
(Unterschrift Betreuer)



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Druckabhängigkeit Ge-basierter Skutterudite und ternärer intermetallischer Verbindungen

Ausgeführt am Institut für Festkörperphysik der Technischen
Universität Wien

unter Anleitung von
Univ. Prof. Dipl. Ing. Dr.techn. Ernst Bauer

durch
Ivan Michael Messner

Nödlgasse 8/8
1160 Wien

Wien, am 23. Februar 2015

(Unterschrift Student)

Danksagung

Prof. Ernst Bauer danke ich für die Themenstellung, die ständige Diskussionsbereitschaft und für die Motivation zur Kommunikation mit der Arbeitsgruppe.

Prof. Herbert Müller gilt mein Dank für die umfassende Einführung in Programmierkenntnisse.

Prof. Herwig Michor danke ich für die ausführlichen Diskussionen im Bereich des Magnetismus.

Bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe bedanke ich mich für die vielen erleuchtenden Diskussionen, die ständige Hilfsbereitschaft und für das sehr angenehme Arbeitsklima.

Diese Arbeit wurde durch das FWF Projekt 24380 finanziell unterstützt.

Am Ende danke ich besonders meiner Familie für die moralische und finanzielle Unterstützung während des gesamten Studiums, die dieses erst ermöglicht haben.

Abstract

The subject of this thesis is the pressure and temperature dependent resistivity. Measurements were conducted on superconducting filled skutterudites with the composition $\text{EpT}_4\text{X}_{12}$ (Ep = Barium, Lanthanum; T = Platinum; X = Germanium, Tin) and on the ternary compounds $\text{Re}_3\text{T}_4\text{X}_4$ (Re = Cerium, Lanthanum; T = Palladium; X = Silicon) as well as YbPt_5B_2 , CeGeAl and $\text{CeNi}_{12}\text{B}_6$.

The superconducting transition temperatures of the skutterudites exhibit only a weak pressure dependence below room temperature, pointing to conventional superconductivity. The resistivity curves show a small pressure dependence.

The 3-4-4 compounds $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Pd}_4\text{Si}_4$ ($x \in \{0, 0.15, 0.3, 0.6, 0.9\}$) indicate Kondo lattice behaviour, which is suppressed with higher substitutions. Through substitution the quantum critical point was crossed. The application of pressure counteracts the impact of substitution.

The resistivity curves of the ternary compounds YbPt_5B_2 , CeGeAl and $\text{CeNi}_{12}\text{B}_6$ are weakly pressure dependent. The presence of the lanthanoids ytterbium and cerium causes different magnetic phenomena. The phase transitions move to higher temperatures while pressure increases.

Kurzfassung

In dieser Diplomarbeit wird der spezifische Widerstand in Abhängigkeit von Druck und Temperatur behandelt. Gegenstand der Diskussion sind supraleitende gefüllte Skutterudite mit der Zusammensetzung $\text{EpT}_4\text{X}_{12}$ (Ep = Barium, Lanthan; T = Platin; X = Germanium, Zinn) und die ternären Verbindungen $\text{Re}_3\text{T}_4\text{X}_4$ (Re = Cer, Lanthan; T = Palladium; X = Silizium) sowie YbPt_5B_2 , CeGeAl und $\text{CeNi}_{12}\text{B}_6$.

Die Druckabhängigkeit der Sprungtemperaturen der Skutterudite weist, soweit auflösbar, auf konventionelle Supraleitung hin. Der Widerstandsverlauf dieser Materialklasse zeigt unterhalb von Raumtemperatur nur schwache Druckabhängigkeit.

Die 3-4-4 Verbindungen $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Pd}_4\text{Si}_4$ ($x \in \{0, 0.15, 0.3, 0.6, 0.9\}$) zeigen Kondo-Gitter Verhalten, welches mit steigender Substitution schwindet. Durch Substitution wurde der quantenkritische Punkt überschritten. Das Anlegen von Druck wirkt der Substitution entgegen.

Der Widerstandsverlauf der Verbindungen YbPt_5B_2 , CeGeAl und $\text{CeNi}_{12}\text{B}_6$ wird nur schwach vom Druck beeinflusst. Durch die Anwesenheit der Lanthanoide Ytterbium und Cer in unterschiedlichen Kristallsystemen treten verschiedene magnetische Phänomene auf. Die Phasenübergänge verschieben sich mit dem Druck zu höheren Temperaturen.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Abstract	ii
Kurzfassung	iii
Abbildungsverzeichnis	viii
Tabellenverzeichnis	x
1. Einleitung	1
2. Aufbau des Experimentes	3
2.1. Durchflusskryostat	4
2.2. Druckzelle	5
2.3. Probenhalter	7
2.4. Drucksensor	8
2.5. Temperatursensoren	9
2.6. Ablauf einer Messung	9
2.7. Messfehler	10
3. Theoretische Aspekte	13
3.1. Druck und Festkörper	13
3.2. Grüneisenparameter	14
3.3. Der elektrische Widerstand	16
3.3.1. Drude Modell	16
3.3.2. Matthiessen Regel	17

3.3.3. Bloch-Grüneisen Gesetz	19
3.3.4. Erweiterung nach Mott und Jones	20
3.3.5. Modell des Parallelwiderstandes	20
3.3.6. Kondo Effekt	23
3.3.7. RKKY-Wechselwirkung	26
3.3.8. Hybridisierung im Kondo Gitter	29
3.3.9. Auswirkung des kristallelektrischen Feldes auf magnetische Eigenschaften	30
3.3.10. Widerstandsmaxima in Kondosystemen	34
3.3.11. Phasenübergänge	35
3.3.12. Supraleitung	36
3.3.13. Druckabhängigkeit von Supraleitern	38
3.3.14. Magnetische Phasenübergänge	39
3.3.15. Elektron-Magnon Streuung	43
3.3.16. Spindichtewellen	45
4. Ergebnisse	47
4.1. 3-4-4 Verbindungen	47
4.1.1. $\text{La}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$	48
4.1.2. $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$	50
4.1.3. $\text{Ce}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Pd}_4\text{Si}_4$	54
4.1.4. $\text{Ce}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Pd}_4\text{Si}_4$	57
4.1.5. $\text{Ce}_{2.4}\text{La}_{0.6}\text{Pd}_4\text{Si}_4$	59
4.1.6. $\text{Ce}_{2.1}\text{La}_{0.9}\text{Pd}_4\text{Si}_4$	61
4.1.7. Vergleich der Verbindungen $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Pd}_4\text{Si}_4$	64
4.2. Supraleitende Skutterudite	69
4.2.1. $\text{BaPt}_4\text{Ge}_{10}\text{Sn}_2$	70
4.2.2. $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{11}\text{Sn}$	72
4.2.3. $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{12}$ und Substitutionen von Pt mit Ni	74
4.3. YbPt_5B_2	79
4.4. CeGeAl	84
4.5. $\text{CeNi}_{12}\text{B}_6$	87
5. Conclusio	91

A. Auswertung charakteristischer Temperaturen	95
A.1. Bestimmung von Sprungtemperaturen	95
A.2. Temperaturbestimmung an Extremstellen und Phasenübergängen	97
B. Fit Prozeduren	99
B.1. Bloch-Grüneisen Gesetz	100
B.2. Berücksichtigung des Kondo Effektes	101
B.3. Erweiterung nach Mott und Jones	102
B.4. Modell des Parallelwiderstandes	104
B.5. Elektron-Magnon Streuung	105
C. Weiterführende Theorie	107
C.1. Elektrische Leitfähigkeit und die Boltzmann Gleichung	107
C.2. Streuwahrscheinlichkeit in zweiter Born'scher Näherung	110
C.3. Summenregel	111
C.4. Ableitung des elektrischen Widerstandes aus einem Hamilton- operator	112
Literaturverzeichnis	113
mpres Manual	117

Abbildungsverzeichnis

2.1. Das „mpres“ Experiment	3
2.2. Kryostat: Draufsicht	4
2.3. Kryostat: Skizze	5
2.4. Temperaturverlauf einer Messung	6
2.5. Druckzelle	6
2.6. Probenhalter	7
2.7. Widerstandsverlauf von HoCo_2 bei unterschiedlichen Drücken	8
3.1. Skizze einer ideal kontaktierten Probe	16
3.2. Beispiel zur Anwendung des Parallelwiderstand-Modells	21
3.3. Skizze eines schweren Fermions	26
3.4. Rudermann-Kittel Funktion	28
3.5. Doniach Phasendiagramm für Kondo Gitter	29
3.6. Ausrichtung magnetischer Momente in verschiedenen magnetischen Phasen	40
3.7. Ladungsträgerdichte einer Spindichtewelle	45
4.1. Kristallstruktur von $\text{RE}_3\text{T}_4\text{X}_4$	48
4.2. Widerstandsverlauf von $\text{La}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$	49
4.3. Kritische Temperaturen von $\text{La}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$	49
4.4. Widerstandsverlauf von $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ mit linearer Temperaturskala.	51
4.5. Widerstandsverlauf von $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ mit logarithmischer Temperaturskala.	52
4.6. Magnetischer Beitrag zum Widerstand von $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$	53
4.7. Widerstandsverlauf von $\text{Ce}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Pd}_4\text{Si}_4$	55
4.8. Magnetischer Beitrag zum Widerstand von $\text{Ce}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Pd}_4\text{Si}_4$	56
4.9. Widerstandsverlauf von $\text{Ce}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Pd}_4\text{Si}_4$	57
4.10. Magnetischer Beitrag zum Widerstand von $\text{Ce}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Pd}_4\text{Si}_4$	58

4.11. Widerstandsverlauf von $\text{Ce}_{2.4}\text{La}_{0.6}\text{Pd}_4\text{Si}_4$	60
4.12. Magnetischer Beitrag zum Widerstand von $\text{Ce}_{2.4}\text{La}_{0.6}\text{Pd}_4\text{Si}_4$	61
4.13. Widerstandsverlauf von $\text{Ce}_{2.1}\text{La}_{0.9}\text{Pd}_4\text{Si}_4$	62
4.14. Magnetischer Beitrag zum Widerstand von $\text{Ce}_{2.1}\text{La}_{0.9}\text{Pd}_4\text{Si}_4$	63
4.15. Widerstandsverlauf von $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Pd}_4\text{Si}_4$ im Vergleich. Normierung auf den Widerstand bei 280 K.	64
4.16. Extremstellen der Serie $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Pd}_4\text{Si}_4$	65
4.17. Grüneisenparameter von $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Pd}_4\text{Si}_4$	66
4.18. ρ_{mag} von $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Pd}_4\text{Si}_4$ im Vergleich. Normierung auf die Position der Minima.	67
4.19. Fit Parameter der Serie $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Pd}_4\text{Si}_4$	68
4.20. Kristallstruktur von Skutteruditen	69
4.21. Widerstandsverlauf von $\text{BaPt}_4\text{Ge}_{10}\text{Sn}_2$	70
4.22. Sprungtemperatur von $\text{BaPt}_4\text{Ge}_{10}\text{Sn}_2$ in Abhängigkeit des Druckes.	71
4.23. Widerstandsverlauf von $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{11}\text{Sn}$	72
4.24. Sprungtemperatur von $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{11}\text{Sn}$ in Abhängigkeit des Druckes.	73
4.25. Widerstandsverlauf von $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{12}$	74
4.26. Widerstandsverlauf von $\text{LaPt}_{3.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Ge}_{12}$	76
4.27. Widerstandsverlauf von $\text{LaPt}_{3.71}\text{Ni}_{0.29}\text{Ge}_{12}$	77
4.28. Sprungtemperaturen von $\text{LaPt}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Ge}_{12}$ ($x \in \{0, 0.15, 0.29\}$)	78
4.29. Kristallstruktur von YbPt_5B_2	79
4.30. Widerstandsverlauf von YbPt_5B_2 mit logarithmischer Temperaturskala	80
4.31. Magnetischer Beitrag zum Widerstand von YbPt_5B_2	81
4.32. Kristallstruktur von CeGeAl	84
4.33. Widerstandsverlauf von CeGeAl	85
4.34. Extremwerte von CeGeAl	85
4.35. Kristallstruktur von $\text{CeNi}_{12}\text{B}_6$	87
4.36. Charakteristische Temperaturen von $\text{CeNi}_{12}\text{B}_6$	87
4.37. Widerstandsverlauf von $\text{CeNi}_{12}\text{B}_6$	88
4.38. Magnetischer Beitrag zum Widerstand von $\text{CeNi}_{12}\text{B}_6$	89
A.1. Definition von kritischen Temperaturen	96
A.2. Definition der Bestimmung von Extremwerten	98

Tabellenverzeichnis

3.1. Sättigungswiderstand: Allen vs. Fit	22
3.2. Streuprozesse von Leitungselektronen an magnetischen Verunreinigungen	23
4.1. Fit Parameter von $\text{La}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$	50
4.2. Fit Parameter von $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$	54
4.3. Fit Parameter von $\text{Ce}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Pd}_4\text{Si}_4$	57
4.4. Fit Parameter von $\text{Ce}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Pd}_4\text{Si}_4$	59
4.5. Fit Parameter von $\text{Ce}_{2.4}\text{La}_{0.6}\text{Pd}_4\text{Si}_4$	60
4.6. Fit Parameter von $\text{Ce}_{2.1}\text{La}_{0.9}\text{Pd}_4\text{Si}_4$	63
4.7. Fit Parameter von $\text{BaPt}_4\text{Ge}_{10}\text{Sn}_2$	71
4.8. Fit Parameter von $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{11}\text{Sn}$	73
4.9. Fit Parameter von $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{12}$	75
4.10. Fit Parameter von $\text{LaPt}_{3.71}\text{Ni}_{0.29}\text{Ge}_{12}$	75
4.11. Druckabhängigkeit der Sprungtemperaturen von $\text{LaPt}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Ge}_{12}$	76
4.12. Temperaturen an den Extrema und Néel Temperaturen von YbPt_5B_2	82
4.13. Fitparameter von YbPt_5B_2 bei tiefen Temperaturen: AFM	83
4.14. Fitparameter von YbPt_5B_2 bei tiefen Temperaturen: FM	83
A.1. Punkte um das lokale Maximum in Abb.: A.2	97

Kapitel 1

Einleitung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Messungen des spezifischen Widerstandes von intermetallischen Verbindungen bei tiefen Temperaturen und hohen hydrostatischen Drücken. Viele Streumechanismen werden bei hohen Temperaturen von der Elektron-Phonon Wechselwirkung überlagert und sind deshalb erst bei tiefen Temperaturen „sichtbar“. So ist die Bildung von Cooper Paaren und die damit in Verbindung stehende Supraleitung in vielen Materialien erst bei sehr tiefen Temperaturen möglich. Auch magnetische Ordnung und Streueffekte sind oft erst unter extremen Temperaturen zu beobachten. Die thermodynamische Variable Druck hat eine subtile Auswirkung auf physikalische Eigenschaften und kann kontinuierlich verändert werden. Eine weitere Möglichkeit dieselben Eigenschaften zu modifizieren ist die Substitution von Elementen wodurch das Kristallgitter nicht nur zusammengepresst sondern auch aufgeweitet werden kann. Letzteres entspricht einem negativen hydrostatischen Druck. So wurde zum Beispiel die Realisierung von Hochtemperatursupraleitern motiviert. Die Sprungtemperatur eines konventionellen Supraleiters sinkt im Allgemeinen mit steigendem Druck. Durch Aufweitung des Kristallgitters mittels geeigneter Substitution, sozusagen durch „Anlegen eines negativen Druckes“, kann die Sprungtemperatur erhöht werden.

Die für die Messungen benötigten Temperaturen werden in einem He⁴ Kryostaten erreicht. Dieser lässt sich oberhalb des Siedepunktes von He⁴, ab 4.22 K, als Durchflussskryostat betreiben und unterhalb davon als Badkryostat. Der an den Proben herrschende Druck wird innerhalb einer Flüssigkeitsdruckzelle verändert.

In Kapitel 2 wird zunächst der Aufbau des Experimentes und der Ablauf einer Messung beschrieben. Anschließend werden in Kapitel 3 für die Ergebnisse relevante theoretische

Aspekte diskutiert. In Kapitel 4 werden die Messergebnisse nach Materialklassen dargestellt und erörtert. Kapitel 5 ist einigen abschließenden Bemerkungen gewidmet. Im Anhang werden neben den zur Auswertung der Messergebnisse verwendeten Methoden einige weiterführende theoretische Aspekte präsentiert. Am Ende ist das während zweier Projektarbeiten entstandene Manual des experimentellen Aufbaus zu finden.

Kapitel 2

Aufbau des Experimentes



Abbildung 2.1.: Das „mpres“ Experiment

Die Messungen des elektrischen Widerstandes unter Druck wurden am *mpres*- Experiment durchgeführt. Hier können bis zu vier Proben gleichzeitig unter hohem Druck bis 25 kbar von 1.5 K bis Raumtemperatur gemessen werden. Der genaue Aufbau und Ablauf einer Messung wird im Manual beschrieben.

Eine Widerstandsbrücke misst per Vierpunkt-Methode den elektrischen Widerstand R des interessierenden Materials in Form eines Quaders. Dieser wird mit dem geometrischen Faktor $\frac{A}{l}$ multipliziert und ergibt somit nach Gleichung 3.3.2 den spezifischen Widerstand ρ . Die Messungen erfolgen bei teilweise kontrollierter Temperaturdrift während der Erwärmung im Kryostaten.

2.1 Durchflusskryostat

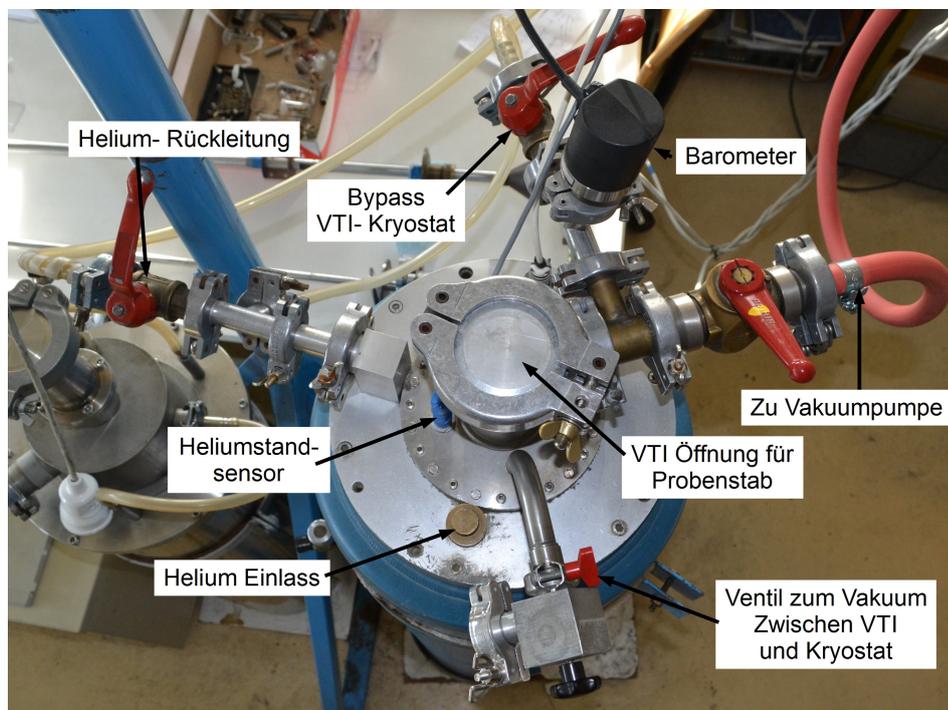


Abbildung 2.2.: Kryostat: Draufsicht

Die Temperatur der Proben wird im Durchflusskryostaten geregelt (Abb. 2.2 und 2.3). Über eine Pumpe wird Helium aus dem äußeren Heliumreservoir in das „variable temperature inset“ (VTI) gesogen. Am Heliumeinlassventil, am Boden des VTI, befindet sich ein Heizer sowie ein Temperatursensor (Kap. 2.5). Diese werden zur Regelung der Temperatur des Gasflusses und somit der Proben temperatur verwendet.

Abbildung 2.4 zeigt den typischen Temperaturverlauf einer Messung. Ab etwa 50 K ist ein deutlich schnellerer Temperaturanstieg nach einem unstetigen Übergang erkennbar.

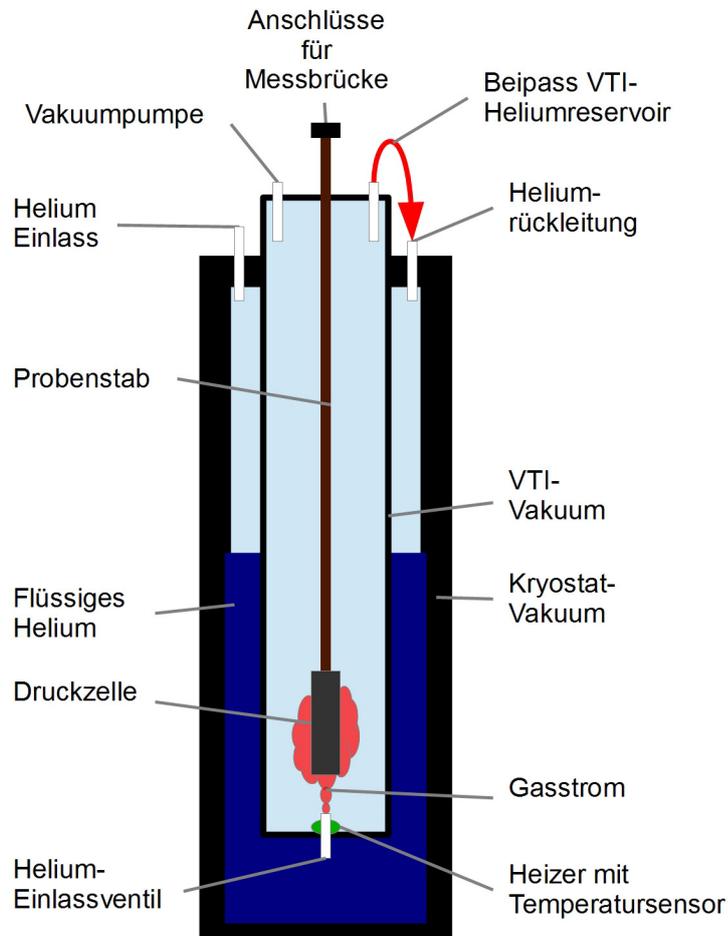


Abbildung 2.3.: Kryostat: Skizze

Dieser tritt auf, wenn der Heliumstand im Reservoir unter die Höhe des Einlassventils sinkt und stabilisiert sich, sobald das Helium vollständig aufgebraucht ist. Ab hier wird die Temperatur alleine durch die intrinsische Erwärmung bestimmt.

2.2 Druckzelle

Die Druckzelle (Abb. 2.5) besteht aus zwei unmagnetischen Stahlhohlzylindern. Der Innendurchmesser des äußeren Zylinders ist dabei etwas größer als der Außendurchmesser des inneren Zylinders. Sie werden mittels thermischer Verformung ineinander geschoben. Damit wird ein innerer Spannungszustand aufgebaut, der die Festigkeit des Druckzylinders erhöht. Der Innendurchmesser dieses Aufbaus beträgt 8.5 mm.

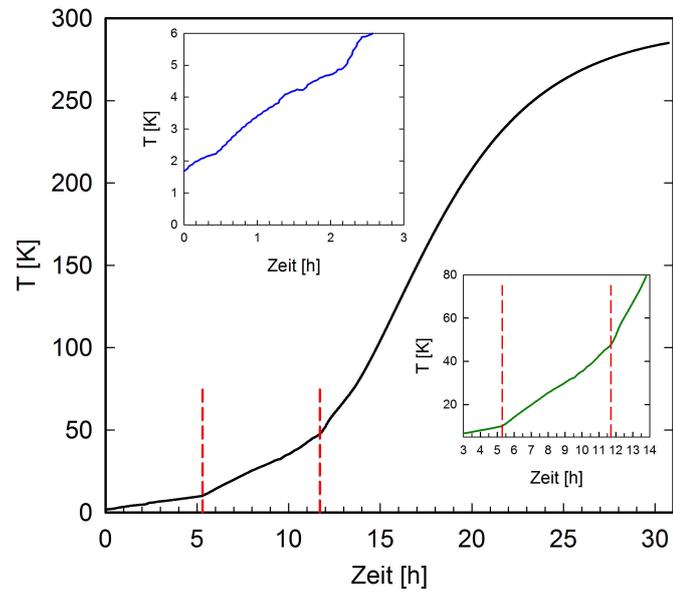
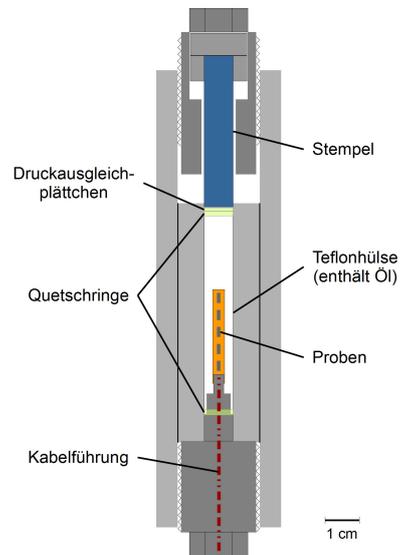


Abbildung 2.4.: Temperaturverlauf einer Messung. Die gestrichelten Linien deuten den Bereich mit automatisierter Temperaturkontrolle an.



(a) Druckzelle und Stempel



(b) Skizze der Druckzelle

Abbildung 2.5.: Druckzelle

Auf einer Seite wird der Probenhalter eingeführt, auf der anderen ein Stempel aus Wolframcarbid. Die Teflonhülse, welche die Proben umgibt, enthält Öl als druckübertragendes Mittel. Wird der Stempel in die Druckzelle gepresst, so verdichtet sich das Öl. Der höchstmögliche Druck liegt bei etwa 25 kbar. Dieser wird selten erreicht, da vorher meist Kontakte verlorengehen.

2.3 Probenhalter

Die Proben werden auf eine Platine mit einem Rastermaß von 1 mm angebracht, die an der Kabelführung von Hochdruck- zu Normaldruckbereich befestigt ist (Abb. 2.6). Inmitten der vier Proben befindet sich ein sekundäres Widerstandsmanometer (siehe Kap. 2.4). Die Kabelführung fasst maximal 14 Drähte. Zur Vierpunktmessung von 4 Proben und dem Widerstandsmanometer wären 20 Drähte nötig. Aufgrund dieser Beschränkung müssen die fünf Widerstände in Serie geschaltet werden. Erst bei der Messung von zwei Proben, plus Manometer, kann jeder Widerstand separat kontaktiert werden. Die Serienschaltung der Widerstände hat den Vorteil, dass ein durch den Druck beschädigter Kontakt oder eine gebrochene Probe überbrückt werden kann. Beim Verlust eines Kontaktes am Manometer ist eine Zweipunktmessung möglich. Nur die Temperatur des magnetischen Phasenüberganges und nicht dessen Höhe oder Verlauf wird zur Berechnung des Druckes benötigt.



Abbildung 2.6.: Probenhalter mit angebrachten Proben

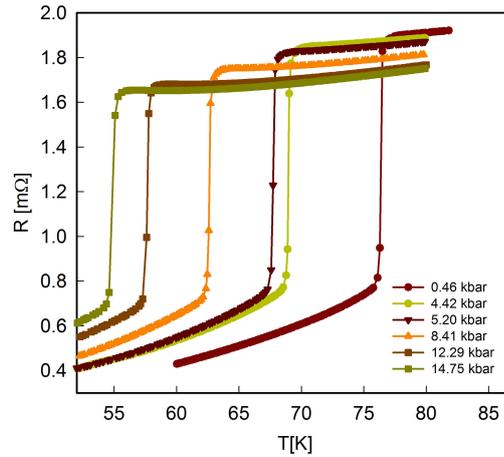


Abbildung 2.7.: Widerstandsverlauf von HoCo_2 bei unterschiedlichen Drücken. Aus den Messungen von $\text{BaPt}_4\text{Ge}_{10}\text{Sn}_2$ und $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{11}\text{Sn}$

2.4 Drucksensor

Als Drucksensoren sind besonders Materialien geeignet, die in der Widerstandskurve einen druckabhängigen Phasenübergang bei höherer Temperatur aufweisen. HoCo_2 oder ErCo_2 eignen sich besonders gut. Blei ist etwas weniger geeignet, da die Änderung von T_c in Abhängigkeit vom Druck geringer, die Leitfähigkeit wesentlich größer und der Sprung klein ist. Dadurch wird der Fehler in der Berechnung des Druckes größer als bei ersteren Materialien.

