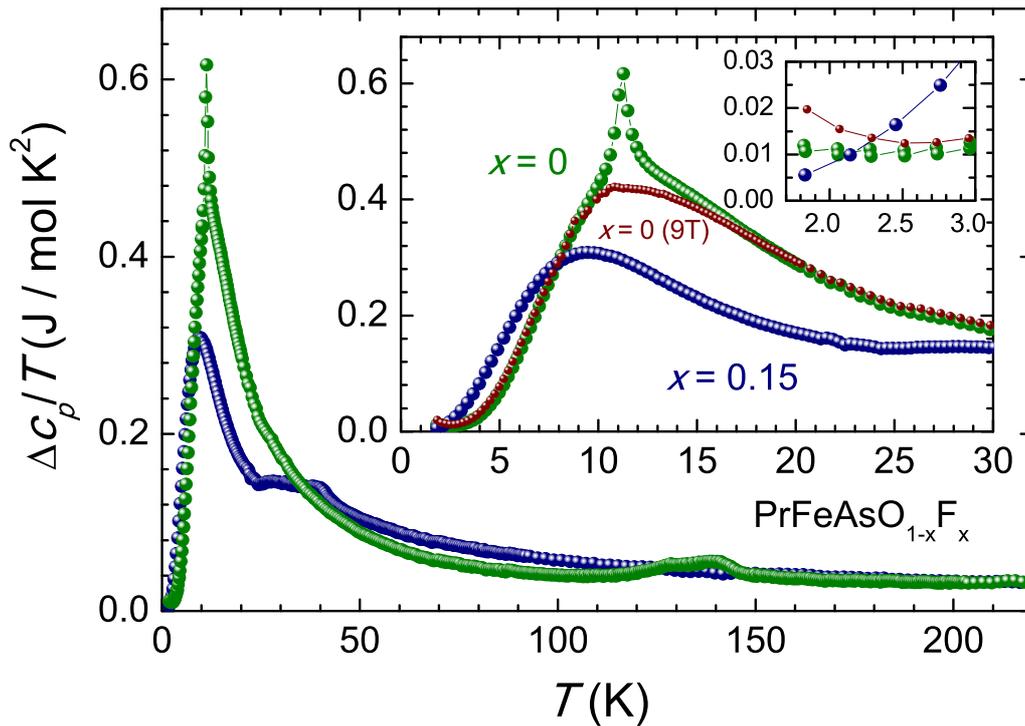


Abbildung 7.8.: Die Differenz der spezifischen Wärme der undotierten Ausgangsverbindung PrOFeAs (grüne Kurve) zum Untergrund. Zum Vergleich ist die zuvor diskutierte Messung der dotierten Verbindung $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ eingezeichnet (blaue Kurve). Im Hauptbild ist der gesamte erfasste Temperaturbereich aufgetragen. Die Nebenbilder zeigen Vergrößerungen des Tieftemperaturbereichs, in dem die Unterschiede zwischen beiden Kurven am größten sind. Die auffälligste Veränderung zeigt sich in der ersten Schottky-Anomalie. In der undotierten Probe liegt das Maximum bei höheren Temperaturen und ist insgesamt wesentlich größer. Zusätzlich ist auf dieser Anomalie eine Spitze zu beobachten, die mit der afm Ordnung der Pr^{3+} -Momente zusammenhängt, welche durch ein Magnetfeld $B = 9\text{ T}$ unterdrückt wird (s. rote Kurve).

änderung verbunden als in der supraleitenden Probe. Zusätzlich ist auf dieser Anomalie eine Spitze zu beobachten, die bereits in Abschnitt 5.2.2 mit der afm Ordnung der Pr^{3+} -Momente in Verbindung gebracht wurde. Die mit dieser Ordnung verbundene Entropie, könnte die gesamte Schottky-Anomalie größer erscheinen lassen. Tatsächlich ist die Entropieänderung³, die nur mit Spitze verbunden ist, mit $\Delta S_{\text{Spitze}}^{\text{Pr},x=0} \approx 0,3\text{ J}/(\text{mol K})$ sehr klein gegenüber der Entropie des gesamten Multipletts $R \ln 9$ oder eines zweifach entarteten Zustandes $R \ln 2$. Die durch die afm Ordnung zusätzlich in die Schottky-Anomalie eingebrachte Entropieänderung, macht eine genaue Aufschlüsselung des Kristallfeldniveaus-Schemas, wie es im letzten Abschnitt gefunden wurde, unmöglich.

Bei Verzicht auf die genaue Aufschlüsselung des Kristallfeldschemas lässt sich aus der Position der Anomalie die Kristallfeldenergie der ersten (vollständig erfassten) Anregung abschätzen. Der so ermittelte Wert ist $\Delta_2^{\text{Pr},x=0} \approx 38\text{ K}$ und damit deutlich größer als in der dotierten Probe. Der Vergleich der Kurven zwischen beiden Proben aus Abb. 7.8 deutet darauf hin, dass die Schulter von $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$, die mit einem Triplett-Niveau bei 140 K in Verbindung gebracht wird, in PrOFeAs zur ersten Schottky-Anomalie beiträgt. Demnach

³Diese wurde aus der Fläche unter den Nullfelddaten bestimmt, nach dem die Daten der Messung im Feld (rote Kurve in Abb. 7.8) abgezogen wurden.

könnte die Aufspaltungsenergie $\Delta_2^{\text{Pr},x=0}$ eine Überlagerung der ersten drei Anregungsenergien des Modells aus Abb. 7.5 o.r. sein.

Im Nebenbild von Abb. 7.8 ist in einem weiteren eingesetzten Graphen eine stärkere Vergrößerung des untersten gemessenen Temperaturbereichs dargestellt. Gegenüber der dotierten Probe zeigt PrOFeAs ein Anwachsen der spezifischen Wärme bei tiefster Temperatur, das durch Einschalten eines Magnetfeldes von $B = 9 \text{ T}$ weiter verstärkt wird. Auch in der dotierten Probe war ein solcher Beitrag beobachtet worden, allerdings bedurfte es dafür die Anwesenheit eines äußeren Feldes (s. Abb. 7.7). Dort wurde dies als Vergrößerung der untersten Kristallfeldaufspaltung durch das Magnetfeld interpretiert. Demnach hat die Anwesenheit der SDW im undotierten System einen ähnlichen Effekt auf die untersten Kristallfeldzustände, wie ein äußeres Magnetfeld.

Die SDW-Ordnung in der undotierten Substanz führt zur Ausbildung eines internen Magnetfeldes, das die Kristallfeldzustände des Pr^{3+} -Ions deutlich ändert und darüber hinaus eine Ordnung dieser Zustände bei T_{N}^{Pr} erzwingt. Wie die Wellenfunktionen der 4f-Elektronen des Pr^{3+} -Ions bei Anwesenheit des Kristallfeldes in orthorhombischer Symmetrie und der SDW aussehen und welche Kristallfeldzustände damit tatsächlich ordnen, kann nicht gesagt werden.

Eine Messung der μSR an einer undotierten Probe derselben Serie bestätigt den Einfluss der SDW auf die 4f-Zustände des Pr^{3+} -Ions [75]. Es wurde beobachtet, dass bereits mit Einsetzen der afm SDW der Fe-Momente die magnetischen Momente am Platz der Pr^{3+} -Ionen so polarisiert werden, dass diese untereinander eine afm Orientierung aufweisen. Dabei steht das am Ort des Pr^{3+} -Ions polarisierte Moment senkrecht zu den PrO -Ebenen (s. Abb. 3.1), während die Momente der Fe-Ionen in der FeAs -Ebene liegen. Mit Erreichen der Ordnungstemperatur $T_{\text{N}}^{\text{Pr}} = 11,3 \text{ K}$, stellt sich eine afm Ordnung der Pr^{3+} -Momente derart ein, dass diese in der Ebene liegen. Durch Neuorientierung der Pr^{3+} -Momente werden die geordneten Fe-Momente so polarisiert, dass sie leicht aus der FeAs -Ebene kippen. Dies erklärt auch, warum in der Anomalie bei $T_{\text{N}}^{\text{Pr}} = 11,3 \text{ K}$ nicht annähernd die Entropie steckt, wie man sie bei einer Ordnung der Momente von freien Pr^{3+} -Ionen aus einem paramagnetischem Zustand erwarten würde.

Im letzten Abschnitt wurde mittels der Literatur dargelegt, dass die 4f-Elektronen des Pr^{3+} -Ionen im Kristallfeld in der Regel einen unmagnetischen Singulett-Zustand als Grundzustand einnehmen. Die vorliegenden Daten lassen den Schluss zu, dass auch in PrOFeAs und $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ für das Pr^{3+} -Ion ein Singulett-Grundzustand vorliegt. Dies scheint mit einer magnetischen Ordnung der Pr^{3+} -Momente unvereinbar. Es sind in der Literatur allerdings viele Beispiele zu finden, wo dieser Fall auftritt. Dabei scheint es die Tendenz zu geben, dass die Ordnungstemperatur T_{N}^{Pr} mit der ersten Anregungsenergie Δ_1 skaliert und stets kleiner ist. Als Beispiele seien genannt: PrNi_2Si_2 mit $T_{\text{N}}^{\text{Pr}} = 20 \text{ K}$ und $\Delta_1 = 37,9 \text{ K}$ [102], Pr_3In mit $T_{\text{N}}^{\text{Pr}} = 11,4 \text{ K}$ und $\Delta_1 = 73,1 \text{ K}$ [103] und PrCd_{11} mit $T_{\text{N}}^{\text{Pr}} = 0,39 \text{ K}$ und $\Delta_1 = 1,3 \text{ K}$ [101]. Diese Tendenz scheint in $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ anders zu sein.

Abb. 7.9 zeigt ein Vergleich der statischen Suszeptibilität $\chi^{\text{mol}} = m^{\text{mol}}/B$ beider Substanzen zueinander in einem äußeren Feld von $B = 1 \text{ T}$. Der eingesetzte Graph von Abb. 7.9 zeigt die inverse Suszeptibilität. Eine Curie-Weiß-Anpassung (Gl. (1.56) plus konstantem Unter-

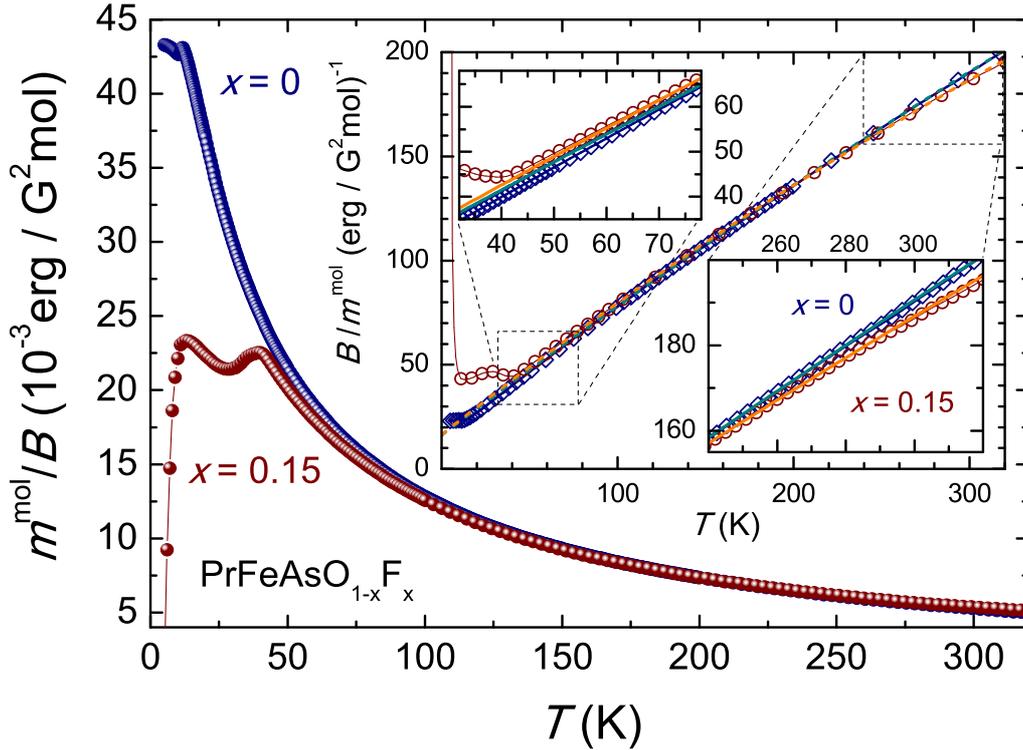


Abbildung 7.9.: Die Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilität $\chi^{\text{mol}} = m^{\text{mol}}/B$ von $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ für $x = 0$ (blaue Punkte) und $x = 0,15$ (rote Punkte) in einem äußeren Magnetfeld von $B = 1 \text{ T}$. Der eingesetzte Graph zeigt die inverse Suszeptibilität $(\chi^{\text{mol}})^{-1}$. Die offenen Punkte repräsentieren die Daten und die durchgezogenen Linien sind Anpassungen eines Curie-Weiß-Verhalten gemäß Gl. (1.56) plus χ_0 . Die Nebenbilder des eingesetzten Graphen zeigen Vergrößerungen der Temperaturbereiche, wo der Unterschied im Curie-Weiß-Verhalten zwischen beiden Substanzen am deutlichsten zu sehen ist. Das starke diamagnetische Signal von $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ bei tiefsten Temperaturen wird durch die Supraleitung in dieser Probe verursacht.

grund χ_0) zeigt nur einen geringen Unterschied zwischen den effektiven Momenten ($p_{\text{eff}}^{x=0} = 3,50(2) \mu_B$ und $p_{\text{eff}}^{x=0,15} = 3,40(2) \mu_B$) und den Weiß-Temperaturen ($\Theta^{x=0} = 25(1) \text{ K}$ und $\Theta^{x=0,15} = 24(1) \text{ K}$). Allerdings verschiebt sich der Wendepunkt, der für $x = 0$ in Abschnitt 5.2.2 mit der Ordnung der Pr^{3+} -Momente in Verbindung gebracht wurde, von $T_{\text{N}}^{\text{Pr},x=0} = 11,3 \text{ K}$ auf $T_{\text{WP}}^{\text{Pr},x=0,15} = 34(1) \text{ K}$. In der spezifischen Wärme ist bei $T_{\text{WP}}^{\text{Pr},x=0,15}$ keine ausgeprägte Anomalie zu beobachten. Sollte dieser Wendepunkt mit einer teilweisen Ordnung oder ausgezeichneten Orientierung der Pr^{3+} -Momente zusammenhängen, wäre die oben beschriebene Tendenz von T_{N}^{Pr} und Δ_1 in $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ gegenläufig.

Die Gruppe um W. E. Wallace [97, 98] (sowie darin zitierte Arbeiten) weisen darauf hin, dass das magnetische Verhalten von Pr-Verbindungen sehr komplex werden kann, da die Wechselwirkungsenergien zwischen den Pr-Momenten und die Kristallfeldenergien von vergleichbarer Größe sind. Es wird argumentiert, dass sich bei Überwiegen der magnetische Wechselwirkungsenergie eine magnetische Ordnung der Pr-Momente bei tiefen Temperaturen einstelle. Andernfalls, d. h. die Kristallfeldenergie überwiegt, zeige sich ein Van-Vleck-Paramagnetismus bei tiefen Temperaturen. Das erneute Anwachsen der Suszeptibilität von $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ unterhalb von $T_{\text{N}}^{\text{Pr},x=0}$ bzw. $T_{\text{WP}}^{\text{Pr},x=0,15}$ in Abb. 7.9 könnte demnach als ein durch die Kristallfeldaufspaltung verursachter Van-Vleck-Beitrag gedeutet werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -System einen hervorragenden Kandidaten darstellt, um die Konkurrenz zwischen Kristallfeldenergie und magnetischer Wechselwirkung zu studieren. In der undotierten Ausgangsverbindung PrOFeAs scheint die SDW-Ordnung der Fe-Momente einen zusätzlichen Beitrag zur Wechselwirkung der Pr^{3+} -Momente zu liefern, welcher über Fluordotierung sukzessiv unterdrückt werden könnte. Die Gruppe um W. E. Wallace hatte versucht, diesen Übergang von magnetischer Ordnung der Pr-Momente hin zu einem Van-Vleck-Paramagnetismus zu studieren, indem sie die Wechselwirkungsenergien in kubischem PrAl_2 und hexagonalem PrAl_3 durch Ausdünnen, d. h. sukzessive Substitution des Pr-Ions durch unmagnetische La- und Y-Ionen, zu unterdrücken suchte [97]. Dieser Versuch war nur zum Teil von Erfolg gekrönt, da eine genaue Aufschlüsselung der entsprechenden Kristallfeldschemata misslang.

8 Das Phasendiagramm von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

8.1 Allgemeines und Struktur

Nachdem in den letzten Kapiteln die thermodynamischen Eigenschaften der Oxipniktide $R\text{FeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ untersucht wurden, sollen nun die wesentlichen Eigenschaften der intermetallischen Pniktide $M(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ dargestellt werden, wobei M für ein Element der Erdalkaligruppe steht. Die Gruppe von D. Johrendt konnte Anfang 2008 an BaFe_2As_2 , welches mittels teilweiser Substitution des Bariums durch Kalium lochdotiert wurde, erstmals Supraleitung bei einer Temperatur $T_C = 36$ K beobachten [104].

Ähnlich wie bei den Oxipniktiden $R\text{OFeAs}$ ist das wesentliche Element der Kristallstruktur der intermetallischen Pniktide $M\text{Fe}_2\text{As}_2$ eine Schichtstruktur von Eisenebenen. Die Eisenionen sind auch hier innerhalb der Ebenen auf einem Quadratgitter angeordnet, wobei jedes Ion von vier Arsenionen in tetraedrische Symmetrie koordiniert wird [104]. Allerdings werden die Schichten zwischen den FeAs-Ebenen im Fall der intermetallischen Pniktide durch Elemente der Erdalkaligruppe gebildet. In Abb. 8.1 (a) ist schematisch die Kristallstruktur von CaFe_2As_2 dargestellt.

Ähnlich zu $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [107, 108] kann auch bei $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ Supraleitung durch Elektronendotierung erreicht werden, indem die Eisenionen teilweise durch Kobalt substituiert werden [109, 110]. Dieses Kapitel untersucht thermodynamischen Eigenschaften einer ganzen $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ -Serie und zeichnet am Ende das daraus resultierende Phasendiagramm. Dabei werden die Ergebnisse aus der spezifischen Wärme und magnetischen Suszeptibilität stets mit denen aus Neutronen-Diffraktion [111] und der Messung des elektrischen Widerstandes [106] an denselben Proben verglichen.

Die Synthesegruppe des IFW's hat mehrere $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ -Einkristalle mittels eines Hochtemperaturlösungsverfahrens unter der Verwendung von Zinn als Flussmittel hergestellt [106]. Dabei wurde eine maximale Co-Konzentration von 14,6 % erreicht. Eine Fotografie der so gewonnenen Kristalle ist in Abb. 8.1 (b) zu sehen. Die Proben sind blättchenartig mit einer Ausdehnung von bis zu 15 mm, wobei die Dicke im Bereich von 200 bis 500 μm liegt. In Abb. 8.1 (c) ist eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines einzelnen Kristalls zu sehen, wobei die kristallographische c -Achse senkrecht auf der Sichtfläche steht. Anhand der geraden schattigen Linien, die in dieser Aufnahme zu erkennen sind, lassen sich Stufen auf der Oberfläche ausmachen, die die schichtartige Kristallstruktur dieses Systems

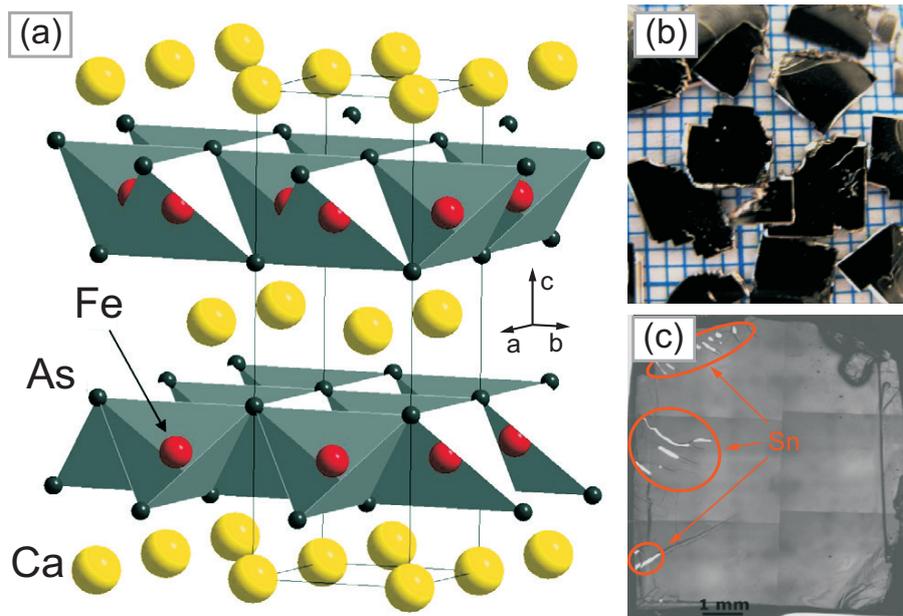


Abbildung 8.1.: (a) Kristallstruktur von CaFe_2As_2 entnommen aus der Arbeit von Ronning *et al.* [105]. Ähnlich wie beim ROFeAs -System (vgl. Abb. 3.1) besteht diese aus Schichten von FeAs -Ebenen, zwischen denen hier Ebenen aus Ca gelagert sind. (b) Eine Fotografie typischer Einkristalle der $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ -Serie. Die Größe einzelner Kristalle beträgt mehrere Millimeter. (c) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ -Kristalls, die c -Achse steht senkrecht auf der Sichtfläche. Man erkennt deutliche Stufen (gerade schattige Linien) die die Schichtnatur des Systems widerspiegeln. Zusätzlich sind helle Stellen zu sehen (rot eingekreist), die Reste des bei der Züchtung verwendeten Flussmittels Zinn (Sn) anzeigen. Diese Zinnrückstände sind nur oberflächlich und können leicht mechanisch entfernt werden. (b) und (c) sind der Arbeit von L. Harnagea entnommen [106].

widerspiegeln. Durch den schichtartigen Aufbau der Proben blättern einzelne Schichten sehr leicht ab. Zusätzlich sind in dieser Aufnahme helle Flecken zu erkennen, die Reste des Flussmittels Zinn anzeigen. Diese Zinnrückstände sind nur oberflächlich und können einfach mechanisch beseitigt werden. Einen Einbau von Zinnatomen in die Kristallstruktur konnte mittels Röntgenstrukturanalysen ausgeschlossen werden [106].

Der jeweilige Co -Gehalt wurde durch L. Harnagea mit Hilfe der energiedispersiven (**EDX**) und wellenlängendispersiven (**WDX**) Röntgenspektroskopie überprüft [106]. Ein Vergleich der nominellen Co -Konzentration x_N zu der gemessenen x_{EDX} ist in Abb. 8.2 aufgetragen. Das Verhältnis von eingewogenem Kobaltgehalt zu dem tatsächlich in der Probe eingebautem kann allgemein mit ungefähr 4:3 angegeben werden. Alle in dieser Arbeit genannten Dotierungsgrade für $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ beziehen sich auf den durch EDX ermittelten Wert.