Für die vorliegenden Messungen wurde HoCo_2 als Manometer verwendet. In Abbildung 2.7 ist der typische Widerstandsverlauf um die kritische Temperatur von HoCo_2 zu sehen. Die Berechnung des Druckes ist durch Gleichung 2.4.1 gegeben [15, S. 32]. Ab etwa 15 kbar wird der Fehler von Gleichung 2.4.1 zunehmend größer, da sie auf einem Fit von Messwerten bis 16 kbar beruht. Des weiteren strebt die Übergangstemperatur mit höherem Druck gegen Druckunabhängigkeit, welche ab etwa 40 kbar erreicht ist [40]. In [40] wird die Druckabhängigkeit der Ordnungstemperatur bis $p \sim 20$ kbar linear angenommen, nicht als exponentieller Verlauf wie in der hier verwendeten Gleichung:

$$p_c = \frac{\ln\left(\frac{T_c - 31.34}{45.9}\right)}{-0.0454} . \quad (2.4.1)$$

2.5 Temperatursensoren

Die Temperatur wird über den Widerstand eines geeichten Sensors bestimmt. Der Widerstand wird mit der Messbrücke gemessen, dort intern mit einer Eich-tabelle verglichen und als Temperaturwert ausgegeben. Bei diesem Experiment wird ein relativ hoher Temperaturbereich abgedeckt. Deshalb wird im Bereich von 50 K bis Raumtemperatur (ca. 285 K) ein Pt110- Sensor verwendet und im Tieftemperaturbereich (50 K bis 1.5 K) ein Germanium Sensor.

Für die Temperaturkontrolle wird ein Carbon-glass Widerstand verwendet. Die Messwerte dieses Sensors sind für die Auswertung der Messergebnisse irrelevant. Deshalb ist der Einsatz nur eines Sensors für den gesamten Temperaturbereich ausreichend. Dieser Sensor zeigt bei Raumtemperatur eine Abweichung von etwa -40 K.

2.6 Ablauf einer Messung

Ein Messwert wird aus den Mittelwerten von 20 (Standardeinstellung) Einzelmessungen bestimmt. Eine Einzelmessung wird innerhalb von 0.1 s aufgezeichnet. Der Mittelwert wird folglich über die Dauer von etwa 2 s aufgenommen.

Sobald der Kanal, der Widerstandsbereich oder die Anregung geändert wird, muss eine Zeit lang gewartet werden, damit sich die Stromquelle stabilisiert. Der Standardwert beträgt hier 8 s. Ein Messpunkt einer Probe aus Widerstand und Temperatur wird also in mindestens 12 s aufgezeichnet (Messzeit Probe + Kanal-, Bereichs- und Anregungsänderung + Messzeit Temperatur). Falls sich der Widerstand von einem Messpunkt zum nächsten in einen anderen Messbereich bewegt, kann es dazu kommen, dass die Stabilisierungszeit mehrmals addiert werden muss. Das Messen der Proben erfolgt sequentiell, wobei zuerst Widerstand und anschließend die Temperatur erfasst wird. Sind alle Proben-Tupel gemessen, wird der Widerstand des Manometers ausgelesen. Hierfür wird die Temperatur der zuletzt gemessenen Probe verwendet.

Beim Abkühlen der Proben werden bereits Daten aufgenommen. Da hier die Temperaturdrift sehr groß ist, fällt die Zeit zwischen Widerstands- und Temperaturmessung stark ins Gewicht. Die Abkühlkurven geben deshalb nur grobe Abschätzungen über den tatsächlichen Widerstandsverlauf. So kann zum Beispiel der Druck abgeschätzt werden, aber eventuelle Übergänge in den Proben verbreitert oder gar nicht sichtbar sein.

Während des Erwärmens wird die Temperatur während einer Messsequenz stabil gehalten. Ist das Heliumreservoir leer, dies tritt meist um etwa 50 K ein, ist keine Temperaturkontrolle mehr möglich. Danach ist die intrinsische Erwärmung bereits langsam genug, um gute Ergebnisse zu erhalten.

Im Bereich von 1.5 K bis 4.22 K ist keine automatische Temperaturkontrolle möglich. Hier wird der Kryostat als Badkryostat betrieben, wobei die Temperatur alleine durch den Dampfdruck geregelt wird. Dieser ist, mangels elektronischem Feinventil, schwer regelbar. Die Pumpleistung muss hier mit einem manuellen Ventil eingestellt werden, um möglichst viele Messpunkte zu erhalten. Dadurch kann es zu -relativ zum Temperaturbereich- großen Schwankungen kommen.

Eine Messung von 1.5 K bis Raumtemperatur dauert in etwa 30 h. Dabei werden, je nach Messparameter, ca. 300 bis 500 Messpunkte aufgenommen.

2.7 Messfehler

Die für die Messung relevanten Größen, Temperatur und Widerstand, werden mit einer Messbrücke „LS 370 AC Resistance Bridge“ von Lakeshore aufgenommen [29]. Bei Widerständen mit Werten unterhalb von 10 k Ω wird mit konstantem Strom gemessen. Darüber sollte mit konstanter Spannung gearbeitet werden. Bei den hier vorliegenden kleinen Probendimensionen (Abb. 3.1) liegt der Widerstand im milliohm-Bereich m Ω . Die von LakeShore angegebene Genauigkeit ist abhängig vom anregenden Strom und dem gewählten Messbereich. Bei den untersuchten Proben liegt sie zwischen $\pm 0.03\%$ und $\pm 0.05\%$, also bei weniger als 1 $\mu\Omega$. In Hinsicht auf den spezifischen Widerstand liegt der Messfehler bei Probendimensionen von 1 mm \cdot 1 mm² nahe 10⁻⁴ $\mu\Omega$.cm. Die Standardabweichung des Mittelwertes beträgt im Durchschnitt einige 0.1 $\mu\Omega$.cm (einige 0.1 %).

Längenmessung Der geometrische Faktor in Gleichung 3.3.2 ist eine weitere, gleichzeitig die größte Fehlerquelle bei der Bestimmung des spezifischen Widerstandes. Als Näherung ist der Fehler in allen Raumdimensionen aufgrund desselben Messverfahrens in etwa gleich groß. Dadurch heben sich zwei der drei Fehler auf ($\frac{\Delta A}{A} \rightarrow \Delta l$). Übrig bleibt

der Faktor Δl aus einer Längenmessung. Alle Längen befinden sich in der Dimension von etwa 1 mm. Messungen erfolgen mit einer Mikrometerschraube oder Ähnlichem, wodurch dieser Fehler auf etwa 1 % bis 20 % oder $\pm 10 \mu\text{m}$ bis $\pm 200 \mu\text{m}$ geschätzt werden kann.

Der gesamte Fehler einer einzelnen Widerstandsmessung kann mit einigen $10 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ (10 %) abgeschätzt werden. Dieser Fehler wirkt sich auf den Restwiderstand ρ_0 aus. Die Widerstandskurve wird durch den Fehler der Längenmessung im Bereich von 10 % konstant nach unten oder oben verschoben. Der Fehler der Widerstandsmessung erzeugt Rauschen über den gesamten Verlauf hinweg.

Temperatur Eine Fehlerquelle der Temperaturbestimmung beruht auf dem geräteinternen Abgleich des Widerstandes mit einer Eichkurve. Dabei wird die Temperatur als lineare Interpolation zwischen zwei Temperatur-Widerstand-Punkten bestimmt. Bei einem Pt100 Temperatursensor ist dieser Fehler vernachlässigbar klein, da nur der lineare Verlauf des Sensors zur Temperaturbestimmung herangezogen wird. Sensoren aus Germanium oder Carbon-glass sowie CERNOX- Sensoren haben einen fast exponentiellen Widerstandsverlauf. Dadurch wäre eine Spline Interpolation, also die Berücksichtigung höherer Ableitungen $\frac{\partial^n R}{\partial T^n}$, besser geeignet. Um diesen Fehler zu minimieren, besteht die Möglichkeit, in eine logarithmische Widerstandsskala zu wechseln. Dadurch wird aus dem logarithmischen Verlauf wiederum ein linearer. Der Fehler aus diesem Abgleich ist im Bezug auf die Genauigkeit der Widerstandsmessung somit ebenfalls vernachlässigbar klein. Weitere Fehler sind systematischer Natur, wie zu geringe thermische Kopplung der Temperatursensoren an die Druckzelle, oder veraltete Eichkurven.

Temperaturdrift Der damit verbundene Fehler resultiert aus der zeitlich versetzten Messung des Widerstandes t_R und der Temperatur t_T ($\Delta t_m = t_T - t_R \simeq 10 \text{ s}$). Besonders in Bereichen ohne automatische Temperaturkontrolle (1.5 K bis 4.22 K und von 50 K bis Raumtemperatur) kann die Temperaturdrift $\frac{\partial T}{\partial t}$ ($T \dots$ Temperatur $t \dots$ Zeit) relativ hoch oder schwankend sein. Damit erhöht sich die Temperaturdifferenz im Zeitraum Δt_m : $\Delta T = \Delta t_m \frac{\partial T}{\partial t}$. In Bereichen mit konstanter Drift oder in zweiter Ableitung ($\frac{\partial^2 T}{\partial t^2}$) konstantem Verlauf ist die Widerstandskurve von einer konstanten bzw. linear steigenden Verschiebung des gesamten Widerstandsverlaufes hin zu höheren Temperaturen betroffen. Die abrupte Änderung des Temperaturanstiegs hat

eine stufenartige Verschiebung des Widerstandsverlaufes im $\rho - T$ -Diagramm aller Proben zur Folge. Diese Verschiebung ist klein und daher schwer erkennbar. Der qualitative Verlauf bleibt nahezu unverändert. Bei einem beobachteten maximalen Temperaturanstieg von etwa 1.8 K/min um 200 K ergibt dies einen Temperaturoffset, mit $\Delta t_m = 10$ s, von 0.3 K. Unterhalb von 4 K beträgt der maximale Temperaturanstieg etwa 0.3 K/min und der entsprechende Offset 0.05 K. Dieser Fehler wird bei der Bestimmung von Übergangstemperaturen nicht beachtet, da durch deren Bestimmungsmethoden bzw. durch die Auflösung dieses Messverfahrens ein ungleich größerer Fehler folgt. Der Widerstand wird als von $v_T = \frac{\partial T}{\partial t}$ unabhängig betrachtet. Derartige Verschiebungen können sich negativ auf Fit-Ergebnisse auswirken oder Phasenübergänge vortäuschen. Demnach kann ein Phasenübergang nur nach dem Vergleich mit der Temperaturkurve (T/t) oder den Messungen anderer physikalischer Eigenschaften wie der spezifischen Wärme deduziert werden.

Druckmessung Der Druck wird über die Sprungtemperatur von HoCo_2 bestimmt. Bei Normaldruck beträgt die Sprungtemperatur nach Gleichung 2.4.1 77.24 K. Bis 15 kbar fällt sie logarithmisch auf 54.57 K ab. Die Widerstandskurve des Drucksensors sollte demnach zwischen etwa 52 K und 80 K eine hohe Auflösung aufweisen, weshalb in diesem Temperaturbereich Datenpunkte mit erhöhter Frequenz ausgelesen werden. Der durch die Auflösung der Messung und die Breite des Überganges entstehende Fehler in der Bestimmung der Sprungtemperatur beträgt im Mittel ± 0.3 K. Der Fehler in der Berechnung des Druckes ist bei Normaldruck demnach etwa ± 0.15 kbar und steigt auf rund ± 0.3 kbar bei 15 kbar an.

Kapitel 3

Theoretische Aspekte

3.1 Druck und Festkörper

Die offensichtlichste Auswirkung von Druck auf einen Festkörper ist die Veränderung der Geometrie, also die Verkürzung der interatomaren Abstände nächster Nachbarn (Gitterparameter) oder übernächster Nachbarn (Bindungswinkel).

Bei sehr hohen Drücken kann die Kristallstruktur verändert werden. So geht das hexagonale Kristallsystem von Graphit beispielsweise unter einem Druck von etwa 80 kbar bei ca. 2000°C zum kubischen Kristallsystem von Diamant über.

Vom klassischen Standpunkt aus gesehen, nähern sich Streuzentren an, was eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes, vor allem des Anteils aus Störstellen, zur Folge haben sollte. Quantenmechanisch gesehen ist eine Voraussage des Hochdruckverhaltens eines Materials nicht immer eindeutig möglich.

Änderungen der interatomaren Abstände oder der Kristallstruktur haben große Auswirkungen auf die Elektronenzustände. Eine derartige Modifikation der elektronischen Zustände und der Kristallgeometrie kann mechanische und optische Spezifikationen sowie Transporteigenschaften verändern.

Im Allgemeinen verringert sich bei steigendem Druck die verbotene Zone eines Halbleiters, deshalb sollte jedes Material bei ausreichend hohem Druck metallisch werden. Diese Aufweitung des Leitungsbandes reduziert die Zustände an der Fermikante, was üblicherweise zu einer Reduktion des Bandmagnetismus führt. Mittels zunehmender

Dichte werden magnetische Momente meist abgeschirmt, wodurch die Wechselwirkung von Leitungselektronen mit magnetischen Momenten abnimmt.

Die Änderung der Elektronenzustandsdichte kann innere Elektronen in das Leitungsband anheben. Dies kann je nach Anfangszustand des Elektrons zur Erzeugung oder Verminderung von Magnetismus und in weiterer Folge des elektrischen Widerstandes führen.

Eine andere Möglichkeit diese Eigenschaften zu verändern ist die schrittweise Substitution von einzelnen Bestandteilen einer Zusammensetzung. Dadurch kann wie durch Druck das Kristallgitter komprimiert oder aber aufgeweitet werden. Substitution kann allerdings die kristallographische oder elektronische Struktur mehr als gewünscht abändern und ist sehr aufwendig. Messungen unter hohem Druck können die Parameter eines Festkörpers kontinuierlich verändern und ermöglichen Voraussagen zu in Frage kommenden Substitutionen.

3.2 Grüneisenparameter

Der Grüneisenparameter (siehe [21]) stellt einen Zusammenhang zwischen Längenausdehnungskoeffizient α , Kompressionsmodul B_0 und spezifischer Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_V her:

$$\gamma = \frac{3B_0\alpha}{c_V} . \quad (3.2.1)$$

Durch diese Gleichung ist, bei geringer Temperaturabhängigkeit von B_0 , für α dieselbe Temperaturabhängigkeit zu erwarten wie für c_V . Der Grüneisenparameter kann auch als Änderung des Druckes p mit der inneren Energie U bei konstantem Volumen V angesehen werden:

$$\gamma = V \left(\frac{\partial p}{\partial U} \right)_V . \quad (3.2.2)$$

Die makroskopischen Definitionen 3.2.1 und 3.2.2 werden im Mikroskopischen abgelöst durch die Abhängigkeit der Gitterschwingungen ω von der relativen Volumsänderung $\frac{\Delta V}{V}$.

$$\gamma_\omega = - \frac{\partial \ln(\omega)}{\partial \ln(V)} \quad (3.2.3)$$

Mit Gleichung 3.2.3 ist für jede Gitterschwingung mit Frequenz ω ein eigener Grüneisenparameter definiert. Im Einstein- oder Debyemodell wird γ_ω , durch die Gleichwertigkeit

aller Frequenzen, frequenzunabhängig. Außerhalb dieser einfachen Modelle kann ein einzelner Parameter über den jeweiligen Beitrag zur Wärmekapazität als gewichtetes Mittel aller Frequenzen definiert werden.

$$\gamma = \frac{\sum_{\omega} \gamma_{\omega} c_V(\omega)}{\sum_{\omega} c_V(\omega)} \quad (3.2.4)$$

Neben diesen allgemeineren Definitionen des Grüneisenparameters existiert noch eine Vielzahl weiterer, die bei unbekanntem Phononen-Dispersionsrelationen anwendungsspezifische Näherungen enthalten.

In Kondo Systemen kann ein Grüneisenparameter über die charakteristische Kondo Temperatur T_K (siehe [4] und [30]) definiert werden:

$$\gamma_{Kondo} = - \frac{\overbrace{\partial \ln(T_K)}^{\frac{\partial T_K}{T_K}}}{\partial \ln(V)} = \frac{B_0}{T_K} \frac{\partial T_K}{\partial p} . \quad (3.2.5)$$

B_0 ist der Kompressionsmodul ($B_0 := -V \frac{\partial p}{\partial V} \rightarrow \partial \ln(V) = -\frac{\partial p}{B_0}$), V das Volumen und p der Druck. Die Kondo Temperatur T_K ist mit der Kopplungskonstante zwischen s - und f - Orbitalen J sowie der elektronischen Zustandsdichte an der Fermienergie $N(E_F)$ verknüpft:

$$T_K \propto \exp\left(-\frac{1}{|JN(E_F)|}\right) . \quad (3.2.6)$$

Tritt in der Widerstandskurve $\rho(T)$ ein Widerstandsmaximum auf (siehe Kap. 3.3.10), so ist die Temperatur des Maximums, meist als Kohärenztemperatur T_{coh} bezeichnet, proportional zur Kondo Temperatur $T_{coh} \propto T_K$. In Gleichung 3.2.5 kann folglich die Kondo Temperatur mit der Temperatur des Widerstandsmaximums vertauscht werden.

Anwendungen des Grüneisenparameters Mit dem makroskopisch definierten Grüneisenparameter können in der Geophysik Grenzen der Druckabhängigkeiten thermischer Eigenschaften von inneren Schichten eines Planeten gesetzt werden. In der Festkörperphysik können unterschiedliche Definitionen zum Beispiel für Voraussagen des Druckverhaltens von charakteristischen Temperaturen oder des Temperaturverhaltens der Längenausdehnung über die spezifische Wärme erstellt werden.

3.3 Der elektrische Widerstand

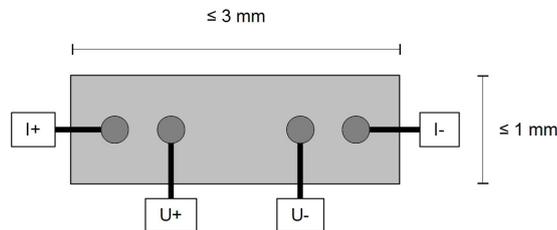


Abbildung 3.1.: Skizze einer ideal kontaktierten Probe

Der elektrische Widerstand $R [\Omega]$ ist durch den Spannungsabfall $U [V]$ an einem Schaltelement definiert, durch das der Strom $I [A]$ fließt. Im Falle einer Vierpunktmessung wie in Abb. 3.1 wird der Widerstand mit Gleichung 3.3.1 berechnet.

$$R = \frac{U_{(-,+)}}{I} = \frac{\int_{-}^{+} \vec{E} d\vec{s}}{I} \quad (3.3.1)$$

R ist eine von der Geometrie des Leiters abhängige Größe. Die materialspezifische Größe, der spezifische Widerstand $\rho [\mu\Omega \cdot \text{cm}]$, wird im Folgenden als Widerstand bezeichnet. Er wird bei einer quaderförmigen Probe mit Gleichung 3.3.2 berechnet. l ist der Abstand der beiden Spannungsabgriffe und A die dazu senkrechte Querschnittsfläche.

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (3.3.2)$$

3.3.1 Drude Modell

Das Drude Modell beschreibt einen leitenden Festkörper semiklassisch. Er besteht aus statischen Ionen umgeben von einem freien Elektronengas.

- **Statische Ionen** sind die unbeweglichen Atomkerne mit den daran stark gebundenen Valenzelektronen. Die Valenzelektronen schirmen das elektrische Potential des Kerns ab. Die atomare Struktur bleibt unbeachtet, folglich sind die Ionen gleichmäßig verteilt.
- Die Leitungselektronen bilden das **freie Elektronengas**. Die Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen wird vernachlässigt. Die Elektronen verhalten sich

wie ein ideales Gas. Der Spin wird nicht berücksichtigt. Es gilt die Boltzmannstatistik:

$$f(r, \vec{v}) = n \frac{m}{2\pi k_B T}^{3/2} e^{-\frac{m\vec{v}^2}{2k_B T}}. \quad (3.3.3)$$

Die Streuung der Elektronen an den positiven Ionenrümpfen wird als Stoß harter Kugeln beschrieben. Die Stöße sind augenblicklich und ändern Richtung und Betrag der Elektronengeschwindigkeit. Wird an einen derartigen Festkörper ein elektrisches Feld angelegt gilt folgende Bewegungsgleichung:

$$m \frac{d\vec{v}_D}{dt} + \frac{m}{\tau} \vec{v}_D = -e\vec{E} \quad (3.3.4)$$

mit Elektronenmasse m , Driftgeschwindigkeit \vec{v}_D , der Zeit τ zwischen zwei Stößen, Elementarladung e und dem angelegten elektrischen Feld \vec{E} . Der erste Teil der Gleichung entspricht einer Beschleunigungskraft aufgrund des elektrischen Feldes. Der zweite Teil entspricht einer Reibungskraft hervorgerufen durch die Stöße der Elektronen an den Ionen.

Das Drude Modell versagt bei der Vorhersage der elektronischen spezifischen Wärmekapazität, dem Hall Effekt und der Beschreibung von Halbleitern sowie Isolatoren. Bei metallischen Festkörpern reicht diese Modellvorstellung aber aus, um Aussagen über den elektrischen Widerstand zu formulieren. Des weiteren liefert Gleichung 3.3.4 dasselbe Ergebnis für den Widerstand 3.3.6, wie eine entsprechende Ableitung aus der Relaxationszeit-Näherung der Boltzmann-Transportgleichung (siehe Kapitel C.1).

3.3.2 Matthiessen Regel

Die Mathiessen Regel erlaubt die Beschreibung von mehreren voneinander unabhängigen Streuprozessen. Sie wurde empirisch festgelegt.

An einen Festkörper sei ein äußeres elektrisches Feld (Spannung) angelegt. Dann gilt 3.3.4 als die Bewegungsgleichung der Elektronen. Jeder Stoßprozess der Elektronen führt zu einer zusätzlichen „Reibungskraft“. Diese Kräfte können, solange sie voneinander unabhängige Ursachen haben, addiert werden. Somit wird der Reibungsterm in Gleichung 3.3.4 zu 3.3.5 erweitert.

$$F_R = \sum_i \left(m \frac{\vec{v}_d}{\tau_i} \right) = m \vec{v}_d \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (3.3.5)$$

Die Driftgeschwindigkeit ist durch den elektrischen Strom I (vergleiche mit Gleichung 3.3.1), den Leiterquerschnitt A , die Dichte der freien Ladungsträger n und deren Ladung q festgelegt $\vec{v}_D = \frac{I}{Anq}$ und kann deshalb in Gleichung 3.3.5 als konstant betrachtet werden. Aus der Bewegungsgleichung 3.3.4 mit der Reibungskraft 3.3.5 folgt die Matthiessen Regel 3.3.6.

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad \text{mit} \quad \rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2\tau} . \quad (3.3.6)$$

Der spezifische Widerstand kann nun als Summe der Beiträge aus den verschiedenen Streuereignissen geschrieben werden:

$$\rho = \rho_{St} + \rho_{Ph} + \rho_{el-el} + \rho_{mag} + \dots \quad (3.3.7)$$

- ρ_0 oder ρ_{St} entsteht durch Streuung von Elektronen an Kristalldefekten wie Versetzungen oder Korngrenzen. Dies hat zur Folge, dass ein Normalleiter bei $T \rightarrow 0$ K einen Restwiderstand aufweist.
- ρ_{Ph} Der Hauptanteil des elektrischen Widerstandes resultiert aus der Streuung der Elektronen mit Gitterschwingungen. Wird die Anzahl der Phononen reduziert, etwa durch Abkühlen, so kann dieser Anteil ebenfalls reduziert werden und schwächere Streuereignisse werden beobachtbar. Bei Metallen wird der Phononenanteil durch die Bloch-Grüneisen Formel 3.3.8 ausgedrückt.
Bei metallischen Verbindungen kann der Widerstandsverlauf bei $T > \Theta_D$ vom Bloch-Grüneisen Gesetz abweichen. In diesem Falle muss die Bloch-Grüneisen Formel erweitert werden, wie etwa in Kap. 3.3.4 oder 3.3.5.
- ρ_{el-el} Die Elektron-Elektron Streuung liefert relativ zu ρ_{Ph} einen sehr kleinen Beitrag zum Gesamtwiderstand und ist proportional zu T^2 .
- ρ_{mag} wird durch Streuung von Elektronen an magnetischen Momenten verursacht. In der paramagnetischen Phase resultiert ein weiterer, temperaturunabhängiger Beitrag ρ_{spd} . Unterhalb der Ordnungstemperatur ist im ferromagnetischen Fall ein zu T^2 proportionaler Verlauf und im antiferromagnetischen Fall ein zu T^4 proportionaler Verlauf zu erwarten. Streuung an magnetischen Verunreinigungen führt auch zum Kondo Effekt (Kap. 3.3.6) und ist im Allgemeinen durch seine geringe Stärke gewöhnlich erst bei tieferen Temperaturen (≤ 100 K) sichtbar. Der Kondo Beitrag ist proportional zu $-\ln(T)$.

Im Sinne der Quantenmechanik soll die folgende Überlegung die Gültigkeit der Matthiessen Regel verdeutlichen.

Ein Anteil am elektrischen Widerstand kann als Durchlaufen eines Teilchens oder Wellenpaketes durch den Streuquerschnitt eines Wechselwirkungspotentials aufgefasst werden. Der totale Streuquerschnitt ergibt sich aus der Summe der Einzel-Streuquerschnitte aller sich ausschließenden Streuprozesse, also jener Streuprozesse, die ein Teilchen am Ort \vec{x} nicht zur gleichen Zeit t erleben kann. Sind mehrere Streuprozesse an einem Teilchen gleichzeitig möglich, so müssen diese in einem einzelnen Summanden komplexerer Natur zusammengefasst sein. Derartige Prozesse stellen eine Abweichung von der Matthiessen Regel dar.

3.3.3 Bloch-Grüneisen Gesetz

Der Phononenanteil des Widerstandes einfacher Metalle wird mit dem Bloch-Grüneisen Gesetz 3.3.8 beschrieben. Diese Gleichung wurde von Bloch 1928 [6] für tiefe Temperaturen hergeleitet und von Grüneisen 1933 [17] auf hohe Temperaturen angepasst. Eine skizzierte Herleitung ist in [21, S. 104 ff.] zu finden.

$$\rho_{Ph}(T) = A \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{\nu^5}{(e^\nu - 1)(1 - e^{-\nu})} d\nu \quad (3.3.8)$$

mit A als temperaturunabhängiger Konstante, die die Stärke der Elektron-Phonon Wechselwirkung enthält, der Debye Temperatur θ_D und $\nu = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$.

Metalle zeigen bei hohen Temperaturen ($T \gg \theta_D$) einen linearen Widerstandsverlauf ($\rho \propto T$). Dieser geht bei tiefen Temperaturen ($T \ll \theta_D$) in das „Bloch’sche T^5 Gesetz“ über. In Gleichung 3.3.8 wird dieser Zusammenhang durch das Debye-Integral $I(T)$ beschrieben:

$$\begin{aligned} I(T) &= \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{\nu^5}{(e^\nu - 1)(1 - e^{-\nu})} d\nu = \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{\nu^5}{e^{-\nu} + e^\nu - 2} d\nu \\ I(T \gg \theta_D) &\rightarrow \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^4 \Rightarrow \rho_{Ph} \propto T \\ I(T \ll \theta_D) &\rightarrow \textit{konstant} \Rightarrow \rho_{Ph} \propto T^5. \end{aligned}$$

3.3.4 Erweiterung nach Mott und Jones

Bei reinen Übergangsmetallen und einigen ihrer Legierungen treten Abweichungen von der oben genannten Linearität auf. Diese Abweichungen können durch die Temperaturabhängigkeit der Debye Temperatur Θ_D (Gleichung 3.3.9) und einem zu T^2 proportionalen Effekt (Gleichung 3.3.10) erklärt werden [9]. Daraus ergibt sich die T^3 -Abhängigkeit in 3.3.12.

$$\frac{1}{\Theta_D^2} = \frac{1}{\Theta_0^2}(1 + 6\alpha\gamma T) \quad (3.3.9)$$

Θ_0 ist die Debye Temperatur bei $T = 0$ K, α der thermische Ausdehnungskoeffizient und γ die Grüneisen Konstante.