8.2 Die undotierte Ausgangsverbindung CaFe_2As_2

8.2.1 Die magnetische Suszeptibilität

Die Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilität m^{mol}/B von CaFe_2As_2 (grün) ist in Abb. 8.3 aufgetragen. Das äußere Feld von $B = 1 \text{ T}$ liegt dabei parallel zu den FeAs -Ebenen an. Der gesamte Verlauf ist dem von LaOFeAs (blau) sehr ähnlich, der zum Ver-

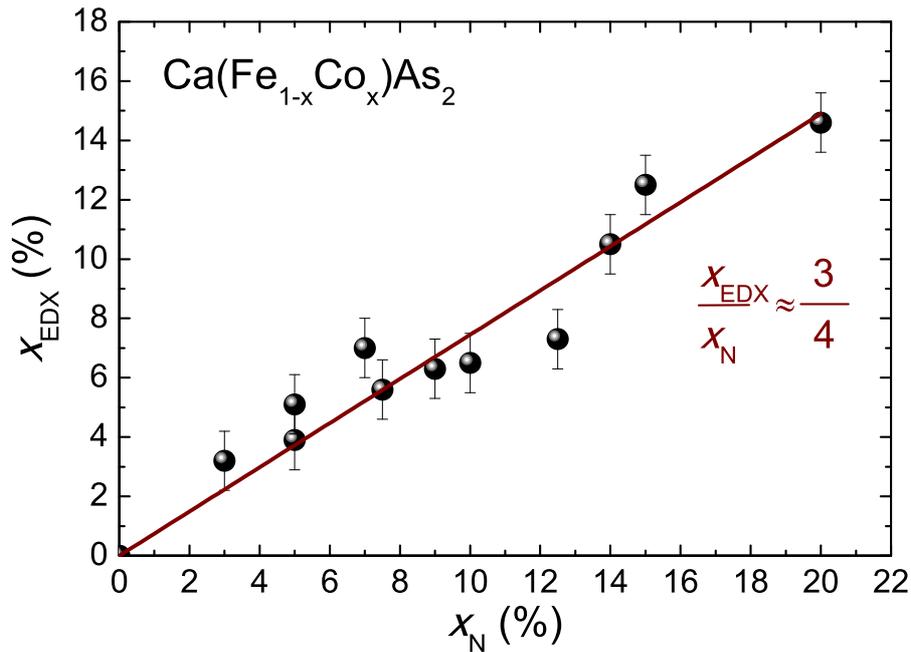


Abbildung 8.2.: Vergleich des nominellen Co-Gehalts x_N von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ mit den experimentell ermittelten Werten x_{EDX} . Experimentell wurde der Co-Gehalt mittels EDX und WDX in einem Rasterelektronenmikroskop durch L. Harnagea am IFW bestimmt. Die rote Linie entspricht einer linearen Anpassung mit einem Anstieg von rund 0,75. Diese Abbildung ist in ähnlicher Form in [106] publiziert.

gleich ebenfalls aufgetragen wurde. Bei sehr tiefen Temperaturen kommt es zu einem Anwachsen der Suszeptibilität, der steiler ist als das Curie-Verhalten, wie man es von Verunreinigungen erwarten würde. Bei $T = 170$ K kommt es zu einem ausgeprägten positiven Sprung und bei weiterer Temperaturerhöhung stellt sich ein lineares Ansteigen der Suszeptibilität ein.

Im Nebenbild ist die Ableitung $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$, die proportional zur magnetischen spezifischen Wärme ist, von CaFe_2As_2 im Temperaturbereich des Sprungs aufgetragen. Es zeigt sich eine δ -förmige Anomalie, die unter Abkühlung mit einer strukturellen Verzerrung von einer tetragonalen zu einer orthorhombischen Symmetrie verbunden ist, wie sie auch schon in LaOFeAs beobachtet wurde. Dabei spaltet der Gittervektor $a_T = b_T$ in a_O und $b_O < a_O$ auf und die Einheitszelle dreht sich um 45° [112, 111]. Aufgrund von internen Verspannungen in der orthorhombischen Phase kommt es zu einer ausgeprägten Domänenbildung in der ab -Ebene, wobei sich kristallographisch vier Orientierungen der Zwillinge unterscheiden lassen [112].

Gleichzeitig mit dem strukturellen Phasenübergang kommt es zur Ausbildung einer afm SDW der itineranten Ladungsträger bei $T_{S,N}^x = 170,1(3) \text{ K}$ ¹. In LaOFeAs sind beide Phasenübergänge deutlich in der Temperatur voneinander getrennt. Durch Neutronendiffraktion konnte eine Modulation des magnetischen Momentes am Platz des Eisenions derart beobachtet werden, dass die Momente in den FeAs-Ebenen liegen und entlang der

¹Der obere Index gibt die Messgröße an, mit der die entsprechende Übergangstemperatur bestimmt wurde, wann immer es zur Unterscheidung nötig ist.

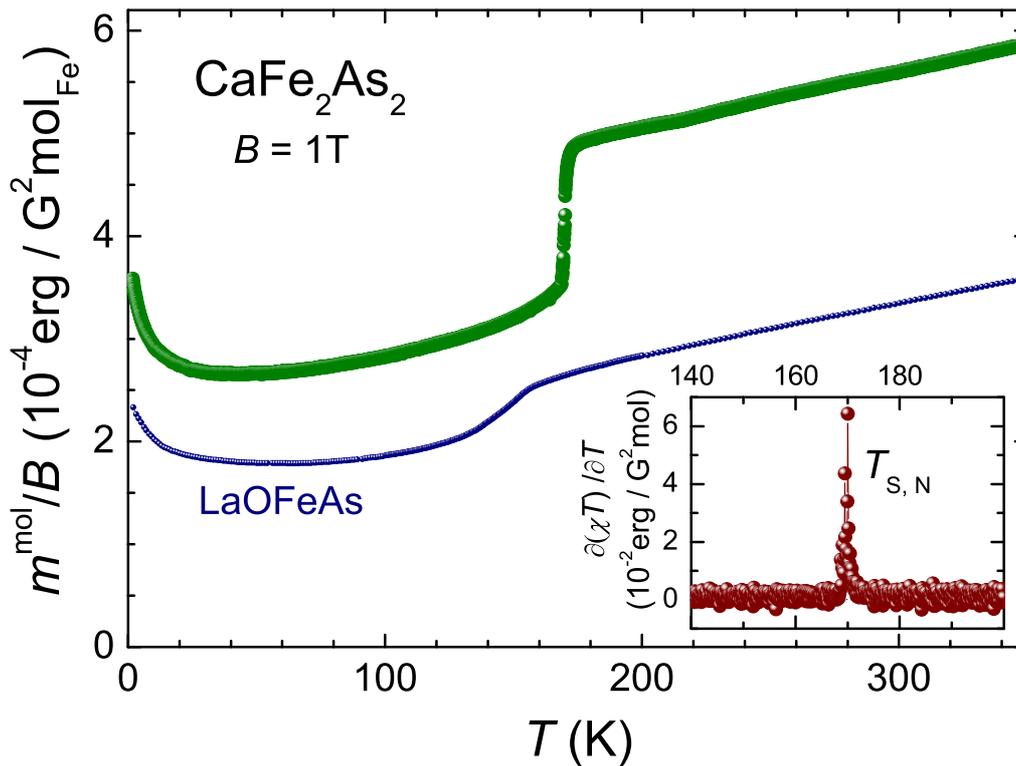


Abbildung 8.3.: Die Temperaturabhängigkeit der molaren statischen Suszeptibilität m^{mol}/B von CaFe_2As_2 (grün). Zum Vergleich ist zusätzlich die Suszeptibilität von LaOFeAs (blau) aus Abb. 3.3 eingezeichnet. Beide molaren Suszeptibilitäten sind auf ein Mol Eisen normiert. Im Nebenbild ist die Ableitung $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$, die proportional zur magnetischen spezifischen Wärme ist, von CaFe_2As_2 im Temperaturbereich der Anomalie aufgetragen. $T_{\text{S,N}}$ bezeichnet die Temperatur des strukturellen und magnetischen Phasenübergangs von CaFe_2As_2 .

b_{O} -Achse fm und entlang der a_{O} -Achse afm orientiert sind [111]. Kristallographisch lassen sich damit zwei magnetische Domänen beobachten [112, 111]. Das gesättigte magnetische Moment am Ort der Eisenionen wird mit $0,80(2) \mu_{\text{B}}$ [113, 114] und der Grad der strukturellen Verzerrung $\delta = (a - b)/(a + b)$ bei tiefster Temperatur mit ca. 0,5% [113] angegeben.

Die Messung der strukturellen Verzerrung δ durch Neutronenstreuung zeigt an $T_{\text{S,N}}$ ein diskontinuierliches Verhalten und eine ausgeprägte Temperaturhysterese [113]. Auch die Anomalie in der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands zeigt eine Hysterese zwischen Kühlen und Heizen [106]. Diese Befunde bestätigen, dass die δ -Anomalie in $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ bei $T_{\text{S,N}}$ einen Phasenübergang erster Ordnung anzeigt.

Die molaren Suszeptibilitäten in Abb. 8.3 sind für beide Substanzen auf ein Mol Eisen normiert. Damit lassen sich die Absolutwerte direkt miteinander vergleichen. Im gesamten Temperaturbereich ist die Suszeptibilität von CaFe_2As_2 stets größer als die von LaOFeAs . Damit ergibt sich für CaFe_2As_2 ein mehr als doppelt so großer χ_0 -Wert von $4,03(1) \cdot 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol}_{\text{Fe}})$. Erstaunlich ist jedoch die Tatsache, dass der lineare Anstieg oberhalb der Phasenübergänge in beiden Substanzen derselbe ist. Eine genaue Analyse dieses Phänomens wird in Kapitel 9 vorgenommen.

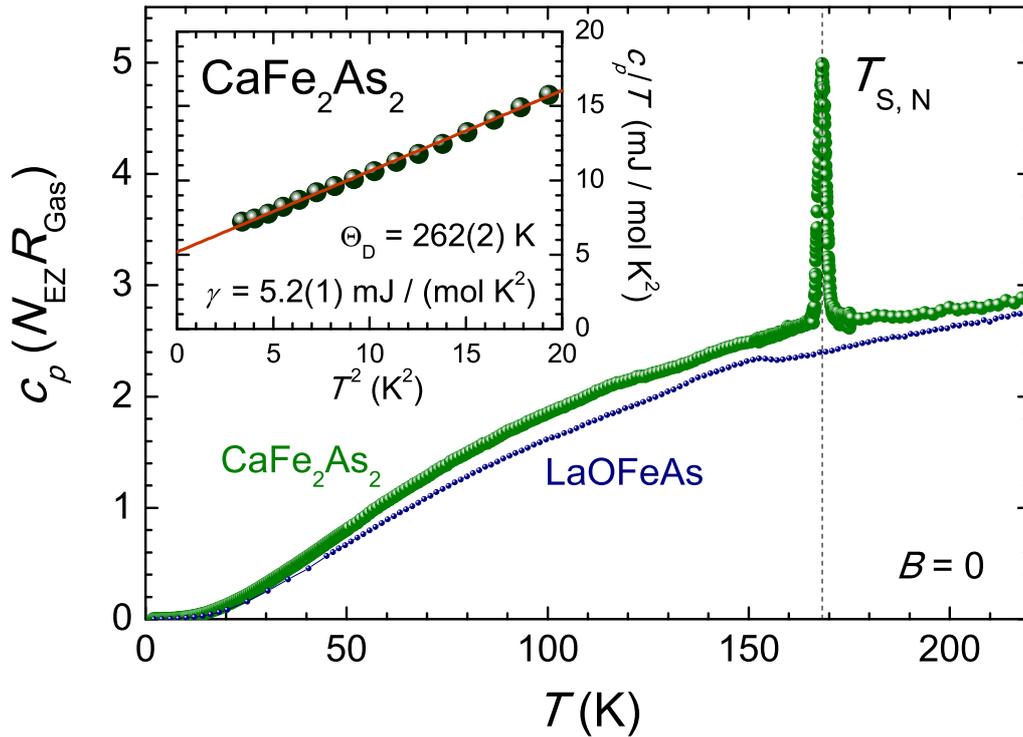


Abbildung 8.4.: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von CaFe_2As_2 (grün). Zum Vergleich ist zusätzlich die spezifische Wärme von LaOFeAs (blau) aus Abb. 3.6 eingezeichnet. Die spezifische Wärme wird im Hauptbild in Einheiten von $N_{\text{EZ}} \cdot R_{\text{Gas}}$ angegeben, wobei N_{EZ} die Zahl der Atome pro Einheitszelle ist. $T_{\text{S,N}}$ bezeichnet die Temperatur des strukturellen und magnetischen Phasenübergangs von CaFe_2As_2 . Im Nebenbild ist die spezifische Wärme pro Temperatur gegen das Quadrat der Temperatur von CaFe_2As_2 in molaren Einheiten aufgetragen. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine Anpassung der Debye’schen Tieftemperaturnäherung nach Gl. (1.23).

8.2.2 Die spezifische Wärme

In Abb. 8.4 ist die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von CaFe_2As_2 im Vergleich zu der von LaOFeAs aufgetragen. Die Wärmekapazität wird in Einheiten der universellen Gaskonstante R_{Gas} multipliziert mit der Zahl der Atome pro Einheitszelle angegeben. Der Dulong–Petite–Wert in diesen Einheiten beträgt drei. Wie schon bei LaOFeAs wird auch hier dieser Wert von CaFe_2As_2 bis 220 K nicht erreicht. Über weite Bereiche ist die spezifische Wärme hauptsächlich durch den phononischen Anteil gegeben. Dabei liegt die Kurve von CaFe_2As_2 stets oberhalb der von LaOFeAs . Dies lässt sich mit der um 37 K geringeren Debye–Temperatur von $\Theta_{\text{D}} = 262(2)$ K für CaFe_2As_2 begründen (s. Nebenbild von Abb. 8.4).

Ähnlich zu der magnetischen spezifischen Wärme $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ im Nebenbild von Abb. 8.4 führt der strukturelle und magnetische Phasenübergang zu einer ausgeprägten δ -Anomalie bei $T_{\text{S,N}}^{\text{cp}} = 168,3(5)$ K in der spezifischen Wärme. Allerdings ist die Anomalie nicht so scharf, wie sie bei der Probe von Ronning *et al.* [105] beobachtet wurde. Auch konnte kein Plateau bei $T_{\text{S,N}}$ in der Relaxationskurve beobachtet werden, wie es die zuvor genannte Arbeit berichtete. Durch eine umfangreiche Charakterisierung der Proben in der vorliegenden Arbeit kann eine sehr hohe Qualität der Kristalle angegeben werden [106]. Demnach könnte die Breite der Anomalie und das Fehlen des Plateaus in der Relaxationskurve mit der schicht-

artigen Struktur und der daraus resultierenden Neigung der Kristall, leicht zu blättern, zusammenhängen, was eine optimale Wärme-Verteilung in der Probe während des Heizpulses verhindern könnte. Es sollte erwähnt werden, dass die Temperaturen, bei welcher die Anomalie beobachtet wird zwischen 165 und 172 K liegen, abhängig von der jeweiligen Züchtungsmethode [114, 115, 105].

Zum Schluss kann aus der spezifischen Wärme noch der reduzierte Sommerfeld-Koeffizient in der SDW-Phase angegeben werden. Dieser wurde mittels einer Debye'schen Tieftemperaturnäherung nach Gl. (1.23) im Nebenbild von Abb. 8.4 mit $\gamma = 5,2(1) \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ bestimmt und ist damit nur geringfügig größer als der von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$.

8.3 Die Eigenschaften der Dotierungsserie $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

8.3.1 Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität für $B = 1 \text{ T}$

In Abb. 8.5 sind die Temperaturabhängigkeiten der statischen Suszeptibilität für eine ganze Dotierungsserie $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ in einem Feld von $B = 1 \text{ T}$ parallel zu den FeAs-Ebenen aufgetragen. Bis zu einer Dotierung von $x = 0,056$ zeigen alle Proben einen ähnlichen Sprung wie $x = 0$. Dieser Sprung hängt mit der wie für $x = 0$ oben beschriebenen strukturellen Verzerrung und der afm SDW zusammen. Mit steigender Dotierung wird dieser zunehmend breiter und verschiebt sich zu tieferen Temperaturen. Der entsprechende Temperaturbereich ist rot unterlegt und wird in Abb. 8.7 vergrößert wiedergegeben. Im folgenden Abschnitt 8.3.2 wird die Dotierungsabhängigkeit dieser Phasenübergänge eingehend analysiert.

Ab einer Dotierung von $x = 0,039$ lässt sich bei tiefen Temperaturen (blau unterlegt) zusätzlich ein diamagnetisches Signal beobachten, das durch den Eintritt in eine supraleitende Phase verursacht wird. In Abschnitt 8.3.4 werden für diese Proben Suszeptibilitätsdaten in einem Feld von $B = 20 \text{ G}$ gezeigt und daraus die Sprungtemperatur T_C abgeleitet.

Für die höchste erreichte Dotierung $x = 0,146$ kann in der molaren Suszeptibilität weder ein Sprung, der eine orthorhombische Verzerrung oder SDW anzeigt, noch bei tiefen Temperaturen ein diamagnetisches Signal beobachtet werden, dass auf Supraleitung deutet. Dass diese Probe bis zu den tiefsten Temperaturen ein metallisches Verhalten zeigt, kann durch die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands bestätigt werden [106].

Alle Ordinaten in Abb. 8.5 haben dieselbe Spannweite von $8 \cdot 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol})$, was einen direkten Vergleich der Absolutwerte der Suszeptibilität ermöglicht. Wie schon $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ zeigen auch hier alle Proben genügend weit oberhalb der Phasenübergänge einen linearen Anstieg in der Suszeptibilität mit nahezu demselben Anstieg, unabhängig davon, ob ein magnetischer oder supraleitender Grundzustand vorliegt. Deutlicher ist dies in Abb. 8.6 zu erkennen, in der die Temperaturableitungen ausgewählter Dotierungen abgebildet sind. Oberhalb von ca. 180 K sättigt die Ableitung für alle Proben bei einem Wert von rund $1 \cdot 10^{-6} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol K})$. Wird die molare Suszeptibilität auf ein Mol Arsen normiert, halbiert sich der Anstieg und nimmt denselben Wert wie für $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ an. Eine genauer Ver-

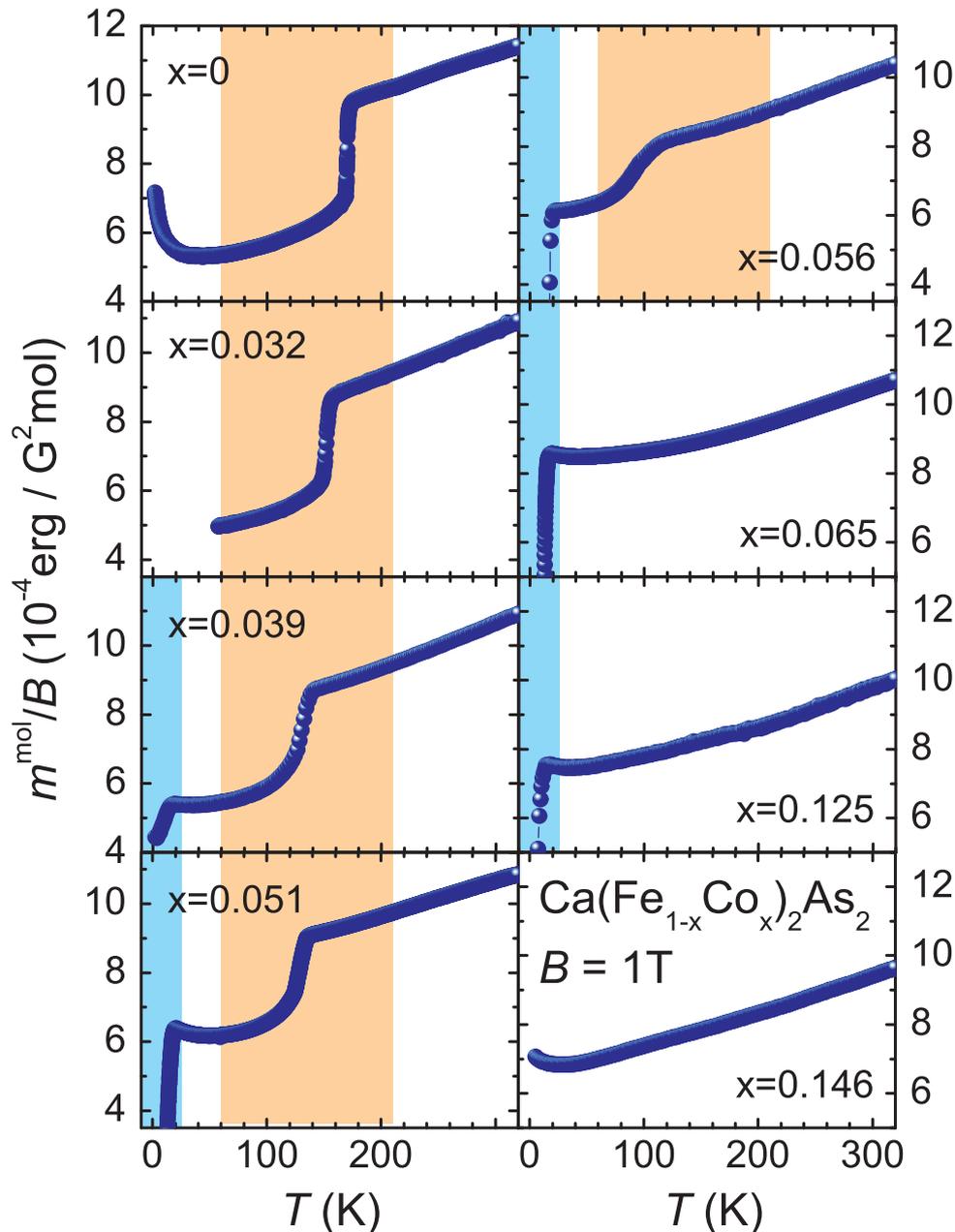


Abbildung 8.5.: Die Temperaturabhängigkeit der molaren statischen Suszeptibilität m^{mol}/B von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ für $B = 1\text{ T}$. Alle Ordinaten haben dieselbe Spannweite von $8 \cdot 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol})$. Bis zu einer Dotierung von $x = 0,056$ zeigen alle Proben einen Sprung, der zunehmend breiter wird und mit dem strukturellen und magnetischen Phasenübergang zusammenhängt. Dieser Temperaturbereich wurde rot unterlegt und ist in Abb. 8.7 vergrößert wiedergegeben. Ab einer Dotierung von $x = 0,039$ lässt sich bei tiefen Temperaturen (blau unterlegt) zusätzlich ein diamagnetisches Signal beobachten, das durch den Eintritt in eine supraleitende Phase verursacht wird. Die Suszeptibilität von $x = 0,146$ wurde von M. Abdel-Hafez gemessen und die gesamte Abbildung ist in ähnlicher Form in [106] und [71] publiziert.

gleich der Anstiege und der χ_0 -Werte aller Proben aus beiden Serien erfolgt im Kapitel 9, in dem auch der Bezug zu theoretischen Arbeiten über dieses Phänomen hergestellt wird.