Der quadratische Term fließt wie folgt in den Widerstand ein:

$$\rho = \rho_0 + \frac{KT}{\Theta_D^2(T)}(1 - \kappa T^2) \quad \text{bei } T > \Theta_D . \quad (3.3.10)$$

Der erste Term ρ_0 ist der Restwiderstand. Der zweite, zu T proportionale, Term beschreibt das Bloch-Grüneisen Gesetz im Bereich $T \gg \theta_D$ mit einer Konstante K . Die Debye Temperatur Θ_D wird wie in 3.3.9 berechnet. Der letzte Term beschreibt die von Mott und Jones gefundene T^2 -Abhängigkeit [9]. Der Vorfaktor κ wird über die Zustandsdichte N und deren Ableitungen nach der Elektronenenergie ϵ an der Fermienergie ϵ_F berechnet 3.3.11.

$$\kappa = \frac{1}{6}(\pi k_B)^2 \left[3 \left(\frac{1}{N} \frac{dN}{d\epsilon} \right)^2 - \frac{1}{N} \frac{d^2N}{d\epsilon^2} \right]_{\epsilon_F} \quad (3.3.11)$$

Daraus ergibt sich in Übereinstimmung mit der Matthiessen Regel 3.3.7:

$$\rho = \rho_0 + \rho_{Ph}(T) \pm \kappa' T^3 . \quad (3.3.12)$$

Die Erweiterung nach Mott-Jones findet bei Materialien Anwendung, deren Widerstand klein ist, sowie bei stark gekrümmtem Hochtemperaturverhalten.

3.3.5 Modell des Parallelwiderstandes

Bei metallischen Verbindungen, die d -Band Elemente enthalten, kann die Steigung der Widerstandskurve bei hohen Temperaturen ($T \gg \Theta_D$) abnehmen. Wie in Abb.: 3.2 zu erkennen, sinkt die Steigung mit steigender Temperatur. Es ist folglich zu erwarten, dass bei $T \rightarrow \infty$ der Widerstand einen konstanten Wert annimmt. Allerdings kann das

Metall vor dem Erreichen des Sättigungswiderstandes Phasenübergänge durchlaufen, wodurch andere Modelle Anwendung finden.

Bereits 1976 wurde dieses Phänomen von Fisk und Webb unter Einführung des Kon-

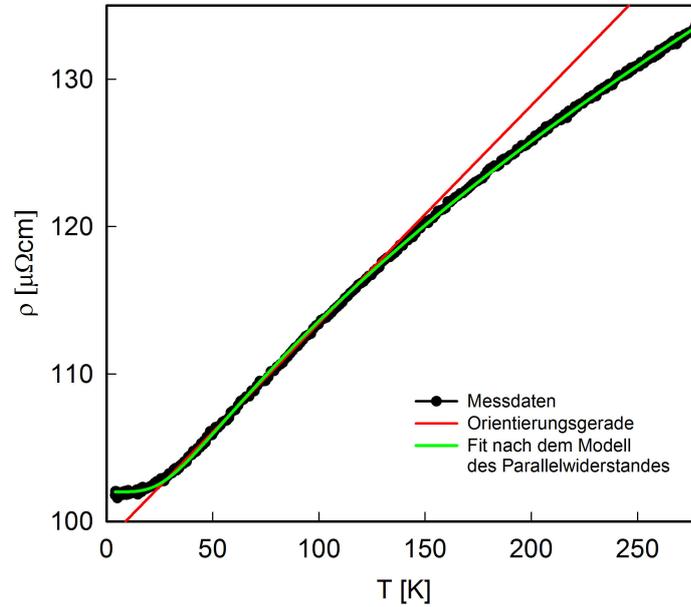


Abbildung 3.2.: Ein Beispiel zur Anwendung des Parallelwiderstand- Modells (grün) auf eine Messung (schwarz). Ab 150 K wird die Abweichung vom linearen Verlauf (rot) deutlich. Material: $\text{BaPt}_4\text{Ge}_{10}\text{Sn}_2$ Druck: 0.46 kbar Temperaturbereich: $T_c < T \leq T_{Raum}$

zeptes des Sättigungswiderstandes beschrieben. Nach den Grundlagen der Elektronik wird zu dem Widerstand eines reinen Metalls dieser Sättigungswiderstand parallel geschaltet. Der Gesamtwiderstand $\rho(T)$ wird mit 3.3.13 berechnet.

$$\rho = \frac{1}{\frac{1}{\rho_{sat}} + \frac{1}{\rho_{ideal}(T)}} \quad (3.3.13)$$

ρ_{sat} ist der in T konstante Sättigungswiderstand. $\rho_{ideal}(T)$ bezeichnet den idealen Widerstand eines Metalles, wird mit 3.3.8 berechnet und kann gegebenenfalls für tiefe Temperaturen durch die Matthiessen Regel 3.3.7 erweitert werden. Für hohe Temperaturen wird der Widerstand gegen ρ_{sat} konvergieren. Diese Gleichung stellt eine Abweichung zur Matthiessen Regel dar. Der Restwiderstand ρ_{st} ist nicht mehr nur durch $\rho_{ideal}(T \rightarrow 0)$ gegeben, sondern durch $\rho_{st} = \frac{1}{\frac{1}{\rho_{sat}} + \frac{1}{\rho_{ideal}(T \rightarrow 0)}} = \frac{1}{\frac{1}{\rho_{sat}} + \frac{1}{\rho_0}}$.

Ein Verlauf wie in Abb. 3.2 wurde bei vielen metallischen Verbindungen gefunden und wird durch das gegebene Modell gut beschrieben. Die Ursache für die Sättigung des Widerstandes und die Berechnung von ρ_{sat} ist aber noch nicht gänzlich geklärt.

Wie Allen 1980 [1] argumentiert, kann Gleichung 3.3.13 auf die Reihenentwicklung der Leitfähigkeit 3.3.14 zurückgeführt werden.

$$\sigma = \sigma_{min} \cdot \left[\left(\frac{a}{l}\right)^{-1} + c_0 \left(\frac{a}{l}\right)^0 + c_1 \left(\frac{a}{l}\right)^1 + \dots \right] \quad (3.3.14)$$

Mit a als Gitterkonstante und l als Streulänge oder mittlerer freier Weglänge. c_0 wird positiv und erster Ordnung angesetzt. Höhere Terme als $(\frac{a}{l})^0$ werden vernachlässigt. Der erste Term in 3.3.14 entspricht somit ρ_{ideal} und der zweite ρ_{sat} . Der Sättigungswiderstand ρ_{sat} kann daraus durch die Bestimmung von c_0 berechnet werden. Allen [1] vermutet ρ_{sat} mit 3.3.15 abschätzen zu können. Wie Tabelle 3.1 zeigt ist dies nicht immer möglich.

$$\rho_{sat} = \frac{\hbar a}{e^2} \quad (3.3.15)$$

Da wir uns in einem semiklassischen Modell befinden, gilt die Ioffe-Regel Bedingung $l \geq a$. Semiklassisch macht es keinen Sinn, die mittlere freie Weglänge l kleiner als die Gitterkonstante a zu setzen, da im „leeren“ Raum kein Streuzentrum vorhanden ist. Einige Materialien, wie Kupferoxide, verletzen diese Regel [18]. Deshalb wird die allgemeine Berechnung von ρ_{sat} , und folglich auch die Beschreibung dessen Ursache, erst in einem quantenmechanischen System möglich sein.

Tabelle 3.1.: Berechnung von ρ_{sat} nach 3.3.15 und als Fit-Parameter bei $P = 0.46$ kbar

Material	Gitterparameter (a) [Å]	ρ_{sat} [$\mu\Omega$.cm] nach 3.3.15	ρ_{sat} [$\mu\Omega$.cm] als Fit-Parameter
BaPt ₄ Ge ₁₀ Sn ₂	8.799	361.5	246.4
LaPt ₄ Ge ₁₁ Sn	8.679	356.6	395.4

In [18] wird ρ_{sat} über eine Oszillatorstärke(f)-Summenregel C.3 und Überlegungen zur Form der kinetischen „hopping“ Energie E_K mit 3.3.16 berechnet. Die Berechnung von E_K wird nicht verallgemeinert, sondern je nach Material mit unterschiedlichen Modellen durchgeführt.

$$\frac{1}{\rho_{sat}} = \sigma(0) = \frac{\delta \hbar}{W} \int_0^\infty \sigma(\omega) d\omega = \frac{\pi \delta}{6W} \frac{d^2 e^2}{N \Omega \hbar} |E_K| \quad (3.3.16)$$

W bezeichnet die Bandbreite, $\delta \sim 2$ ist von der Form der optischen Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ abhängig. N ist die Anzahl der Atome, Ω das Atomvolumen und d der gewichtete Abstand zweier Atome.

Das Modell des Parallelwiderstandes ist für geringe Abweichungen vom ideal- metallischen Verhalten, sowie für hohe Widerstandswerte ($> 100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) geeignet.

3.3.6 Kondo Effekt

Als Kondo Effekt [3] werden die Auswirkungen von stark lokalisierten, statistisch verteilten magnetischen Momenten auf Festkörper bezeichnet. Da diese Momente eine Abweichung zu einem idealen Metall darstellen, werden sie, in Analogie zu Kristalldefekten, als magnetische Verunreinigungen bezeichnet.

Ursachen für magnetische Verunreinigungen sind kleine Mengen an $3d$ -Elementen oder $4f$ -Elementen in einer Verbindung. Da die $4f$ Wellenfunktionen stärker lokalisiert sind als die $3d$ -Wellenfunktionen, kann die Konzentration Ersterer höher sein, und sogar in das Kristallgitter eingebunden sein, ohne so stark zu überlappen, dass sie nicht mehr als Verunreinigung gesehen werden können.

In Bezug auf den Widerstand äußert sich der Kondo Effekt in einem logarithmischen Anstieg bei tiefen Temperaturen unterhalb eines Widerstandsminimums $\rho(T_{min}) = \rho_{min}$. Das Minimum ist in Tiefe $\Delta\rho = \rho(T = 0) - \rho_{min}$ und Wert ρ_{min} proportional zur Konzentration der magnetischen Momente c_{imp} . Die Temperatur des Minimums ist davon nahezu unabhängig. Jun Kondo [27] hat dieses Phänomen 1964 erfolgreich beschrieben. Ein Elektron kann an einer magnetischen Verunreinigung direkt, oder indirekt über einen Zwischenzustand, in den Endzustand streuen. Ersteres gilt als Streuprozess erster Ordnung, letzteres als Streuprozess zweiter Ordnung (vergleiche Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2.: Streuprozesse von Leitungselektronen mit Wellenvektor \vec{k} an magnetischen Verunreinigungen mit Wellenvektor \vec{q} . \uparrow und \downarrow stehen für zwei unterschiedliche Spinzustände.

Ordnung	Anfangszustand	Zwischenzustand	Endzustand
1.	$ \vec{k}, \uparrow\rangle \vec{q}, \vec{\sigma}_q\rangle$		$ \vec{k}', \uparrow\rangle \vec{q}', \vec{\sigma}'_q\rangle$
2. (ohne Spin-Flip)	$ \vec{k}, \uparrow\rangle \vec{q}, \uparrow\rangle$	$ \vec{k}'', \uparrow\rangle \vec{q}'', \uparrow\rangle$	$ \vec{k}', \uparrow\rangle \vec{q}', \uparrow\rangle$
2. (mit Spin-Flip)	$ \vec{k}, \uparrow\rangle \vec{q}, \uparrow\rangle$	$ \vec{k}'', \downarrow\rangle \vec{q}'', \downarrow\rangle$	$ \vec{k}', \uparrow\rangle \vec{q}', \uparrow\rangle$

Diesem System liegt der Hamiltonoperator des von Zener 1950 [44] eingeführten s - d -Modells zugrunde:

$$H = H_0 - J(\vec{r})\vec{\sigma} \cdot \vec{S}. \quad (3.3.17)$$

Der Hamiltonoperator 3.3.17 beschreibt die Austauschwechselwirkung zwischen Leitungselektronen und lokalisierten Elektronen, mit dem Hamiltonoperator des ungestörten Systems H_0 , dem Austauschintegral $J(\vec{r})$, dem Spinoperator der Leitungsoperatoren $\vec{\sigma}$ und \vec{S} dem Spinoperator der lokalisierten Elektronen. Er kann als Vereinfachung des Anderson Hamiltonoperators 3.3.33 verstanden werden, wobei c_{imp} so klein sei, dass ein effektives Austauschintegral J definiert werden kann.

Daraus wird mit der zweiten Born'schen Näherung (siehe Kapitel C.2) die Streuwahrscheinlichkeit zu

$$W_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} \left[V_{ab}V_{ba} + \sum_{c \neq a} \frac{V_{ab}V_{bc}V_{ca}}{E_a - E_c} + \left(\sum_{c \neq a} \frac{V_{ab}V_{bc}V_{ca}}{E_a - E_c} \right)^* \right]. \quad (3.3.18)$$

Das Streupotential V_{ij} ist, wie mit 3.3.17 zu erkennen, proportional zum Wechselwirkungsintegral J . Der erste Summand in 3.3.18 resultiert aus der ersten Born'schen Näherung, beschreibt Streuprozesse erster Ordnung und ist temperaturunabhängig. Der zweite sowie der dritte Term beschreibt Streuprozesse zweiter Ordnung und enthält eine Temperaturabhängigkeit, aus der das Kondo Verhalten folgt.

Wie in Anhang C.4 gezeigt wird, kann aus der Streuwahrscheinlichkeit 3.3.18 der elektrische Widerstand berechnet werden, womit

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_0 + AT^5 + \frac{\pi m c_{imp} N(E_F)}{e^2 \hbar} J^2 S(S+1) \left[1 - 2JN(E_F) \ln \left(\frac{2\gamma D}{\pi k_B T} \right) \right] = \\ &= \rho_0 + AT^5 + c_{imp} R_0 - c_{imp} R_1 \ln \left(\frac{k_B T}{D} \right) \end{aligned} \quad (3.3.19)$$

folgt. Dabei wurde noch die Elektron-Phonon Wechselwirkung $\rho_{Ph} = AT^5$ bei $T \ll \theta_D$ und der Restwiderstand ρ_0 nach Matthiessen 3.3.7 addiert. Der logarithmische Term bleibt negativ, wenn die Wechselwirkung zwischen Verunreinigung und Leitungselektronen antiferromagnetischer Natur ist, $J < 0$, und $\ln(\frac{1}{T}) = -\ln(T)$. In vereinfachter Form lautet Gleichung 3.3.19

$$\rho = \rho'_0 + AT^5 - B \ln(T). \quad (3.3.20)$$

Aus 3.3.19 kann die Position des Widerstandsminimums berechnet werden:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial T} &= 5AT^4 - c_{imp}R_1 \frac{1}{T} \\ \frac{\partial \rho}{\partial T} &= 0 \rightarrow 5AT^4 = c_{imp}R_1 \frac{1}{T} \\ T_{min} &= \sqrt[5]{\frac{c_{imp}R_1}{5A}}.\end{aligned}\tag{3.3.21}$$

Hieraus ist ersichtlich, dass die Temperatur des Minimums sehr schwach von der Verunreinigungskonzentration $c_{imp}^{\frac{1}{5}}$ abhängt.

Der logarithmische Beitrag zum Widerstand divergiert bei $T \rightarrow 0$ womit 3.3.19 bei tiefen Temperaturen nicht mehr gültig sein kann. Berechnungen in der Streutheorie n -ter Ordnung und das Aufsummieren über die führenden logarithmischen Terme liefert folgendes Ergebnis für den Kondo Beitrag zum Widerstand:

$$\rho_{imp} = \rho_{n-n_0} \frac{1}{\left[1 - 2J N(E_F) \ln\left(\frac{k_B T}{D}\right)\right]^2}.\tag{3.3.22}$$

Diese Gleichung divergiert nicht mehr für $T \rightarrow 0$, sondern bei

$$1 = 2J N(E_F) \ln\left(\frac{k_B T}{D}\right).\tag{3.3.23}$$

Damit kann eine charakteristische Temperatur, die Kondo Temperatur T_K , definiert werden:

$$k_B T_K = D e^{\frac{1}{2|J|N(E_F)}}.\tag{3.3.24}$$

Unterhalb der Kondo Temperatur werden Vielteilchen-Wechselwirkungen dominant, wodurch ein Festkörper nicht länger mit Störungstheorie behandelt werden kann und das Kondo Modell seine Gültigkeit verliert.

Diese Vielteilchenwechselwirkung beruht auf der Abschirmung der magnetischen Verunreinigungen, die danach nicht mehr mit den Leitungselektronen streuen können und der Widerstand konvergiert zu ρ'_0 bei $T \rightarrow 0$. Dabei besteht ρ'_0 aus den Beiträgen von Kristalldefekten und der Streuung am kompensierten magnetischen Moment, das ebenfalls als Kristalldefekt angesehen werden kann.

Das magnetische Moment $j = l \pm s$ des stark lokalisierten Elektrons ergibt sich aus Bahndrehimpuls l und Spin s und kann folglich größer sein als jenes der Leitungselektronen, deren magnetisches Moment nur durch den Spin gegeben ist. Ist die Wechselwirkung antiferromagnetischer Natur ($J < 0$), so ist in weiter Entfernung die magnetische Verunreinigung durch den Spin der Leitungselektronen kompensiert.

Diese Wechselwirkung kann durch die Bildung eines neuen Quasiteilchen, wie in Abbildung 3.3 skizziert, beschrieben werden. Dieses sogenannte schwere Fermion hat eine bis zu drei Größenordnungen höhere Masse als ein Elektron, $m_{Quasi} \sim 1000 \cdot m_e$. Streuung an diesen Quasiteilchen kann mit der Streuung an einem einfachen Potential beschrieben werden, die mit der Fermi-Flüssigkeitstheorie eine zu $-AT^2$ proportionale Abhängigkeit des Widerstandes ergibt, was mit besagter Konvergenz übereinstimmt.

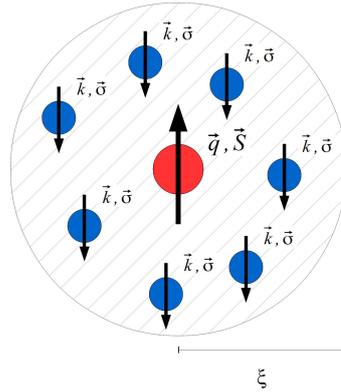


Abbildung 3.3.: Skizze eines schweren Fermions. Das mittige, rote Teilchen symbolisiert eine magnetische Verunreinigung mit Wellenvektor \vec{q} und Spin \vec{S} , die sich auch aus mehreren Elektronen zusammensetzen kann. Der schraffierte Bereich deutet die Wechselwirkung zu den blauen Leitungselektronen mit Wellenvektor \vec{k} und Spin $\vec{\sigma}$ an. $\xi \propto \left(\frac{W}{k_F}\right) T_K$ ist der Radius des Quasiteilchens ($W \dots$ Bandbreite der Leitungselektronen).

3.3.7 RKKY-Wechselwirkung

Die RKKY-Wechselwirkung ist eine Form der langreichweitigen magnetischen Ordnung. Sie ist benannt nach M.A. Rudermann, C. Kittel, T. Kasuya und K. Yosida.

Wie in [11] beschrieben, wird zuerst ein Atom mit einem magnetischen Moment betrachtet, das auf einem Gitterplatz lokalisiert sei. Ein derartiges Moment wird aus den Spins der Elektronen eines Atoms aus ungefüllten Schalen aufgebaut, die nach den Hund'schen Regeln parallel ausgerichtet sind.

An beschriebenem Gitterplatz wird sich nun das Elektronengas so verhalten, dass das magnetische Moment der Leitungselektronen parallel zum Moment am Gitterplatz ausgerichtet ist. Die Wellenfunktionen der Leitungselektronen, und somit deren

Aufenthaltswahrscheinlichkeiten, werden also an dem Gitterplatz dieser Verunreinigung oder Störung ein Maximum ausbilden, wenn sie ein zur Verunreinigung paralleles magnetisches Moment besitzen und ein Minimum, wenn die Momente antiparallel sind.

Werden mehrere Elektronen betrachtet, so sind deren Wellenfunktionen am Punkt der Verunreinigung phasengleich und interferieren konstruktiv. Bei zunehmender Entfernung von der Verunreinigung nimmt die Phasendifferenz der einzelnen Wellenfunktionen zu, da der Wellenvektor \vec{k} unterschiedlicher Elektronen eine gewisse Bandbreite abdeckt. Dadurch ergeben sich abnehmende langreichweitige Oszillationen, wie in Abb. 3.4 dargestellt. Die Periode dieser Funktion wird durch die Wellenlängen $\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{k}|}$ der interferierenden Wellenfunktionen bestimmt.

Die Ausrichtung des magnetischen Momentes einer weiteren Verunreinigung an einem anderen Gitterplatz ist durch diese Funktion bestimmt. Der Abstand zwischen den Gitterplätzen legt fest, ob die Wechselwirkung zwischen den lokalisierten Momenten ferromagnetischer oder antiferromagnetischer Natur ist.

Eine erste mathematische Beschreibung dieser langreichweitigen Ordnung wurde von Rudermann und Kittel [36] hergeleitet. Sie beschäftigen sich dabei mit der Wechselwirkung der Kernmomente von magnetischen Verunreinigungen über Leitungselektronen. Die Kernmomente sind über die Hyperfeinwechselwirkung mit den lokalisierten Momenten der Ionenhülle verknüpft und etwa 2000-mal kleiner als die Elektronenmomente. Hier wird die RKKY Wechselwirkung mit dem Hamiltonoperator

$$H = \sum_{i>j} \sum_j A_{ij} I_i \cdot I_j \quad (3.3.25)$$

beschrieben. I_i bezeichnen hier die Spin Operatoren der Kerne und A_{ij} beschreibt die Hyperfeinwechselwirkung über die Leitungselektronen.

$$A_{ij} = \frac{\Omega^2 m^* \xi_i \nu_a(i) \xi_j \nu_a(j)}{2\pi(2I_i + 1)(2I_j + 1)} \left(\frac{1}{R_{ij}} \right)^4 [2k_F R_{ij} \cos(2k_F R_{ij}) - \sin(2k_F R_{ij})] \equiv J_{RKKY} \quad (3.3.26)$$

Mit dem Atomvolumen Ω , der effektiven Masse der Leitungselektronen m^* , dem relativen Abstand zweier Kerne R_{ij} , dem Fermiwellenvektor k_F und mit $\xi_i \cdot \nu_a(i)$ als Maß für die Hyperfeinaufspaltung. Die Herleitung der Gleichungen 3.3.25 und 3.3.26 wurde unter der Annahme durchgeführt, dass magnetische Dipolwechselwirkungen vernachlässigbar sind. Eine Revision der RKKY Wechselwirkung von Van Vleck [41] zeigt, dass Dipolwechselwirkungen im Rechenweg verlorengehen.

Die Wechselwirkung A_{ij} oszilliert mit dem Abstand R_{ij} (siehe Abb.: 3.4)

$$F(x) = \frac{x \cos(x) - \sin(x)}{x^4} \quad \text{mit} \quad x = 2k_F R_{ij} \quad (3.3.27)$$

wodurch sowohl ferromagnetische $J_{RKKY} > 0$ als auch antiferromagnetische $J_{RKKY} < 0$ Ordnung ermöglicht wird. Die Kopplungsstärke nimmt proportional zu $\propto x^{-4}$ ab. Die Stärke dieser Wechselwirkung wird mit der Temperatur T_{RKKY} ausgedrückt, bei der magnetische Ordnung eintritt.

$$T_{RKKY} \propto |JN(E_F)|^2 \quad (3.3.28)$$

wobei $J \hat{=} J_{RKKY}$ und $N(E_F)$ die elektronische Zustandsdichte an der Fermienergie ist.

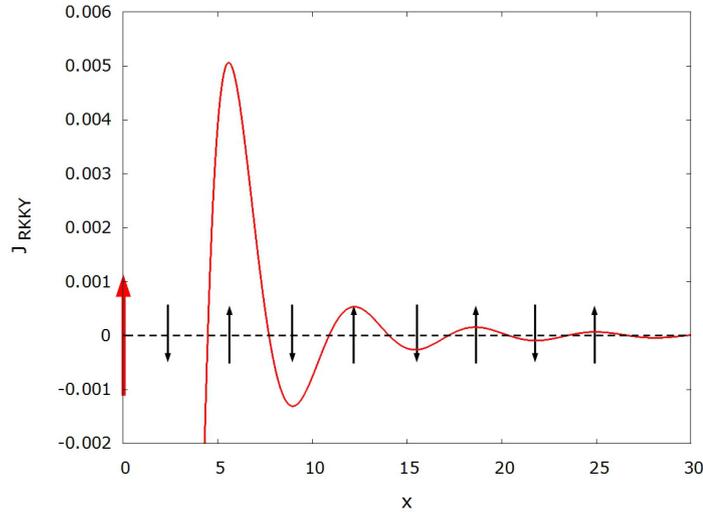


Abbildung 3.4.: Rudermann-Kittel Funktion mit angedeuteter Fluktuation der Ausrichtung gekoppelter magnetischer Momente (schwarze Pfeile) in Abhängigkeit des Abstandes x von einem stark lokalisierten Moment (roter Pfeil).

Kasuya [23] liefert eine Herleitung derselben Wechselwirkung in Hinsicht auf die magnetischen Momente der lokalisierten Elektronen unter allgemeineren Annahmen. Yosida [43] behandelt sowohl den Fall der Kerne als auch den elektronischen Fall. Beide Betrachtungsweisen unterscheiden sich nur in der Definition der Spinoperatoren I_i in Gleichung 3.3.25 als Kernspinoperator oder Elektronenspinoperator und liefern somit qualitativ äquivalente Endergebnisse.

3.3.8 Hybridisierung im Kondo Gitter

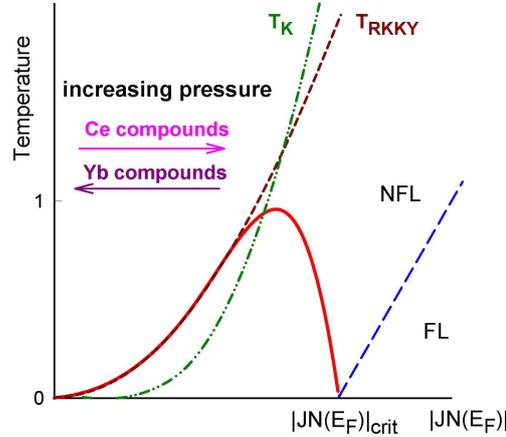


Abbildung 3.5.: Domiach Phasendiagramm für Kondo Gitter aus [2]. Die rote Linie gibt die Temperatur des Phasenüberganges an.

In einem Kondo Gitter stehen RKKY Wechselwirkung und Kondo Verhalten in Konkurrenz zueinander. Die Betrachtung der jeweiligen Bindungsenergien des Kondo Effektes

$$k_B T_K \propto e^{-\frac{1}{|JN(E_F)|}} \quad (3.3.29)$$

und der RKKY Wechselwirkung

$$k_B T_{RKKY} \propto |JN(E_F)|^2 \quad (3.3.30)$$

mit der Leitungselektronenzustandsdichte an der Fermienergie $N(E_F)$ und der Austauschkopplungskonstanten J führt zum Phasendiagramm nach Domiach in Abb. 3.5. Dort sind die durch Kondo Effekt, oberhalb der roten Linie, und RKKY Wechselwirkung, unterhalb der roten Linie, dominierten Phasen zu erkennen. Die rote Linie selbst gibt die Temperatur des Phasenüberganges an. Oberhalb des quantenkritischen Punktes bei $|JN(E_F)|_{crit}$ sind außerdem Übergänge von nicht-Fermi-Flüssigkeiten zu Fermi-Flüssigkeiten zu erwarten, die durch die blau strichlierte Gerade angedeutet werden.

Die Verschiebung durch Druck erfolgt für Cer und Ytterbium Verbindungen in unterschiedliche Richtungen, da der f- Elektronenzustand für Cer einfach besetzt ist und bei Ytterbium als einfach besetztes Loch verstanden wird.

Wie in [33] beschrieben, ist die in 3.3.29 und 3.3.30 vorkommende Kopplungskonstante stark mit der Hybridisierung der f-Elektronen mit den Leitungselektronen verknüpft. Dies wird durch den Austauschparameter J_{cf} in Gleichung 3.3.31 dargestellt.

$$J_{cf} \propto \frac{V_{cf}^2}{E_F - E_f} \quad (3.3.31)$$

V_{cf}^2 bezeichnet das Hybridisierungsmatrixelement. Wandert das Energieniveau der f-Elektronen E_f näher zur Fermienergie E_F wird der Austauschparameter J_{cf} größer und der Zustand der Verbindung wandert im Phasendiagramm 3.5 nach rechts.