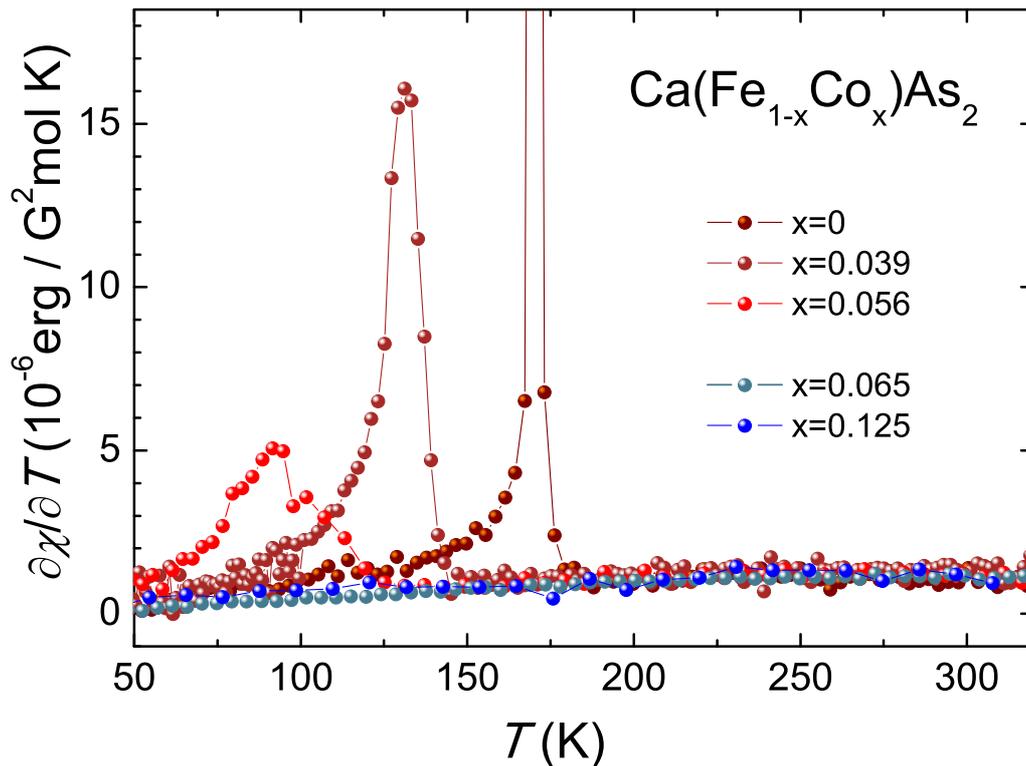


Abbildung 8.6.: Die Temperaturableitung der molaren statischen Suszeptibilität $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T$ von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ für ausgewählte Dotierungen. Oberhalb von 180 K zeigen alle Proben denselben Anstieg von ca. $1 \cdot 10^{-6} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol K})$, unabhängig davon, ob ein magnetischer oder supraleitender Grundzustand vorliegt. Diese Abbildung ist in ähnlicher Form in [71] veröffentlicht.

8.3.2 Die magnetisch geordnete Phase

In diesem Abschnitt wird der Einfluss einer Kobalt-Dotierung auf den magnetischen und strukturellen Phasenübergang in $\text{CaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ dargestellt. Die Ergebnisse aus der magnetischen Suszeptibilität werden dabei mit denen aus Neutronen-Streuexperimenten [111] und dem temperaturabhängigen elektrischen Widerstand [106] an derselben Probenserie verglichen. In Abb. 8.7 ist die molare Suszeptibilität des in Abb. 8.5 rot unterlegten Temperaturbereichs vergrößert dargestellt. Für eine genaue Bestimmung der Übergangstemperaturen des magnetischen und strukturellen Phasenübergangs der entsprechenden Probe wurde ebenfalls die zur magnetischen spezifischen Wärme proportionale Ableitung $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ aufgetragen (rote Kurven).

Die magnetischen Eigenschaften der undotierten Ausgangsverbindung CaFe_2As_2 wurde bereits in Abschnitt 8.2.1 ausführlich dargelegt. Mit einer geringen Kobalt-Dotierung von $x = 0,032$ ändern sich diese Eigenschaften nur leicht. Die Übergangstemperatur $T_{S,N}^x = 151(1)\text{K}$ ist etwas geringer als in der Ausgangsverbindung. Die Anomalie in $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ verbreitert sich leicht, ist allerdings immer noch δ -förmig. Der elektrischen Widerstand zeigt bei derselben Temperatur eine einzelne Anomalie mit einer Temperatur-Hysterese. Mittels der Neutronenstreuung wurde eine Übergangstemperatur von $T_{S,T}^n = 153(1)\text{K}$ bestimmt und das Auftreten des magnetischen Überstrukturreflexes ist ebenfalls hysteretisch in der Temperatur.

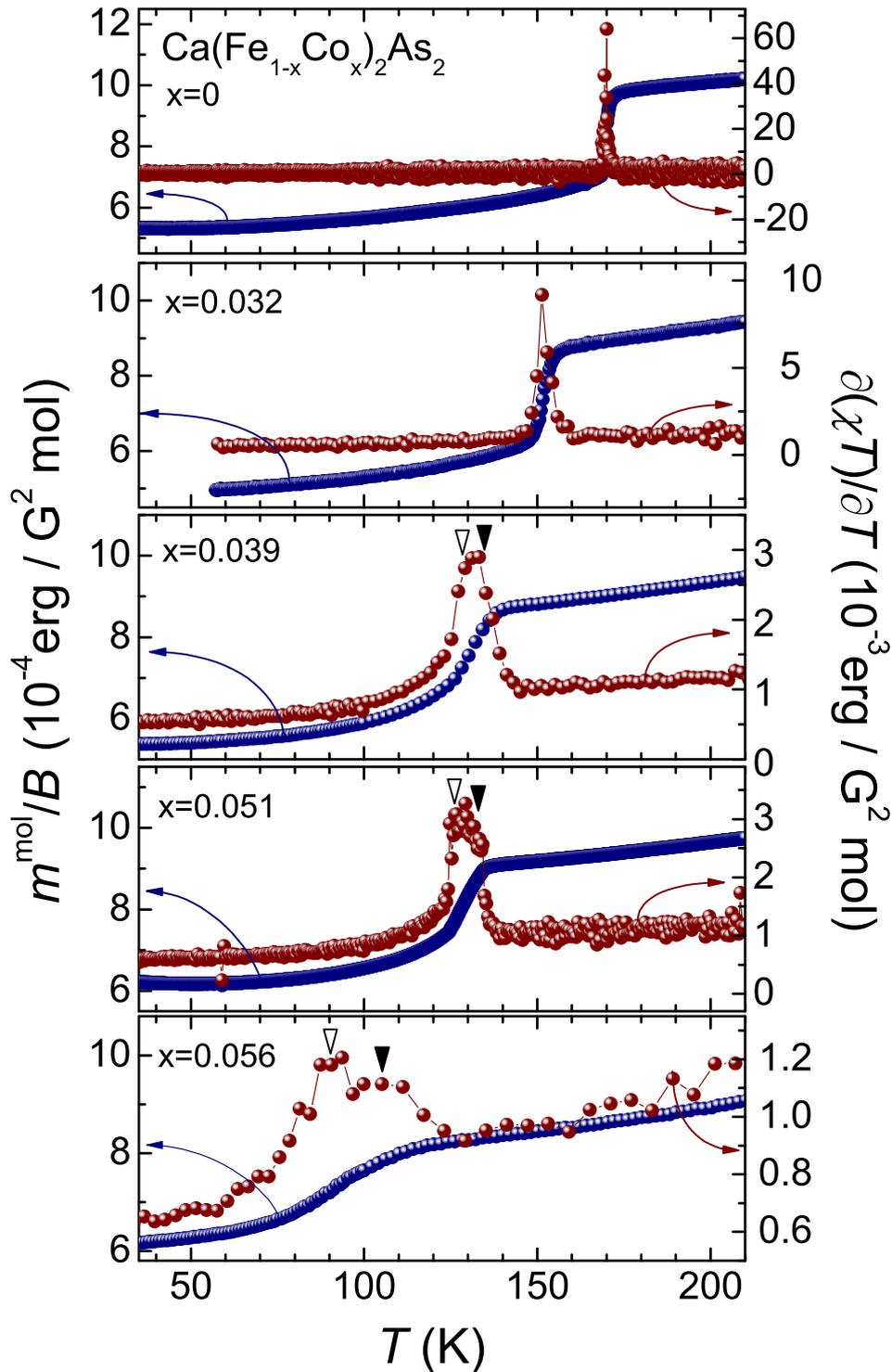


Abbildung 8.7.: Die Temperaturabhängigkeit der molaren statischen Suszeptibilität von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ für $x \leq 0.056$ (blau, linke Ordinate) in der Umgebung des strukturellen und magnetischen Phasenübergangs. Zusätzlich ist für jede Probe die zur magnetischen spezifischen Wärme proportionale Ableitung $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ aufgetragen (rot, rechte Ordinate). Die weißen Dreiecke markieren die Übergangstemperaturen T_N der afm SDW und die schwarzen die der strukturellen Verzerrung, sobald diese sich voneinander unterscheiden lassen (für eine genaue Beschreibung s. Text).

Für $x = 0,039$ ist die Anomalie in $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ deutlich breiter. Unter der Annahme, bei dieser Anomalie handle es sich um zwei überlagerte δ -Anomalien, lassen sich die Übergangstemperaturen $T_S^\chi = 134(2)$ K und $T_N^\chi = 130(2)$ K abschätzen. Eine Rechtfertigung für die zuvor gemachte Annahme wird im Verlauf der weiteren Diskussion gegeben. Es sei betont, dass es sich bei den angegebenen Übergangstemperaturen nur um eine Abschätzung handelt und für die Erstellung des Phasendiagramms der Vergleich mit den Ergebnissen anderer Messgrößen durchgeführt wird. Aus dem elektrischen Widerstand wurden die Temperaturen $T_S^\rho = 142$ K und $T_N^\rho = 131$ K und aus der Neutronenstreuung² $T_S^n = 137(2)$ K und $T_N^n = 132(2)$ K bestimmt. In beiden Messgrößen zeigen beide Phasenübergänge eine Temperatur-Hysterese, die die Annahme von δ -Anomalien in $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ rechtfertigt. Während aus allen Messgrößen im Rahmen der experimentellen Unsicherheit dasselbe T_N bestimmt wurde, unterscheiden sich die Ergebnisse für T_S deutlich. Die Temperatur aus dem elektrischen Widerstand fällt mit dem Einsetzen und die Temperatur aus der Neutronenstreuung mit der halben Höhe der Anomalie in $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ zusammen.

Für $x = 0,051$ nimmt die Anomalie in $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ mit einem Plateau eine sehr ungewöhnliche Form an. Besser ist dies im Nebenbild o.l. von Abb. 8.9 zu sehen, in dem diese vergrößert und im Vergleich mit der Anomalie in der spezifischen Wärme aufgetragen ist. Unter der Annahme, dieses Plateau werde aus zwei (verbreiterten) δ -Anomalien gebildet, lassen sich die Übergangstemperaturen $T_S^\chi = 132(2)$ K und $T_N^\chi = 128(2)$ K abschätzen. Diese unterscheiden sich nur geringfügig gegenüber der von $x = 0,039$. Anders verhält es sich mit den Temperaturen $T_S^n = 130(3)$ K und $T_N^n = 120(4)$ K, die aus der Neutronenstreuung bestimmt wurden.

Nur für $x = 0,056$ lassen sich in $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ zwei deutlich voneinander getrennte Anomalien beobachten. In Abb. 8.8 erfolgt der Vergleich mit der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes sowie seiner Temperaturableitung und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Dieser Vergleich zeigt, dass die Übergangstemperaturen $T_S^\chi = 105(3)$ K und $T_N^\chi = 90(3)$ K durch das Maximum der entsprechenden Anomalie in $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ bestimmt werden. Die Temperaturen aus der Widerstandsmessung werden mit $T_S^\rho = 109$ K und $T_N^\rho = 89$ K und aus der Neutronenstreuung mit $T_S^n < 110$ K und $T_N^n < 95$ K angegeben.

Für alle Proben mit $x \geq 0,063$ kann in der magnetischen Suszeptibilität keine Anomalie beobachtet werden, die auf einen strukturellen oder magnetischen Phasenübergang deutet. Denselben Befund liefert der elektrische Widerstand. Auch mittels der Neutronenstreuung an einer Probe $x = 0,063$ konnte bis zur tiefsten Temperatur weder eine magnetische Ordnung noch strukturelle Verzerrung beobachtet werden.

Ein weiterer wichtiger Befund der Neutronen-Streuexperimente ist die sukzessive Abnahme des am Eisenplatz geordneten magnetischen Moments bei Erhöhung der Kobalt-Konzentration bis $x = 0,056$. Auch der Parameter der orthorhombischen Verzerrung δ wird kleiner mit höherem Kobaltgehalt. Zwischen δ und geordnetem magnetischen Moment besteht ein linearer Zusammenhang.

²Das Einsetzen des magnetischen Überstrukturreflexes, der durch die afm SDW erzeugt wird, lässt sich klar in der Temperatur von dem Einsetzen des Strukturreflexes der orthorhombischen Verzerrung unterscheiden.

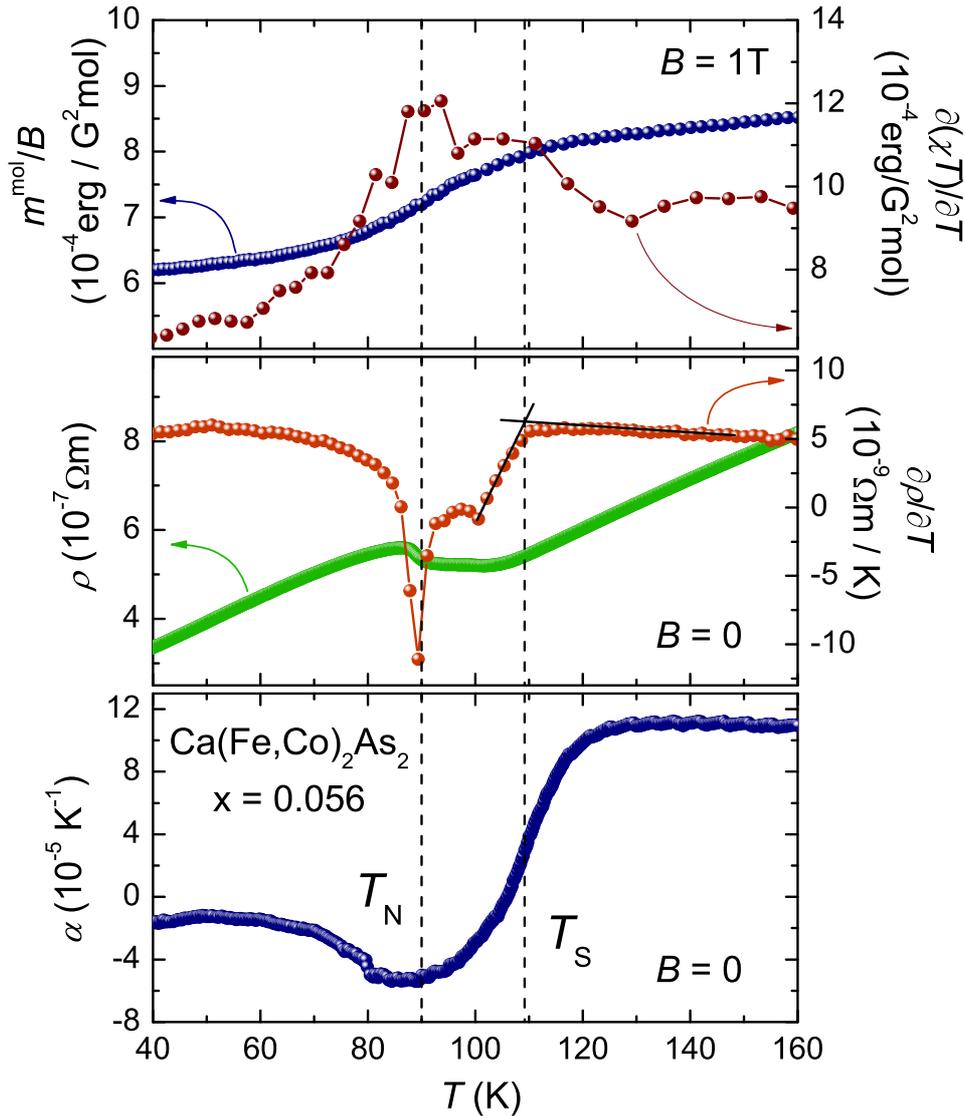


Abbildung 8.8.: Vergleich der Anomalien von $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,944}\text{Co}_{0,056})_2\text{As}_2$ in den verschiedenen Messgrößen. Oben: die molare magnetische Suszeptibilität und die Ableitung $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$. Mitte: der elektrische Widerstand (grün) und seine Temperaturableitung (orange). Die Widerstandsmessungen sind von G. Friemel am IFW durchgeführt wurden und in [106] publiziert. T_S wird über die eingezeichnete Konstruktion und T_N durch das Minimum der unteren Anomalien bestimmt. Unten: Der thermische Ausdehnungskoeffizient α gemessen von L. Wang [116]. Bei T_S zeigt α einen Wendepunkt und bei T_N ein (ausgedehntes) Minimum. Alle Graphen: In allen Messgrößen lässt sich das Einsetzen der afm SDW in der Temperatur klar von der strukturellen Verzerrung unterscheiden. Der Vergleich mit den anderen Messgrößen zeigt, dass die Übergangstemperaturen $T_{S,N}$ durch das entsprechende Maximum in der Anomalie von $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ angegeben werden.

8.3.3 Die Spezifische Wärme von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ohne äußeres Magnetfeld ist für ausgewählte Dotierungen in Abb. 8.9 aufgetragen. Im Hauptbild ist der gesamte gemessene Temperaturbereich für die Dotierungen $x = 0$ (grün), $x = 0,051$

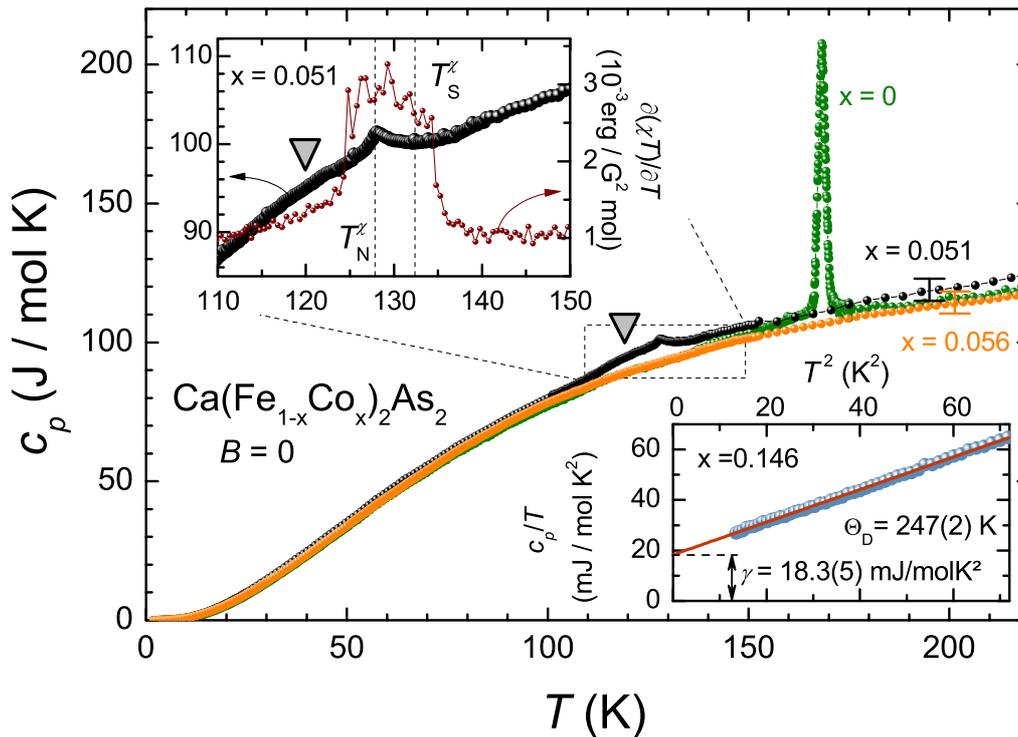


Abbildung 8.9.: Die Temperaturabhängigkeit der spezifische Wärme von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ für ausgewählte Dotierungen ohne äußeres Magnetfeld. Hauptbild: Die spezifische Wärme für die Dotierungen $x = 0$ (grün), $x = 0,051$ (schwarz) und $x = 0,056$ (gelb) im gesamten gemessenen Temperaturbereich (Erläuterungen s. Text). Nebenbild o.l.: Die Anomalie in der spezifischen Wärme von $x = 0,051$ im Vergleich zu der aus $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$. Das Dreieck markiert T_N^z , das durch Neutronenstreuung bestimmt wurde (s. Text). Nebenbild u.r.: Der Tieftemperaturbereich von c_p/T aufgetragen gegen T^2 für die höchste erreichte Dotierung $x = 0,146$, die einen metallischen Grundzustand aufweist (gemessen von M. Abdel-Hafiez [117]). Die durchgezogene Linie ist eine Debye'sche Tieftemperaturanpassung nach Gl. (1.23) (Diskussion s Text).

(schwarz) und $x = 0,056$ (gelb) gezeigt. Oberhalb von $T_{S,N}^{x=0} \approx 170$ K haben alle Proben im Rahmen der experimentellen Unsicherheit³ dieselbe spezifische Wärme.

Im Vergleich zur Anomalie von $x = 0$ bei $T_{S,N}$ liegt die von $x = 0,051$ bei tieferen Temperaturen und ist wesentlich kleiner und breiter. Im Nebenbild o.l. von Abb. 8.9 ist die Anomalie von $x = 0,051$ vergrößert dargestellt und wird mit der in der Ableitung $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ verglichen. Es zeigt sich eine Spitze in c_p bei der Temperatur, für die in $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ der Phasenübergang zur SDW-Ordnung bestimmt wurde. Eine Anomalie bei T_S^x kann in c_p nicht beobachtet werden. Allerdings lässt sich in der Umgebung von $T_N^n = 120$ K (graues Dreieck), wie es in durch die Neutronenstreuung bestimmt wurde, im Vergleich zu $x = 0$ und $x = 0.056$ ein zusätzlicher Beitrag zur spezifischen Wärme erkennen (s. Hauptbild von Abb. 8.9). Dies lässt Vermuten, dass die Anomalie in $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ von $x = 0,051$ enger mit dem strukturellen als mit dem magnetischen Phasenübergang verknüpft ist. Eine Erklärung für dieses außergewöhnliche Verhalten der magnetischen Suszeptibilität von $x = 0,051$ lässt sich nicht geben.

³Der gegenüber den polykristallinen $R\text{FeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Proben deutlich größere Fehler ist auf die geringe Größe der einkristallinen $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ -Proben zurückzuführen. Mit typischen Massen von ~ 1 mg ergibt sich aus dem Wiegen bereits eine Unsicherheit von ca. 4%.

In der spezifischen Wärme von $x = 0,056$ lassen sich keine ausgeprägte Anomalien beobachten, die mit dem strukturellen oder magnetischen Phasenübergang in Verbindung stehen. Die Anomalien in $\partial(\chi^{\text{mol}}T)/\partial T$ von $x = 0,056$ sind zum Vergleich um 2 Größenordnungen kleiner als die von $x = 0$. Die Messung des Grades der strukturellen Verzerrung δ und des am Eisenplatz geordneten Momentes mittels Neutronenstreuung führen zum gleichen Trend, bei der gegenüber $x = 0$ deutlich reduzierte Werte ermittelt wurden.

Aus der Messung der spezifischen Wärme einer überdotierten Probe mit $x = 0,146$, die einen metallischen Grundzustand einnimmt, lässt sich ein Sommerfeld-Koeffizient bestimmen, der nicht durch eine Energielücke in der Zustandsdichte an der Fermi-Energie aufgrund einer afm SDW oder Supraleitung reduziert wird. Im Nebenbild u.l. von Abb. 8.9 ist die spezifische Wärme pro Temperatur c_p/T gegen das Quadrat der Temperatur aufgetragen. Aus der Debye'schen Tieftemperaturanpassung nach Gl. (1.23) wurde der Sommerfeld-Koeffizient mit

$$\gamma = 18,3(5) \text{ mJ}/(\text{mol K}^2) \quad (8.1)$$

bestimmt. Dieser ist damit mehr als dreimal so groß wie der in der SDW-Phase von $x = 0$. Die Debye-Temperatur kann mit $247(2) \text{ K}$ angegeben werden und ist rund 6% kleiner als in der undotierten Probe, was mit der höheren Masse des substituierten Kobalts zusammenhängen könnte.

8.3.4 Die Supraleitende Phase

Bereits aus Abb. 8.5 lässt sich für die Proben mit Dotierungen $0,039 \leq x \leq 0,125$ bei tiefen Temperaturen ein zusätzliches diamagnetisches Signal beobachten, dass mit einer supraleitenden Phase in Verbindung steht. In Abb. 8.10 sind die Temperaturabhängigkeiten der magnetischen Volumen-Suszeptibilität $4\pi\chi$ in einem äußeren Feld von $B = 20 \text{ G}$ für diese Proben aufgetragen. Die Kurven wurden um den Entmagnetisierungs-Effekt korrigiert. Dabei konnte der Entmagnetisierungsfaktor nur abgeschätzt werden, da eine genaue Bestimmung der Dicke aufgrund der mechanischen Empfindlichkeit und der Neigung dieser Kristalle zu blättern entfiel. Mit einem typischen Verhältnis der Dicke zur Länge von $30 : 2$ ergibt sich ein Entmagnetisierungsfaktor für alle Proben in Ellipsoiden-Näherung⁴ von ca. 5%, der in die Unsicherheitsangabe in Abb. 8.10 einfließt.