Das Matrixelement V_{cf} kann durch Gleichung 3.3.32 ausgedrückt werden.

$$V_{lm} = \frac{\eta_{lm} \hbar^2}{m_e} \frac{(r_l^{2l-1} \cdot r_{l'}^{2l'-1})^{\frac{1}{2}}}{d^{l+l'+1}} \quad (3.3.32)$$

$V_{cf} \hat{=} V_{lm}$ ist durch den Bahndrehimpuls der hybridisierenden Elektronen, l bzw. l' für die f-Elektronen respektive die Leitungselektronen, durch die Radien der Atome, die die Elektronen beisteuern r_l sowie $r_{l'}$, dem interatomaren Abstand d und der Symmetrie der Verbindung m bestimmt. η_{lm} wird zu einer Konstante, wenn die d - f Hybridisierung über s - f und p - f Hybridisierung dominiert.

Wird die Anzahl der d - oder f -Elektronen erhöht, sinkt deren Energie und die Hybridisierung nimmt ab. Sie verschwindet für zu große Abstände d zwischen f - und d -Elementen.

3.3.9 Auswirkung des kristallelektrischen Feldes auf magnetische Eigenschaften

In einem Kondosystem, ohne Berücksichtigung des Kristallfeldes, beschreibt der Anderson Hamiltonoperator (vergleiche [3] und [10]) die Wechselwirkung der Leitungselektronen mit einer einzelnen magnetischen Störung, wie in Ce ein einzelnes $4f$ -Elektron und in Yb ein $4f$ -Loch.

$$H = \sum_{k,M} \epsilon_k n_{kM} + \sum_M E_0 n_M + \frac{1}{2} U \sum_{\substack{M,M' \\ (M \neq M')}} n_M n_{M'} + \sum_{k,M} \left(V_{kF} c_{kM}^\dagger c_M + V_{kF}^* c_M^\dagger c_{kM} \right) \quad (3.3.33)$$

Hier beschreibt der erste Term die kinetische Energie des bis zur Fermienergie E_F gefüllten Leitungsbandes mit der Energie ϵ_k eines Elektrons mit Wellenvektor k .

Der zweite Term ist der Beitrag eines lokalisierten $3d$ - bzw. $4f$ -Elektrons mit einer ungestörten Bindungsenergie von E_0 .

Der dritte Term beschreibt die Coulomb Wechselwirkung U und die damit verbundene Aufspaltung der Besetzungswahrscheinlichkeit n_M verschiedener Spinzustände $M \in \{\uparrow, \downarrow\}$. Bei $U = 0$ wäre $n_M = n_{M'}$ und somit würde die magnetische Verunreinigung kein Moment besitzen.

Der letzte Term in Gleichung 3.3.33 beschreibt die Hybridisierung der magnetischen Ionen mit Leitungselektronen und die damit verbundene Aufweitung der lokalisierten Zustände. c_{kM}^\dagger ist der Erzeugeroperator eines Leitungsbandelektrons mit Wellenvektor k und Spin in z -Richtung M . Der Operator c_M^\dagger erzeugt ein lokalisiertes $4f$ - oder $3d$ -Elektron. c_{kM} und c_M sind die entsprechenden Vernichtungsoperatoren und n_{kM} sowie n_M die Besetzungszahloperatoren.

Das Kristallfeld [10] spaltet die in j entarteten Zustände auf. So wird ein $j = \frac{5}{2}$ Zustand bei hexagonaler Symmetrie beispielsweise in drei Doublets mit $j_z \in \{\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2}\}$ aufgespalten. Dadurch nimmt der Hamiltonoperator folgende allgemeine Form an:

$$H = \sum_{k,M} \epsilon_k n_{kM} - \sum_{\substack{k,k' \\ M,M'}} J_{MM'} c_{k'M'}^\dagger c_{kM} (c_M^\dagger c_{M'} - \delta_{MM'} \langle n_M \rangle) + \sum_{k,k'M} v_{MM} c_{k'M}^\dagger c_{kM} \quad (3.3.34)$$

mit Austauschintegral $J_{MM'}$, der Wahrscheinlichkeit das $4f$ -Elektron im Zustand M zu finden $\langle n_M \rangle$ sowie $v_{MM} = V_{MM} - J_{MM} \langle n_M \rangle$ wobei V_{MM} das Mischmatrixelement zwischen Leitungs- und $4f$ -Elektronen darstellt. Der erste Term in Gleichung 3.3.34 ist mit dem in Gleichung 3.3.33 äquivalent und beschreibt wiederum die kinetische Energie des bis zur Fermienergie gefüllten Leitungsbandes.

Der zweite Term beschreibt nur Austauschwechselwirkungen und der Dritte direkte Streuprozesse.

Die totale Streuwahrscheinlichkeit der Leitungselektronen für Streuung an der magnetischen Verunreinigung kann nun geschrieben werden als

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_M \frac{1}{2j+1} \delta(\epsilon_k - \epsilon_{k'} + E_{M'} - E_M) \sum_\mu \langle n_\mu \rangle |T_{kM \rightarrow k'M'}^\mu|^2, \quad (3.3.35)$$

wobei $T_{kM,\mu \rightarrow k'M'}$ die Amplitude eines Leitungselektrons mit Wellenvektor k und magnetischer Quantenzahl M ist, das an einer magnetischen Verunreinigung im Zustand μ in den Zustand $k'M'$ gestreut wurde.

Nun wird mithilfe der Gleichungen C.4.2 und 3.3.35 die Relaxationszeit τ_k berechnet und auf folgende Form gebracht:

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{\pi \hbar^3 (2j+1)}{mkv_0c} \frac{1}{R_k + S_k} \xrightarrow{S_k \ll R_k} \frac{(2j+1)\pi \hbar^3}{mkv_0c} \left(\frac{1}{R_k} - \frac{S_k}{R_k^2} \right). \quad (3.3.36)$$

Mit den Termen zweiter R_k und dritter S_k Ordnung, wobei sich die Ordnung auf das Produkt von J und V bezieht ($|J|^2$, $|V|^2$ und $J \cdot V$ sind jeweils zweiter Ordnung).

$$R_k = \sum_M (|V_{MM}|^2 - 2V_{MM}J_{MM} \langle n_M \rangle) + \sum_{M,M'} \frac{|J_{MM'}|^2 \langle n_{M'} \rangle}{1 - f_k (1 - e^{\beta(E_M - E_{M'})})} \quad (3.3.37)$$

$$S_k = 2 \sum_{M,M'} \sum_m J_{MM'} J_{mM} J_{mM'} \langle n_{M'} \rangle (1 - \delta_{mM} \delta_{mM'}) \frac{g(\epsilon_k + E_m - E_M)}{1 - f_k (1 - e^{\beta(E_M - E_{M'})})} \\ - 2 \sum_M \sum_m (1 - \delta_m) V_{MM} |J_{MM}|^2 (\langle n_M \rangle - \langle n_m \rangle) g(\epsilon_k + E_m - E_M) \quad (3.3.38)$$

Der elektrische Widerstand kann nun mit den Gleichungen C.4.1 und 3.3.36 geschrieben werden als

$$\rho = \frac{\Re}{2j+1} \frac{1}{\sigma^{(2)}} \left(1 + \frac{\sigma^{(3)}}{\sigma^{(2)}} \right) \quad (3.3.39)$$

mit

$$\Re = \frac{2m\pi v_0c N(E_F)}{e^2 \hbar z} \quad (3.3.40)$$

und

$$\sigma^{(2)} = \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k} \right) \frac{1}{R_k} d\epsilon_k \quad (3.3.41)$$

$$\sigma^{(3)} = \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k} \right) \frac{S_k}{R_k^2} d\epsilon_k. \quad (3.3.42)$$

Für Entartung von zwei oder drei Energieniveaus und der Annahme, dass die Kristallfeldaufspaltung klein ist in Relation zum Abstand des $4f$ -Energieniveaus zum Ferminiveau, wird der Widerstand mit

$$\rho = \Re \left(v^2 + \frac{\lambda_n^2 - 1}{(2j+1)\lambda_n} J^2 \right) \left[1 + \frac{2N(E_F)\lambda_n J \ln \left(\frac{k_B T}{D^{(n)}} \right)}{1 + \frac{v^2 (2j+1)\lambda_n}{J^2 \lambda_n^2 - 1}} \right] \quad (3.3.43)$$

beschrieben. Hierbei wurden alle J_{ij} und v_{ij} als konstant (J bzw. v) gewählt mit $\lambda_n = \frac{1}{\langle n_j \rangle}$ wobei $\langle n_j \rangle$ den Erwartungswert der Besetzungszahl eines Energieniveaus j darstellt und $D^{(n)}$ den entsprechenden cut-off Parameter.

Zusätzlich zu der logarithmischen Temperaturabhängigkeit in Gleichung 3.3.43 versteckt sich eine weitere in λ_n . Die Besetzung der durch das kristallelektrische Feld aufgespaltenen Energieniveaus ist temperaturabhängig. Das heißt, die Besetzung eines Energieniveaus j wird bei sinkender Temperatur zugunsten eines Niveaus i mit $E_i < E_j$ abnehmen. Dadurch verringert sich die Anzahl möglicher „Streukanäle“ allmählich und der Widerstand nimmt ab. Dadurch entsteht ein Maximum. Gleichzeitig nimmt die relative Population des Energieniveaus i zu und das Maximum mündet in einem erneuten logarithmischen Anstieg mit reduzierter Steigung. Ein derartiges Maximum ist jedoch nicht immer zu erkennen, da dessen Ausbildung, falls die Aufspaltung der Energieniveaus klein ist, nicht zwangsläufig auftreten muss. Darüber hinaus treten oft vor dieser Besetzungsverschiebung magnetische Ordnung oder andere, dominantere Effekte auf. Letztlich kann die Ursache der Ausbildung eines Widerstandsmaximums mit alleiniger Kenntnis des Widerstandes nicht immer geklärt werden.

Aus Gleichung 3.3.43 lässt sich ein Ausdruck für die Kondo Temperatur T_K ableiten, indem der Term dritter Ordnung mit dem Zweifachen des Terms zweiter Ordnung gleichgesetzt wird:

$$k_B T_K^n = D^{(n)} \exp \left[-\frac{\left(1 + \frac{v^2 (2j+1)\lambda_n}{J^2 \lambda_n^2 - 1}\right)}{n(E_F)\lambda_n|J|} \right]. \quad (3.3.44)$$

Die mit Gleichung 3.3.24 definierte Kondo Temperatur entspricht hier dem Wert von T_K^N , wobei N das höchste Energieniveau darstellt. Diejenige Temperatur, bei der die Momente der Verunreinigungen kompensiert werden und Störungstheorie einer Vielteilchentheorie weichen muss ist allerdings mit T_K^1 gegeben. Da $T_K^n > T_K^{n-1}$ gilt, wird der Gültigkeitsbereich des Kondo Modells durch die Berücksichtigung des kristallelektrischen Feldes erweitert.

Im Bereich logarithmischen Verhaltens ist die Steigung im Vergleich zu Gleichung 3.3.19 mit kristallelektrischem Feld 3.3.43 geringer. Damit wird auch die Tiefe des Widerstandsminimums $\Delta\rho = \rho(0\text{ K}) - \rho(T_{min})$ kleiner. Bei Anwesenheit einer magnetischen Ordnung, wie RKKY, kann mit der Tiefe des Minimums nicht mehr auf den Einfluss des kristallelektrischen Feldes geschlossen werden. Der Widerstand bei $T = 0\text{ K}$ ohne magnetisch geordnete Phase entspricht nicht dem Widerstandswert des Maximums bei Anwesenheit einer geordneten Phase.

3.3.10 Widerstandsmaxima in Kondosystemen

In vielen Kondosystemen mit hoher Konzentration an $4f$ Momenten wird neben dem in Kapitel 3.3.6 beschriebenen Widerstandsminimum auch ein Widerstandsmaximum beobachtet, wobei $T_{max} < T_{min}$ gilt. Das Maximum kann durch unterschiedliche physikalische Effekte und Wechselwirkungen entstehen.

Kohärenz Die schweren Fermionen (siehe Kap. 3.3.6) bilden bei hoher Konzentration von Streuzentren ein Gitter und können damit durch ein periodisches Potential beschrieben werden. Die Wellenfunktionen der Elektronen nehmen infolgedessen die Form von Blochwellen [21] an. Das heißt, in der Umgebung eines periodischen Potentials $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ mit Periode \vec{R} hat die Wellenfunktion von Elektronen in dieser Umgebung die Form einer modulierten ebenen Welle:

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) . \quad (3.3.45)$$

Der Modulationsfaktor $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$ besitzt dabei dieselbe Periodizität wie das Potential. Durch diese Form der Wellenfunktion existiert keine Streuung an den periodisch angeordneten Gitterpunkten, da dort die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen $|\Psi(\vec{r})|^2$ verschwindet. Damit sinkt der elektrische Widerstand und es liegt beinahe dieselbe Situation vor wie in einem System ohne lokalisierte Momente.

Die Temperatur an einem derart ausgebildeten Maximum wird als Kohärenztemperatur T_{coh} bezeichnet und kann als Maß für die Kondo Temperatur T_K dienen.

Kristallelektrischer Effekt Gleichung 3.3.43 besitzt neben der für den Kondo Effekt üblichen logarithmischen Temperaturabhängigkeit eine weitere, stufenartige Abhängigkeit. Diese wird durch die reziproke Besetzungszahlwahrscheinlichkeit λ_n ausgedrückt. Mit abnehmender Temperatur sinkt die Anzahl möglicher Energieniveaus, die ein lokalisiertes Elektron einnehmen kann. Das heißt, dass die Anzahl der möglichen Streuzentren und somit auch der Widerstand stufenartig abnimmt, bis nur noch der Grundzustand bevölkert ist. Die Plateaus der Stufenfunktion werden mit einem logarithmischen Anstieg überlagert, dessen Steigung mit der Anzahl der Energieniveaus abnimmt. Dadurch können mehrere Maxima entstehen. Ihre Position wird mit Δ_{CF}^n gekennzeichnet

($n \in \{1, 2, \dots, N\}$) wobei Δ_{CF}^n proportional zur in Gleichung 3.3.44 definierten Temperatur T_K^n ist. Für die Maxima gilt:

$$T_K^n > T_K^{n-1} \quad \text{sowie} \quad \rho(T_K^n) > \rho(T_K^{n-1}) . \quad (3.3.46)$$

Die im einfachen Kondo Modell definierte Kondo Temperatur T_K (Gleichung 3.3.24) stimmt hier rechnerisch mit T_K^N (Gleichung 3.3.44) überein. Durch die Modifikation infolge des Kristallfeldeffektes ist die Kondo Temperatur des Systems jedoch mit T_K^1 zu identifizieren.

Magnetische Phasenübergänge Wenn in einem Kondo-System magnetische Ordnung durch RKKY-Wechselwirkung auftritt, wird der Widerstand, wie für magnetische Phasen üblich, mit fallender Temperatur absinken (siehe Kap. 3.3.14). Der Übergang in eine derartige Phase kann relativ stetig erfolgen und ist demnach nicht immer eindeutig erkennbar. Ein Phasenübergang kann zur Ausbildung eines lokalen Maximums führen.

Die Bestimmung des für ein Widerstandsmaximum verantwortlichen Effektes ist durch eine einzelne Widerstandsmessung nicht immer eindeutig ermittelbar. Oft müssen deshalb Messungen des elektrischen Widerstandes bei unterschiedlichen Drücken, oder andere Transporteigenschaften diskutiert werden, wie z. Bsp. die spezifische Wärme.

3.3.11 Phasenübergänge

Als Phasenübergang wird der Übergang eines Stoffes von einer Phase in eine andere bezeichnet. Phasen können hierbei zum Beispiel Aggregatzustände, Kristallstrukturen oder magnetische Zustände sein. Bei Messungen des Widerstandes ist der Nachweis von magnetischen Übergängen oder des Überganges von normalleitender zu supraleitender Phase möglich. Im Zusammenhang mit hohen Drücken und großen Temperaturbereichen sind auch Änderungen der Kristallstruktur beobachtbar.

Als Phasenübergang n -ter Ordnung wird ein Phasenübergang bezeichnet, dessen n -te Ableitung der thermodynamischen Größe nach einer thermodynamischen Variable unstetig ist. Dabei werden Phasenübergänge ($n > 1$)-ter Ordnung außerdem als kontinuierliche Phasenübergänge bezeichnet.

Die Ordnung eines Phasenüberganges ist bei der Messung der spezifischen Wärmekapazität c_p deutlich erkennbar. Hier weisen Übergänge erster Ordnung eine delta-artige Spitze, Phasenübergänge zweiter Ordnung hingegen ein sägezahnförmiges Maximum auf. Übergänge erster Ordnung, wie in HoCo_2 (siehe A.1b), und Übergänge zweiter, wie in Supraleitern (siehe A.1a), oder höherer Ordnung lassen sich nicht durch Widerstandsmessungen unterscheiden, da ρ nicht direkt aus einer thermodynamischen Größe abgeleitet wird. In vielen Fällen lässt sich aber, zumindest qualitativ, auf Phasenübergänge erster oder zweiter Ordnung schließen.

3.3.12 Supraleitung

Der Übergang vom normalleitenden Zustand in einen supraleitenden ist ein Phasenübergang zweiter Ordnung. Bei einem Supraleiter wird der Widerstand unter folgenden Bedingungen Null [21]:

1. Die Sprungtemperatur T_c muss unterschritten werden.
2. Das von außen angelegte magnetische Feld muss kleiner sein als das kritische Magnetfeld H_c (bzw. H_{c2} bei Typ II Supraleitern).
3. Die Stromdichte im Supraleiter muss kleiner sein als die kritische Stromdichte J_c . Dabei darf das durch den Strom entstehende Magnetfeld das kritische Feld H_c nicht überschreiten.

Diese Bedingungen sind materialspezifisch. Eine weitere Eigenschaft von Supraleitern ist die Magnetfeldverdrängung im Inneren eines Supraleiters. Dies ist auch Voraussetzung dafür, dass der supraleitende Zustand ein thermodynamischer Zustand ist. Anderenfalls könnte Supraleitung beim Abkühlen mit und ohne äußerem Magnetfeld zu unterschiedlichen Endzuständen führen. Das Magnetfeld wird jedoch nicht vollständig verdrängt, sondern fällt exponentiell ab. Damit wird die London'sche Eindringtiefe als Strecke von der Oberfläche des Supraleiters bis zu $\frac{1}{e}$ der Magnetfeldstärke definiert.

Typ I Supraleiter gehen beim Erreichen des kritischen Feldes H_c direkt in den normalleitenden Zustand über.

Typ II Supraleiter ermöglichen das lokalisierte Eindringen des äußeren magnetischen Feldes, falls das untere kritische Feld H_{c1} überschritten wird. Supraleitung verschwindet erst beim Überschreiten des oberen kritischen Feldes H_{c2} .

Supraleiter weisen im ρ - T -Diagramm immer einen sehr steilen, sprunghaften Übergang auf. Ohne Magnetfeld kann zwischen den beiden Typen nicht unterschieden werden.

Die theoretische Beschreibung herkömmlicher Supraleitung beruht auf der BCS-Theorie (Bardeen, Cooper, Schrieffer). Hierbei schließen sich zwei Elektronen über phononische Wechselwirkungen zu einem sogenannten Cooper Paar zusammen. Diese Paarbildung kann durch Ströme und magnetische Felder jenseits ihres kritischen Wertes unterbunden werden. Ein Cooper Paar ist ein Boson und unterliegt demnach nicht weiter der Fermi Statistik. Dadurch können mehrere Cooper Paare denselben Energiezustand einnehmen. Dies hat eine Verringerung der Energie und damit das Entstehen einer Bandlücke zur Folge. Ist die thermische Energie kleiner als diese Bandlücke ($T < T_c$), so tritt Supraleitung auf.

Die Definition von konventioneller Supraleitung [3],[34] erfolgt meist über Symmetrieargumente der Wellenfunktionen sich paarender Elektronen. Die gesamte Wellenfunktion $\psi_{el}(\vec{r}, \vec{s})$ setzt sich aus dem Produkt der Spinwellenfunktion $\phi_{\vec{s}}(s, m_s)$ und der Orbitalwellenfunktion $\zeta_{\vec{r}}(n, l, m_l)$ zusammen und muss antisymmetrisch sein. Paaren zwei Elektronen mit antiparallelem Spin, so muss die orbitale Wellenfunktion symmetrisch sein, was auch als Singulett-Zustand, wegen $S = 0$, bezeichnet wird. $S = s_1 + s_2$ ist der Gesamtspin des Cooper-Paares.

Bei parallelem Spin ist eine antisymmetrische orbitale Wellenfunktion erforderlich; es resultiert ein Triplett- Zustand $S = 1$. Die Bezeichnung des Supraleiters folgt nun aus der im orbitalen Teil enthaltenen Drehimpulsquantenzahl $l \in \{1(s\text{-wave}), 2(p\text{-wave}), 3(d\text{-wave}), 4(f\text{-wave}), \dots\}$, wobei gerade l für eine symmetrische und ungerade l für eine antisymmetrische orbitale Wellenfunktion stehen. Als konventionelle Supraleiter, die im BCS-Modell ausreichend beschrieben sind, werden nur $s\text{-wave}$ -Supraleiter bezeichnet. Die Quantenzahl l ist bei stark delokalisierten, also ungebundenen, Elektronen keine „gute“ Quantenzahl mehr und wird deshalb bei der Betrachtung aus anderen festkörperphysikalischen Gesichtspunkten meist durch den Drehimpuls \vec{l} ersetzt.

Die supraleitende Bandlücke darf bei einem konventionellen Supraleiter eine gewisse Symmetrie nicht unterschreiten, wodurch eine korrektere Definition als die vorherige möglich ist.

Derzeit ist noch keine einheitliche Theorie bekannt, die auch unkonventionelle Supraleitung, wie in schweren Fermionen-Systemen, erklären könnte. Der BCS-Theorie mangelt es außerdem an Voraussagemöglichkeiten für weitere Supraleiter.

3.3.13 Druckabhängigkeit von Supraleitern

Die Sprungtemperatur eines Supraleiters hängt hauptsächlich von der Elektronenzustandsdichte an der Fermienergie $N(E_F)$, der charakteristischen Phononenfrequenz ω_D und der Elektron-Phonon Kopplungskonstanten λ ab. Nach [31] gilt damit innerhalb der BCS-Theorie mit schwacher Kopplung

$$k_B T_c = 1.13 \hbar \omega_D \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right) \quad (3.3.47)$$

mit ω_D als mittlerer Phononenfrequenz. Gleichung 3.3.47 ist nur bei kleinen Werten von $\lambda = N(E_F)V_{eff}$ gültig (V_{eff} ist die effektive Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen).

Bei starker Kopplung gilt

$$k_B T_c = \frac{\hbar \langle \omega^1 \rangle}{1.2} \exp\left(-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right) \quad (3.3.48)$$

mit μ^* als Coulomb-Pseudopotential und $\langle \omega^1 \rangle$ als normalisierte Gewichtsfunktion.

$$\langle \omega^n \rangle = \frac{2}{N(E_F)V_{eff}} \int d\omega \alpha^2(\omega) F(\omega) \omega^{n-1} \quad (3.3.49)$$

Hier ist $\alpha(\omega)$ die mittlere, frequenzabhängige Stärke der Elektron-Phonon Wechselwirkung und $F(\omega)$ die Zustandsdichte der Phononen. Die Elektron-Phononen Kopplungskonstante λ wird bei starker Kopplung berechnet durch

$$\lambda = 2 \int d\omega \frac{\alpha^2(\omega) F(\omega)}{\omega} = \frac{N(E_F) \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega \rangle} \quad (3.3.50)$$

mit der atomaren Masse M und $\langle I^2 \rangle$ als Mittel über die Fermifläche des Quadrates des elektronischen Matrixelementes der Änderung des Kristallpotentials bei der Verschiebung eines Atoms.

Bei einfachen intermetallischen BCS-Supraleitern wie Blei wird bei steigendem Druck eine Verringerung der kritischen Temperatur beobachtet. T_c ist in den meisten Fällen

bis zu mittleren Drücken linear zu p . Bei hohen Drücken gilt diese Linearität im Bezug zum Druck nicht mehr, bleibt allerdings für die relative Volumsänderung $\frac{\Delta V}{V} = -\frac{\Delta p}{B_0}$ erhalten. Die elektronische Zustandsdichte wird unter Druck wegen der Bandaufweitung verringert, die mittlere Phononenenergie steigt an („phonon hardening“). Deshalb geht die Verringerung von T_c bei steigendem Druck mit einer Verringerung von λ einher.

Die Sprungtemperatur sollte folglich mit negativem Druck zu steigern sein, was durch Substitution möglich ist. Dieser Grundgedanke, sowie die Veränderung der anderen für T_c ausschlaggebenden Parameter durch weitere Substitution bzw. Legierung, führte letzten Endes zur Entdeckung von Materialien mit hohen Sprungtemperaturen.

Komplexere Druckabhängigkeiten von T_c in konventionellen Supraleitern, wie etwa das Auftreten einer Extremstelle, sind durch die Veränderung der Topologie der Fermifläche zu erklären.

Für unkonventionelle Supraleiter gibt es noch keine einheitliche Theorie, wodurch die Interpretation ihres Verhaltens erschwert wird und keine Voraussagen bezüglich neuartiger Materialien erstellt werden können.

3.3.14 Magnetische Phasenübergänge

Als magnetische Phasenübergänge werden Übergänge von einer ungeordneten Struktur der magnetischen Momente eines Kristalls in eine geordnete (siehe Abb.: 3.6) bezeichnet. Die zur Ordnung beitragenden magnetischen Momente können einerseits durch stark lokalisierte Elektronen, sowie durch Leitungsbandelektronen getragen werden.

Damit eine geordnete Struktur zustande kommt, muss es eine Wechselwirkung zwischen den einzelnen magnetischen Momenten geben. Abgesehen von der Auswirkung eines äußeren magnetischen Feldes können die magnetischen Momente spontane Ordnung annehmen. Diese Ordnung kann durch thermische Energie zerstört werden und ist deshalb nur unterhalb einer charakteristischen Temperatur vorhanden.

Die Wechselwirkungen zwischen magnetischen Momenten werden nach ihrer Reichweite unterteilt und in [21] detailliert beschrieben. Kurzreichweitige Wechselwirkungen, wie zwischen nächsten Nachbarn, werden erst bei sehr tiefen Temperaturen ($T \sim 1$ K) relevant. Die Ordnungstemperaturen können sich aber auch im Bereich einiger 1000 K befinden, wodurch klar wird, dass für magnetische Ordnung langreichweitige Wechselwirkungen eine weitaus größere Bedeutung haben.