Für die genaue Bestimmung der Sprungtemperatur T_C wurde in der normalleitenden Phase eine Konstante und unterhalb davon eine steigende Gerade an alle Kurven angepasst. Der extrapolierte Schnittpunkt ermittelt T_C und wird in allen Graphen durch ein rotes Dreieck angezeigt. Für $x = 0,07$ ist diese Konstruktion, die auch in [106] Verwendung fand, exemplarisch eingezeichnet. Für einige Proben lässt sich bei der Sprungtemperatur von Zinn $T_C^{\text{Sn}} = 3,8 \text{ K}$ das Einsetzen eines zusätzlichen diamagnetischen Signal beobachten, was auf kleine oberflächliche Rückstände des zur Herstellung verwendeten Flussmittels schließen lässt. Ein Einbau von Zinn in die Kristallstruktur von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ konnte ausgeschlossen werden [106].

⁴Eine ähnliche Näherung wurde bereits für $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Proben in Abschnitt 6.1.3 beschrieben. Die Berechnung erfolgte nach [85].

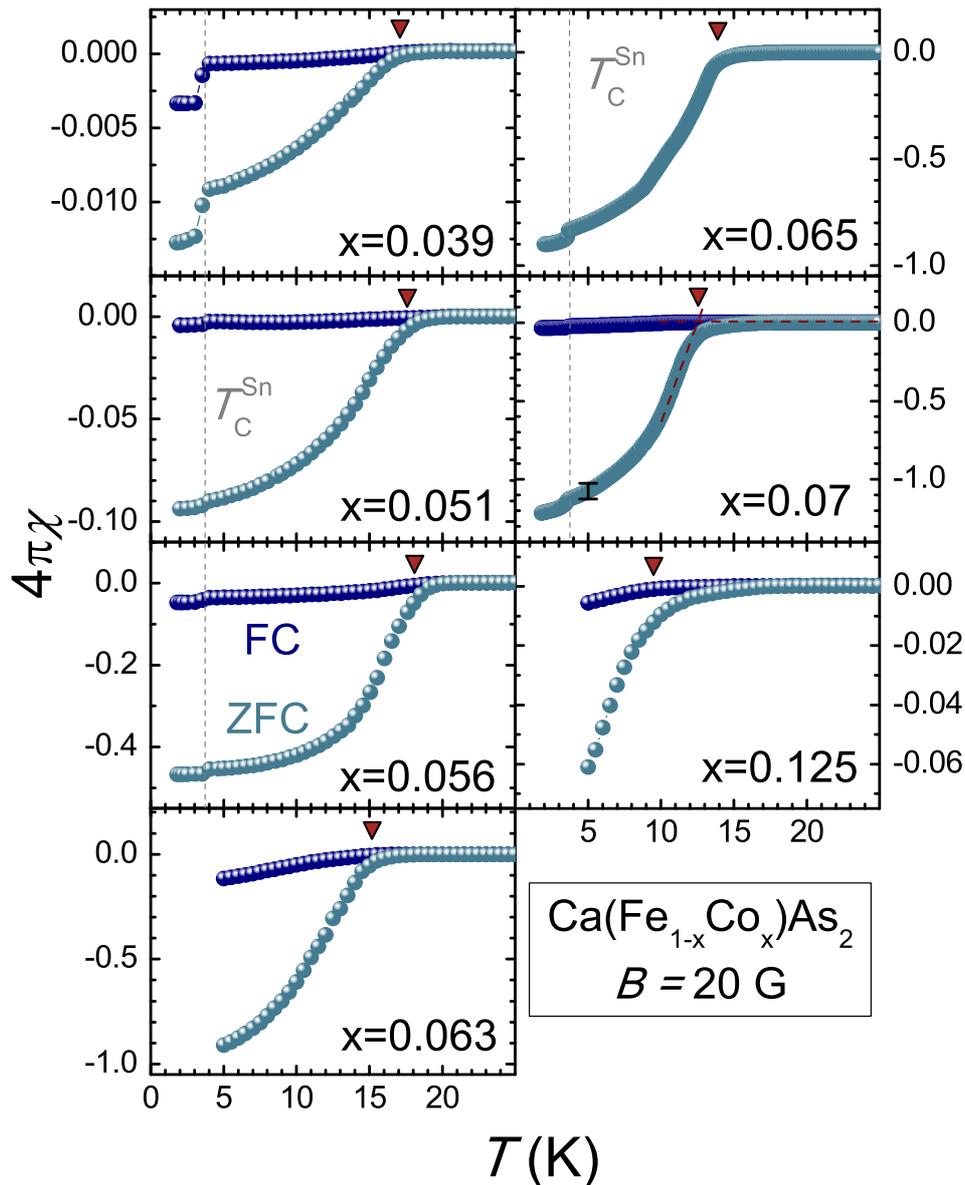


Abbildung 8.10.: Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Volumen-Suszeptibilität von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ für $0,039 \leq x \leq 0,125$ in einem angelegten Feld von 20 G. Die roten gestrichelten Linien im Graphen von $x = 0,07$ stellen die Konstruktion dar, die zur Ermittlung der Sprungtemperatur T_C genutzt wurde [106]. Die roten Dreiecke geben das entsprechende T_C an. Der Fehlerbalken im Graphen von $x = 0,07$ stellt exemplarisch die Unsicherheit dar, die durch die Abschätzung des Entmagnetisierungsfaktors entsteht (s. Text). Mit T_C^{Sn} wird die Sprungtemperatur des zur Kristallzüchtung verwendeten Flussmittels Zinn angegeben, das bei einigen Proben in kleinen Mengen an der Oberfläche zurückbleibt.

Mit steigender Kobalt-Konzentration vergrößert sich das T_C von 17,1 K für $x = 0,039$ auf 18,1 K für $x = 0,056$. Mit weiterer Erhöhung des Kobalt-Gehalts sinkt die Sprungtemperatur sukzessiv, bis schließlich mit einer Konzentration von $x = 0,146$ keine Supraleitung im erfassten Temperaturbereich beobachtet werden kann. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes führen zu einem ähnlichen Ergebnis [106]. Eine ähnliche Dotierungsabhängigkeit zeigt auch der Volumenanteil der supraleitenden Phase. Besser ist dies in Abb. 8.11 zu sehen, wo beide Größen im Vergleich aufgetragen sind.

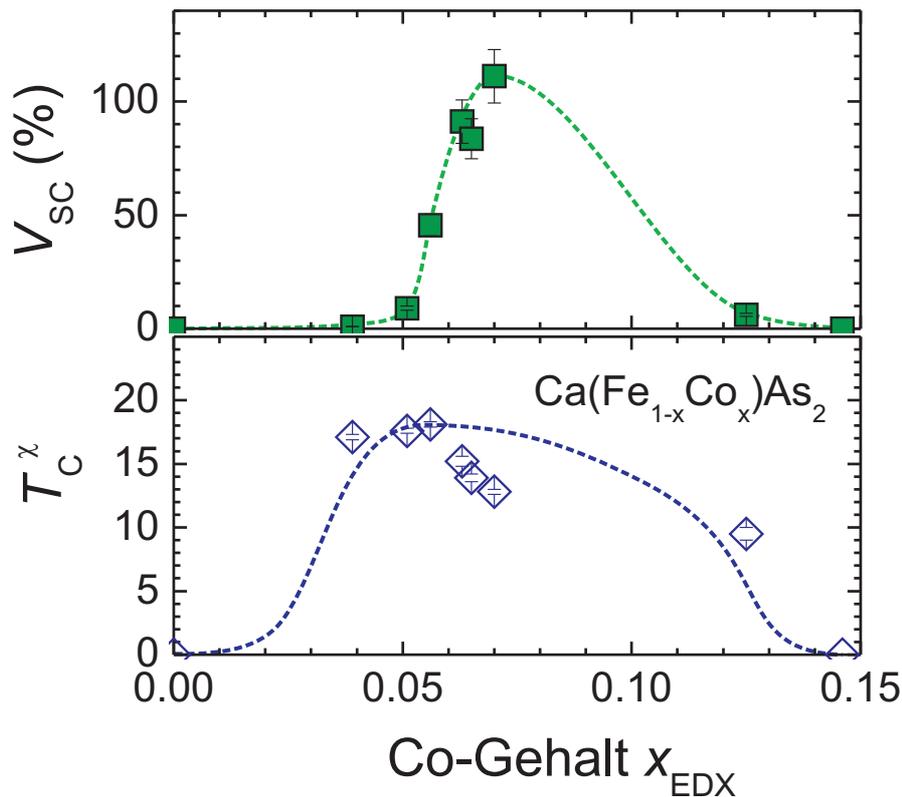


Abbildung 8.11.: Die Dotierungsabhängigkeit des supraleitenden Volumenanteils V_{SC} (oben) und der Sprungtemperatur T_{C}^x (unten). Die gestrichelten Linien deuten den allgemeinen Trend an.

Erstaunlicherweise zeigt die Probe $x = 0,056$ mit dem höchsten T_{C} nur eine Flussverdrängung von ca. 50%. Gleichzeitig ist bei dieser Probe auch die SDW-Phase und orthorhombische Verzerrung zu beobachten (s. Abb. 8.7). Dass nahezu das ganze Volumen supraleitend ist, wird erst bei $x = 0,063$ beobachtet, wenn die Ausprägung der SDW und die strukturelle Phasenumwandlung unterdrückt ist. Für große Kobalt-Konzentrationen verringert sich ähnlich wie die Sprungtemperatur auch der Anteil des supraleitenden Volumens. Eine ausführliche Diskussion dieses Ergebnisses findet im nächsten Abschnitt statt, wenn das Phasendiagramm der ganzen Dotierungsserie besprochen wird.

Abschließend soll noch auf den deutlichen Unterschied zwischen FC- und ZFC-Signal für alle Proben in Abb. 8.10 eingegangen werden. Die Messung der isothermen Magnetisierung bei tiefster Temperatur (hier nicht dargestellt) zeigt für alle Proben ein nahezu lineares Verhalten bis $H = 200 \text{ Oe}$ mit einer sehr kleinen Hysterese. Dies deutet darauf hin, dass die Ebenen zwischen den FeAs-Ebenen, die stets parallel zum äußeren Feld ausgerichtet waren, als gute Pinningzentren dienen können. Starkes Pinning würde im Fall des ZFC ein Eindringen des magnetischen Flusses auch oberhalb von $H_{\text{C}1}$ bis $H = 200 \text{ Oe}$ erschweren und gleichzeitig deren Verdrängung im Fall des FC.

8.4 Das Phasendiagramm

Unter der Verwendung der bisher beschriebenen Daten lässt sich das Phasendiagramm der elektronischen Eigenschaften von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ unter dem Einfluss einer Kobalt-Dotierung erstellen. Dies ist in Abb. 8.12 aufgetragen. Während der magnetische und strukturelle Phasenübergang mit Erhöhung der Kobalt-Konzentration anfänglich nur leicht zu tieferen Temperaturen verschoben wird, verschwinden beide abrupt bei einer Kobalt-Konzentration von $x \geq 0,063$. Außerdem kommt es zu einer Aufspaltung der Übergangstemperaturen für Konzentrationen $x > 0,032$. Eine solche Aufspaltung kann auch im Phasendiagramm von $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ beobachtet werden, während dort jedoch beide Phasenübergänge eine sukzessive Unterdrückung mit steigender Kobalt-Konzentration erfahren [107].

Im Gegensatz zum Phasendiagramm von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ aus Abschnitt 4.4 zeigt das von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ einen Dotierungsbereich $0,039 \leq x \leq 0,056$ mit einer Koexistenz von magnetisch geordneter, strukturell verzerrter Phase und Supraleitung. Diese Koexistenz ist insbesondere für $x = 0,056$ erstaunlich, da diese Probe die höchste Sprungtemperatur T_C zeigt. Für Dotierungen oberhalb davon treten der magnetische und strukturelle Phasenübergang nicht mehr auf und ein vollständiger Flussausstoß wird in der supraleitenden Phase beobachtet, der wie T_C mit weiterer Erhöhung des Kobalt-Gehalts sukzessiv unterdrückt wird. Für eine Probe mit einer Dotierung von $x = 0,146$ kann weder eine magnetische Ordnung noch Supraleitung beobachtet werden.

Für die Besonderheit der Koexistenz von SDW-Ordnung und Supraleitung im Phasendiagramm von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ sowie dem abrupten Verschwinden der magnetisch geordneten und strukturell verzerrten Phase über Kobalt-Dotierung fanden Prokeš *et al.* folgende Erklärung [111]. In allen bisher untersuchten Pniktiden $\text{RFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ und $\text{M}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ zeichnet sich eine klare Korrespondenz zwischen der orthorhombischen Verzerrung und magnetischen Ordnung auf der einen Seite und der Stabilisierung der tetragonalen Struktur und dem Auftauchen von Supraleitung auf der anderen Seite ab. In dem undotierten CaFe_2As_2 konnte die Koexistenz beider struktureller Phasen unter quasi-hydrostatischem [118] und uniaxialem Druck [119] beobachtet werden. Des weiteren reagiert das undotierte CaFe_2As_2 sehr empfindlich auf einen äußeren Druck mit einer Strukturumwandlung in eine kollabierte tetragonale Phase⁵[120]. Dies lässt darauf schließen, dass $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ viel stärker auf die Veränderungen des internen Drucks durch die Kobalt-Substitution reagieren sollte als die Schwesterverbindung $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, was durch die stärkere Dotierungsabhängigkeit der c -Achse von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ bestätigt wird [106].

Die Hypothese von Prokeš *et al.* ist nun, dass mit der Erhöhung des Kobalt-Gehalts in $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ der Anteil der tetragonalen Phase innerhalb der orthorhombisch verzerrten Phase bei tiefen Temperaturen zunimmt und mit $x \approx 0,06$ die Struktur nicht mehr verzerrt wird. Mit einer Dotierung von rund 6 % wäre jedes 16. Eisenion durch ein Kobaltion ersetzt. Unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung wäre dann der durchschnittliche Abstand zwischen den Kobaltionen 11 \AA in der ab -Ebene und $9,7 \text{ \AA}$ senkrecht dazu. Sie

⁵Diese hat dieselbe Symmetrie, wie die tetragonale Phase, jedoch eine um 9 % stark reduzierte c -Achse [120]

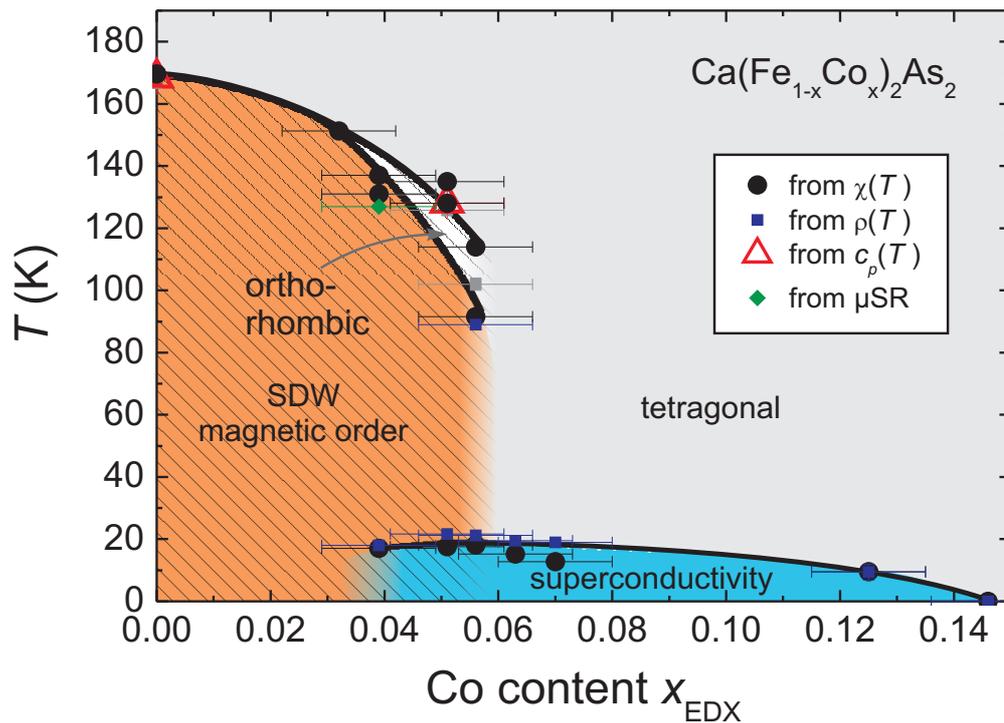


Abbildung 8.12.: Das elektronische Phasendiagramm von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, wie es im Wesentlichen aus der magnetischen Suszeptibilität und der spezifischen Wärme ermittelt wurde. Zum Vergleich sind die Ergebnisse des elektrischen Widerstands [106] und der μSR [77] ebenfalls eingetragen. Dieser Graph ist in ähnlicher Form in [106] publiziert.

argumentieren weiterhin, dass dies ungefähr der kritische Abstand sei, um die Fe–Fe- und Fe–As-Bindungen so zu beeinflussen, dass die tetragonale Struktur stabilisiert werde.

Wäre dieses Modell korrekt und die Kobalt-Verteilung gleichmäßig in allen Proben, dann würde sich T_S kaum mit der Erhöhung der Kobalt-Konzentration ändern und der Übergang zur unverzerrten Phase abrupt, wenn der kritische Wert überschritten ist. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass lokal die Kobalt-Konzentration etwas variiert und sich damit Bereiche mit einer orthorhombischer Verzerrung ausbilden, während die Anderen in der tetragonalen Phase verbleiben. Die anfänglich kleine und später sehr starke Unterdrückung von T_S wäre damit eine Folge der endlichen Variation der Kobalt-Konzentration. Das Verhalten des supraleitenden Volumen-Anteils, erst den Wert des Probenvolumens einzunehmen, wenn die orthorhombische Phase vollständig unterdrückt ist, steht im Einklang mit dieser Erklärung.

9 Universelle Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität

In diesem Kapitel wird eine quantitative Analyse des Hochtemperaturverhaltens der magnetischen Suszeptibilität der Eisen–Pniktide vorgenommen. Es wird gezeigt, dass das lineare Verhalten bei Raumtemperatur universell für alle Eisen–Pniktide ist und sich keinesfalls nur auf $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ und $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ beschränkt. Am Ende wird ein Überblick über die wichtigsten theoretischen Arbeiten zu diesem Phänomen gegeben.

9.1 Zusammenfassung der experimentellen Befunde

Im Hauptbild von Abb. 9.1 ist die Temperaturabhängigkeit der molaren statischen Suszeptibilität von LiFeAs in einem äußeren Feld von $B = 1\text{ T}$ parallel zu den FeAs -Ebenen aufgetragen. Das wesentliche Strukturelement von LiFeAs sind die gleichen FeAs -Ebenen wie bei den bereits besprochenen Eisen–Pniktiden, die wechselseitig in c -Richtung gestapelt sind [121]. Dazwischen befinden Doppelschichten von Li -Ionen und die Einheitszelle hat eine tetragonale Symmetrie [121]. Bei $\text{Li}_{1-\delta}\text{FeAs}$ kommt es zu einem so genannten Selbstdotierungseffekt [122], bei welchem mit einem ausreichenden Defizit δ vom stöchiometrischen Verhältnis auch ohne weitere Dotierung Supraleitung bis zu einer Sprungtemperatur $T_C = 18\text{ K}$ beobachtet werden kann [121]. Das Einsetzen einer afm SDW oder die Verzerrung in eine orthorhombische Struktur konnte nicht festgestellt werden [122]. Die genaue Abweichung vom stöchiometrischen Verhältnis ist bei der in Abb. 9.1 untersuchten Probe nicht bekannt und es wurde ein $T_C = 16,4(1)\text{ K}$ mit einem supraleitenden Volumenanteil von ca. 60 % bei tiefster Temperatur bestimmt (s. Nebenbild von Abb. 9.1). Bei tiefen Temperaturen, kurz vor Erreichen des supraleitenden Zustandes, kommt es zu einem ausgeprägten Anwachsen der Suszeptibilität, wie es auch in ähnlicher Form bei den hochdotierten supraleitenden $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Proben beobachtet wurde (vgl. Abb. 4.1). Ab einer Temperatur von ca. 200 K zeigt sich bei LiFeAs ein mit steigender Temperatur linear ansteigendes Verhalten der Suszeptibilität. Dies ist besonders gut an der Temperaturableitung $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T$ zu erkennen, die auf den konstanten Wert $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T|_{T\approx 300\text{ K}} = 7(1,3) \cdot 10^{-7}\text{ erg}/(\text{G}^2\text{ mol K})$ sättigt (rote Dreiecke in Abb. 9.1).

Eine dem $\text{Li}_{1-\delta}\text{FeAs}$ sehr ähnliche Verbindung ist $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$, bei welcher die Ebenen zwischen den FeAs -Ebenen durch Doppelschichten von Na -Ionen gebildet werden [123]. Auch bei dieser Verbindung kommt es zu einem Selbstdotierungseffekt [122] und Supraleitung tritt bei ausreichendem Defizit δ des Alkali-Ions auf. Im Gegensatz zu $\text{Li}_{1-\delta}\text{FeAs}$ konnte

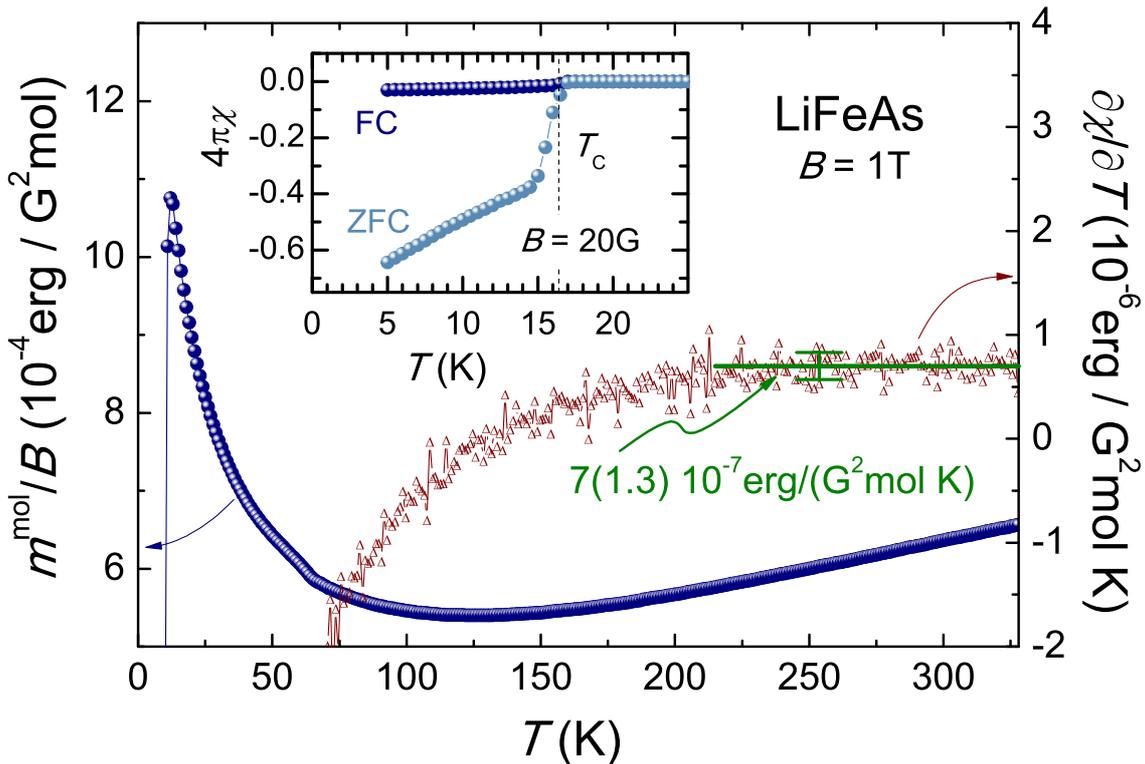


Abbildung 9.1.: Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von LiFeAs. Hauptbild: Der gesamte gemessene Temperaturbereich in einem äußeren Feld parallel zu den FeAs-Ebenen von $B = 1$ T (blaue Punkte, linke Ordinate) und die dazugehörige Temperaturableitung (rote Dreiecke, rechte Ordinate). Bei hohen Temperaturen kommt es zu einem ausgeprägten linearen Anstieg von $\chi^{\text{mol}}(T)$, der besonders gut an der Sättigung der Ableitung auf den konstanten Wert $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T|_{T \approx 300\text{K}} = 7(1,3) \cdot 10^{-7} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol K})$ zu erkennen ist. Insert: Tieftemperaturbereich in einem Feld von $B = 20$ G. LiFeAs nimmt bereits ohne Dotierung einen supraleitenden Grundzustand mit der Sprungtemperatur $T_C = 16,4(1)$ K ein.

in den $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ -Proben von Li *et al.* mittels Neutronendiffraktion die Verzerrung in eine orthorhombische Kristallstruktur bei $T_S \approx 50$ K und das Einsetzen einer afm SDW bei $T_N \approx 39$ K festgestellt werden [122]. Die gleiche Probe zeigt einen supraleitenden Grundzustand mit einer Sprungtemperatur T_C von 23 K für das Einsetzen des Widerstandsabfalls und 8 K für das Erreichen des Nullwerts [124]. Die Temperaturabhängigkeit der molaren statische Suszeptibilität in einem äußeren Feld von $B = 1$ T parallel zu den FeAs-Ebenen von NaFeAs ist in Abb. 9.2 aufgetragen. Wie bei der LiFeAs-Probe zuvor ist auch hier die genaue Abweichung vom stöchiometrischen Verhältnis nicht bekannt. Die Sprungtemperatur wird mit $T_C = 10,8(2)$ K bestimmt und bei 5 K ein supraleitender Volumenanteil von ca. 60% erreicht (s. Insert im Nebenbild von Abb. 9.2). Auch in dieser Verbindung kommt es zu einem linearen Ansteigen der Suszeptibilität bei hohen Temperaturen. Durch den Aufschwung der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen lässt sich dieses Verhalten im Hauptbild von Abb. 9.2 schwer erkennen. In der Probe von Chen *et al.* ist dieser Aufschwung deutlich kleiner, wodurch der lineare Anstieg von $\chi(T)$ bei hohen Temperaturen sehr deutlich zu sehen ist [124]. Für die Bestimmung des Anstiegs bei hoher Temperatur wurde eine lineare Anpassung an die Daten vorgenommen. Diese ist im Nebenbild von Abb. 9.2 aufge-

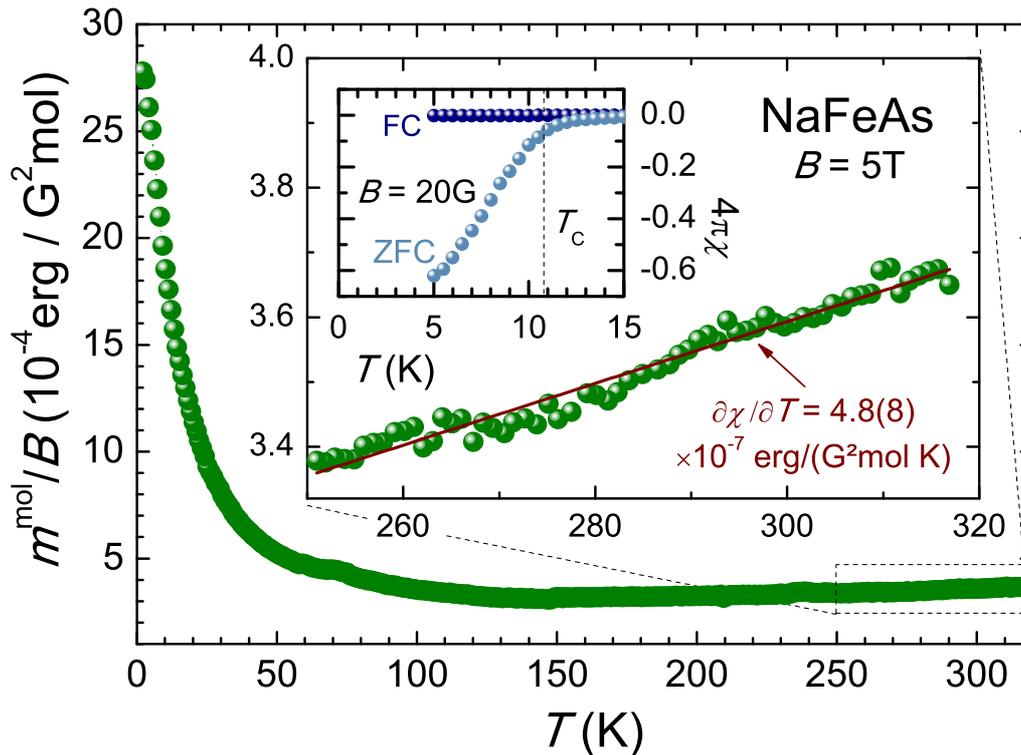


Abbildung 9.2.: Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von NaFeAs. Hauptbild: Der gesamte gemessene Temperaturbereich in einem äußeren Feld parallel zu den FeAs-Ebenen von $B = 1$ T. Nebenbild: Vergrößerung des Hochtemperaturbereichs, in welchem $\chi(T)$ ein lineares Verhalten mit dem Anstieg $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T|_{T\approx 300\text{K}} = 4,8(8) \cdot 10^{-7} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol K})$ zeigt. Insert im Nebenbild: Tieftemperaturbereich in einem Feld von $B = 20$ G. NaFeAs hat ebenfalls ohne Dotierung einen supraleitenden Grundzustand mit der Sprungtemperatur $T_C = 10,8(2)$ K.

tragen, einer Vergrößerung des entsprechenden Temperaturbereichs. Es wurde ein Anstieg von $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T|_{T\approx 300\text{K}} = 4,8(8) \cdot 10^{-7} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol K})$ ermittelt.

Eine quantitative Analyse des Anstiegs der Suszeptibilität in der Umgebung von Raumtemperatur für alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, LiFeAs und NaFeAs erfolgt in Abb. 9.3. Die Anstiege wurden dort auf ein Mol As normiert, sodass im Vergleich für eine fest gegebene Substanzmenge alle Proben dieselbe Zahl an FeAs-Ebenen haben. Dieser Vergleich kommt zu dem erstaunlichen Ergebnis, dass alle Verbindungen unabhängig von ihrer Dotierung respektiv ihres Grundzustandes im Rahmen der Unsicherheit den gleichen Anstieg der Suszeptibilität bei Raumtemperatur zeigen. Der Mittelwert für alle Proben ist $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T|_{T\approx 300\text{K}} = 5,4(8) \cdot 10^{-7} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol}_{\text{As}} \text{ K})$ und wird durch die gestrichelte Linie in Abb. 9.3 markiert.

Der Anstieg der Suszeptibilität mit steigender Temperatur ist ein Maß dafür, wie sich das magnetische Dipolmoment der Probe vergrößert. In Abschnitt 4.5 konnte gezeigt werden, dass die Messung der makroskopischen Suszeptibilität tatsächlich die Spinsuszeptibilität wiedergibt (vgl. Abb. 4.11). Somit stellt die Vergrößerung des makroskopischen Dipolmoments ein Maß für die Erhöhung des magnetischen Momentes in den FeAs-Ebenen dar. Umso erstaunlicher ist die Tatsache, dass dieser Zuwachs mit steigender Temperatur nicht nur unabhängig von der Dotierung, d. h. der Zahl freier Ladungsträger in den FeAs-

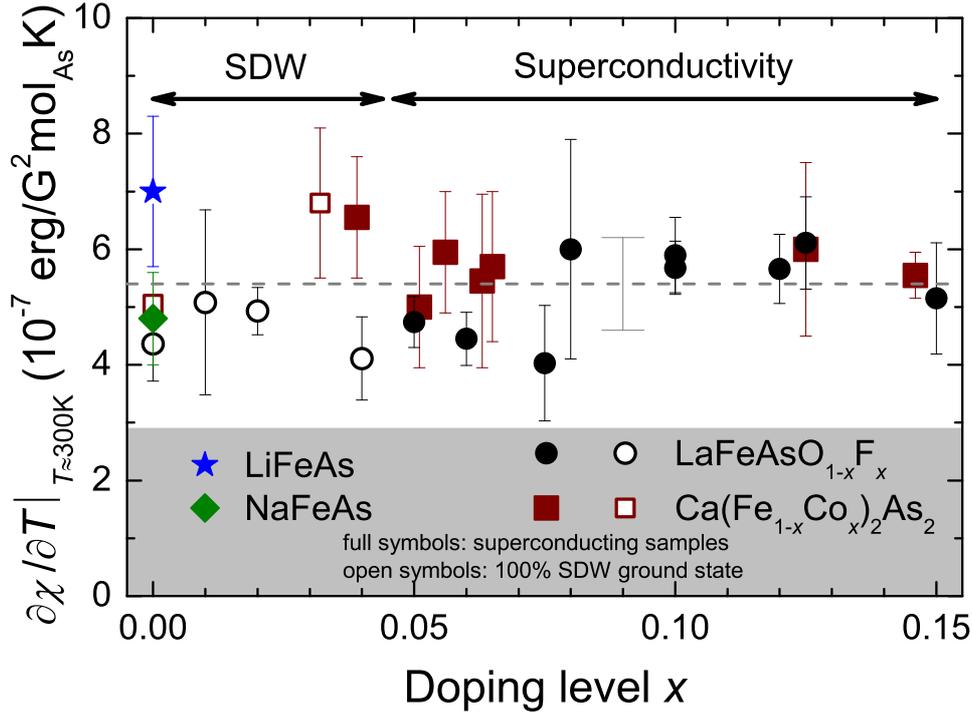


Abbildung 9.3.: Die Dotierungsabhängigkeit des Anstiegs $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T|_{T\approx 300\text{K}}$ der Suszeptibilität der Eisen-Pniktide in der Umgebung von Raumtemperatur. Für $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ und $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ repräsentieren die offenen Symbole Proben mit 100% Volumenanteil im afm SDW-Grundzustand und die gefüllten Symbole Proben, die Supraleitung zeigen. Für $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ sind die entsprechenden Dotierungsbereiche im oberen Teil des Graphen für eine bessere Orientierung gekennzeichnet. Alle Verbindungen zeigen unabhängig von ihrer Dotierung respektiv ihrem Grundzustand im Rahmen der Unsicherheit den gleichen Anstieg der Raumtemperatur-Suszeptibilität, wenn diese auf ein Mol Arsen normiert wird. Der Mittelwert für alle Proben ist $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T|_{T\approx 300\text{K}} = 5,4(8) \cdot 10^{-7} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol}_{\text{As}} \text{ K})$ und wird durch die gestrichelte Linie markiert. Dieser Graph ist in ähnlicher Form in [71] veröffentlicht.

Ebenen, sondern auch von der Substanzklasse ist. Dies scheint eine allgemeine Eigenschaft der FeAs-Ebenen zu sein und wird auch durch zahlreiche experimentelle Arbeiten anderer Gruppen bestätigt. Ein lineares Verhalten der Suszeptibilität bei hohen Temperaturen wurde für LaOFeAs ebenfalls von McGuire *et al.* [36] gemessen, für CaFe_2As_2 von Ronning *et al.* [105] und Wu *et al.* [115], für $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ von Wang *et al.* [38]¹, Sales *et al.* [125] und Ni *et al.* [107] (ohne nennenswerte Abhängigkeit von der Dotierung) und für SrFe_2As_2 von Yan *et al.* [126]. Neben den in der vorliegenden Arbeit gezeigten Daten von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ haben Zhang *et al.* auch einen Vergleich der Suszeptibilitäten der $M\text{Fe}_2\text{As}_2$ -Verbindungen aus einigen der zuvor genannten Arbeiten untereinander vorgenommen und konnten zeigen, dass auch hier der Anstieg systemunabhängig ist [127].

In Abschnitt 4.5 wurde bereits für $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ gezeigt, dass nicht nur der Anstieg sondern auch der Absolutwert der Suszeptibilität bei Raumtemperatur von der Dotierung unabhängig ist. Es wurde weiterhin gezeigt, dass sich durch eine lineare Anpassung nach Gl. (4.5) an $\chi(T \approx 300 \text{ K})$ ein Wert χ_0 bestimmt werden kann, von dem angenommen wird, dass dieser der Pauli-Suszeptibilität bei $T = 0$ proportional ist. Auch χ_0 ist von der Do-

¹Hier wurde ein perfekt linearer Anstieg bis $T = 700 \text{ K}$ für $x = 0$ beobachtet.

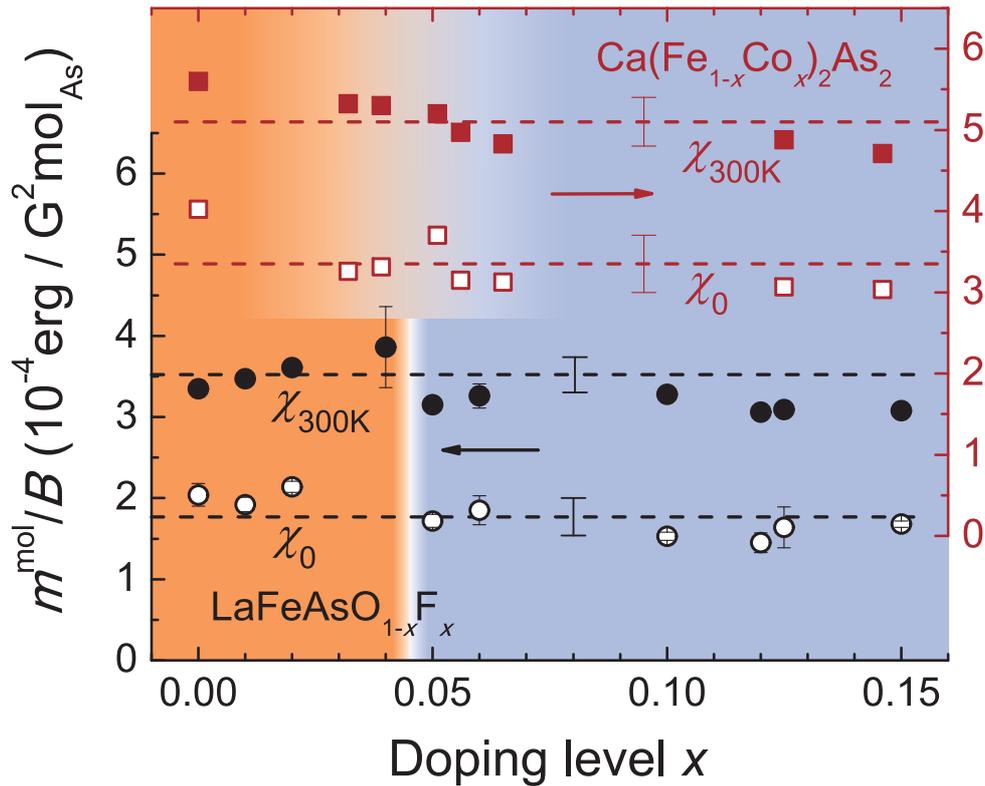


Abbildung 9.4.: Die Dotierungsabhängigkeit der Raumtemperatur-Suszeptibilität $\chi_{300\text{K}}$ und der extrapolierten Grundzustands-Suszeptibilität χ_0 der Eisen-Pniktide $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (linke Ordinate) und $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ (rechte Ordinate). Für $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ wurden diese Daten bereits in Abb. 4.10 gezeigt. Im Rahmen der Unsicherheit kann keine signifikante Abhängigkeit dieser Werte von der Dotierung für beide Substanzen ermittelt werden, obwohl sich der Grundzustand durch ausreichende Dotierung ändert. Der Dotierungsbereich, indem die Proben eine afm SDW als Grundzustand annehmen, ist orange unterlegt und der Bereich des supraleitenden Grundzustands blau. Es ist zu beachten dass es in $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ein Koexistenzbereich beider Phasen gibt (s. Abschnitt 8.4). Die gestrichelten Linien geben die entsprechenden Mittelwerte und die Fehlerbalken die dazugehörige Standardabweichung an.

tionierung unabhängig (vgl. Abb. 4.10). Für die Suszeptibilitäten von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ aus Abb. 8.3 wurde eine analoge Analyse durchgeführt und zusammen mit dem Ergebnis von $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ in Abb. 9.4 aufgetragen. Auch für $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ zeigt sich keine signifikante Abhängigkeit beider Werte von der Kobalt-Konzentration und es können die Mittelwerte

$$\chi_{300\text{K}} = 5,1(3) \cdot 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol}_{\text{As}}) \quad (9.1)$$

$$\chi_0 = 3,35(35) \cdot 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol}_{\text{As}}) \quad (9.2)$$

angegeben werden, wenn auf ein Mol As normiert wird.

Im Gegensatz zum Anstieg unterscheiden sich diese Werte deutlich von den Ergebnissen der $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Serie (s. Abschnitt 4.5). Es muss jedoch dabei berücksichtigt werden, dass die gemessenen $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ -Proben polykristallin und die $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ -Proben einkristallin sind. Für $M\text{Fe}_2\text{As}_2$ -Einkristalle wurde eine Anisotropie der Werte von χ_{ab} für Felder parallel zu den FeAs-Ebenen zu χ_{c} senkrecht dazu beobachtet [105, 126, 115, 38].

Der Anstieg ist stets isotrop. Berücksichtigt man den Unterschied von $\chi_{ab}(T)$ zu $\chi_c(T)$ für CaFe_2As_2 , wie er durch Ronning *et al.* gemessen wurde [105], müssen die Werte $\chi_{0;300\text{K}}^{\text{ab}}$ von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ um ca. $0,4 \cdot 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol}_{\text{As}})$ reduziert werden, möchte man den polykristallinen Durchschnitt² $\chi_{0;300\text{K}}^{\text{poly}}$ erhalten. Der Vergleich von χ_0 zwischen $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ und $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ führt zu dem Verhältnis

$$\frac{\chi_0^{\text{La1111}}}{\chi_{0;\text{poly}}^{\text{Ca122}}} = \frac{1,77 \cdot 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol}_{\text{As}})}{2,95 \cdot 10^{-4} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol}_{\text{As}})} \approx 1 : 1,66(21). \quad (9.3)$$

Da sowohl die Pauli-Suszeptibilität Gl. (1.53) als auch der Sommerfeld-Koeffizient aus Gl. (1.7) direkt proportional zur Zustandsdichte $D(E_F)$ an der Fermi-Energie ist, ist es sinnvoll, ebenfalls die Sommerfeld-Koeffizienten beider Systeme zu vergleichen. Für $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ wurde für eine überdotierte Probe mit $x = 0,146$, die weder eine afm SDW noch Supraleitung zeigt, ein Sommerfeld-Koeffizient $\gamma_{\text{Ca122}} = 9,15(25) \text{ mJ}/(\text{mol}_{\text{As}} \text{ K}^2)$ ermittelt (s. Gl. (8.1)). Für $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ stand bis zur Fertigstellung der vorliegenden Arbeit keine überdotierte Probe zur Verfügung. Für das undotierte LaOFeAs wurde im Abschnitt 3.3 der Sommerfeld-Koeffizient mit $\gamma_{\text{La1111}}^{\text{SDW}} = 4,81(16) \text{ mJ}/(\text{mol}_{\text{As}} \text{ K}^2)$ bestimmt, der aufgrund der SDW-Phase gegenüber dem Sommerfeld-Koeffizienten einer unmagnetischen Probe deutlich reduziert sein sollte. Dementsprechend ist der Sommerfeld-Koeffizient von $\text{LaFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$, der mittels Gl. (1.48) aus der Sprunghöhe der Anomalie in der spezifischen Wärme am supraleitenden Phasenübergang bestimmt wurde, mit $\gamma_{\text{La1111}}^{\text{BCS}} = 6,5(3) \text{ mJ}/(\text{mol}_{\text{As}} \text{ K}^2)$ etwas größer. Unter der Annahme, dass dieser Sommerfeld-Koeffizient der Zustandsdichte der normalleitenden Phase proportional ist und dieser wie χ_0 nicht signifikant durch Dotierung geändert würde, lässt der Vergleich

$$\frac{\gamma_{\text{La1111}}^{\text{BCS}}}{\gamma_{\text{Ca122}}} = \frac{6,5(3) \text{ mJ}/(\text{mol}_{\text{As}} \text{ K}^2)}{9,15(25) \text{ mJ}/(\text{mol}_{\text{As}} \text{ K}^2)} \approx 1 : 1,4(1) \quad (9.4)$$

den Schluss zu, dass das gegenüber $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ höhere χ_0 von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ direkt mit der höheren Zustandsdichte $D(E_F)$ zusammenhängt und keine verstärkten Wechselwirkungen gemäß Gl. (1.9) auftreten.

In Tab. 9.1 werden die in dieser Arbeit ermittelten Werte für χ_0 und $\chi_{300\text{K}}$ mit ausgewählten strukturellen Parametern der entsprechenden Substanzklasse verglichen. Es zeigt sich, dass keine direkte Korrelation von χ_0 ($\chi_{300\text{K}}$) mit dem Abstand d_{FeAs} der FeAs-Ebenen besteht. Anders verhält sich mit den As-Fe-As-Bindungswinkeln α (die As-Ionen liegen in der gleichen As-Ebene) und β (die As-Ionen liegen in verschiedenen As-Ebene). Während die Sprungtemperatur T_C dann maximiert wird, wenn $\alpha = \beta = 109,47^\circ$ ist [52], d. h. die FeAs₄-Moleküle perfekte Tetraeder bilden, vergrößert sich die Suszeptibilität χ_0 ($\chi_{300\text{K}}$), wenn die As-Ionen von der Eisen-Ebene „weggedrückt“ werden, d. h. β größer und α kleiner wird.

²Bei einer Gleichverteilung aller Kristallrichtungen in einem Polykristall ergäbe sich $\chi_{\text{poly}}(T)$ aus $(2\chi_{ab}(T) + \chi_c(T))/3$.

| Verbindung | d_{FeAs} (Å) | α (°) | β (°) | χ_0 $\left(\frac{10^{-4} \text{ erg}}{\text{G}^2 \text{ mol}_{\text{As}}}\right)$ | $\chi_{300\text{K}}$ $\left(\frac{10^{-4} \text{ erg}}{\text{G}^2 \text{ mol}_{\text{As}}}\right)$ |
|------------|--------------------------|---------------------|---------------------|---|---|
| La1111 | 8,7262 ^a | 114 ^a | 107 ^a | 1,77(23) | 3,25(20) |
| NaFeAs | 7,0396 ^b | 108,27 ^b | 110,07 ^b | 2,2(3) | 3,59(3) |
| Ca122 | 5,875 ^c | 107,68 ^d | 110,38 ^d | 3,35(35) | 5,1(3) |
| LiFeAs | 6,364 ^e | 102,88 ^e | 112,87 ^e | 4,20(3) | 6,3 |

Tabelle 9.1.: Der Vergleich von χ_0 und $\chi_{300\text{K}}$ mit den strukturellen Eigenschaften der entsprechenden Verbindungsklasse. Mit La1111 ist die Dotierungsserie $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ und mit Ca122 die Serie $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ bezeichnet. Der Abstand zwischen den FeAs-Ebenen wird mit d_{FeAs} angegeben. Der Winkel zwischen den As-Fe-As-Bindungsachsen wird mit β bezeichnet, wenn jeweils ein As-Ion in der Ebene oberhalb und unterhalb der Eisen-Ebene liegt, und mit α wenn die Arsen-Ionen in derselben Ebene liegen (vgl. Abb. 3.1). Die Strukturdaten wurden folgenden Arbeiten entnommen: (a) [33], (b) [123], (c) [106], (d) [120], (e) [128].