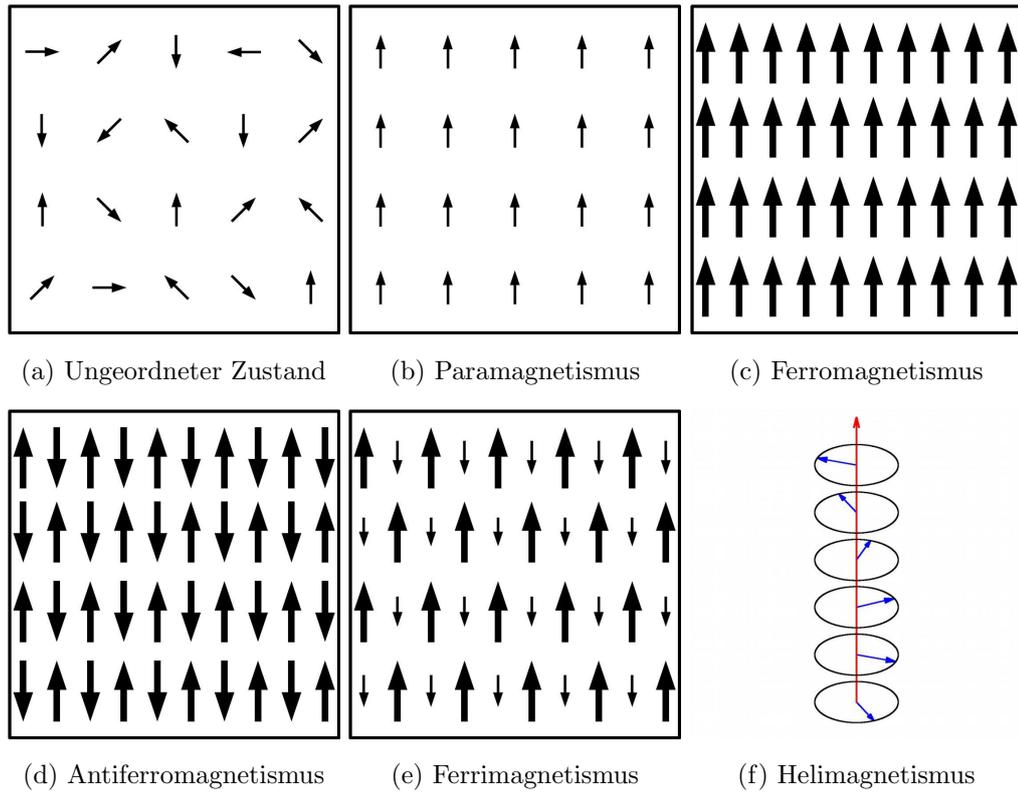


Abbildung 3.6.: Ausrichtung magnetischer Momente in verschiedenen magnetischen Phasen

Die langreichweitigen Wechselwirkungen werden als Austauschwechselwirkungen beschrieben, wobei der Austausch direkt zwischen Ionen bzw. Leitungselektronen geschehen kann, oder indirekt über nichtmagnetische Ionen oder Leitungselektronen. Sind keine Ionen in diesen Prozess involviert so ist es möglich, dass die magnetische Ordnung vom Kristallgitter entkoppelt ist. Dieser Fall wird auch als itineranter Magnetismus bezeichnet, da sich die magnetischen Momente innerhalb des Kristalls bewegen können. Austauschwechselwirkungen werden über ein Austauschintegral J beschrieben (siehe Gleichung 3.3.51).

$$J = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1) \quad (3.3.51)$$

J beschreibt hierbei einen Austausch von zwei quantenmechanisch ununterscheidbaren Teilchen (Elektronen) über den Überlapp der jeweiligen Wellenfunktionen ψ_a und ψ_b in Anwesenheit eines Wechselwirkungspotentials V . Über das Vorzeichen des

Austauschintegrales ist die Ausrichtung der beteiligten Spins entweder parallel $J > 0$ oder antiparallel $J < 0$ zueinander gegeben. Der Beitrag einer derartigen Wechselwirkung zur Energie des Systems ist im Heisenberg-Modell gegeben.

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (3.3.52)$$

Dabei ist die Summe in Gleichung 3.3.52 als Summe über die nächsten Nachbarn zu verstehen und \vec{S}_i als ein Spinoperator eines ordnenden Momentes.

Paramagnetismus und Diamagnetismus beschreiben die durch ein äußeres Feld induzierte parallele bzw. antiparallele Ausrichtung der magnetischen Momente innerhalb eines Festkörpers ohne spontane Ordnungsstruktur. Für Widerstandsmessungen ohne Magnetfelder sind diese Phasen nicht von Bedeutung, da sie den Normalzustand vieler Materialien darstellen. Der Widerstand verhält sich folglich wie von Bloch und Grüneisen vorausgesagt, mit anwendungsspezifischen Erweiterungen.

Ferromagnetismus ist eine Art der langreichweitigen Ordnung von magnetischen Momenten, die unterhalb der Curie Temperatur T_C spontan auftritt. Wie in Abb.: 3.6c skizziert ist, sind die gekoppelten Momente parallel zueinander ausgerichtet, wodurch spontane Magnetisierung auftreten kann. Das Austauschintegral, bzw. die Kopplungskonstante nimmt hierbei positive Werte an $J > 0$. Oberhalb von T_C sind Ferromagnete paramagnetisch. Das Abfallen des Widerstandes beim Übergang von paramagnetischer zu ferromagnetischer Phase kann anschaulich über die Ausbildung der Weiß'schen Bezirke (WB) erklärt werden. Innerhalb eines WB sind nur Zustände mit gerichtetem Spin erlaubt, wodurch sich die Anzahl der möglichen Streuprozesse halbiert. Zudem wird die Anzahl der domain-wall Quasiteilchen, die ebenfalls Streuzentren für Elektronen darstellen, durch die Ausbildung größerer Bereiche mit identem Spin reduziert.

Der Widerstand in einer ferromagnetischen Phase wird durch Streuung der Leitungselektronen an Phononen und Magnonen bestimmt. Magnonen stehen als Quasiteilchen für die ferromagnetische Vielteilchenwechselwirkung. Außerdem können Phononen und Magnonen Umklappprozesse erleiden, bei denen der resultierende Wellenvektor nach einer Streuung über die erste Brillouinzone hinausragt und über Translation mit einem Gittervektor dahin zurückgeführt wird.

Im Idealfall kann der gesamte Widerstand ρ nach der Matthiessen-Regel aufgeteilt werden in einen Phononenbeitrag ρ_{Ph} und in einen magnetischen Anteil ρ_{mag} ($\rho = \rho_{Ph} + \rho_{mag}$). Berechnungen von ρ_{mag} verwenden größtenteils die Variationsmethode, die nur eine obere Schranke für einen Erwartungswert ergibt. Dadurch entsteht in jeder mathematischen Betrachtung ein nicht vernachlässigbarer Fehler, der durch geeignete Annahmen teilweise kompensiert wird.

Mit einigen Vereinfachungen dieses Problems hat Kasuya 1959 einen Ausdruck für das Verhalten von ρ_{mag} in ferromagnetischer Phase hergeleitet [24]:

$$\rho_{mag} = \frac{\pi^3 m_e V}{8e^2 N \hbar E_F} G^2 (g-1)^2 j \left(\frac{k_B T}{k_F^2 D} \right)^2. \quad (3.3.53)$$

Dabei wird nur Streuung von Leitungselektronen eines einzelnen Bandes an Magnonen (s - d -Streuung) mit Dispersion $E_q = Dq^2$ betrachtet, wobei die Magnonen die ferromagnetische Phase vollständig beschreiben. V ist das Volumen des Kristalls, N die Anzahl der Atome im Kristall, g der Landé Faktor, j das totale Drehmoment und G ein Parameter für die Stärke der s - d - Wechselwirkung, der im Grunde das Austauschintegral J für den vorliegenden Fall beschreibt.

Dieses einfache Modell gilt aufgrund der starken Vereinfachung nur bei ausreichend tiefen Temperaturen $T < \frac{T_C}{\alpha}$ mit $\alpha \sim 2$, muss jedoch nicht für $T \rightarrow 0$ gelten und kann den Verlauf des Widerstandes in der ferromagnetischen Phase nur ansatzweise erklären. Komplexere Zusammenhänge erfordern die Betrachtung der restlichen oben angeführten Streuprozesse sowie die Einführung eines Zweibandmodells, wie etwa in [16] oder [14], wodurch die Anzahl der Streuprozesse abermals erweitert wird (Intra- und Interband- Streuprozesse). Damit können komplexere Widerstandsverläufe erklärt werden.

Antiferromagnetismus ist dem Ferromagnetismus ähnlich. Unterhalb der Néel Temperatur T_N tritt spontane Ordnung auf, wobei durch die antisymmetrische Ausrichtung der Momente ($J < 0$) in zwei Untergittern jedoch keine spontane Magnetisierung entsteht (siehe Abb.: 3.6).

Die Ableitung einer mathematischen Beschreibung von ρ_{mag} im antiferromagnetischen Fall ist äquivalent zu der im ferromagnetischen Fall, da die selben Streuprozesse auftreten. Die antisymmetrische Ausrichtung der Spins hat allerdings Auswirkungen auf die Dispersionsrelation der Magnonen und verändert das Endergebnis entsprechend einem T^4 Gesetz ab.

$$\rho_{mag}(T < T_N) \propto \alpha T^4 \quad (3.3.54)$$

Auch hier gilt wiederum, dass Gleichung 3.3.54 nur als grobe Approximation gesehen werden kann. Yamada und Takada [42] leiten sogar ein T^5 -Gesetz ab. Dabei folgt die stärkere Temperaturabhängigkeit aus der Einführung einer für den antiferromagnetischen Fall angepassten Kopplungskonstanten.

Modelle des Magnetismus müssen unter den Gesichtspunkten der Vielteilchentheorie betrachtet werden, wodurch eine eindeutige Beschreibung erschwert wird. Deshalb kann aus reinen Widerstandsmessungen die magnetische Phase eines Festkörpers nicht bestimmt werden. Sie eignen sich dennoch zur Bestimmung von Übergangstemperaturen.

3.3.15 Elektron-Magnon Streuung

In einer antiferro- oder ferromagnetischen Phase sind die unkompensierten magnetischen Momente der Elektronen für $T \rightarrow 0$ ausgerichtet (Abb. 3.6). Wird eines dieser geordneten Momente aus der Gleichgewichtslage ausgelenkt breitet sich diese Anregung als eine Spinwelle im Festkörper aus. Diese Spinwellen lassen sich analog zu den thermischen Anregungen als Quasiteilchen beschreiben, die als Magnonen bezeichnet werden (siehe [8]). Magnonen haben bosonischen Charakter.

Der aus der Streuung von Elektronen mit Bosonen resultierende Anteil am elektrischen Widerstand wird nach [22] mit

$$\rho_B = \frac{m\pi N(E_F)}{ne^2} \int_0^{2k_F} \frac{k^3}{k_F^2} dk \int \frac{d\omega_{\vec{k}}}{4\pi} |g_{\vec{k}}|^2 \frac{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{k_B T}}{4 \sinh^2\left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{k_B T}\right)} \quad (3.3.55)$$

berechnet. $n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$ ist dabei die Ladungsträgerdichte, $N(E_F) = \frac{mk_F}{2\pi^2\hbar^2}$ die Zustandsdichte per Spin an der Fermienergie, $2k_F$ bezeichnet den maximalen Wellenvektortransfer, $g_{\vec{k}}$ die Elektron-Boson Kopplung und $\hbar\omega_{\vec{k}}$ ist die Bosonenenergie für einen gegebenen Wellenvektor \vec{k} .

Durch Einsetzen der Dispersionsrelation für Phononen $\hbar\omega_{\vec{k}} = K \sin(\frac{1}{2}ka)$, mit dem Gleichgewichtsabstand a zweier Massen und einer Konstante K , sowie der entsprechenden Elektron Phonon Kopplung für $g_{\vec{k}}$ folgt aus dieser Gleichung das Bloch-Grüneisen Gesetz 3.3.8.

Werden eine ferromagnetische Phase und Magnonen als Streupartner der Elektronen betrachtet, wird die Dispersionsrelation zu $\hbar\omega_{\vec{k}} = \Delta + C_0k^2$, wobei Δ für ein Gap

in der Magnonenzustandsdichte steht und C_0 für die Steifheit der Spinwelle. Ein Gap in der Zustandsdichte von Magnonen entsteht durch Anwesenheit eines Magnetfeldes oder Anisotropie. Die Elektron-Magnon Kopplung $g_{\vec{k}}$ ist in diesem Fall unabhängig vom Wellenvektor \vec{k} . Gleichung 3.3.55 wird damit zu

$$\rho^{FM}(T) = \frac{B}{T} \int_0^{\infty} \frac{k^3(\Delta + C_0 k^2)}{\sinh^2\left(\frac{\Delta + C_0 k^2}{2T}\right)} dk . \quad (3.3.56)$$

Nach dem Lösen des Integrals wird der Elektron-Magnon Streubeitrag zum Widerstand in ferromagnetischer Phase zu

$$\rho^{FM}(T) = BT\Delta \left(1 + \frac{2T}{\Delta}\right) e^{-\frac{\Delta}{T}} , \quad (3.3.57)$$

wobei B eine Konstante ist, die für die Spin-Störung steht.

In einem antiferromagnetischen System wird die Dispersionsrelation zu $\hbar\omega_{\vec{k}} = \sqrt{\Delta^2 + Dk^2}$. Das Δ steht wieder für das Gap in der Zustandsdichte der Magnonen. Die Elektron-Magnon Kopplung ist nicht länger unabhängig vom Wellenvektor: $g_{\vec{k}} \propto k$. Gleichung 3.3.55 wird hier zu

$$\rho^{AFM}(T) = \frac{C}{T} \int_0^{\infty} \frac{k^4 \sqrt{\Delta^2 + Dk^2}}{\sinh^2\left(\frac{\sqrt{\Delta^2 + Dk^2}}{2T}\right)} dk . \quad (3.3.58)$$

Damit wird der Elektron-Magnon Beitrag zum Widerstand in antiferromagnetischer Phase mit der Gleichung

$$\rho^{AFM}(T) \sim C\Delta^5 \left[\frac{1}{5} \left(\frac{T}{\Delta}\right)^5 + \left(\frac{T}{\Delta}\right)^4 + \frac{5}{3} \left(\frac{T}{\Delta}\right)^3 \right] e^{-\frac{\Delta}{T}} \quad (3.3.59)$$

beschrieben. C ist hier wie im ferromagnetischen Fall eine Konstante, die für die Spin-Störung steht.

Im isotropen Fall ohne Magnetfeld verschwindet das Gap in der Zustandsdichte der Magnonen, also $\Delta \rightarrow 0$. Hier gilt für den ferromagnetischen Fall $\rho^{FM}(T) \propto T^2$. Dies entspricht Gleichung 3.3.53. Im antiferromagnetischen Fall wird Gleichung 3.3.59 zu $\rho^{AFM}(T) \propto T^5$, was dem im vorigen Kapitel angesprochenen T^5 -Gesetz entspricht.

3.3.16 Spindichtewellen

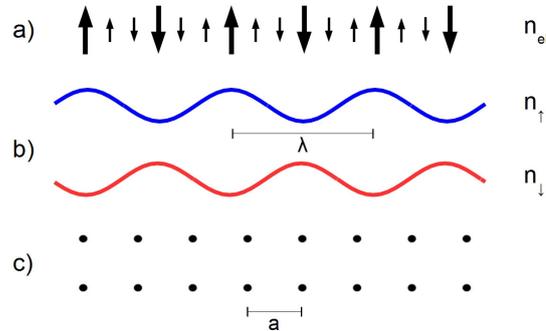


Abbildung 3.7.: Skizze der Ladungsträgerdichte einer sich fortbewegenden Spindichtewelle. Das gesamte magnetische Moment der zur SDW beitragenden Leitungselektronen a) ist unabhängig von der Gitterkonstanten a in c). In b) ist die Ladungsträgerdichte für unterschiedlichen Spin dargestellt.

Eine Spindichtewelle (SDW) ist ein antiferromagnetischer Zustand, der als Vielteilchenphänomen [12] auftritt. Im Gegensatz zum einfachen Antiferromagnetismus (AF) ist sie nicht an das Kristallgitter gebunden, sondern wandert innerhalb des Festkörpers, was auch bedeutet, dass lokalisierte Momente keinen Beitrag zur SDW liefern. Die Ladungsträgerdichte n_{el} in einem AF ist die Summe aus den Ladungsträgerdichten der magnetischen Untergitter mit Spin-up n_{\uparrow} und Spin-down n_{\downarrow} .

$$n_{el} = n_{\uparrow} + n_{\downarrow} \quad (3.3.60)$$

Für SDW ergibt sich eine sinusartige Ladungsträgerdichte (siehe Abb.: 3.7)

$$n_{el} = \frac{1}{2} n_0(\vec{r}) \left[1 \pm \sigma_0 \cos(\vec{Q} \cdot \vec{r}) \right] \quad (3.3.61)$$

mit Amplitude σ_0 und Wellenvektor \vec{Q} der SDW. Ihre Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{Q}|}$, und somit auch der Wellenvektor, ist unabhängig von der Gitterkonstante und durch die Verschachtelung der Fermifläche bestimmt.

In Analogie zur Néel Temperatur T_N wird eine Übergangstemperatur T_{SDW} definiert. Unterhalb von T_{SDW} verhält sich der Widerstand wie bei einem Halbleiter. Da dies ein Vielteilchenphänomen ist, das stark von der Verschachtelung der Fermifläche abhängt, sind die Auswirkungen von SDW sehr breit gefächert [13].

Kapitel 4

Ergebnisse

Mit der oben und im *mpres*-Manual beschriebenen Messkonfiguration wurden unterschiedliche Mischkristalle untersucht, die *4f*-Elemente enthalten. Eine vollständige Klassifizierung der auftretenden Effekte ist aufgrund der Limitierung auf Widerstandsdaten nicht immer möglich. Es werden jedoch Ergebnisse und Voraussagen anderer Arbeiten bekräftigt, die sich mit den vorgestellten Proben oder ähnlichen Materialien auseinandersetzen.

4.1 3-4-4 Verbindungen

Die Intermetallischen Verbindungen $\text{RE}_3\text{T}_4\text{X}_4$ ($\text{RE} = \text{Ce, La}$, Erdalkalimetall; $\text{T} = \text{Pd}$, Übergangsmetall; $\text{X} = \text{Si}$) kristallisieren in der orthorhombischen $\text{U}_3\text{Ni}_4\text{Si}_4$ Struktur. Sie gehören zur Raumgruppe *Immm*. Wie in [25] diskutiert wird, kann diese Struktur durch eine Kombination von Schichten mit AlB_2 Struktur und Schichten mit BaAl_4 Struktur beschrieben werden. Letztere wird in Abb. 4.1 durch ThCr_2Si_2 ersetzt, um die Struktur besser deuten zu können. Die ternäre Verbindung mit La weist leicht oberhalb von 2 K Supraleitung auf. Ce-haltige Proben zeigen bei tiefen Temperaturen Kondo Verhalten.

Diese Probenreihe umfasst das Ausgangsmaterial $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ und dessen geringe Substitutionen von Cer mit Lanthan. Als Referenz wird die vollständige Substitution von Cer

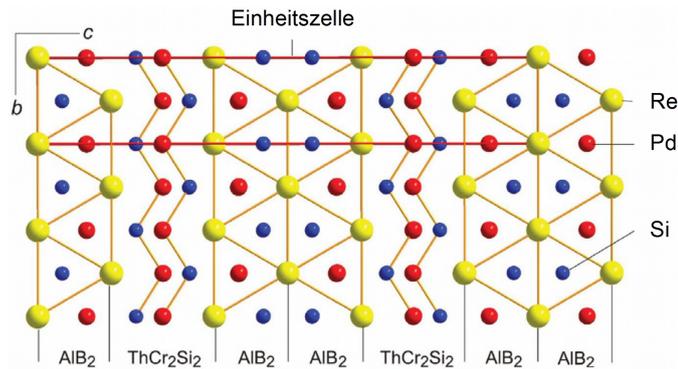


Abbildung 4.1.: Kristallstruktur von $\text{RE}_3\text{T}_4\text{X}_4$ als Projektion entlang der $[100]$ -Achse. Aus [25].

mit Lanthan angeführt. Die Materialien $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ und $\text{La}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ wurden von Alexander Gribov hergestellt und in [26] sowie [25] diskutiert. Die substituierten Proben $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Pd}_4\text{Si}_4$ mit $x \in \{0.15, 0.3, 0.6, 0.9\}$ wurden von Khan Sirak hergestellt und in [35] diskutiert.

Aufgrund der hohen Konzentration von Cer in diesen Verbindungen, wird Kondo-Gitter Verhalten beobachtet, welches sich durch die RKKY-Wechselwirkung und der Ausbildung eines Widerstandsmaximums neben der in Cer Systemen weit verbreiteten Ausbildung eines Kondo Minimums zeigt. Durch die Substitution von Cer mit Lanthan wird das Kristallgitter aufgeweitet und die Hybridisierung der $4f$ -Elemente mit den Leitungselektronen schrittweise unterdrückt. Gleichzeitig wird dadurch die Anzahl der lokalisierten Elektronen reduziert.

4.1.1 $\text{La}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$

$\text{La}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ ist ein Typ II Supraleiter mit einer kritischen Temperatur um 2.06 K. Bei Normaldruck wurde diese Zusammensetzung von Kneidinger et al. [25] ausführlich diskutiert. Gegenüber den Werten der Sprungtemperatur in [25] ergeben sich aus den vorliegenden Druckmessungen geringfügige Abweichungen, die eventuell auf die Position des Temperatursensors an der Druckzelle zurückgeführt werden können.

Hier wurde als Fit-Formel die Erweiterung nach Mott und Jones gewählt (siehe Kapitel 3.3.4 und B.3). Wie aus Abb. 4.2 und der Tabelle mit den Fit Parametern 4.1 ersichtlich ist, spielt der Druck für den Widerstandsverlauf keine signifikante Rolle.

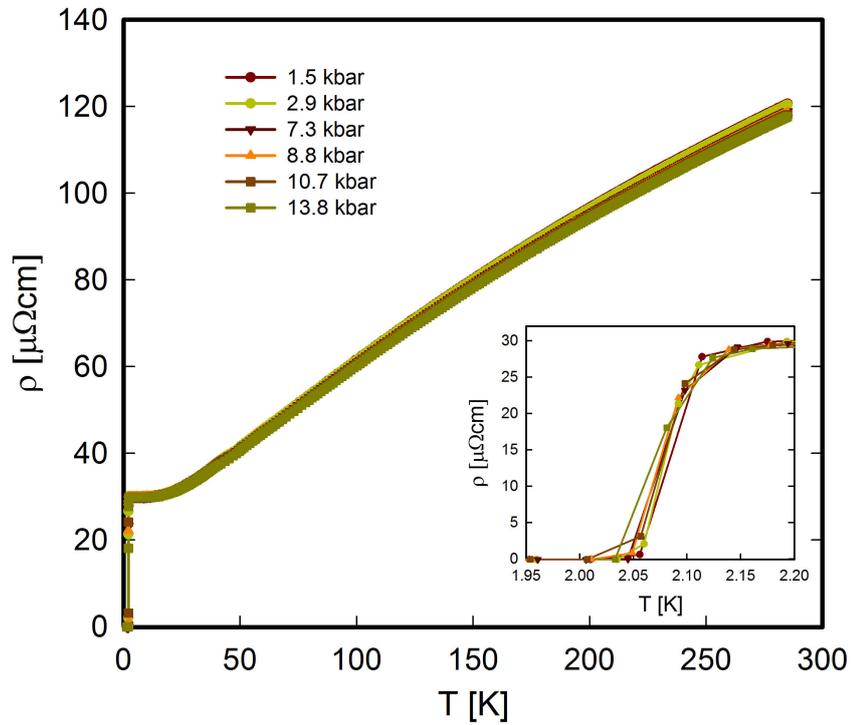


Abbildung 4.2.: Widerstandsverlauf von $\text{La}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ bei unterschiedlichen Drücken. Das Insert zeigt das Verhalten nahe der kritischen Temperatur.

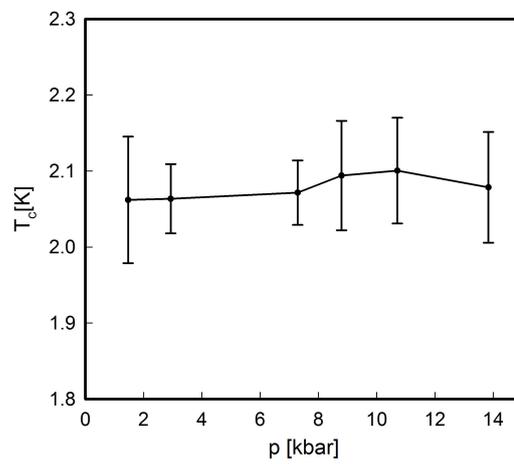


Abbildung 4.3.: Kritische Temperaturen von $\text{La}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$.

Tabelle 4.1.: Fit Parameter von $\text{La}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ nach Mott und Jones.

p [kbar]	ρ_0 [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	A [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	θ_D [K]	κ [$\mu\Omega\cdot\text{cmK}^{-3}$]
1.5	30.1	54.7	150.6	5e-7
3.0	30.1	54.0	149.0	5e-7
7.3	29.9	53.2	149.2	4.9e-7
8.8	29.9	53.4	150.4	4.8e-7
10.7	29.9	52.9	149.7	4.7e-7
13.8	29.8	53.5	152.2	4.7e-7

Der Restwiderstand sinkt über 12.3 kbar nur um 0.2 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Für die Elektron-Phononen Wechselwirkungsstärke A und die Debye Temperatur θ_D ist keine stetige Tendenz zu erkennen. Der Mott-Jones Parameter κ sinkt leicht mit steigendem Druck, weshalb im Vergleich mit Abb. 4.2 auf eine Verringerung der Steigung und somit auf eine Erhöhung der Debye Temperatur geschlossen wird. Bei tieferen Temperaturen überlappen die Kurven.

Die Druckabhängigkeit der kritischen Temperatur (siehe Abb.: 4.3) liegt unterhalb der Auflösungsgrenze und kann deshalb nicht sicher eruiert werden.

4.1.2 $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$

Wie in Abb. 4.4 zu sehen ist, ist der Widerstandsverlauf bei hohen Temperaturen ($T > T_{min}$) mit einem einfachen Metall gleichzusetzen (Gleichung 3.3.8) und geht für $T > 200$ K in einen fast linearen Verlauf über. Die Elektron-Phonon Wechselwirkung ist in diesem Bereich somit dominant, so dass der bestimmende Anteil des elektrischen Widerstands durch das Bloch-Grüneisen Gesetz beschreibbar ist.

Bei tieferen Temperaturen zeigt sich der Kondo Effekt (Gleichung 3.3.19), der in Abb. 4.5 mit der logarithmischen Linearität klar erkennbar ist.

Die Position des Minimums verschiebt sich linear mit angewendetem Druck von 96.8 K bei 1.5 kbar zu 118.4 K bei 13.8 kbar. Ein linearer Fit ergibt eine Steigung von 1.8 K/kbar.

Das Widerstandsmaximum bewegt sich ebenfalls linear von 11.9 K bei 1.5 kbar nach 39.9 K bei 13 kbar. Als Steigung ergibt sich aus einem linearen Fit 2.24 K/kbar. Daraus ist ersichtlich, dass für die Ausbildung des Minimums und des Maximums unterschiedliche Effekte verantwortlich sind.

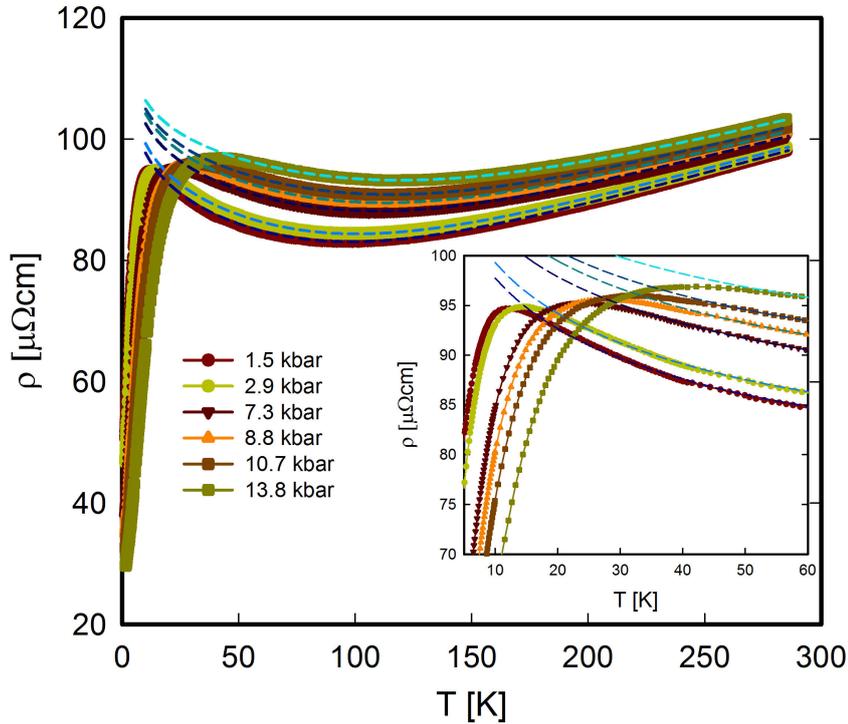


Abbildung 4.4.: Widerstandsverlauf von $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ bei unterschiedlichen Drücken mit linearer Temperaturskala. Die strichlierten Linien zeigen den Bloch-Grüneisen Fit mit Kondo Term. Das Insert zeigt das Widerstandsmaximum.