9.2 Zusammenfassung theoretischer Arbeiten

Die magnetischen Eigenschaften der Eisenpniktide in der paramagnetischen Phase und im besonderen der Anstieg bei Raumtemperatur $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T|_{T\approx 300\text{K}}$ hängen weder signifikant vom Dotierungsgrad noch von der hier untersuchten Materialklasse ab. Dieser Befund gilt sowohl für $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, wo der Grundzustand vollständig von einem afm geordneten schwachen Metall zu einem nichtmagnetisch geordnetem Supraleiter wechselt, als auch für $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, welches einen inhomogenen supraleitenden Zustand aufweist. Weder die Unterdrückung der magnetischen Ordnung und des strukturellen Phasenübergangs, noch die Entwicklung des supraleitenden Grundzustandes beeinflussen den Anstieg $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T$ weit oberhalb der Ordnungstemperaturen. Die experimentelle Tatsache, dass sich eine solch beständige Eigenschaft nicht nur über einen weiten Dotierungsbereich, sondern darüber hinaus auch in unterschiedlichen Materialien beobachten lässt, macht es sehr unwahrscheinlich, dass diese nur von winzigen Details der Fermioberfläche und ausschließlich elektronischen Effekten abhängt. Allerdings lassen sich durch die vorliegenden Daten Beschreibungsansätze nicht ausschließen, die empfindlich von wohldefinierten Nesting-Bedingungen abhängen, insbesondere der Bandfüllung oder einzigartige Bandeffekte. Sie bekräftigen ein solches Szenario aber auch nicht.

Im Gegensatz dazu kann der Ansatz diskutiert werden, dass magnetische Wechselwirkungen für die beobachteten Eigenschaften relevant sind [71]. Da, wie im Abschnitt 4.5 gezeigt, die makroskopische Suszeptibilität der intrinsischen Spinsuszeptibilität entspricht, führen die vorliegenden Daten zu dem Schluss, dass das magnetische Moment pro Eisenplatz, welches durch das konstante äußere Magnetfeld ausgerichtet wird, beim Abkühlen der Probe kleiner wird. Dieses Verhalten ist typisch für das Aufkommen afm Wechselwirkungen in Systemen, die durch eine Energielücke in der Spinbesetzung bestimmt werden. Klassische Vertreter, bei denen eine Ausbildung von Spinsingulets zu einer positiven Stei-

gung der Suszeptibilität führt, d. h. $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T > 0$, sind so genannte Spinleitern³, Spindimere oder Haldaneketten [129, 130, 131]. Tatsächlich unterstützen theoretische Arbeiten, die den Versuch unternehmen, die oben gezeigten Daten zu erklären, das Szenario lokaler afm Wechselwirkungen.

Kürzliche theoretische Arbeiten, die den Versuch unternehmen, die vorliegenden Daten zu beschreiben, bekräftigen in der Tat ein Szenario mit lokalen afm Wechselwirkungen [132, 133, 134, 135, 136, 137, 138]. Auch wenn miteinander unvereinbare Ansätze, d. h. zum einen im Limes starker und zum anderen im Limes schwacher Kopplung, verwendet wurden, kommen alle diese Untersuchungen miteinander überein, dass der beobachtete Anstieg von $\chi(T)$ auf einen außergewöhnlichen metallischen Zustand mit afm Korrelationen hindeutet, die bis in den Hochtemperaturbereich bestehen. Die Gruppe um G. M. Zhang beschrieben die Daten im Rahmen eines zweidimensionalen (2D) frustrierten afm Heisenberg-Modells und zeigten, dass die in Abb. 4.1 gezeigten Daten einen überzeugenden Beweis für die Existenz eines breiten Fluktuationsfenster der *lokalen* magnetischen Momente liefern [127]. Ein itineranter Ansatz, bei dem das Nesting die afm Korrelationen der SDW entlang des reziproken Gittervektors $q = (\pi; \pi)$ verstärkt, wird in den Arbeiten [132, 133, 134] diskutiert. Insbesondere konnten Korshunov *et al.* zeigen, dass die lineare Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität eine allgemeine Eigenschaft von 2D Fermiflüssigkeiten ist. Bemerkenswert dabei ist die quantitative Übereinstimmung von berechneter und gemessener Steigung $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T$ für alle Dotierungen [134]. Über diese Übereinstimmung, die eine Rechtfertigung des itineranten Ansatzes liefert, hinaus sehen die Autoren von [134] in den vorliegenden Daten die erste Beobachtung eines nichtanalytischen Verhalten der 2D Spinsuszeptibilität.

Im Gegensatz dazu wurden in anderen Arbeiten die Daten aus Abb. 4.1 als hinreichende Bestätigung für die Bildung von Singulettpaaren bei hohen Temperaturen gesehen [136, 4]. Als Kopplungsmechanismus wurde hierbei die Ausbildung von Polaronen herangezogen, unter Einbeziehung ihrer Dynamik und ihrer Tendenz, anziehende Kräfte zu vermitteln. Es wurde erörtert, dass vorgeformte Singulettpaare mit Bindungsenergien von 100 meV und mehr, direkt zu einer Beschreibung des experimentellen Befundes führe.

Es sei hier angemerkt, dass die Messung der statischen Suszeptibilität allein eine elektronische Ursache des ungewöhnlichen Temperaturverhaltens von $\chi(T)$ nicht ausschließt. In experimentellen Arbeiten über Untersuchungen der Kernspinresonanz wurde die Verbindung des Temperaturverhaltens von der Knight-Verschiebung K_S und der Spin-Gitter-Relaxationsrate T_1^{-1} zu einer Pseudospinlücke⁴ kontrovers diskutiert [139, 72, 140]. Der experimentelle Befund einer nahezu konstanten Steigung $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T$ ließe den außergewöhnlichen Schluss einer dotierungsunabhängigen Pseudolücke für den gesamten Dotierungsbereich $0 \leq x \leq 0,15$ zu. Ein solches Verhalten wäre völlig gegensätzlich zu den Ergebnissen der supraleitenden Kuprate [141].

³Zwei parallele Spinketten, die ähnlich einer Leiter durch senkrechte Austauschpfade, Sprossen genannt, aneinander gekoppelt sind.

⁴Unter einer Pseudoenergielücke versteht man das Verschwinden der Zustandsdichte im Anregungsspektrum von (Quasi-)Teilchen bei einer einzigen Energie. Links und rechts dieser nimmt die Zustandsdichte zu. Bei einer echten Energielücke ist die Zustandsdichte über einen gewissen Energiebereich null.

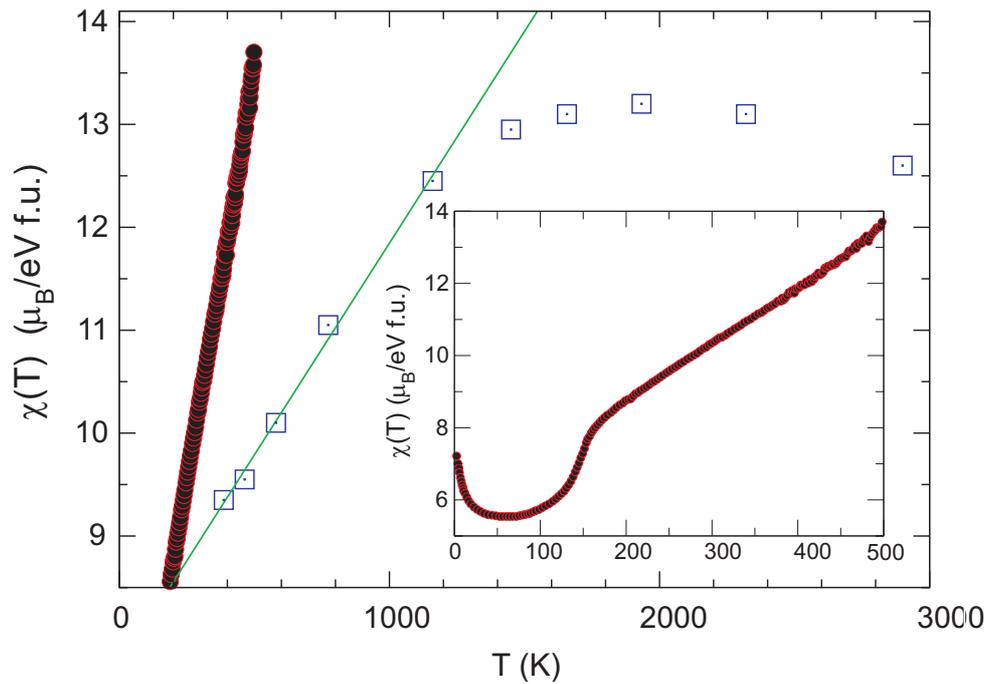


Abbildung 9.5.: Die einheitliche Suszeptibilität $\chi(T)$ von LaOFeAs berechnet mit LDA und DMFT (Quadrate) im Vergleich mit den Daten aus Abb. 3.3. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine lineare Anpassung an die Berechnung unterhalb von 1000 K. Im Insert ist der gesamte Graph von Abb. 3.3 gezeigt. Diese Abbildung ist der Arbeit von Skornyakov *et al.* entnommen [70].

Eine kürzlich erschienene theoretische Arbeit zeigt im Gegensatz zu den zuvor genannten, dass eine linear ansteigende Suszeptibilität $\chi(T)$ auch ohne die Berücksichtigung von afm Fluktuationen reproduziert werden kann [70]. Skornyakov *et al.* berechneten die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität mittels der DFT. Dazu wurde im ersten Schritt der effektive Hamilton-Operator aus einer konvergierenden LDA-Rechnung bestimmt. Im zweiten Schritt wurden lokale Coulomb-Korrelation durch Lösung der zugehörigen **DMFT**-Gleichungen (Dynamische Molekularfeldtheorie, zu engl. *Dynamic Mean Field Theory*) mittels der continuous-time quantum Monte Carlo-Methode (**CT-QMC**) berücksichtigt. Das Ergebnis dieser Berechnung ist zusammen mit den experimentellen Daten von LaOFeAs aus der vorliegenden Arbeit in Abb. 9.5 aufgetragen. Für Temperaturen $T > 1000$ K kann das lineare Verhalten der Suszeptibilität reproduziert werden. Oberhalb davon zeigen die Berechnungen den allmählichen Übergang zu einem CW-Verhalten aufgrund des Verlusts der Elektronen-Kohärenz. Das Verhalten von $\chi(T)$ könnte demnach auch mit den Besonderheiten der orbital-aufgelösten Zustandsdichte zusammenhängen, die sich aus den lokalen Coulomb-Wechselwirkungen ergeben.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Messungen der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität an Eisenpniktid-Supraleitern $R\text{FeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($R = \text{La, Ce, Pr, Sm, Gd}$), $M(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($M = \text{Ca, Ba}$) und $A\text{FeAs}$ ($A = \text{Li, Na}$) zur Aufklärung der magnetischen und elektronischen Eigenschaften eingesetzt. Ähnlich zu den Kupraten tritt Supraleitung in Ebenen von 3d-Atomen auf. Im Fall der Pniktide sind dies Eisenionen, die ein regelmäßiges Quadratgitter formen und jedes von vier Arsenionen tetraedrisch koordiniert wird. Diese Ebenen sind entlang der c -Achse geschichtet und dazwischen befinden sich je nach System Ebenen anderer Ionen mit starkem Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften. Methodisch stehen Messungen der Magnetisierung und der spezifischen Wärme im Vordergrund. Ergänzt werden diese, wenn notwendig, durch die Untersuchungen des elektrischen Widerstandes, der thermischen Ausdehnung, der Myonenspin-Rotation und Neutronendiffraktion an denselben Proben aus der Literatur.

Die Kapitel 3 – 7 der vorliegenden Arbeit beschäftigen sich mit der Klasse der Oxipniktide $R\text{FeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. Die undotierte Ausgangsverbindung LaOFeAs hat bei Raumtemperatur eine tetragonale und zeigt bei $T_S = 156\text{ K}$ den Übergang in eine orthorhombische Kristallstruktur. Etwas unterhalb davon bei $T_N = 138\text{ K}$ bilden die itineranten Ladungsträger in den Eisenebenen eine antiferromagnetische Spindichtewelle aus. Wird $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ durch teilweise Substitution des Sauerstoffs durch Fluor mit zusätzlichen Ladungsträgern dotiert, verlagern sich zunächst beide Phasenübergänge zu tieferen Temperaturen. Ab einem Dotierungsgrad von $x = 0,05$ kann weder ein struktureller noch magnetischer Phasenübergang beobachtet werden und es stellt sich ein supraleitender Grundzustand ein. Durch weitere Erhöhung des Fluorgehalts wird T_C erst vergrößert, mit $T_C^{\text{max}} \approx 26\text{ K}$ bei $x = 0,1$, und dann verringert. Das aufgestellte elektronische Phasendiagramm zeigt einen Phasenübergang erster Ordnung von einem antiferromagnetischen zu einem supraleitenden Grundzustand durch Dotierung.

Der strukturelle und magnetische Phasenübergang bleibt erhalten, wenn in ROFeAs das La^{3+} durch $R = \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ausgetauscht wird. Mit Verringerung des Seltenerdionradius werden beide Phasenübergänge zu tieferen Temperaturen verlagert und die Differenz zwischen beiden Übergangstemperaturen verringert.

Die Dotierung mit Fluor führt bei $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ zu einem ähnlichen Phasendiagramm wie bei $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. Bis $x = 0,04$ verringern sich die Übergangstemperaturen T_S und T_N gegenüber $x = 0$ und ab $x = 0,06$ stellt sich ein supraleitender Grundzustand mit $T_C^{\text{max}} \approx 54\text{ K}$ bei $x = 0,1$ ein. Der genaue Verlauf der Phasengrenze zwischen $x = 0,04$ und $x = 0,06$

kann nicht bestimmt werden. Die Möglichkeit eines Phasenübergangs zweiter Ordnung wird ebenso kritisch diskutiert wie die einer Koexistenz von Antiferromagnetismus und Supraleitung im entsprechenden Dotierungsbereich. Darüber hinaus wird ein mögliches Energieniveau-Schema für die durch das Kristallfeld verursachte teilweise Aufhebung der Grundzustandsentartung der 4f-Elektronen des Sm^{3+} -Ions ermittelt.

Bei $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ist der Einfluss einer Fluordotierung auf die 4f-Zustände des Pr^{3+} -Ion drastisch. Während für PrOFeAs eine antiferromagnetische Ordnung der Pr-Momente bei $T_N^{\text{Pr}} \approx 11 \text{ K}$ beobachtet wird, fehlt diese beim supraleitenden $\text{PrFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$. Für die supraleitende Probe wird ein mögliches Energieniveau-Schema der 4f-Zustände bestimmt und die Unterschiede zur undotierten Verbindung diskutiert.

Das 8. Kapitel beschäftigt sich mit dem intermetallischen $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. Ähnlich zu den Oxipniktiden ROFeAs zeigt auch CaFe_2As_2 einen strukturellen und magnetischen Phasenübergang. Allerdings finden hier beide Phasenübergänge simultan bei $T_{S,N} \approx 170 \text{ K}$ statt. Eine geringe Dotierung x führt zu einer leichten Verringerung und Aufspaltung beider Übergangstemperaturen mit $T_S > T_N$. Im Dotierungsbereich $x = 0,039 - 0,056$ wird eine Koexistenz von antiferromagnetischer Spindichtewelle und Supraleitung mit $T_C^{\text{max}} \approx 18 \text{ K}$ für $x = 0,056$ beobachtet. Ab $x = 0,063$ fehlen der strukturelle und magnetische Phasenübergang und die Sprungtemperatur verringert sich sukzessiv mit Erhöhung der Dotierung, bis bei $x = 0,146$ keine Supraleitung beobachtet werden kann. Die Untersuchung des supraleitenden Volumenanteils deutet darauf hin, dass es in dem Koexistenzbereich zu einer Phasenseparation auf mikroskopischer Längenskala kommt. Dieser Befund findet Unterstützung durch die Ergebnisse der Neutronendiffraktion.

Im letzten Kapitel wird der Befund einer universellen Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität aller Pniktide dargestellt. Alle untersuchten Pniktide $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, LiFeAs und NaFeAs zeigen bei Raumtemperatur eine lineare Suszeptibilität mit demselben Anstieg $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T|_{T \approx 300 \text{ K}} = 5,4(8) \cdot 10^{-7} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol}_{\text{As}} \text{ K})$. Dieser Anstieg ist damit nicht nur unabhängig davon, ob die jeweilige Verbindung einen antiferromagnetischen oder supraleitenden Grundzustand einnimmt, sondern auch von der Verbindungsklasse. Dies scheint eine grundlegende Eigenschaft der FeAs-Ebenen zu sein. Mittels einer linearen Anpassung bei Raumtemperatur wird ein Wert χ_0 extrapoliert, von dem angenommen wird, dass dieser der Pauli-Suszeptibilität und somit der Zustandsdichte $D(E_F)$ bei $T = 0$ proportional ist. Es zeigt sich, dass sowohl χ_0 als auch der Wert $\chi_{300 \text{ K}}$ bei $T = 300 \text{ K}$ innerhalb einer Dotierungsserie konstant sind. Der Vergleich von χ_0 mit Strukturdaten deutet darauf hin, dass dieses größer wird, wenn sich As-Fe-As-Bindungswinkel vergrößert, wobei die As-Ionen in verschiedenen Ebenen liegen. Ein Überblick über theoretische Arbeiten, die verschiedene Modelle für das in dieser Arbeit gefundene lineare Ansteigen der Suszeptibilität erörtern, wird ebenfalls gegeben.

A $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

Ähnlich zu $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ kann auch bei $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ Supraleitung durch Elektrodotierung erreicht werden, indem die Eisenionen teilweise durch Kobalt substituiert werden. In diesem Abschnitt werden einige Untersuchungen an diesem System gezeigt, die anderweitig keine Verwendung fanden. Insbesondere ist die Datenlage zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit zu gering, um ein Phasendiagramm zu erstellen. Es sei auf die Ergebnisse anderer Gruppen verwiesen [107, 108].

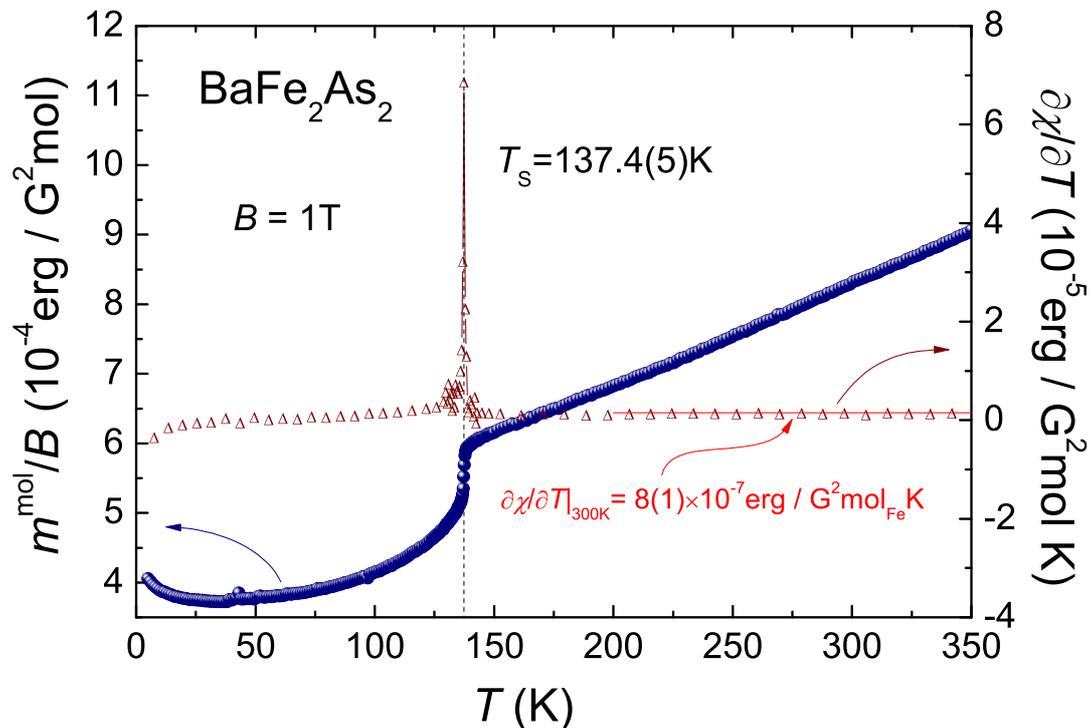


Abbildung A.1.: Die Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilität m^{mol}/B in einem Magnetfeld $B = 1 \text{ T}$ von BaFe_2As_2 (blaue Punkte, linke Ordinate). Die roten Dreiecke (rechte Ordinate) geben die dazugehörige Temperaturableitung $\partial\chi^{\text{mol}}/\partial T$ an. Wie bei CaFe_2As_2 ist auch hier der simultane magnetische und strukturelle Phasenübergang bei $T_{S,N} = 137,4(5) \text{ K}$ erster Ordnung. Bei hohen Temperaturen zeigt sich in $\chi(T)$ der in dieser Arbeit besprochene lineare Anstieg.

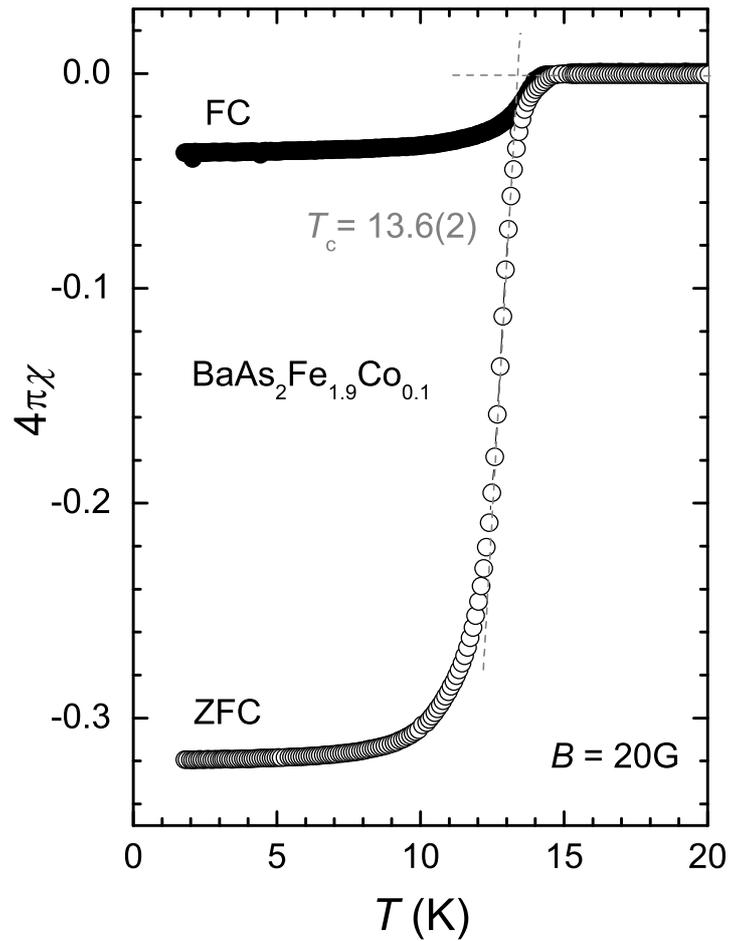


Abbildung A.2.: Die Temperaturabhängigkeit der Volumen-Suszeptibilität $4\pi\chi(T)$ von $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_2\text{As}_2$ in einem äußeren Magnetfeld $B = 20\text{G}$. Die Sprungtemperatur kann mit $T_c = 13,6(2)\text{K}$ und der supraleitende Volumenanteil mit ca. einem Drittel angegeben werden.

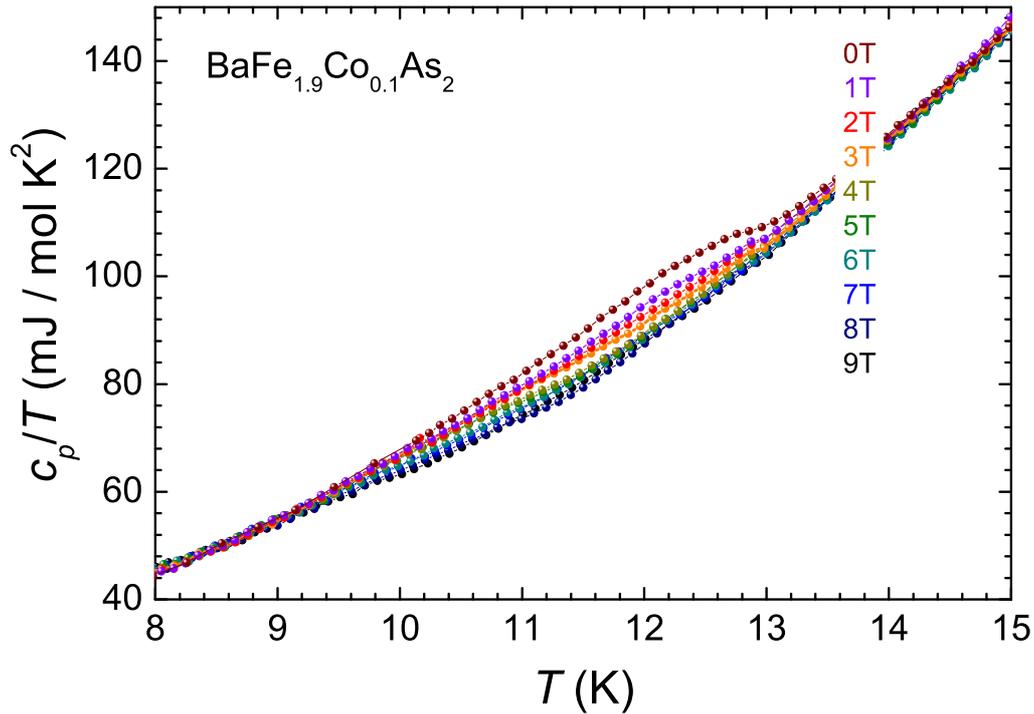


Abbildung A.3.: Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme $c_p(T)/T$ von $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05})_2\text{As}_2$ in der Umgebung des supraleitenden Phasenübergangs in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld $B = 0 - 9 \text{ T}$. Mit Erhöhung des äußeren Feldes wird durch das Aufbrechen der Cooper-Paare der supraleitende Phasenübergang sukzessiv unterdrückt.

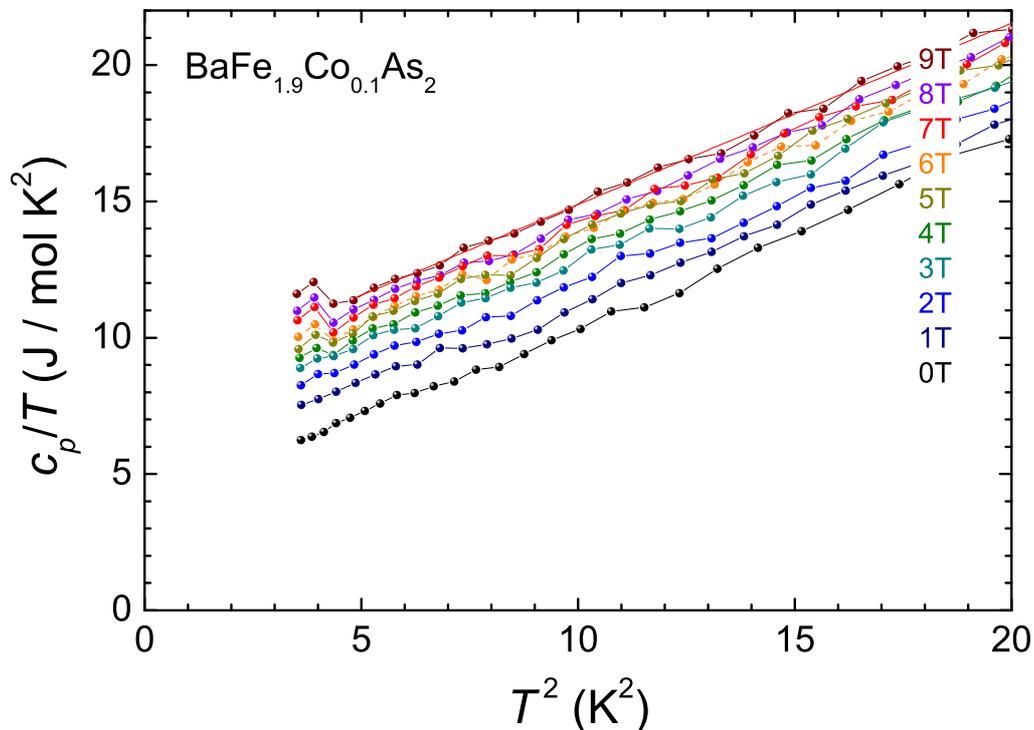


Abbildung A.4.: Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme $c_p(T)/T$ gegen T^2 von $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05})_2\text{As}_2$ bei tiefen Temperaturen in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld $B = 0 - 9 \text{ T}$. Mit Erhöhung des äußeren Feldes wird durch das Aufbrechen der Cooper-Paare der residuelle Sommerfeld-Koeffizient der normalleitenden Elektronen erhöht. Dies äußert sich in einer Vergrößerung des linearen Anteils in der Debye'schen Tieftemperaturapproximation Gl. (1.23).

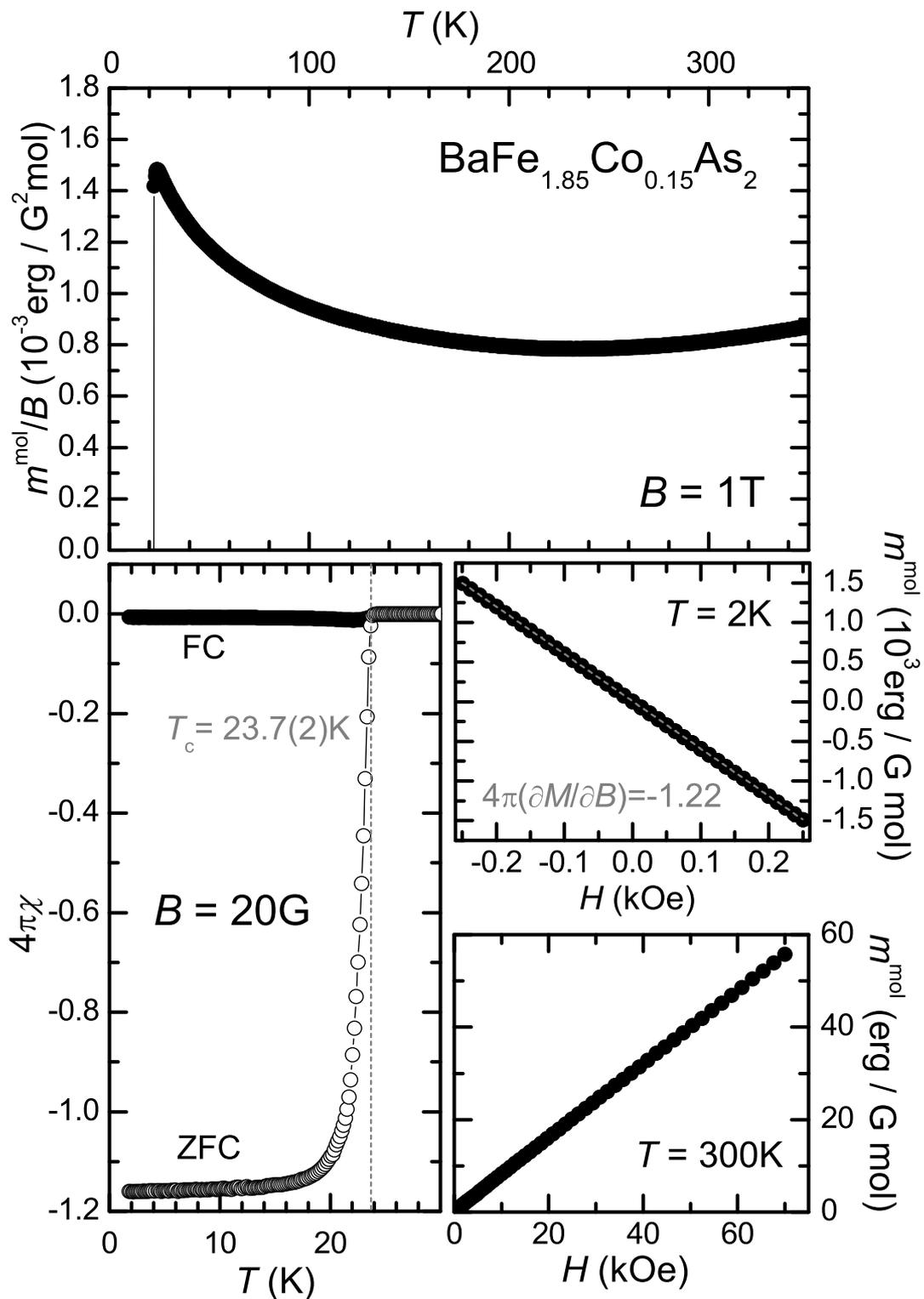


Abbildung A.5.: Eine typische magnetische Charakterisierung der Eisenpniktid-Supraleiter am Beispiel von $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.925}\text{Co}_{0.075})_2\text{As}_2$. Oben: m^{mol}/B in Abhängigkeit der Temperatur für $B = 1 \text{ T}$. Unten links: Volumen-Suszeptibilität $4\pi\chi(T)$ bei $B = 20 \text{ G}$ sowohl für den ZFC- als auch den FC-Fall. Die Daten wurden nicht um den Entmagnetisierungseffekt korrigiert. T_c wird mit $23,7(2) \text{ K}$ ermittelt. Beide Graphen unten rechts: Die isothermen Magnetisierungen bei $T = 2 \text{ K}$ und $T = 300 \text{ K}$.

Literaturverzeichnis

- [1] H.-H. Klauss und B. Büchner. *Physik Journal* **7** (7), 18 (2008).
- [2] C. Day. *Physics Today* **62** (8), 36–40 (2009).
- [3] O. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, C. Berthod und C. Renner. *Reviews of Modern Physics* **79** (1), 353 (2007).
- [4] G. A. Sawatzky, I. S. Elfimov, J. van den Brink und J. Zaanen. *EPL (Europhysics Letters)* **86** (1), 17006 (2009).
- [5] L. van Hove. *Phys. Rev.* **89** (6), 1189–1193 (1953).
- [6] G. R. Stewart. *Review of Scientific Instruments* **54** (1), 1–11 (1983).
- [7] J. A. Hofmann, A. Paskin, K. J. Tauer und R. J. Weiss. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1** (1-2), 45 – 60 (1956).
- [8] E. S. R. Gopal. *Specific Heats at Low Temperatures*. Plenum Press, New York. 1966.
- [9] E. Fawcett. *Rev. Mod. Phys.* **60** (1), 209–283 (1988).
- [10] M. O. Steinitz. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **60** (2-3), 137 – 144 (1986).
- [11] L. J. de Jongh und A. R. Miedema. *Advances in Physics* **23** (1), 1–260 (1974).
- [12] N. E. Phillips. *Phys. Rev.* **114** (3), 676–685 (1959).
- [13] A. Aharoni. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. Clarendon Press. 2. Auflage 2000.
- [14] E. Fawcett, H. L. Alberts, V. Yu. Galkin, D. R. Noakes und J. V. Yakhmi. *Rev. Mod. Phys.* **66** (1), 25 (1994).
- [15] P. Fazekas. *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism*. World Scientific Publishing Co Pte Ltd. 1. Auflage 1999.
- [16] S. Arajs, C. A. Moyer, J. R. Kelly und K. V. Rao. *Phys. Rev. B* **12** (7), 2747–2751 (1975).
- [17] R. Weber und R. Street. *Journal of Physics F: Metal Physics* **2** (5), 873 (1972).
- [18] I. S. Williams, E. S. R. Gopal und R. Street. *Journal of Physics F: Metal Physics* **9** (3), 431 (1979).
- [19] CA: Quantum Design San Diego. *Physical Properties Measurement System: Heat Capacity Option Users Manual* 11. Auflage.

- [20] J. S. Hwang, K. J. Lin und C. Tien. *Review of Scientific Instruments* **68** (1), 94–101 (1997).
- [21] H. Preston-Thomas. *Metrologia* **27** (1), 3–10 (1990).
- [22] Bureau International des Poids et Mesures. *Metrologia* **15** (2), 65–68 (1979).
- [23] M. Derieux, D. N. Astrov, W. R. G. Kemp und C. A. Swenson. **15**, 57–63 (1979).
- [24] J. R. Clement und E. H. Quinell. *Phys. Rev.* **92** (2), 258–267 (1953).
- [25] J. R. Clement und E. H. Quinell. *Phys. Rev.* **79** (6), 1028 (1950).
- [26] J. C. Lashley, M. F. Hundley, A. Migliori, J. L. Sarrao, P. G. Pagliuso, T. W. Darling, M. Jaime, J. C. Cooley, W. L. Hults, L. Morales, D. J. Thoma, J. L. Smith, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, G. R. Stewart, R. A. Fisher und N. E. Phillips. *Cryogenics* **43** (6), 369–378 (2003).
- [27] D. L. Martin, L. L. T. Bradley, W. J. Cazemier und R. L. Snowdon. *Review of Scientific Instruments* **44** (6), 675–684 (1973).
- [28] D. L. Martin. *Review of Scientific Instruments* **58** (4), 639–646 (1987).
- [29] CA: Quantum Design San Diego. *MPMS₂: Users Manual*.
- [30] CA: Quantum Design San Diego. *MPMS_{XL}: Users Manual*.
- [31] CA: Quantum Design San Diego. *SQUID-VSM: Users Manual*.
- [32] C. Enss und S. Hunklinger. *Tieftemperaturphysik*. Springer Berlin. 1. Auflage 2000.
- [33] C. de la Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Li, W. Ratcliff II, J. L. Zarestky, H. A. Mook, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang und P. Dai. *Nature* **453** (7197), 899–902 (2008).
- [34] T. Nomura, S. W. Kim, Y. Kamihara, M. Hirano, P. V. Sushko, K. Kato, M. Takata, A. L. Shluger und H. Hosono. *Supercond. Sci. Technol.* **21** (12), 125028 (2008).
- [35] Y. Kohama, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Kawaji, T. Atake und H. Hosono. *Physical Review B* **78** (2), 020512 (2008).
- [36] M. A. McGuire, A. D. Christianson, A. S. Sefat, B. C. Sales, M. D. Lumsden, R. Jin, E. A. Payzant, D. Mandrus, Y. Luan, V. Keppens, V. Varadarajan, J. W. Brill, R. P. Hermann, M. T. Sougrati, F. Grandjean und G. J. Long. *Physical Review B* **78** (9), 094517 (2008).
- [37] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano und H. Hosono. *J. Am. Chem. Soc.* **130** (11), 3296–3297 (2008).
- [38] X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, H. Chen, Y. L. Xie, J. J. Ying, Y. J. Yan, R. H. Liu und X. H. Chen. *Physical Review Letters* **102** (11), 117005 (2009).
- [39] H.-H. Klauss, H. Luetkens, R. Klingeler, C. Hess, F. J. Litterst, M. Kraken, M. M. Kors-hunov, I. Eremin, S.-L. Drechsler, R. Khasanov, A. Amato, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner und B. Büchner. *Phys. Rev. Lett.* **101** (7), 077005 (2008).

- [40] H. Luetkens, H.-H. Klauss, M. Kraken, F. J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, M. Kosmala, O. J. Schumann, M. Braden, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner und B. Büchner. *Nat. Mater.* **8** (4), 305–309 (2009).
- [41] J. Dong, H. J. Zhang, G. Xu, Z. Li, G. Li, W. Z. Hu, D. Wu, G. F. Chen, X. Dai, J. L. Luo, Z. Fang und N. L. Wang. *Europhys. Lett.* **82** (2), 27006 (2008).
- [42] C. Cao, P. J. Hirschfeld und Hai-Ping Cheng. *Phys. Rev. B* **77** (22), 220506 (2008).
- [43] F. Ma und Z. Y. Lu. *Phys. Rev. B* **78** (3), 033111 (2008).
- [44] N. Qureshi, Y. Drees, J. Werner, S. Wurmehl, C. Hess, R. Klingeler, B. Büchner, M. T. Fernández-Díaz und M. Braden. *Phys. Rev. B* **82** (18), 184521 (2010).
- [45] L. Boeri, O. V. Dolgov und A. A. Golubov. *Physical Review Letters* **101** (2), 026403 (2008).
- [46] C. Xu, M. Müller und S. Sachdev. *Phys. Rev. B* **78** (2), 020501 (2008).
- [47] D. J. Singh, M.-H. Du, L. Zhang, A. Subedi und J. An. *Physica C: Superconductivity* **469** (15-20), 886 – 889 (2009).
- [48] M. A. McGuire, R. P. Hermann, A. S. Sefat, B. C. Sales, R. Jin, D. Mandrus, F. Grandjean und G. J. Long. *New Journal of Physics* **11** (2), 025011 (2009).
- [49] Z. Frait. *Czechoslovak Journal of Physics* **27** (2), 185–189 (1977).
- [50] M. E. Lines. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **31** (1), 101–116 (1970).
- [51] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press. 1. Auflage 2001.
- [52] D. C. Johnston. *Advances in Physics* **59** (6), 803–1061 (2010).
- [53] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc. 7. Auflage 1996.
- [54] R. Bowers. *Phys. Rev.* **102** (6), 1486–1488 (1956).
- [55] L. Wang, U. Kohler, N. Leps, A. Kondrat, M. Nale, A. Gasparini, A. de Visser, G. Behr, C. Hess, R. Klingeler und B. Büchner. *Physical Review B* **80** (9), 094512 (2009).
- [56] A. Aharoni. *Journal of Applied Physics* **83** (6), 3432–3434 (1998).
- [57] S. E. Male, J. Chilton, A. D. Caplin, C. N. Guy und S. B. Newcomb. *Superconductor Science and Technology* **2** (1), 9 (1989).
- [58] S. Ruppel, G. Michels, H. Geus, J. Kalenborn, W. Schlabitz, B. Roden und D. Wohlleben. *Physica C: Superconductivity* **174** (1-3), 233 – 241 (1991).
- [59] D. Wohlleben, G. Michels und S. Ruppel. *Physica C: Superconductivity* **174** (1-3), 242 – 252 (1991).
- [60] D. E. Farrell, S. Bonham, J. Foster, Y. C. Chang, P. Z. Jiang, K. G. Vandervoort, D. J. Lam und V. G. Kogan. *Phys. Rev. Lett.* **63** (7), 782–785 (1989).

- [61] H. Luetkens, H.-H. Klauss, R. Khasanov, A. Amato, R. Klingeler, I. Hellmann, N. Leps, A. Kondrat, C. Hess, A. Köhler, G. Behr, J. Werner und B. Büchner. *Phys. Rev. Lett.* **101** (9), 097009 (2008).
- [62] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH. 2. korrigierte. Auflage 2005.
- [63] D. Pal, S. Ramakrishnan, A. K. Grover, E. Yamamoto, Y. Haga, M. Hedo, Y. Inada und Y. Onuki. *Journal of Physics: Conference Series* **150** (5), 052206 (2009).
- [64] C. Hess, A. Kondrat, A. Narduzzo, J. E. Hamann-Borrero, R. Klingeler, J. Werner, G. Behr und B. Büchner. *EPL (Europhysics Letters)* **87** (1), 17005 (2009).
- [65] C. Panagopoulos, J. L. Tallon, B. D. Rainford, T. Xiang, J. R. Cooper und C. A. Scott. *Phys. Rev. B* **66** (6), 064501 (2002).
- [66] W. Wagener, H.-H. Klauss, M. Hillberg, M. A. C. de Melo, M. Birke, F. J. Litterst, B. Büchner und H. Micklitz. *Phys. Rev. B* **55** (22), R14761–R14764 (1997).
- [67] H.-H. Klauss, W. Wagener, M. Hillberg, W. Kopmann, H. Walf, F. J. Litterst, M. Hücker und B. Büchner. *Phys. Rev. Lett.* **85** (21), 4590–4593 (2000).
- [68] J. Zhao, Q. Huang, C. de la Cruz, Shiliang Li, J. W. Lynn, Y. Chen, M. A. Green, G. F. Chen, G. Li, Z. Li, J. L. Luo, N. L. Wang und Pk Dai. *Nat. Mater.* **7** (12), 953–959 (2008).
- [69] A. Kondrat, E. Hamann-Borrero, J., N. Leps, M. Kosmala, O. Schumann, A. Köhler, J. Werner, G. Behr, M. Braden, R. Klingeler, B. Büchner und C. Hess. *Eur. Phys. J. B* **70** (4), 461–468 (2009).
- [70] S. L. Skornyakov, A. A. Katanin und V. I. Anisimov. *Phys. Rev. Lett.* **106** (4), 047007 (2011).
- [71] R. Klingeler, N. Leps, I. Hellmann, A. Popa, U. Stockert, C. Hess, V. Kataev, H.-J. Grafe, F. Hammerath, G. Lang, S. Wurmehl, G. Behr, L. Harnagea, S. Singh und B. Büchner. *Phys. Rev. B* **81** (2), 024506 (2010).
- [72] H.-J. Grafe, G. Lang, F. Hammerath, D. Paar, K. Manthey, K. Koch, H. Rosner, N. J. Curro, G. Behr, J. Werner, N. Leps, R. Klingeler, H.-H. Klauss, F. J. Litterst und B. Büchner. *New Journal of Physics* **11** (3), 035002 (2009).
- [73] J. Koringa. *Physica (Amsterdam)* **16** (7-8), 601–610 (1950).
- [74] A. Narath und H. T. Weaver. *Phys. Rev.* **175** (2), 373–382 (1968).
- [75] H. Maeter, H. Luetkens, Yu. G. Pashkevich, A. Kwadrin, R. Khasanov, A. Amato, A. A. Gusev, K. V. Lamonova, D. A. Chervinskii, R. Klingeler, C. Hess, G. Behr, B. Büchner und H.-H. Klauss. *Phys. Rev. B* **80** (9), 094524 (2009).
- [76] J. E. Hamann-Borrero. *X-ray Studies of Magnetism and Electronic Order in Fe-based Materials*. Dissertation, Technische Universität Dresden 2010.
- [77] H. Luetkens. Persönliche mitteilung.
- [78] R. Klingeler, L. Wang, U. Köhler, G. Behr, C. Hess und B. Büchner. *Journal of Physics: Conference Series* **200** (1), 012088 (2010).