Wie für Cer-haltige Verbindungen üblich, wird mit erhöhtem Druck der Kondo Effekt gegenüber der RKKY-Wechselwirkung favorisiert, was die Bewegung des Widerstandsmaximums erklärt. Das Maximum bildet sich aufgrund der Auswirkung des kristallelektrischen Feldes auf den Energiezustand der magnetischen Verunreinigung (siehe Kap. 3.3.9), sowie Kohärenzeffekten (siehe Kap. 3.3.10).

Oberhalb des Maximums in Abb. 4.5 (vgl. Abb. 4.4) steigt der gesamte Widerstandsverlauf mit steigendem Druck an. Das entspricht einem Anstieg des temperaturabhängigen Beitrages zum Widerstand $\rho'_0 = \rho_0 + \rho_{imp}$ (vgl. Gl. 3.3.19 und Gl. 3.3.20), der durch die Fit-Ergebnisse in Tab. 4.2 reproduziert wird.

Unterhalb des Maximums sinkt der gesamte Widerstand mit steigendem Druck. Da ρ_0 nur von Kristalldefekten abhängig ist muss die Ursache dieses Effektes in ρ_{imp} zu finden sein. Wie Bauer et al. in [5] beschreiben ist $\rho_{imp} \propto m^* \sin^2(\eta)$. Mit der Masse eines

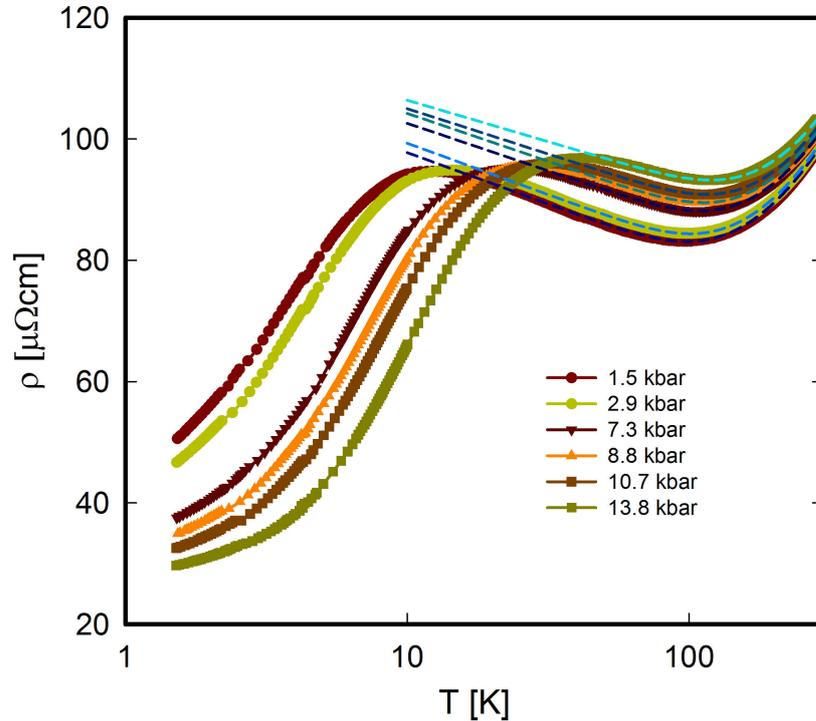


Abbildung 4.5.: Widerstandsverlauf von $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ bei unterschiedlichen Drücken in logarithmischer Temperaturskala. Die strichlierten Linien zeigen den Bloch-Grüneisen Fit mit Kondo Term.

schweren Fermions m^* und der Phasenverschiebung der Elektronenwellenfunktion durch einen Streuprozess η . Die Masse m^* ist indirekt proportional zum Druck. Verschiedene Arten von Fehlstellen beeinflussen die Kohärenz der schweren Fermionen. Dieser Effekt kann mit Kondo-Löchern behandelt werden, an denen $\eta = 0$ wird und somit ρ_0 weiter absinkt. Als ein Kondo-Loch wird der Standort eines Cer Atoms bzw. einer magnetischen Verunreinigung bezeichnet, dessen magnetisches Moment verschwindet.

Es wird erwartet, dass in $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ auch unterhalb des hier behandelten Temperaturbereiches keine magnetische Ordnung auftritt. Dies bedeutet, dass sich dieses System im Phasendiagramm 3.5 rechts des quantenkritischen Punktes befindet, in der kein magnetisch geordneter Grundzustand existiert.

Der magnetische Beitrag zum elektrischen Widerstand von $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ ist in Abb. 4.6 dargestellt. Die hier gezeigte Kurve bestätigt abermals die oben angeführte Beschreibung des Widerstandsverlaufes.

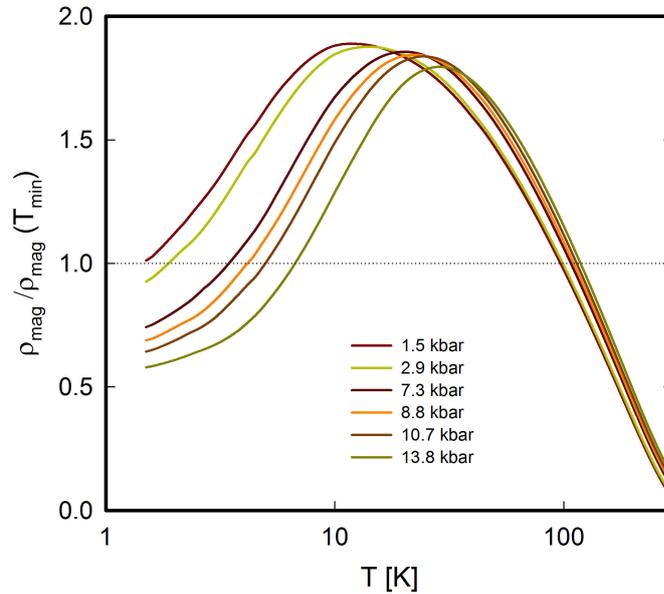


Abbildung 4.6.: Magnetischer Beitrag zum Widerstand bei $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$. Der Verlauf ist auf die Position des Minimums normiert.

Die zu $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ isostrukturelle nichtmagnetische Probe $\text{La}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ weist bis zum Sprung in die supraleitende Phase nur Elektron-Phonon Streuung auf und kann daher durch das Bloch-Grüneisen Gesetz mit einem Mott-Jones Term (siehe Kap.: 3.3.4) beschrieben werden. Darum und wegen der Äquivalenz des Kristallsystems ist die Annahme gerechtfertigt, dass der Phononenbeitrag im Ce-System ähnlich ist. In $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ ist keine deutliche Abweichung vom Bloch-Grüneisen Gesetz zu erkennen, die wohl durch den Kondo Term kompensiert wird.

In Abb. 4.6 ist zu erkennen, dass die Steigung bei hoher Temperatur nahezu konstant ist. Der Fit Parameter für die Stärke der Elektron-Spin Wechselwirkung B (siehe Tab.: 4.2) zeigt, dass die Steigung mit zunehmendem Druck tendenziell sinkt. Daraus ergibt sich ein mit dem Druck zunehmender Einfluss des kristallelektrischen Feldes auf die magnetischen Verunreinigungen.

Die Debye Temperatur steigt etwas stärker mit dem Druck an als A . Dadurch sinkt die Steigung im Bereich hoher Temperaturen $\frac{A}{4\cdot\theta_D}$ mit steigendem Druck. Als numerische Kontrolle wurde in Tab. 4.2 die aus der Messung eruierte Temperatur am Minimum der aus den Fit Parametern berechneten gegenübergestellt.

Tabelle 4.2.: Fit Parameter von $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ nach dem Bloch-Grüneisen Gesetz mit Kondo Term.

p [kbar]	ρ_0 [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	A [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	θ_D [K]	B [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	T_{min} [K]	$T_{min} = \sqrt[5]{\frac{B\cdot\theta_D^5}{622\cdot A}}$
1.5	114.7	69.9	621.8	7.3	96.8	109.4
2.9	116.3	70.5	640.7	7.4	99.0	112.7
7.3	118.3	74.7	730.9	6.8	107.4	125.1
8.8	120.0	75.3	750.0	6.9	110.4	128.3
10.7	120.0	77.1	789.1	6.5	113.9	132.9
13.8	120.0	77.9	845.3	5.9	118.4	139.5

4.1.3 $\text{Ce}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Pd}_4\text{Si}_4$

Der Widerstandsverlauf von $\text{Ce}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Pd}_4\text{Si}_4$ (Abb.: 4.7) ähnelt jenem von $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$. Hier ist aber der gesamte Verlauf hin zu tieferen Temperaturen verschoben. Dies ist in der Reduzierung der $4f$ Elektronen, der Aufweitung des Kristallgitters und der daraus folgenden Reduktion der $f-d$ Hybridisierung begründet (siehe Kapitel 3.3.8).

Die Extrema wandern wiederum linear mit steigendem Druck zu höheren Temperaturen. Das Maximum weist eine Steigung von 0.19 K/kbar auf, was in etwa einem Zehntel von $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ entspricht. Dabei ist aber bei höheren Drücken eine stärkere Druckabhängigkeit zu erahnen (siehe Abb. 4.16a).

Das Minimum steigt mit etwa dem Doppelten der Steigung des Ausgangsmaterials von 2.68 K/kbar. Die Verschiebung des Maximums ist hier demnach im Gegensatz zu $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ weniger stark vom Druck abhängig als jene des Minimums.

Oberhalb des Maximums ist $\rho'_0 = \rho_0 + \rho_{imp}$ wiederum proportional zum Druck (vgl. Tab. 4.3). Darunter tendieren die Kurven zu einem gemeinsamen Wert, weshalb ρ'_0 nahezu druckunabhängig wird.

Die Steigung des logarithmischen Anstieges in Abb. 4.7 zwischen lokalem Minimum und Maximum sinkt mit steigendem Druck. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass der Einfluss des kristallelektrischen Feldes mit steigendem Druck zunimmt.

Der magnetische Beitrag zum Widerstand wurde wiederum durch das Abziehen des Widerstandes von $\text{La}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ berechnet und ist in Abb. 4.8 dargestellt. Hier ist bei 1.9 kbar und 50 K eine Änderung der Steigung im logarithmischen Bereich in Form eines leichten

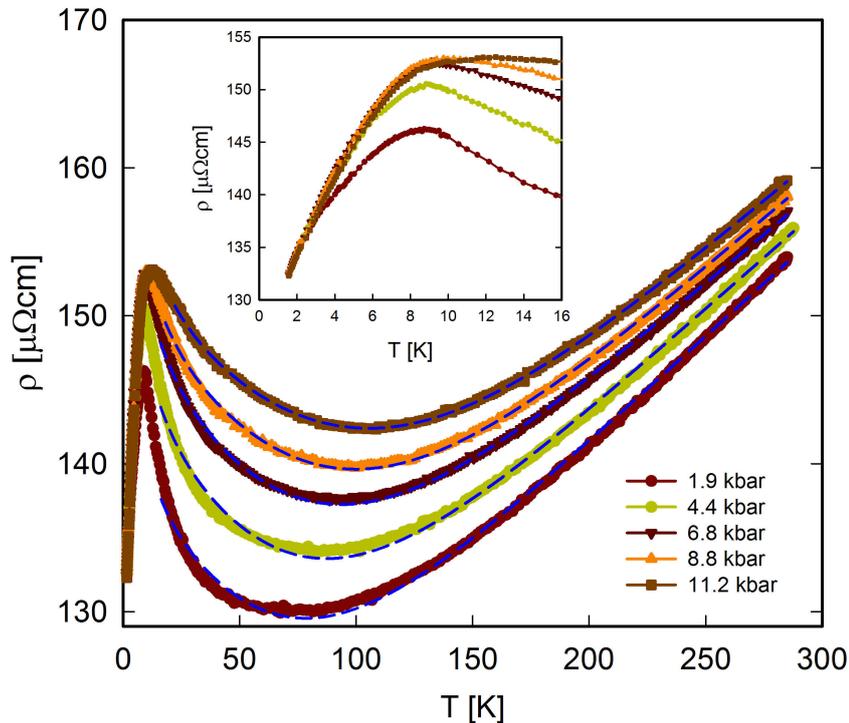


Abbildung 4.7.: Widerstandsverlauf von $\text{Ce}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Pd}_4\text{Si}_4$ mit linearer Temperaturskala. Die strichlierten Linien zeigen einen Fit nach dem Bloch-Grüneisen Gesetz mit Kondo Term. Das Insert zeigt das Verhalten am Maximum.

Knicks zu erkennen. Dies ist ein Effekt des kristallelektrischen Feldes, wobei durch die Reduzierung der Besetzungszahl des höchsten Energieniveaus zugunsten eines niedrigeren Zustandes die Stärke der Elektron-Spin Wechselwirkung reduziert wird und somit auch die Steigung abnimmt. Bei zunehmendem Druck steigt die Kondo Temperatur T_K , die ein Maß für die Breite der höheren Energieniveaus ist. Durch diese Verbreiterung Überlappen nahe beieinander liegende Niveaus mit steigendem Druck zunehmend und unterdrücken so das Auftreten eines derartigen Knicks.

Bei niedrigeren Drücken ist ein deutlicher Knick im Verlauf von ρ_{mag} erkennbar, der zugleich auch das Maximum bildet. Diese Situation wird erst durch das Abziehen des Phononenbeitrages deutlich (Abb. 4.6). Die Substitution von Cer durch Lanthan hat hier die Hybridisierung der f -Elektronen mit den Leitungsbandelektronen dermaßen verringert, sodass eine magnetisch geordnete Phase ermöglicht wird, obwohl die Konzentration der magnetischen Momente durch die La/Ce Substitution abgenommen hat.

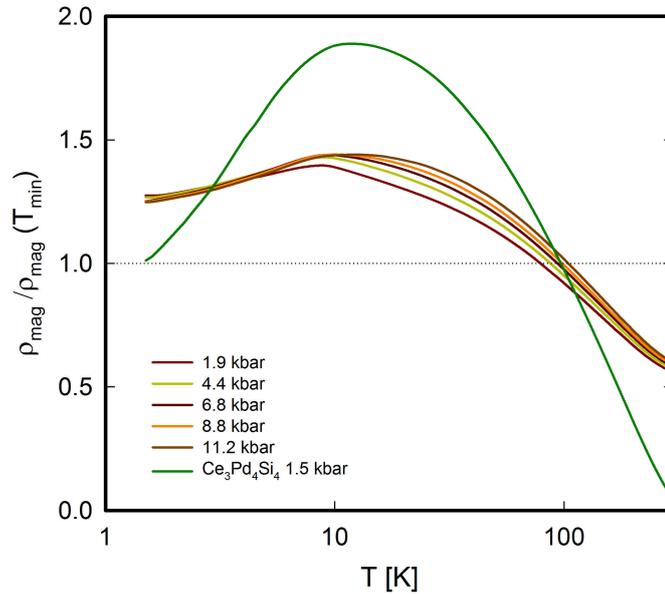


Abbildung 4.8.: Magnetischer Beitrag zum Widerstand von $\text{Ce}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Pd}_4\text{Si}_4$ und $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ bei 1.5 kbar. Der Verlauf ist auf die Position des Minimums normiert.

Bei 1.9 kbar und 4.4 kbar wird demnach das Maximum durch einen Phasenübergang bei etwa 8.8 K bewirkt. Das heißt, dass mithilfe der Substitution von Cer durch Lanthan in $\text{Ce}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Pd}_4\text{Si}_4$ der quantenkritische Punkt überschritten wurde und sich diese Verbindung nun links davon befindet. Bei höheren Drücken wird das Maximum, wie beim Ausgangsmaterial, durch den kristallelektrischen Effekt und Kohärenzeffekte ausgebildet. Der magnetische Phasenübergang überdeckt hier diese Effekte nicht mehr so stark und wirkt stetiger.

Wie in Abb. 4.7 zu erkennen ist, geben Fits nach dem Bloch-Grüneisen Gesetz mit Kondo Term bei niedrigen Drücken schlechtere Ergebnisse als bei hohen. Dies ist auf die Änderung in der Steigung des magnetischen Beitrages in der Umgebung des Widerstandsminimums zurückzuführen (siehe Abb. 4.8).

Aus den Fit Parametern in Tab. 4.3 ist zu sehen, dass die Steigung im Bereich hoher Temperaturen, $\frac{A}{4\theta_D}$, abnimmt. Das Verhalten unterhalb des Minimums kann über den Parameter B nicht beschrieben werden.

Tabelle 4.3.: Fit Parameter von $\text{Ce}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Pd}_4\text{Si}_4$ nach dem Bloch-Grüneisen Gesetz mit Kondo Term.

p [kbar]	ρ_0 [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	A [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	θ_D [K]	B [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	T_{min} [K]	$T_{min} = \sqrt[5]{\frac{B \cdot \theta_D^5}{622 \cdot A}}$
1.9	154.8	80.1	554.2	6.2	78.9	91.6
4.4	163.9	85.5	598.3	7.2	87.2	100.8
6.8	168.6	87.9	643.4	7.3	93.6	108.1
8.8	169.4	97.5	725.7	6.9	98.2	117.9
11.2	170.3	104.0	801.4	6.3	104.3	126.5

4.1.4 $\text{Ce}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Pd}_4\text{Si}_4$

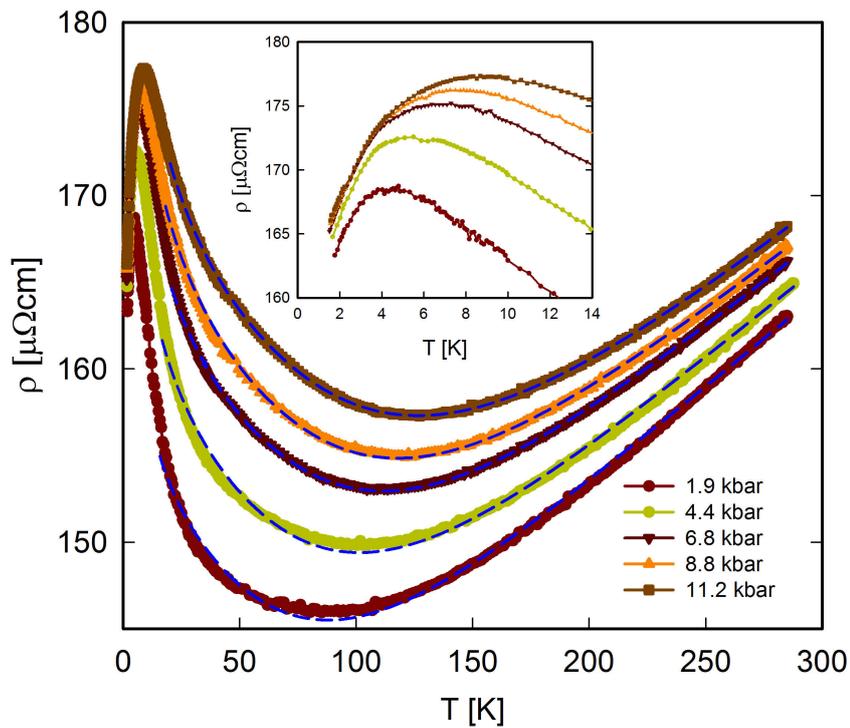


Abbildung 4.9.: Widerstandsverlauf von $\text{Ce}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Pd}_4\text{Si}_4$ mit linearer Temperaturskala. Die strichlierten Linien zeigen einen Fit nach dem Bloch-Grüneisen Gesetz mit Kondo Term. Das Insert zeigt das Verhalten in der Nähe des Widerstandsmaximums.

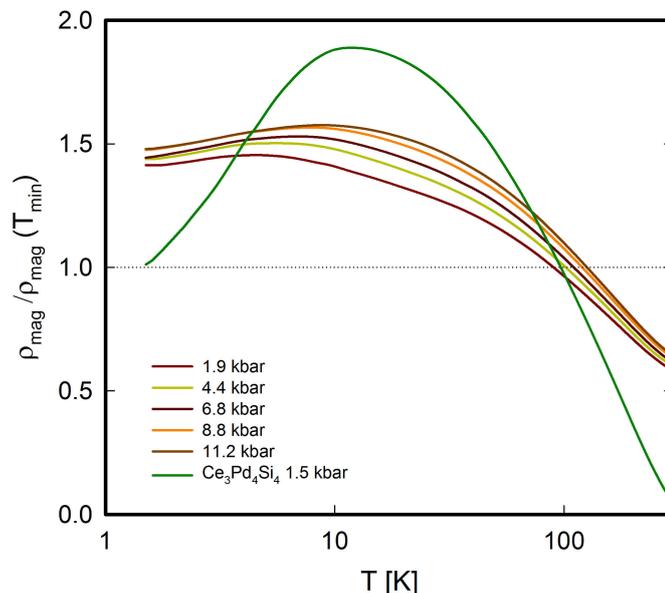


Abbildung 4.10.: Magnetischer Beitrag zum Widerstand von $\text{Ce}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Pd}_4\text{Si}_4$ und $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ bei 1.5 kbar. Der Verlauf ist auf die Position des Minimums normiert.

Der Widerstand von $\text{Ce}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Pd}_4\text{Si}_4$ verhält sich qualitativ äquivalent zu $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$. Die Position des Maximums ist im Vergleich zu den vorigen Materialien noch weiter zu tieferen Temperaturen verschoben. Es verschiebt sich mit steigendem Druck linear zu höheren Temperaturen mit einer Steigung von 0.47 K/kbar. Dies entspricht etwa einem Fünftel des Wertes von $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$.

Das Minimum steigt ebenfalls linear zum Druck mit 3.88 K/kbar. Dies entspricht etwa dem Doppelten von $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$.

Der magnetische Beitrag zum Widerstand wurde durch das Abziehen des Widerstandes von $\text{La}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ berechnet und ist in Abb. 4.10 dargestellt. Auch hier ist eine Änderung der Besetzungszahl und eine daraus resultierende Verringerung der Steigung im logarithmischen Bereich erkennbar. Bei steigenden Drücken ist sie wieder schwerer zu erfassen. Der magnetische Phasenübergang ist nicht mehr eindeutig erkennbar. Demnach wird die Konzentration an magnetischen Momenten, die durch den höheren Lanthan Anteil verringert wurde, nicht mehr für den Aufbau einer magnetischen Ordnung ausreichen. Die Maxima sind daher mutmaßlich bedingt durch den Einfluss des kristallelektrischen Feldes und durch Kohärenzeffekte.

Die Fits nach dem Bloch-Grüneisen Gesetz mit Kondo Term ergeben wieder mit steigendem Druck besser übereinstimmende Ergebnisse aufgrund der Änderung in der Steigung des magnetischen Beitrages, der sich in der Nähe des Minimums befindet (siehe Abb. 4.10).

Die Fit Parameter sind in Tab. 4.4 aufgelistet. Die Steigung im Hochtemperaturbereich, $\frac{A}{4\theta_D}$, ist hier nahezu druckunabhängig. Der mit dem Druck steiler werdende Verlauf unterhalb des Minimums, ausgedrückt durch B , wird durch die Fit Ergebnisse reproduziert. ρ_0 zeigt einen zum Druck proportionalen Zusammenhang über den gesamten Verlauf. Der Vergleich von T_{min} mit dem aus den Fit Parametern berechneten Wert liefert eine Abweichung von etwa 10 %.

Tabelle 4.4.: Fit Parameter von $\text{Ce}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Pd}_4\text{Si}_4$ nach dem Bloch-Grüneisen Gesetz mit Kondo Term.

p [kbar]	ρ_0 [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	A [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	θ_D [K]	B [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	T_{min} [K]	$T_{min} = \sqrt[5]{\frac{B\cdot\theta_D^5}{622\cdot A}}$
1.9	173.1	66.9	571.4	6.6	90.0	99.2
4.4	184.5	75.2	638.1	8.1	101.7	112.9
6.8	190.1	81.5	714.4	8.4	110.2	125.2
8.8	196.0	84.4	739.1	9.2	119.6	131.0
11.2	200.0	91.2	810.6	9.4	125.9	142.0

4.1.5 $\text{Ce}_{2.4}\text{La}_{0.6}\text{Pd}_4\text{Si}_4$

Mit dieser weiteren Substitution von Cer durch Lanthan ist das Maximum bei 1.9 kbar nur noch schwer zu erkennen (siehe Abb. 4.11). Bei höheren Drücken wandert es wie gewohnt zu höheren Temperaturen und wird damit auch klar erkennbar. Das Maximum hat eine konstante Steigung von 0.13 K/kbar, ähnlich jener von $\text{Ce}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Pd}_4\text{Si}_4$ und entspricht in etwa einem Zehntel der Steigung des Maximums von $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$.

Das Minimum steigt, im Vergleich zu $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$, stärker mit dem Druck mit 3.22 K/kbar an.

Der magnetische Anteil des Widerstandes ist in Abb. 4.12 dargestellt und ergibt sich wie gewohnt aus der Differenz des Widerstandes von $\text{Ce}_{2.4}\text{La}_{0.6}\text{Pd}_4\text{Si}_4$ und $\text{La}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$. Die Änderung der Steigung ist auch hier wieder zu erkennen und scheint sehr schwach vom Druck abhängig zu sein.

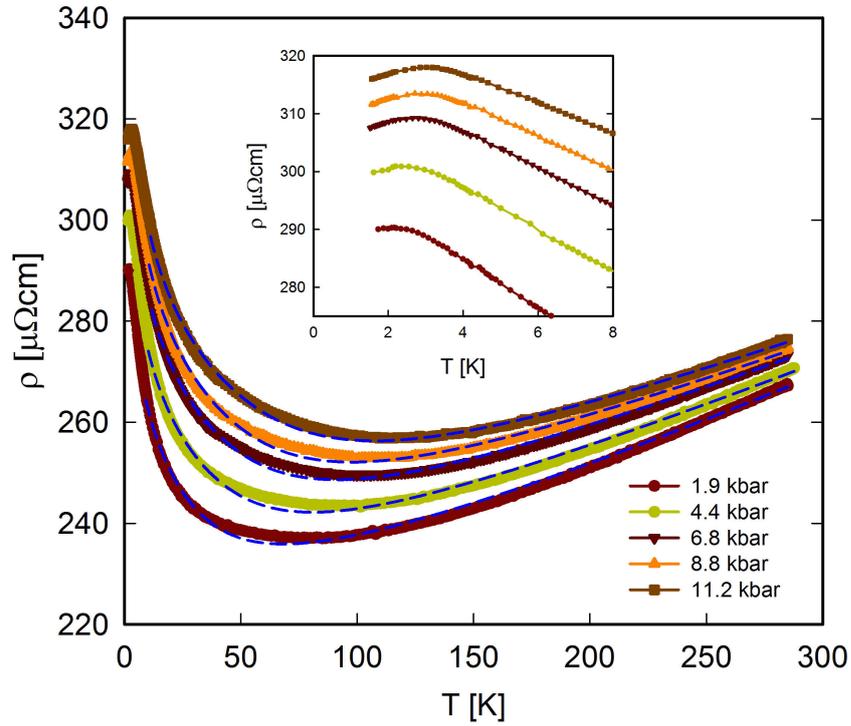


Abbildung 4.11.: Widerstandsverlauf von $\text{Ce}_{2.4}\text{La}_{0.6}\text{Pd}_4\text{Si}_4$ mit linearer Temperaturskala. Die strichlierten Linien zeigen einen Fit nach dem Bloch-Grüneisen Gesetz mit Kondo Term. Das Insert zeigt das Verhalten am Maximum.

Tabelle 4.5.: Fit Parameter von $\text{Ce}_{2.4}\text{La}_{0.6}\text{Pd}_4\text{Si}_4$ nach dem Bloch-Grüneisen Gesetz mit Kondo Term.

p [kbar]	ρ_0 [$\mu\Omega\text{.cm}$]	A [$\mu\Omega\text{.cm}$]	θ_D [K]	B [$\mu\Omega\text{.cm}$]	T_{min} [K]	$T_{min} = \sqrt[5]{\frac{B \cdot \theta_D^5}{622 \cdot A}}$
1.9	305.4	60.4	249.9	18.5	83.2	54.5
4.4	319.0	76.5	338.4	19.3	99.1	71.0
6.8	332.0	84.8	394.7	20.3	102.4	81.9
8.8	341.7	88.9	420.8	21.4	112.3	87.5
11.2	348.6	98.5	492.0	21.5	113.8	100.2

Die Fit Parameter nach dem Bloch-Grüneisen Gesetz mit Kondo Term sind in Tab. 4.5 aufgezählt. Die Fits sind wiederum aufgrund des kristallelektrischen Feldes bei niedrigeren Drücken ungenauer. Der Restwiderstand ρ_0 , sowie die Elektron-Spin Wechselwirkung B steigen hier mit dem Druck. Dadurch ist sowohl der Widerstandsanstieg über

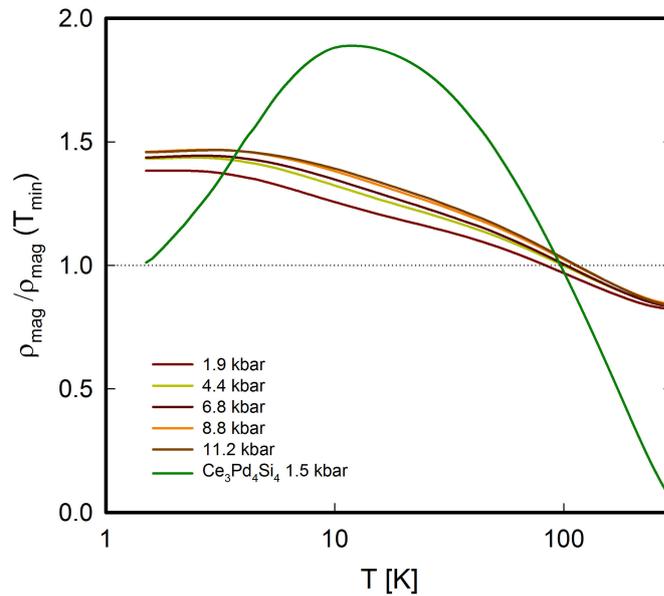


Abbildung 4.12.: Magnetischer Beitrag zum Widerstand von $\text{Ce}_{2.4}\text{La}_{0.6}\text{Pd}_4\text{Si}_4$ und $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ bei 1.5 kbar. Der Verlauf ist auf die Position des Minimums normiert..

den gesamten Verlauf erklärt als auch das Absinken der Steigung im logarithmischen Bereich. Die Elektron-Phonon Wechselwirkung A und die Debye Temperatur θ_D steigen mit steigendem Druck unterschiedlich. Dadurch ergibt sich bei hohen Temperaturen eine mit dem Druck sinkende Steigung.

4.1.6 $\text{Ce}_{2.1}\text{La}_{0.9}\text{Pd}_4\text{Si}_4$

Bei dieser Verbindung ist das Widerstandsmaximum verschwunden (vgl. Abb. 4.13) und wird auch durch das Anlegen von Druck nicht mehr deutlich sichtbar. Bei 6.8 kbar und darüber ist jedoch zu erahnen, dass das Maximum noch vorhanden sein könnte, sich nur unterhalb des betrachteten Temperaturbereiches befindet. Bei höheren Drücken bzw. tieferen Temperaturen sollte es folglich immer noch zu beobachten sein. Eine Auswertung der Position des Maximums ist hier nicht mehr möglich.

Wird nur die Messung bei 1.9 kbar betrachtet, so verhält sich der Widerstand nach dem Kondo Effekt und verliert die Charakteristika eines Kondo-Gitters, wie eben jenes

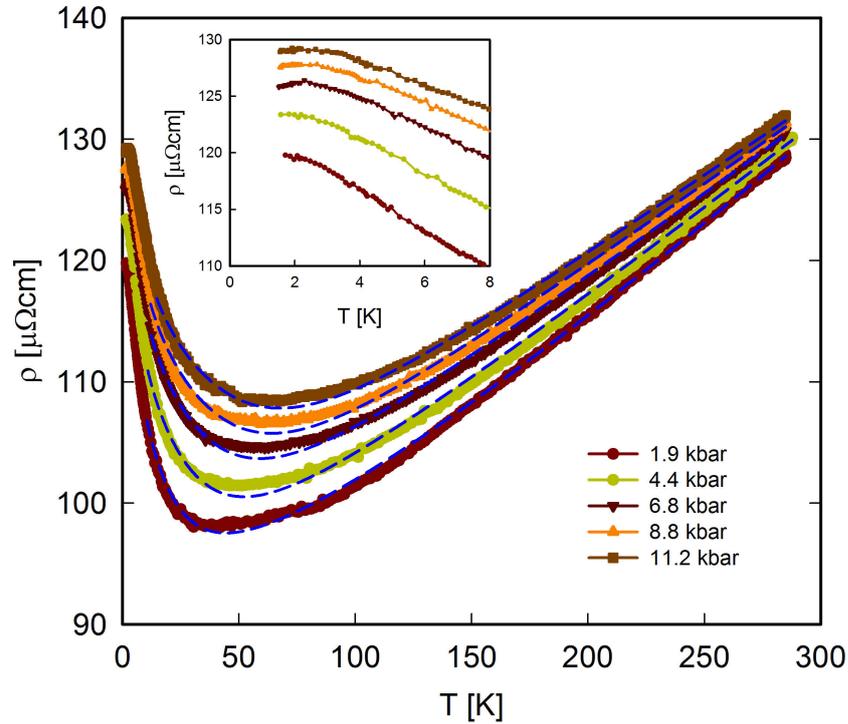


Abbildung 4.13.: Widerstandsverlauf von $\text{Ce}_{2.1}\text{La}_{0.9}\text{Pd}_4\text{Si}_4$ mit linearer Temperaturskala. Die strichlierten Linien zeigen einen Fit nach dem Bloch-Grüneisen Gesetz mit Kondo Term. Das Insert zeigt das Verhalten am Maximum.

Maximum. Das heißt, es bilden sich zwar immer noch Kondo Streuzentren bei tiefen Temperaturen, da diese allerdings kein Gitter mehr aufbauen sinkt der Widerstand nicht ab. Der Widerstand nimmt für $T \rightarrow 0$ einen konstanten Wert ρ'_0 an.

Das Minimum bewegt sich auch hier wieder mit steigendem Druck hin zu höheren Temperaturen mit 2.82 K/kbar.

Der Beitrag magnetischer Streuungen wurde wieder durch das Abziehen des Widerstandes von $\text{La}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ berechnet und ist in Abb. 4.14 dargestellt. Auch hier ist eine Änderung in der Steigung im logarithmischen Bereich bis hin zu hohen Drücken erkennbar.

Die Fit Parameter nach dem Bloch-Grüneisen Gesetz mit Kondo Term sind in Tab. 4.6 aufgelistet. Die Messwerte bei 1.9 kbar erscheinen um das Minimum mit relativ hoher Streuung (siehe Abb. 4.13), was zusätzlich zum Einfluss des kristallelektrischen

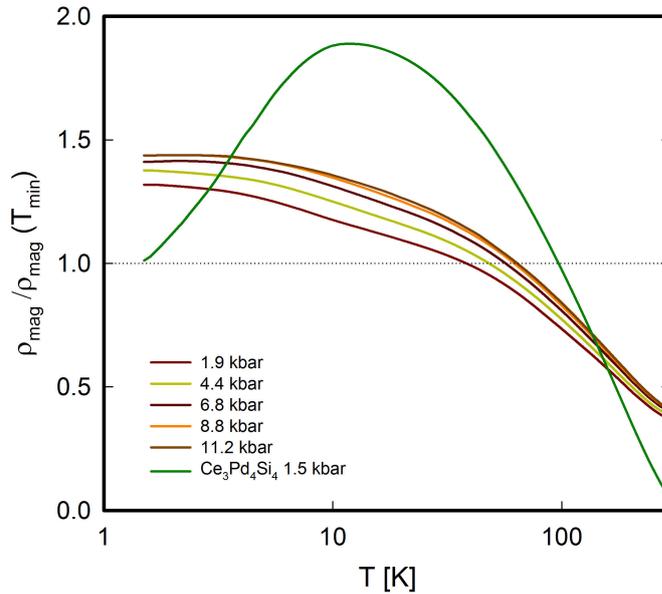


Abbildung 4.14.: Magnetischer Beitrag zum Widerstand von $\text{Ce}_{2.1}\text{La}_{0.9}\text{Pd}_4\text{Si}_4$ und $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ bei 1.5 kbar. Der Verlauf ist auf die Position des Minimums normiert.

Tabelle 4.6.: Fit Parameter von $\text{Ce}_{2.1}\text{La}_{0.9}\text{Pd}_4\text{Si}_4$ nach dem Bloch-Grüneisen Gesetz mit Kondo Term.

p [kbar]	ρ_0 [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	A [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	θ_D [K]	B [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	T_{min} [K]	$T_{min} = \sqrt[5]{\frac{B \cdot \theta_D^5}{622 \cdot A}}$
1.9	128.9	30.7	162.7	9.4	38.3	35.5
4.4	131.6	42.4	247.4	8.7	48.1	49.7
6.8	134.5	49.1	309.2	8.2	56.8	59.8
8.8	136.0	54.1	357.7	7.9	62.0	67.2
11.2	136.9	55.9	391.9	7.4	63.9	72.3

Feldes die Fit Ergebnisse verschlechtert. Der Restwiderstand ρ_0 wächst mit steigendem Druck an. Der Parameter B steht nicht im Einklang mit dem mit zunehmendem Druck steiler werdenden Verlauf unterhalb des Minimums. Die Stärke der Elektron-Phonon Wechselwirkung A und die Debye Temperatur θ_D wachsen mit steigendem Druck und führen zu einer sinkenden Steigung im Hochtemperaturbereich.

4.1.7 Vergleich der Verbindungen $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Pd}_4\text{Si}_4$

Die Substitution von Cer mit Lanthan in $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ hat zwei Auswirkungen. Einerseits weitet Lanthan das Kristallgitter auf; dies entspricht dem Anlegen eines negativen Druckes. Dadurch nimmt die Lokalisierung der $4f$ -Elektronen zu und die Hybridisierung mit den Leitungselektronen ab (Kap. 3.3.8). In den substituierten Verbindungen wird so das Auftreten einer magnetischen Phase erleichtert. Andererseits wird die Anzahl der magnetischen Momente verringert. Dadurch wird der Ausbildung eines Kondo-Gitters sowie einer magnetischen Phase entgegengewirkt.

Die Widerstandsverläufe in Abb. 4.15 sind auf den Widerstand bei 280 K normiert. Hier ist zu sehen, wie die Verläufe der Verbindungen mit Substitutionen zu jenem des Ausgangsmaterials $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ streben, wenn der Druck erhöht wird. Bei 11.2 kbar überlappt das Maximum von $\text{Ce}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Pd}_4\text{Si}_4$ mit jenem von $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ bei 1.5 kbar und auch die Minima befinden sich auf ähnlichen Positionen. Die Extrema der restlichen Verbindungen würden diese Werte erst bei höheren Drücken erreichen.

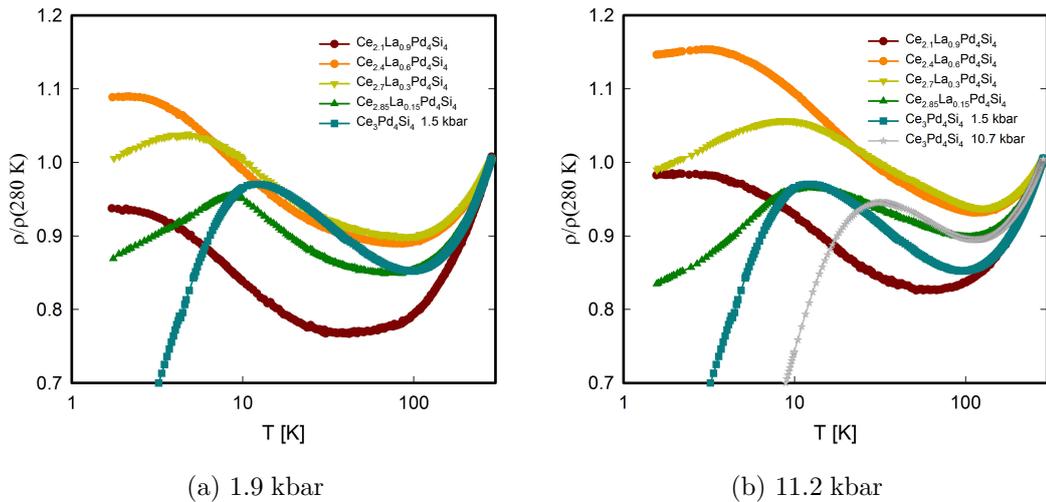
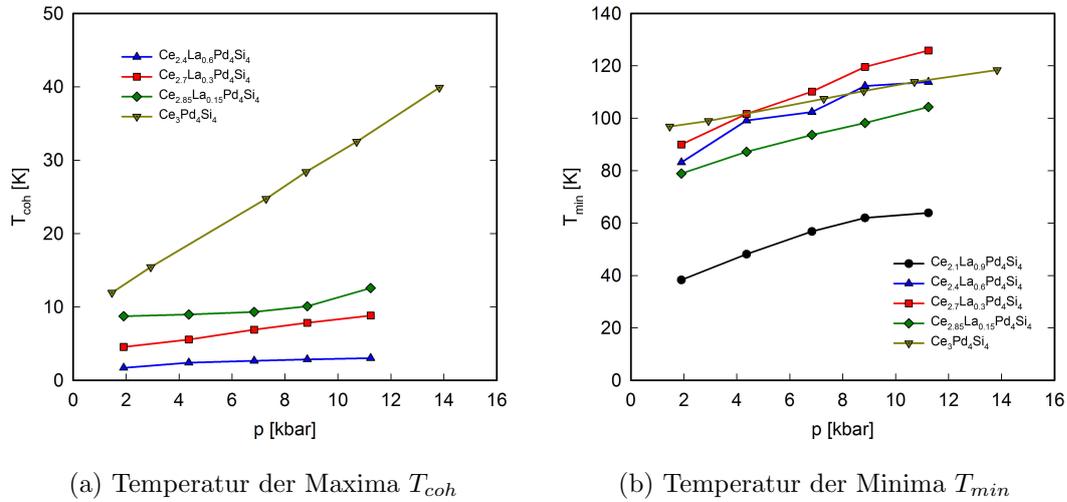


Abbildung 4.15.: Widerstandsverlauf von $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Pd}_4\text{Si}_4$ bei gleichem Druck im Vergleich. Der Verlauf ist auf den jeweiligen Widerstandswert bei 280 K normiert.

Das Ausgangsmaterial $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ weist keinen magnetischen Übergang auf. Da $\text{Ce}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Pd}_4\text{Si}_4$ bei etwa 8.8 K einen derartigen Übergang aufweist und wegen der starken Ausprägung des Kondo Effektes kann daraus geschlossen werden, dass sich die

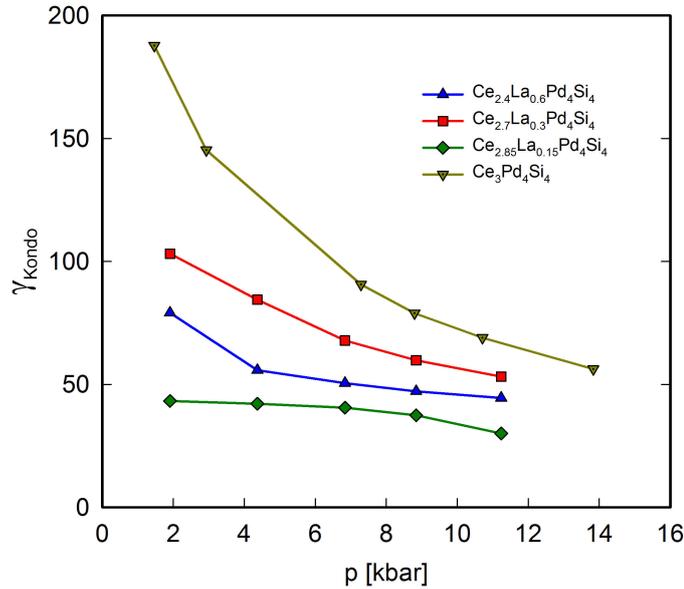
Abbildung 4.16.: Extremstellen der Serie $Ce_{3-x}La_xPd_4Si_4$

Materialien relativ nahe an einem quantenkritischen Punkt befinden müssen. Experimentell nachgewiesen wurde dies von Kneidinger et al. in [26] für $Ce_3Pd_4Si_4$. Bei stärker mit Lanthan versetzten Proben ist der magnetische Phasenübergang wegen der geringeren Menge an magnetischen Momenten nicht mehr zu beobachten.

Die Verschiebung der Maxima in Abb. 4.16a spiegelt die Bewegung entlang der x -Achse im Doniach'schen Phasendiagramm (siehe Abb.: 3.5) wider. Mit steigendem Druck nähern sich die La-haltigen Proben dem quantenkritischen Punkt an; das Maximum verschiebt sich zu höheren Temperaturen und der Kondo Effekt wird stärker. Eine Erhöhung des La-Anteils hat den umgekehrten Effekt. Bei $Ce_3Pd_4Si_4$ bewirkt Druck eine Entfernung vom quantenkritischen Punkt nach rechts.

Die Minima der schwächer mit Lanthan versetzten Proben als $Ce_{2.1}La_{0.9}Pd_4Si_4$ befinden sich relativ nahe beieinander (Abb. 4.16b und 4.18), was für einen geringen Zusammenhang mit der Konzentration der Verunreinigungen spricht.

Der Grüneisenparameter wurde nach Gleichung 3.2.5 aus den Widerstandsmaxima T_{coh} berechnet und ist in Abb. 4.17 dargestellt. Für $Ce_{2.85}La_{0.15}Pd_4Si_4$ wurde angenommen, dass der magnetische Phasenübergang keine Auswirkung auf die Position des Maximums hat. Der Kompressionsmodul wurde mit $B_0 = 1000$ kbar abgeschätzt. Für $Ce_{2.1}La_{0.9}Pd_4Si_4$ konnten keine Berechnungen durchgeführt werden, da das Maximum nicht mehr beobachtbar ist. γ_{Kondo} sinkt mit steigendem Druck immer stärker und


 Abbildung 4.17.: Grüneisenparameter von $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Pd}_4\text{Si}_4$

scheint für alle Verbindungen zu einem gemeinsamen Wert zu konvergieren. Interessanterweise ergibt der Vergleich mit einem logarithmischen Gesetz die besten Fit Ergebnisse. Die Abweichung vom logarithmischen Verhalten bei $\text{Ce}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Pd}_4\text{Si}_4$ ist durch die Überlagerung von Kohärenzeffekten mit dem magnetischen Phasenübergang zu erklären (siehe Kap. 3.3.10).

Der magnetische Anteil am Widerstand ρ_{mag} ist in Abb. 4.18 für unterschiedliche Substitutionen bei gleichen Drücken dargestellt. Die Berechnung erfolgt für alle Verbindungen durch das Abziehen des Widerstandes von $\text{La}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$. ρ_{mag} ist für $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ weitaus am größten und nimmt mit zunehmender Substitution ab. Die Steigung unterhalb des Maximums fällt bei steigendem Lanthan Anteil ebenfalls schwächer aus.

Bei $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ bleibt $\Delta\rho_{\text{mag}} = \rho_{\text{mag}}(T_{\text{max}}) - \rho_{\text{mag}}(T_{\text{min}})$ bis zu hohen Drücken relativ konstant, nur das Maximum wird verengt. Der Kondo Effekt gewinnt folglich an Stärke und Kohärenzeffekte treten schneller auf. Bei den restlichen Verbindungen steigt $\Delta\rho_{\text{mag}}$ mit dem Druck an. Die Verschiebung der Maxima bei den mit La versetzten Proben fällt geringer aus (vergleiche Abb. 4.16a und 4.18). Dieses Verhalten kann durch die zunehmende Bedeutung der RKKY-Wechselwirkung links des quantenkritischen Punktes in Abb. 3.5 erklärt werden, sowie durch die Anwesenheit einer magnetisch geordneten Phase.

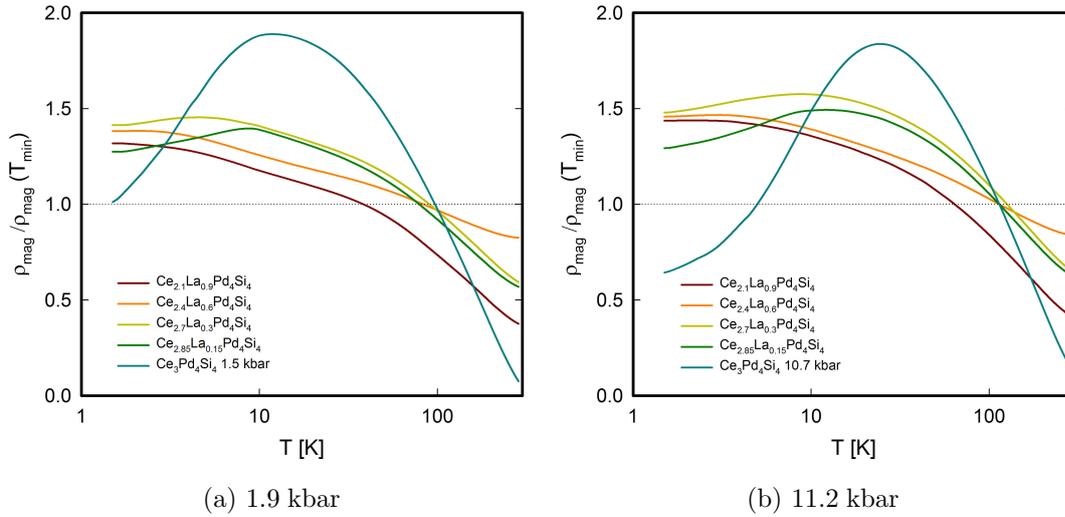


Abbildung 4.18.: ρ_{mag} von $Ce_{3-x}La_xPd_4Si_4$ bei gleichem Druck im Vergleich. Der Verlauf ist auf die Position des jeweiligen Minimums normiert.

Ein Vergleich der Fit Parameter in Abb. 4.19 lässt erkennen, dass $Ce_{2.4}La_{0.6}Pd_4Si_4$ den weitaus höchsten Restwiderstand aufweist und somit im Vergleich zu den restlichen Proben ein Vielfaches an Kristalldefekten enthält. Dies kann sich negativ auf die Messwerte und die Fit Ergebnisse auswirken. Damit ist vermutlich die hohe Abweichung des Parameters B zu verstehen.

Für $Ce_{2.1}La_{0.9}Pd_4Si_4$ zeigt sich ein Hochtemperaturverhalten, das stark von den restlichen Verbindungen abweicht, ausgedrückt durch θ_D und A . Das erklärt die stark abweichende Position des Minimums in Abb. 4.16b.

Die Verbindungen mit höherem Cer Anteil verhalten sich in den Fit Parametern relativ ähnlich. Dies ist aufgrund der Äquivalenz des kristallographischen Aufbaus zu erwarten.

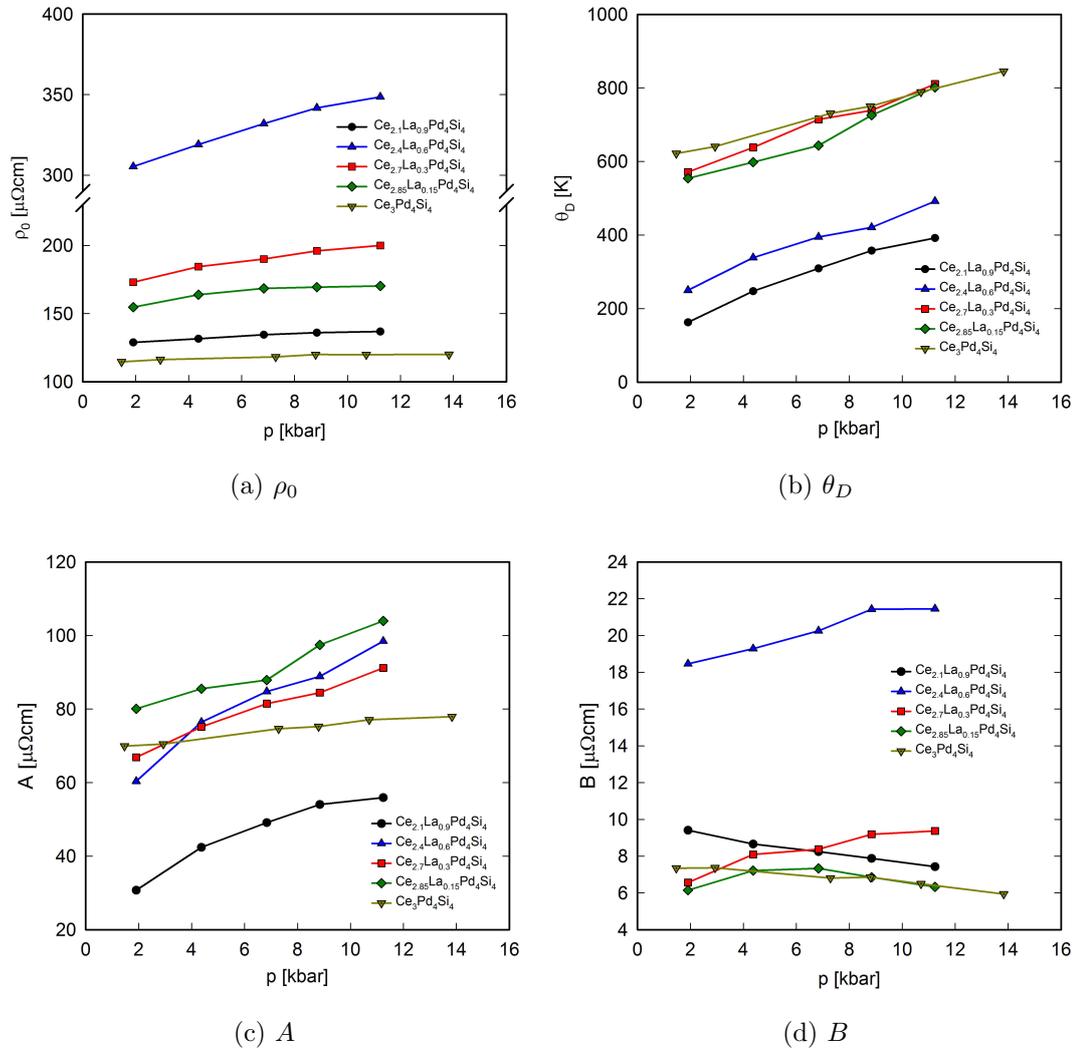


Abbildung 4.19.: Fit Parameter aus den Fits nach dem Bloch Grüneisen Gesetz mit Kondo Term der Serie $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Pd}_4\text{Si}_4$.

4.2 Supraleitende Skutterudite

Skutterudite $\text{EpT}_4\text{X}_{12}$ ($\text{Ep} = \text{La, Ba}$; $\text{T} = \text{Pt}$, d -Element; $\text{X} = \text{Ge, Sn}$) besitzen eine kubisch raumzentrierte Kristallstruktur (bcc) [20] und gehören zur Raumgruppe $Im\bar{3}$. Das zugrunde liegende Basissystem T_4X_{12} weist käfigartige Löcher auf, in die verschiedene Gastatome Ep eingebracht werden können. Diese Gastatome, auch „Rüttler“ genannt, verringern die phononische Wärmeleitfähigkeit, wodurch die elektrische Leitfähigkeit, $\sigma = \frac{1}{\rho}$, und der thermoelektrische Gütefaktor ZT erhöht werden. Deshalb gilt diese Materialklasse als besonders vielversprechend für die Verwendung als Thermoelektrika.

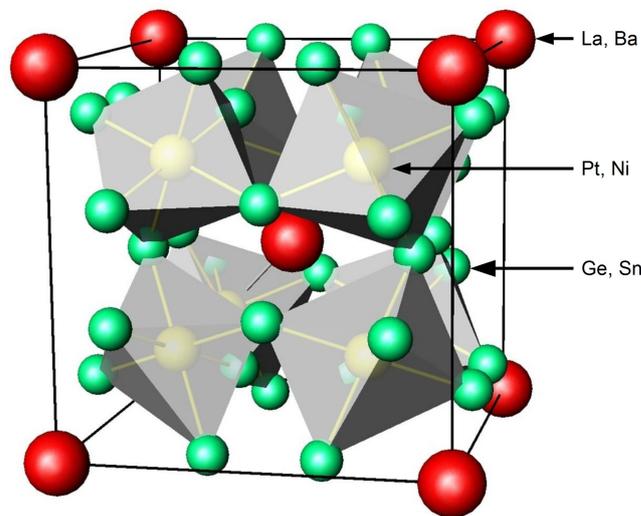


Abbildung 4.20.: Kristallstruktur eines gefüllten Skutterudites. Aus [20].

Die Verbindungen $\text{BaPt}_4\text{Ge}_{10}\text{Sn}_2$ und $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{11}\text{Sn}_1$ wurden von Pantea Pezeshkpour hergestellt und werden in einer eigenen Diplomarbeit unter anderen Aspekten diskutiert.