- [79] P. J. Baker, S. R. Giblin, F. L. Pratt, R. H. Liu, G. Wu, X. H. Chen, M. J. Pitcher, D. R. Parker, S. J. Clarke und S. J. Blundell. *New Journal of Physics* **11** (2), 025010 (2009).
- [80] S. Riggs, C. Tarantini, J. Jaroszynski, A. Gurevich, A. Palenzona, M. Putti, T. Duc Nguyen und M. Affronte. *Phys. Rev. B* **80** (21), 214404 (2009).
- [81] M. Tropeano, A. Martinelli, A. Palenzona, E. Bellingeri, E. Galleani d'Agliano, T. D. Nguyen, M. Affronte und M. Putti. *Phys. Rev. B* **78** (9), 094518 (2008).
- [82] Z.-A. Ren, G.-C. Che, X.-L. Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-Ca. Li, L.-L. Sun, F. Zhou und Z.-X. Zhao. *EPL (Europhysics Letters)* **83** (1), 17002 (2008).
- [83] C. R. Rotundu, D. T. Keane, B. Freelon, S. D. Wilson, A. Kim, P. N. Valdivia, E. Bourret-Courchesne und R. J. Birgeneau. *Phys. Rev. B* **80** (14), 144517 (2009).
- [84] C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, Xi. Xu, G. Cao und Z. Xu. *EPL (Europhysics Letters)* **83** (6), 67006 (2008).
- [85] J. A. Osborn. *Phys. Rev.* **67** (11-12), 351–357 (1945).
- [86] V. Kataev, N. Knauf, B. Büchner und D. Wohlleben. *Physica C* **184** (1-3), 165 (1991).
- [87] A. J. Drew, F. L. Pratt, T. Lancaster, S. J. Blundell, P. J. Baker, R. H. Liu, G. Wu, X. H. Chen, I. Watanabe, V. K. Malik, A. Dubroka, K. W. Kim, M. Rossle und C. Bernhard. *Phys. Rev. Lett.* **101** (9), 097010 (2008).
- [88] N. Yu. Panarina, Y. I. Talanov, T. S. Shaposhnikova, N. R. Beysengulov, E. Vavilova, G. Behr, C. Kondrat, A. and Hess, N. Leps, S. Wurmehl, R. Klingeler, V. Kataev und B. Büchner. *Phys. Rev. B* **81** (22), 224509 (2010).
- [89] A. J. Drew, Ch. Niedermayer, P. J. Baker, F. L. Pratt, S. J. Blundell, T. Lancaster, R. H. Liu, G. Wu, X. H. Chen, I. Watanabe, V. K. Malik, A. Dubroka, M. Rossle, K. W. Kim, C. Baines und C. Bernhard. *Nat. Mater.* **8** (4), 310–314 (2009).
- [90] L. Ding, C. He, J. K. Dong, T. Wu, R. H. Liu, X. H. Chen und S. Y. Li. *Physical Review B* **77** (18), 180510 (2008).
- [91] A. H. Morrish. *The Physical Principles of Magnetism*. John Wiley & Sons. 1. Auflage 2001.
- [92] R. Khasanov, H. Luetkens, A. Amato, H.-H. Klauss, Z.-A. Ren, J. Yang, W. Lu und Z.-X. Zhao. *Phys. Rev. B* **78** (9), 092506 (2008).
- [93] M.R. Cimberle, F. Canepa, M. Ferretti, A. Martinelli, A. Palenzona, A.S. Siri, C. Tarantini, M. Tropeano und C. Ferdeghini. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321** (19), 3024 – 3030 (2009).
- [94] F. Hunte, J. Jaroszynski, A. Gurevich, D. C. Larbalestier, R. Jin, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. K. Christen und D. Mandrus. *Nature* **453** (7197), 903–905 (2008).
- [95] X. Zhu, H. Yang, . Fang, G. Mu und H.-H. Wen. *Superconductor Science and Technology* **21** (10), 105001 (2008).

- [96] Y. Kamihara, T. Nomura, M. Hirano, J. E. Kim, K. Kato, M. Takata, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda, M. Seto und H. Hosono. *New Journal of Physics* **12** (3), 033005 (2010).
- [97] K. H. Mader, E. Segal und W. E. Wallace. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **30** (1), 1 – 12 (1969).
- [98] J. V. Mahoney, W. E. Wallace und R. S. Craig. *Journal of Applied Physics* **45** (6), 2733–2738 (1974).
- [99] C. S. Garde, T. Takeuchi, Y. Nakano, Y. Takeda, Y. Ota, Y. Miyauchi, K. Sugiyama, M. Hagiwara, K. Kindo, F. Honda, R. Settai und Y. Ōnuki. *Journal of the Physical Society of Japan* **77** (12), 124704 (2008).
- [100] M. aude Méasson, H. Muranaka, T. Kawai, Y. Ota, K. Sugiyama, M. Hagiwara, K. Kindo, T. Takeuchi, K. Shimizu, F. Honda, R. Settai und Y. Ōnuki. *Journal of the Physical Society of Japan* **78** (12), 124713 (2009).
- [101] S. Yoshiuchi, T. Takeuchi, M. Ohya, K. Katayama, M. Matsushita, N. Yoshitani, N. Nishimura, H. Ota, N. Tateiwa, E. Yamamoto, Y. Haga, H. Yamagami, F. Honda, R. Settai und Y. Ōnuki. *Journal of the Physical Society of Japan* **79** (4), 044601 (2010).
- [102] J. A. Blanco, D. Gignoux, J. C. Gómez Sal und D. Schmitt. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **104-107** (Part 2), 1273 – 1274 (1992).
- [103] A. D. Christianson, J. M. Lawrence, J. L. Zarestky, H. S. Suzuki, J. D. Thompson, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, C. H. Booth, D. Antonio und A. L. Cornelius. *Phys. Rev. B* **72** (2), 024402 (2005).
- [104] M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel und D. Johrendt. *Angew. Chem.* **47** (41), 7949–7952 (2008).
- [105] F. Ronning, T. Klimczuk, E. D. Bauer, H. Volz und J. D. Thompson. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20** (32), 322201 (4pp) (2008).
- [106] L. Harnagea, S. Singh, G. Friemel, N. Leps, D. Bombor, M. Abdel-Hafiez, A. U. B. Wolter, C. Hess, R. Klingeler, G. Behr, S. Wurmehl und B. Büchner. *Phys. Rev. B* **83** (9), 094523 (2011).
- [107] N. Ni, M. E. Tillman, J.-Q. Yan, A. Kracher, S. T. Hannahs, S. L. Bud'ko und P. C. Canfield. *Phys. Rev. B* **78** (21), 214515 (2008).
- [108] D. K. Pratt, W. Tian, A. Kreyssig, J. L. Zarestky, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman und R. J. McQueeney. *Phys. Rev. Lett.* **103** (8), 087001 (2009).
- [109] N. Kumar, R. Nagalakshmi, R. Kulkarni, P. L. Paulose, A. K. Nigam, S. K. Dhar und A. Thamizhavel. *Phys. Rev. B* **79** (1), 012504 (2009).
- [110] M. Matusiak, Z. Bukowski und J. Karpinski. *Phys. Rev. B* **81** (2), 020510 (2010).
- [111] K. Prokeš, S. Mat'aš, L. Harnagea, S. Singh, S. Wurmehl, D. N. Argyriou und B. Büchner. *Phys. Rev. B* **83** (10), 104414 (2011).
- [112] M. A. Tanatar, A. Kreyssig, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman und R. Prozorov. *Phys. Rev. B* **79** (18), 180508 (2009).

- [113] A. I. Goldman, D. N. Argyriou, B. Ouladdiaf, T. Chatterji, A. Kreyssig, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield und R. J. McQueeney. *Phys. Rev. B* **78** (10), 100506 (2008).
- [114] N. Ni, S. Nandi, A. Kreyssig, A. I. Goldman, E. D. Mun, S. L. Bud'ko und P. C. Canfield. *Phys. Rev. B* **78** (1), 014523 (2008).
- [115] G. Wu, H. Chen, T. Wu, Y. L. Xie, Y. J. Yan, R. H. Liu, X. F. Wang, J. J. Ying und X. H. Chen. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20** (42), 422201 (5pp) (2008).
- [116] L. Wang. *Thermal Expansion and Magnetostriction Studies on Iron Pnictides*. Dissertation, Technische Universität Dresden 2010.
- [117] M. Abdel-Hafiez. Persönliche mitteilung.
- [118] A. I. Goldman, A. Kreyssig, K. Prokeš, D. K. Pratt, D. N. Argyriou, J. W. Lynn, S. Nandi, S. A. J. Kimber, Y. Chen, Y. B. Lee, G. Samolyuk, J. B. Leão, S. J. Poulton, S. L. Bud'ko, N. Ni, P. C. Canfield, B. N. Harmon und R. J. McQueeney. *Phys. Rev. B* **79** (2), 024513 (2009).
- [119] K. Prokeš, A. Kreyssig, B. Ouladdiaf, D. K. Pratt, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, R. J. McQueeney, D. N. Argyriou und A. I. Goldman. *Phys. Rev. B* **81** (18), 180506 (2010).
- [120] A. Kreyssig, M. A. Green, Y. Lee, G. D. Samolyuk, P. Zajdel, J. W. Lynn, S. L. Bud'ko, M. S. Torikachvili, N. Ni, S. Nandi, J. B. Leão, S. J. Poulton, D. N. Argyriou, B. N. Harmon, R. J. McQueeney, P. C. Canfield und A. I. Goldman. *Phys. Rev. B* **78** (18), 184517 (2008).
- [121] J. H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, P. C. W. Chu und A. M. Guloy. *Phys. Rev. B* **78** (6), 060505 (2008).
- [122] S. Li, C. de la Cruz, Q. Huang, G. F. Chen, T.-L. Xia, J. L. Luo, N. L. Wang und P. Dai. *Phys. Rev. B* **80** (2), 020504 (2009).
- [123] D. R. Parker, M. J. Pitcher, P. J. Baker, I. Franke, T. Lancaster, S. J. Blundell und S. J. Clarke. *Chem. Commun.* **2009** (16), 2189–2191 (2009).
- [124] G. F. Chen, W. Z. Hu, J. L. Luo und N. L. Wang. *Phys. Rev. Lett.* **102** (22), 227004 (2009).
- [125] B. C. Sales, M. A. McGuire, A. S. Sefat und D. Mandrus. *PHYSICA C* **470** (4), 304 (2010).
- [126] J.-Q. Yan, A. Kreyssig, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud'ko, A. Kracher, R. J. McQueeney, R. W. McCallum, T. A. Lograsso, A. I. Goldman und P. C. Canfield. *Physical Review B* **78** (2), 024516 (2008).
- [127] G. M. Zhang, Y. H. Su, Z. Y. Lu, Z. Y. Weng, D. H. Lee und T. Xiang. *EPL (Europhysics Letters)* **86** (3), 37006 (6pp) (2009).
- [128] M. J. Pitcher, D. R. Parker, P. Adamson, S. J. C. Herkelrath, A. T. Boothroyd und S. J. Clarke. *Chem. Commun.* **2008** (45), 5918–5920 (2008).
- [129] E. Dagotto und T. M. Rice. *Science* **271** (5249), 618–623 (1996).
- [130] F. D. M. Haldane. *Physics Letters A* **93** (9), 464–468 (1983).

- [131] G. Misguich und C. Lhuillier. *Frustrated Spin Systems*. chapter 5, Seite 229–306. 1. Auflage 2004.
- [132] M. A. Korotin, S. V. Streltsov, A. O. Shorikov und V. I. Anisimov. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **107** (4), 649–652 (2008).
- [133] M. M. Korshunov und I. Eremin. *Phys. Rev. B* **78** (14), 140509 (2008).
- [134] M. M. Korshunov, I. Eremin, D. V. Efremov, D. L. Maslov und A. V. Chubukov. *Physical Review Letters* **102** (23), 236403 (2009).
- [135] D.J. Singh. *Physica C: Superconductivity* **469** (9-12), 418 – 424 (2009).
- [136] M. Berciu, I. Elfimov und G. A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **79** (21), 214507 (2009).
- [137] M. S. Laad und L. Craco. *Phys. Rev. Lett.* **103** (1), 017002 (2009).
- [138] S. Graser, T. A. Maier, P. J. Hirschfeld und D. J. Scalapino. *New Journal of Physics* **11** (2), 025016 (34pp) (2009).
- [139] Y. Nakai, K. Ishida, Y. Kamihara, M. Hirano und H. Hosono. *Journal of the Physical Society of Japan* **77** (7), 073701 (2008).
- [140] K. Ahilan, F. L. Ning, T. Imai, A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales und D. Mandrus. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **78** (10), 100501 (2008).
- [141] T. Timusk und B. Statt. *Reports on Progress in Physics* **62** (1), 61 (1999).

Liste der Veröffentlichungen

Teilveröffentlichungen zu den Eisenarseniden

1. *Optical study of $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$: Evidence for a weakly coupled superconducting state*, S.-L. Drechsler, M. Grobosch, K. Koepernik, G. Behr, A. Koehler, J. Werner, A. Kondrat, N. Leps, C. Hess, R. Klingeler, R. Schuster, B. Büchner, M. Knupfer, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 97009 (2008)
2. *Field and temperature dependence of the superfluid density in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ superconductors: A muon spin relaxation study*, H. Luetkens, H.-H. Klauss, R. Khasanov, A. Amato, R. Klingeler, I. Hellmann, N. Leps, A. Kondrat, C. Hess, A. Koehler, G. Behr, J. Werner, B. Büchner, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 257004 (2008)
3. *Commensurate spin density wave in LaFeAsO : A local probe study*, H.-H. Klauss, H. Luetkens, R. Klingeler, C. Hess, F.J. Litterst, M. Kraken, M.M. Korshunov, I. Eremin, S.-L. Drechsler, R. Khasanov, A. Amato, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner, B. Büchner, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 77005 (2008)
4. *^{75}As NMR studies of superconducting $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$* , H.-J. Grafe, D. Paar, G. Lang, N.J. Curro, G. Behr, J. Werner, J. Hamann-Borrero, C. Hess, N. Leps, R. Klingeler, B. Büchner, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 47003 (2008)
5. *Thermal expansion of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$: Evidence for high-temperature fluctuations*, L. Wang, U. Koehler, N. Leps, A. Kondrat, M. Nale, A. Gasparini, A. de Visser, G. Behr, C. Hess, R. Klingeler, B. Büchner, *Phys. Rev. B* **80**, 94512 (2009)
6. *Synthesis and physical properties of $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$* , A. Kondrat, J.E. Hamann-Borrero, N. Leps, M. Kosmala, O. Schumann, A. Koehler, J. Werner, G. Behr, M. Braden, R. Klingeler, B. Büchner, C. Hess, *Eur. Phys. J. B* **70**, 461 (2009)
7. *Electronic properties of $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ in the normal state probed by NMR/NQR*, H.-J. Grafe, G. Lang, F. Hammerath, D. Paar, K. Manthey, K. Koch, H. Rosner, N. J. Curro, G. Behr, J. Werner, N. Leps, R. Klingeler, H.-H. Klauss, F. J. Litterst, B. Büchner, *New J. Phys.* **11**, 35002 (2009)
8. *The electronic phase diagram of the $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ superconductor*, H. Luetkens, H.-H. Klauss, M. Kraken, F. J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, M. Kosmala, O. J. Schumann, M. Braden, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner, B. Büchner, *Nature Mater.* **8**, 305 (2009)

9. *Pinning effects in ceramic $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ as revealed by microwave absorption*,
N.Y. Panarina, Y.I. Talanov, T.S. Shaposhnikova, N.R. Beysengulov, E. Vavilova, G. Behr,
A. Kondrat, C. Hess, N. Leps, S. Wurmehl, R. Klingeler, V. Kataev, B. Büchner,
Phys. Rev. B **81**, 224509 (2010)
10. *High field ESR spectroscopy on $\text{GdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$* ,
A. Alfonsov, F. Muranyi, V. Kataev, N. Leps, R. Klingeler, A. Kondrat, C. Hess, J. Werner,
G. Behr, B. Büchner,
J. Low Temp. Phys. **159**, 172 (2010)
11. *Microwave absorption study of polycrystalline $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$* ,
N.Y. Panarina, Y.I. Talanov, T.S. Shaposhnikova, N.R. Beysengulov, E.L. Vavilova, V.E. Ka-
taev, G. Behr, A. Kondrat, C. Hess, N. Leps, R. Klingeler, B. Büchner,
J. Phys.: Conf. Series **200**, 12154 (2010)
12. *Local antiferromagnetic correlations in the iron pnictide superconductors
 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ as seen via normal-state susceptibility*,
R. Klingeler, N. Leps, I. Hellmann, A. Popa, U. Stockert, C. Hess, V. Kataev, H.-J. Grafe,
F. Hammerath, G. Lang, S. Wurmehl, G. Behr, L. Harnagea, S. Singh, B. Büchner, *Phys.*
Rev. B **81**, 24506 (2010)
13. *High-field electron spin resonance spectroscopy study of $\text{GdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ superconduc-
tors*,
A. Alfonsov, F. Muranyi, V. Kataev, G. Lang, N. Leps, L. Wang, R. Klingeler, A. Kondrat,
C. Hess, S. Wurmehl, A. Koehler, G. Behr, S. Hampel, M. Deutschmann, S. Katrych,
N.D. Zhigadlo, Z. Bukowski, J. Karpinski, B. Büchner,
Phys. Rev. B **83**, 94526 (2011)
14. *Single crystal growth and physical properties of superconducting ferro-pnictides
 $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ grown using self-flux and Bridgman techniques*,
S. Aswartham, C. Nacke, G. Friemel, N. Leps, S. Wurmehl, N. Wizen, C. Hess, R. Klin-
geler, G. Behr, S. Singh, B. Büchner,
J. Cryst. Growth **314**, 341 (2011)
15. *Phase diagram of the iron arsenide superconductors $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$)*
L. Harnagea, S. Singh, G. Friemel, N. Leps, D. Bombor, M. Abdel-Hafiez, A.U.B. Wolter,
C. Hess, R. Klingeler, G. Behr, S. Wurmehl, B. Büchner,
Phys. Rev. B **81**, 24506 (2010)

Veröffentlichungen zu anderen Materialien

1. *Interplay between Kondo-like behavior and short-range antiferromagnetism in EuCu_2Si_2
single crystals*,
C.D. Cao, R. Klingeler, N. Leps, H. Vinzelberg, V. Kataev, F. Muranyi, N. Tristan, A. Te-
resiak, S. Zhou, W. Loeser, G. Behr, B. Büchner,
Phys. Rev. B **78**, 64409 (2008)
2. *Magnetization and specific heat of $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals*,
E.A. Popova, N. Tristan, A.N. Vasiliev, V.L. Temerov, L.N. Bezmaternykh, N. Leps, B. Buech-
ner, R. Klingeler,
Eur. Phys. J. B **62**, 123 (2008)

3. *Magnetic anisotropy and ferromagnetic correlations above the Curie temperature in Eu_2CuSi_3 single crystals,*
C.D. Cao, R. Klingeler, H. Vinzelberg, N. Leps, W. Loeser, G. Behr, F. Muranyi, V. Kataev, B. Büchner,
Phys. Rev. B **82**, 134446 (2010)
4. *Thermodynamic properties and neutron diffraction studies of silver ferrite AgFeO_2 ,*
A. Vasiliev, O. Volkova, I. Presniakov, A. Baranov, G. Demazeau, J.-M. Broto, M. Millot, N. Leps, R. Klingeler, B. Büchner, M.B. Stone, A. Zheludev,
J. Phys.: Cond. Matter **22**, 16007 (2010)
5. *Single crystal growth of Eu_2CuSi_3 intermetallic compound by the floating-zone method,*
C. Cao, W. Loeser, G. Behr, R. Klingeler, N. Leps, H. Vinzelberg, B. Büchner,
J. Cryst. Growth **318**, 1009 (2011)
6. *Self-flux growth of large EuCu_2Si_2 single crystals,*
C. Cao, W. Loeser, G. Behr, R. Klingeler, N. Leps, H. Vinzelberg, B. Büchner,
J. Cryst. Growth **318**, 1043 (2011)

Lebenslauf

| | |
|-----------------|---|
| Norman U. Leps | Staatsangehörigkeit: deutsch |
| 25. Jan. 1980 | geboren in Lutherstadt Wittenberg |
| 7/1998 | Abitur am Martin-Luther-Gymnasium in Lutherstadt Wittenberg |
| 9/1998 – 6/1999 | Grundwehrdienst |
| 9/1999 – 6/2006 | Studium der Physik an der Universität zu Leipzig |
| 5/2005 – 5/2006 | Diplomarbeit am Institut für Experimentelle Physik II der Universität zu Leipzig mit dem Thema: „Rauschmessungen an hochorientiertem pyrolytischem Graphit“ |
| 20. Juni 2006 | Diplom in Physik Gutachter: Prof. Dr. P. Esquinazi, Prof. Dr. D. Freude |
| 9/2006 | Beginn des Promotionsstudiums in Physik an der Technischen Universität Dresden mit dem Thema: „Magnetische und thermodynamische Eigenschaften von Multiferroika“ |
| 9/2006 – 3/2011 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) Dresden |
| 4/2008 | Wechsel des Promotionsthemas zu „Magnetische und thermodynamische Eigenschaften eisenbasierter Supraleiter“ |
| seit 4/2011 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Kirchhoff-Institut für Physik Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg |

*Es war die beste aller Zeiten,
es war die schlimmste aller Zeiten...*

Charles Dickens

Danksagung

Ohne die Unterstützung einiger besonderer Menschen wäre diese Arbeit vielleicht nicht zustande gekommen. Diesen Menschen möchte ich an dieser Stelle meinen tief empfundenen Dank aussprechen.

Da ist als erstes mein Doktorvater und Mentor Prof. Dr. Rüdiger Klingeler, mit dem mich eine lange und aufregende Zeit in der Festkörperforschung verbindet. Für die außerordentliche Betreuung, den Rückhalt, auch in den schwersten Phasen meiner Arbeit, sowie die entscheidenden Impulse, wann immer ich mich in einer Sackgasse wähnte, bin ich ihm sehr dankbar.

Auch möchte ich meinem ursprünglichen Doktorvater Prof. Dr. Bernd Büchner für die Möglichkeit danken, an einem hochinteressanten Thema mit äußerster wissenschaftlicher Relevanz arbeiten zu können. Ich bin ihm dankbar für seine Scharfsinnigkeit bei der Interpretation mancher Messergebnisse sowie für die Förderung des interdisziplinären Austauschs an seinem Institut.

Herrn Prof. Dr. Manfred Salmhofer bin ich sehr dankbar, dass er sich kurzfristig und auf unkomplizierte Weise bereit erklärt hat, das Zweitgutachten anzufertigen. Dies ermöglichte ein zügiges Einreichen dieser Arbeit an der Universität Heidelberg.

Ein ganz besonderen Dank gilt Frau Dr. Ulrike Stockert. Ihre Anmerkungen und Korrekturen haben die endgültige Version dieser Arbeit entscheidend geprägt. Auch denke ich gern an die gute Zusammenarbeit und die angenehme gemeinsame Zeit am IFW zurück. Danke!

Die Herstellung und Bereitstellung der hier untersuchten Proben verdanke ich der Synthesegruppe des IFFs. Ich danke dafür Dr. Günter Behr, Dr. Sabine Wurmehl, Dr. Luminita Harnagea, Dr. Surjeet Singh, Jochen Werner, Saicharan Aswartham, Claudia Nacke, Margitta Deutschmann und Sabine Müller-Litvanyi.

Für viele hilfreiche Diskussionen und die unkomplizierter Bereitstellung einiger ihrer Resultate danke ich Liran Wang, Gerd Friemel, Agnieszka Kondrat, Alexey Alfonsov, Franziska Hammerath, Jorge Enrique Hamann-Borrero, Hemke Maeter, Dr. Hubertus Luetkens, Dr. Vladik Kataev und Prof. Dr. Hans-Henning Klauss.

Die Zeit am IFW wäre nicht annähernd so schön gewesen, hätte ich nicht mit den besten Mitdoktoranden das schönste Büro bewohnt: die A4E.01. Das höchste Büro auf dem höchsten Berg mit der besten Aussicht auf das wunderschöne Dresden. Den „Elfenbeinturm“ nannten es einige neidische Zungen. Meinen „Mitbewohnern“ und Kollegen Markus Löffler, Nikolai Hlubek, Nadja Wizent, Wolfram Lorenz, Danny Haberer, Heike Pfau, Steve Kupke, Mandy Grobosch und Stefan Philippi verdanke ich eine ganz besondere und lustige Zeit mit vielen nicht immer ganz so ernsthaften physikalischen Diskussionen gemäß $\nabla \times |\text{Zutaten}\rangle = |\text{Teig}\rangle$.

Nicht zuletzt danke ich meinen Freunden Christian Voigt und Eike Garbe für den Rückhalt in einer sehr schweren Phase meines Lebens sowie meiner Familie für die jahrelange Unterstützung.

Erklärungen gemäß § 8 (3) b) der Promotionsordnung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Heidelberg, der 13. Juli 2011

Norman U. Leps