Die Serie $\text{LaPt}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Ge}_{12}$ mit $X \in \{0, 0.15, 0.29\}$ wurde von Patrick Heinrich hergestellt und in [20] präsentiert.

Die hier behandelten Skutterudite weisen einen schwach druckabhängigen Widerstandsverlauf auf. Die Sprungtemperaturen T_c sinken mit steigendem Druck, was durch die BCS Theorie vorhergesagt wird. Dabei liegt diese Abhängigkeit bei $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{11}\text{Sn}_1$ unterhalb der Auflösungsgrenze.

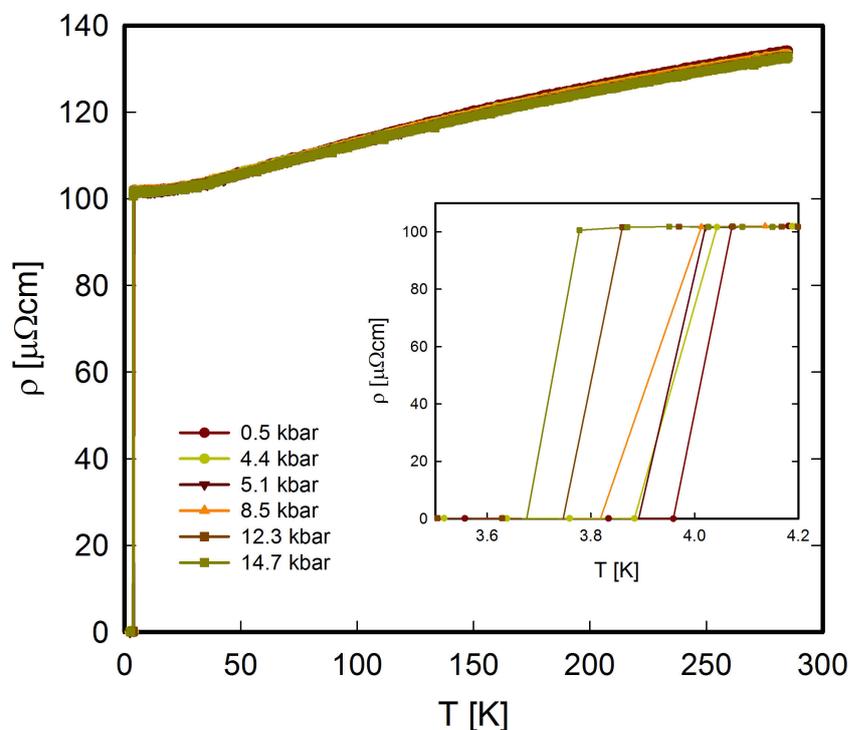
4.2.1 BaPt₄Ge₁₀Sn₂


Abbildung 4.21.: Widerstandsverlauf von BaPt₄Ge₁₀Sn₂. Der Einsatz zeigt das Verhalten am supraleitenden Übergang.

Wie in Abb. 4.21 zu erkennen ist weist BaPt₄Ge₁₀Sn₂ bis etwa 100 K einen Temperaturverlauf nach dem Bloch-Grüneisen Gesetz auf, wonach eine stetig wachsende Abweichung auftritt. Diese Abweichung ist relativ klein und der Widerstand oberhalb von 100 $\mu\Omega\text{.cm}$. Demnach kann die Fit Prozedur nach dem Modell des Parallelwiderstandes verwendet werden (siehe Kapitel 3.3.5).

Die Fit Parameter sind in Tab. 4.7 dargestellt und weisen, bis auf einen mit dem Druck leicht absinkenden Restwiderstand ρ_{st} , kein erkennbares Muster auf. Diese Absenkung des Widerstandes mit steigendem Druck entspricht nicht den Voraussagen der Festkörperphysik, nach denen sich die Streuzentren annähern und somit der Widerstand, insbesondere der Restwiderstand, wachsen sollte.

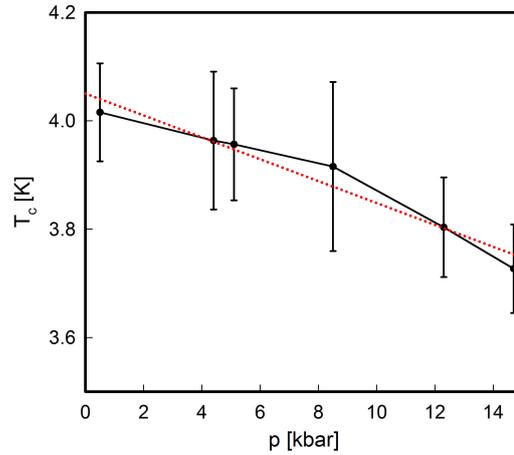


Abbildung 4.22.: Sprungtemperatur von $\text{BaPt}_4\text{Ge}_{10}\text{Sn}_2$ in Abhängigkeit des Druckes. Die gepunktete Linie entspricht einem linearen Fit mit einer Steigung von -0.02 K/kbar.

Tabelle 4.7.: Fit Parameter von $\text{BaPt}_4\text{Ge}_{10}\text{Sn}_2$ nach dem Modell des Parallelwiderstandes.

p [kbar]	ρ_0 [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	A [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	θ_D [K]	ρ_{sat} [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	$\rho_{st} = \frac{1}{\frac{1}{\rho_0} + \frac{1}{\rho_{sat}}}$ [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]
0.5	174.1	75.5	174.6	246.3513	102.0
4.4	172.5	68.4	165.9	248.7833	101.9
5.1	171.7	69.2	169.0	249.4382	101.7
8.5	172.7	70.8	172.5	248.1688	101.8
12.3	170.5	66.9	170.7	252.8842	101.8
14.7	169.7	65.1	166.7	253.2596	101.6

Der Einfluss des Druckes auf die Sprungtemperatur ist in Abb. 4.22 dargestellt. Zu erkennen ist der Abfall der kritischen Temperatur T_c von etwa 4.02 K bei 0.5 kbar auf 3.73 K bei 14.7 kbar mit einer Steigung von etwa -0.02 K/kbar. Die Abbildung lässt zwar ab etwa 8.5 kbar eine stärkere Druckabhängigkeit erahnen, die jedoch innerhalb der Auflösung der Werte vernachlässigbar ist. Dieser lineare Abfall der Sprungtemperatur ist typisch für konventionelle Supraleiter.

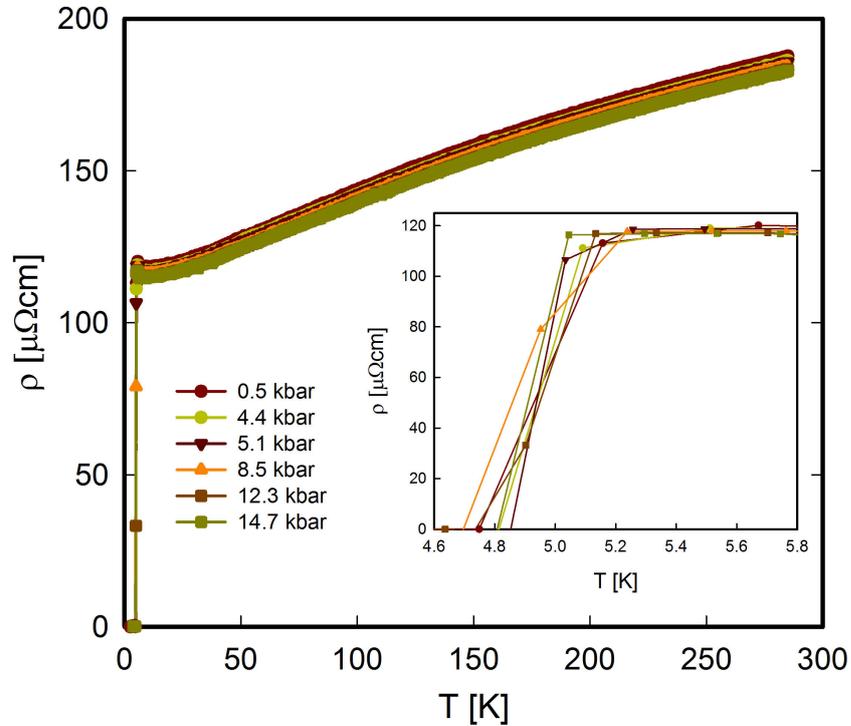
4.2.2 $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{11}\text{Sn}$


Abbildung 4.23.: Widerstandsverlauf von $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{11}\text{Sn}$. Das Insert zeigt das Verhalten an der kritischen Temperatur.

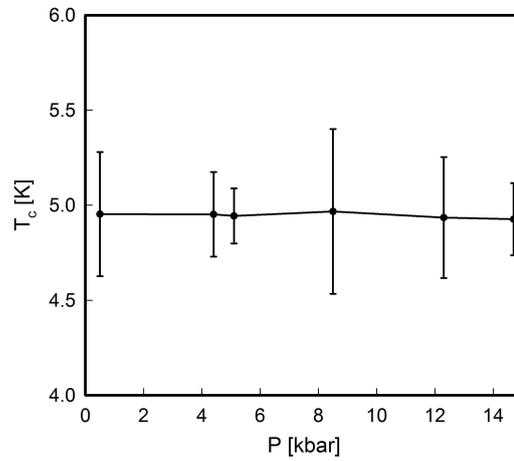
Der Widerstandsverlauf von $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{11}\text{Sn}$ zeigt oberhalb von 100 K eine Abweichung vom Bloch-Grüneisen Gesetz. Da der Widerstand relativ hoch ($\rho > 100 \mu\Omega\text{cm}$) und die Abweichung klein ist wird das Modell des Parallelwiderstandes als Fit Prozedur verwendet (siehe Kapitel 3.3.5).

Aus den Fit-Parametern in Tab. 4.8 und Abb. 4.23 ist ersichtlich, dass der Restwiderstand ρ_{st} im Kontrast zu den klassischen Voraussagen mit steigendem Druck leicht sinkt.

Für die Sprungtemperatur wurde im Rahmen der realisierten Auflösung keine nachvollziehbare Tendenz nachgewiesen. Aus Abb. 4.24 ist, wie in [31] beschrieben, sowohl eine lineare Verschiebung der Sprungtemperatur mit steigendem Druck als auch ein oszillierender Zusammenhang möglich. Letzterer würde eine Modifikation der Fermifläche

Tabelle 4.8.: Fit Parameter von $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{11}\text{Sn}$ nach dem Modell des Parallelwiderstandes.

p [kbar]	ρ_0 [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	A [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	θ_D [K]	ρ_{sat} [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	$\rho_{st} = \frac{1}{\frac{1}{\rho_0} + \frac{1}{\rho_{sat}}}$ [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]
0.5	169.5	113.3	168.5	395.4	118.6
4.4	164.8	103.8	163.0	407.4	117.3
5.1	164.8	104.8	165.1	406.3	117.2
8.5	163.2	107.3	170.7	404.9	116.3
12.3	159.1	97.3	164.3	421.7	115.5
14.7	158.7	96.4	163.1	420.9	115.2

Abbildung 4.24.: Sprungtemperatur von $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{11}\text{Sn}$ in Abhängigkeit des Druckes.

voraussetzen. Im Vergleich zu anderen supraleitenden Skutteruditen ist allerdings zu vermuten, dass sich bei größerer Auflösung ein zum Druck linear proportionaler Zusammenhang ergibt.

4.2.3 $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{12}$ und Substitutionen von Pt mit Ni

$\text{LaPt}_4\text{Ge}_{12}$ ist das Ausgangsmaterial der folgenden Substitutionen. Im Hochtemperaturbereich (Abb. 4.25) weist es eine Abweichung vom Bloch Grüneisen Gesetz auf, die hier mit dem Modell des Parallelwiderstandes behandelt wird.

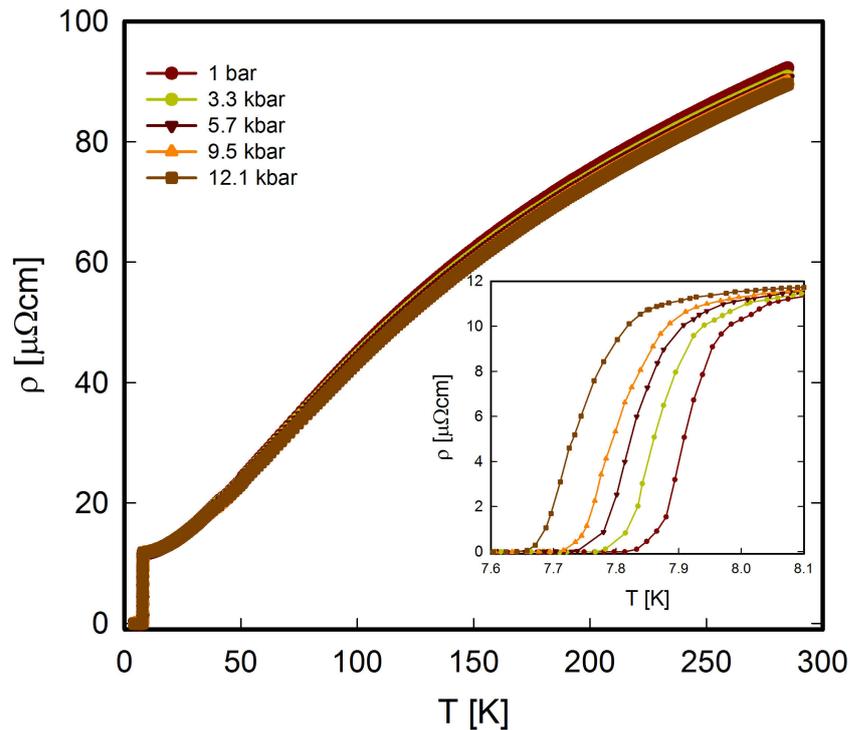


Abbildung 4.25.: Widerstandsverlauf von $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{12}$. Das Insert zeigt die Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur.

Der Widerstandsverlauf weist eine sehr schwache Druckabhängigkeit auf, die bei hohen Temperaturen deutlicher auftritt. Dort sinkt der Widerstand mit steigendem Druck. Die Fit Parameter aus Tab. 4.9 fallen, bis auf ρ_{sat} , leicht mit steigendem Druck ab. Der Fit bei 9.5 kbar weist auf einen Ausreisser hin. Der Sättigungswiderstand weist keinen klaren Zusammenhang mit dem Druck auf.

$\text{LaPt}_{3.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Ge}_{12}$ weist sehr starke Abweichungen von einer Vergleichsmessung auf (siehe Abb.: 4.26). Diese ist durch einen systematischen Fehler zurückzuführen, genauso

Tabelle 4.9.: Fit Parameter von $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{12}$ nach dem Modell des Parallelwiderstandes.

p [kbar]	ρ_0 [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	A [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	θ_D [K]	ρ_{sat} [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	$\rho_{st} = \frac{1}{\frac{1}{\rho_0} + \frac{1}{\rho_{sat}}}$ [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]
1e-3	13.7	101.6	190.4	215.3	12.9
3.3	13.6	98.9	189.1	213.1	12.8
5.7	13.3	94.8	184.5	216.1	12.5
9.5	13.7	99.9	194.7	213.0	12.8
12.1	13.2	91.5	182.9	218.7	12.4

das unphysikalische Minimum bei 150 K, das bei einigen Messungen auftritt. Ursache dafür kann ein Einfluss des Druckes auf die Kontaktstellen sein. Der Widerstandsverlauf ist somit nicht zur Diskussion geeignet, sollte jedoch einen Verlauf ähnlich jenem von $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{12}$ aufweisen, was durch die Vergleichsmessung bei Normaldruck bestätigt wird. Der supraleitende Übergang scheint von diesem Fehler unbeeinflusst zu bleiben.

$\text{LaPt}_{3.71}\text{Ni}_{0.29}\text{Ge}_{12}$ weist wie das Ausgangsmaterial schwache Druckabhängigkeit für den Widerstand auf. Dieser weicht wiederum von der Linearität ab und wird durch das Modell des Parallelwiderstandes beschrieben. Bei Raumtemperatur ist die Druckabhängigkeit am deutlichsten zu erkennen. Dort sinkt der Widerstand proportional mit dem Druck. Die Fit Parameter in Tab. 4.10 lassen kein klares Verhalten in Abhängigkeit des Druckes erkennen; dies ist auch eine Folge der nur marginalen Änderungen des elektrischen Widerstandes im vorliegenden Druckbereich.

Tabelle 4.10.: Fit Parameter von $\text{LaPt}_{3.71}\text{Ni}_{0.29}\text{Ge}_{12}$ nach dem Modell des Parallelwiderstandes.

p [kbar]	ρ_0 [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	A [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	θ_D [K]	ρ_{sat} [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	$\rho_{st} = \frac{1}{\frac{1}{\rho_0} + \frac{1}{\rho_{sat}}}$ [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]
1e-3	30.3	70.5	169.9	183.8	26.0
3.3	30.2	67.1	167.8	189.7	26.0
5.7	30.3	69.0	170.5	183.9	26.0
9.5	30.8	72.7	178.3	180.3	26.3
12.1	30.4	67.7	169.5	183.3	26.1
14.5	30.6	66.1	167.2	184.5	26.2

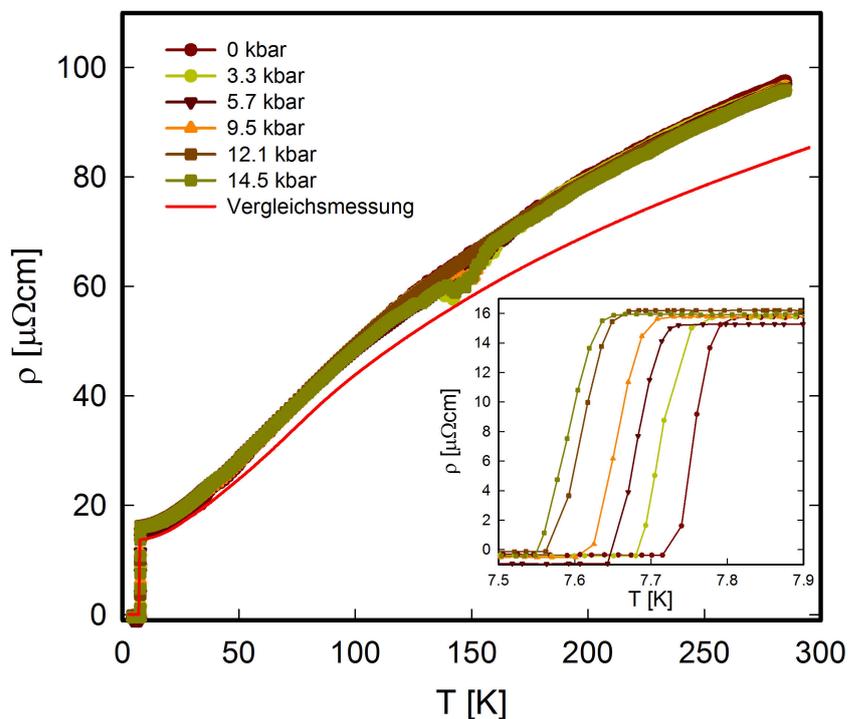


Abbildung 4.26.: Widerstandsverlauf von $\text{LaPt}_{3.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Ge}_{12}$. Das Insert zeigt die Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur. Aufgrund des hohen Fehlers im Widerstand und dessen Verlaufes ist eine Referenzmessung (rot) angegeben.

Tabelle 4.11.: Druckabhängigkeit der Sprungtemperaturen von $\text{LaPt}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Ge}_{12}$

$\text{LaPt}_4\text{Ge}_{12}$	$\text{LaPt}_{3.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Ge}_{12}$	$\text{LaPt}_{3.71}\text{Ni}_{0.29}\text{Ge}_{12}$
-0.0125 K/kbar	-0.0119 K/kbar	-0.0139 K/kbar

Sprungtemperaturen im Vergleich Die Sprungtemperaturen des Ausgangsmaterials $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{12}$ sowie den substituierten Verbindungen $\text{LaPt}_{3.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Ge}_{12}$ und $\text{LaPt}_{3.71}\text{Ni}_{0.29}\text{Ge}_{12}$ sinken mit steigendem Druck. Dies ist ein Zeichen für konventionelle Supraleitung, wie in Kapitel 3.3.13 beschrieben wurde. Der Verlauf der Sprungtemperaturen ist in Abb. 4.28 für alle drei Proben dargestellt mit gefitteten Geraden, deren Steigung in Tab. 4.11 festgehalten ist.

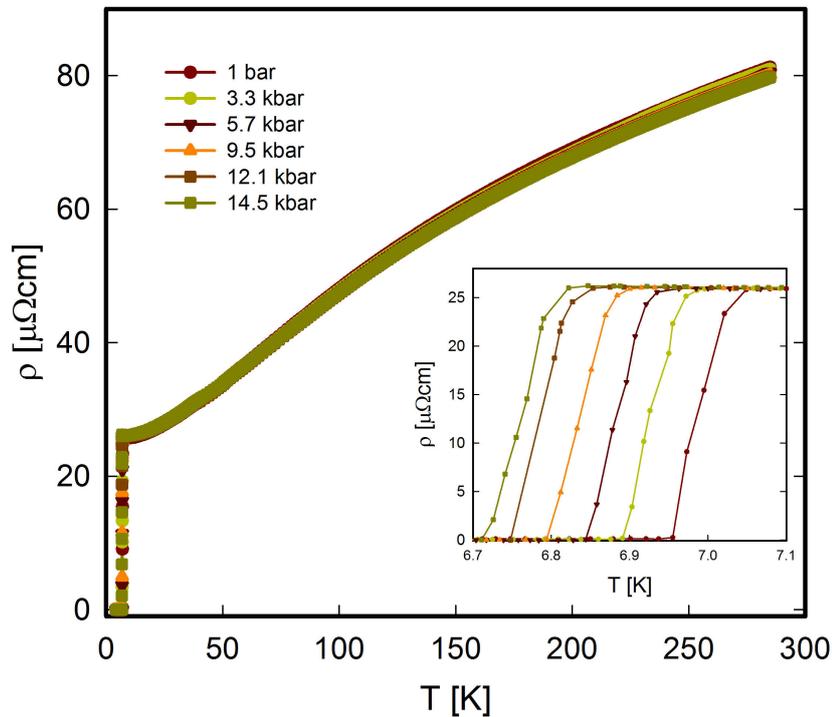


Abbildung 4.27.: Widerstandsverlauf von $\text{LaPt}_{3.71}\text{Ni}_{0.29}\text{Ge}_{12}$. Das Insert zeigt die Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur.

Aus Abb. 4.28 kann über das Verschieben der Substitutionen nach rechts auf das Verhalten der Sprungtemperatur des Ausgangsmaterials bei höheren Drücken geschlossen werden, da sich die Steigungen nur marginal voneinander unterscheiden. Dies entspricht auch der Theorie, wonach durch Substitution der kristallographische Druck und damit physikalische Eigenschaften verändert werden können. Der hydrostatische Druck ist somit eindeutig dafür geeignet auf Substitutionen und deren Eigenschaften zu schließen. Weiters weist $\text{LaPt}_{3.71}\text{Ni}_{0.29}\text{Ge}_{12}$ ab 9.5 kbar eine Abweichung von der Linearität auf. Dies ist darauf begründet, dass die Linearität eigentlich auf die relative Volumenänderung zu beziehen ist und nicht auf den Druck.

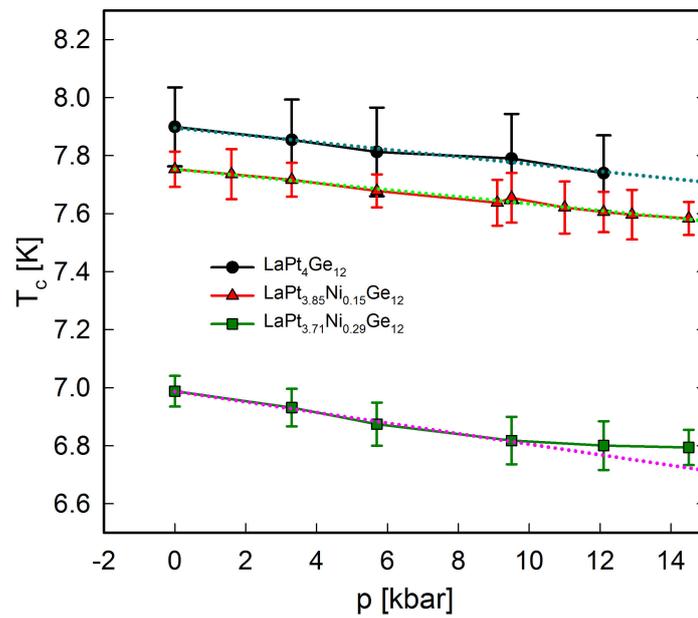


Abbildung 4.28.: Sprungtemperaturen von $\text{LaPt}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Ge}_{12}$ ($x \in \{0, 0.15, 0.29\}$). Die gepunkteten Linien verdeutlichen den linearen Zusammenhang von T_c mit p .

4.3 YbPt_5B_2

YbPt_5B_2 gehört zur monoklinen Raumgruppe $C2/m$ ($a = 1.54982(6)$ nm, $b = 0.55288(3)$ nm, $c = 0.55600(3)$ nm, $\beta = 105.367(3)^\circ$). Die Verbindung bildet eine neuartige Kristallstruktur wobei sich entlang der a -Achse zwei Strukturen abwechseln (Abb. 4.29)[38] [39] [37]. LuPt_5B_2 ist isostrukturell. Die Yb-Verbindung weist bereits um Raumtemperatur Kondo Verhalten auf und bei tiefen Temperaturen formen sich zwei unterschiedliche antiferromagnetische Phasen.

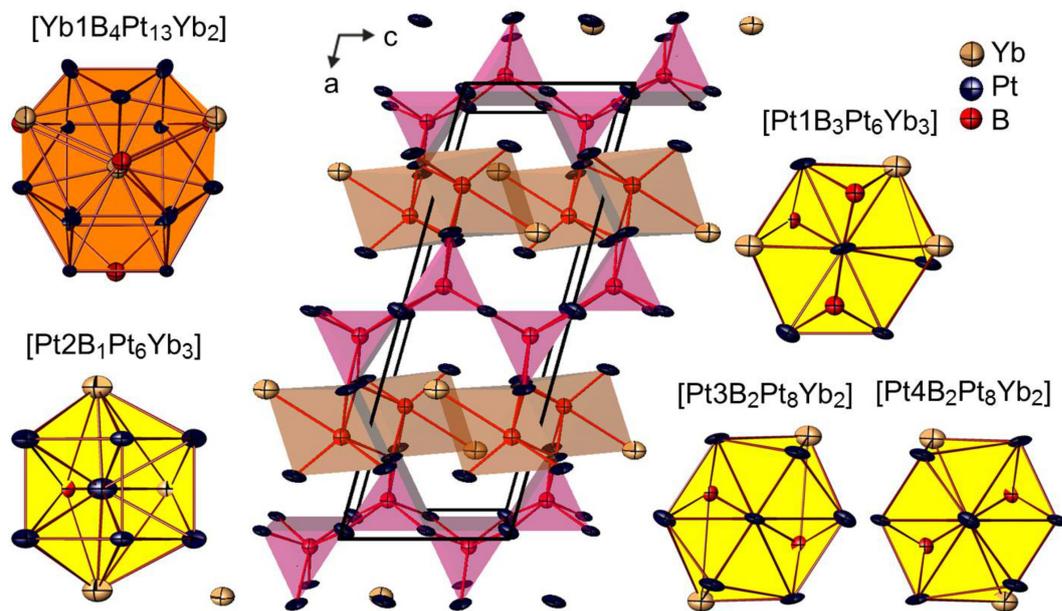


Abbildung 4.29.: Kristallstruktur von YbPt_5B_2 entlang der b -Achse und Koordinationspolyeder von Atomen mit anisotropen Versetzungsparametern für metallische Ionen und isotropen Versetzungsparametern für B Atome aus der Einkristall Zerlegung.

Der Widerstandsverlauf von YbPt_5B_2 in Abb. 4.30 ist nur sehr schwach vom Druck abhängig. Er weist bei hohen Temperaturen eine starke Abweichung von der Linearität auf. Die Ursache für diese Abweichung wird erst nach der Berechnung des magnetischen Anteils am Widerstand ersichtlich (Abb.: 4.31).

Die Berechnung von ρ_{mag} erfolgt durch das Abziehen des Widerstandsverlaufes von LuPt_5B_2 , der ebenfalls in Abb. 4.30 dargestellt ist. LuPt_5B_2 folgt dem Bloch Grüneisen

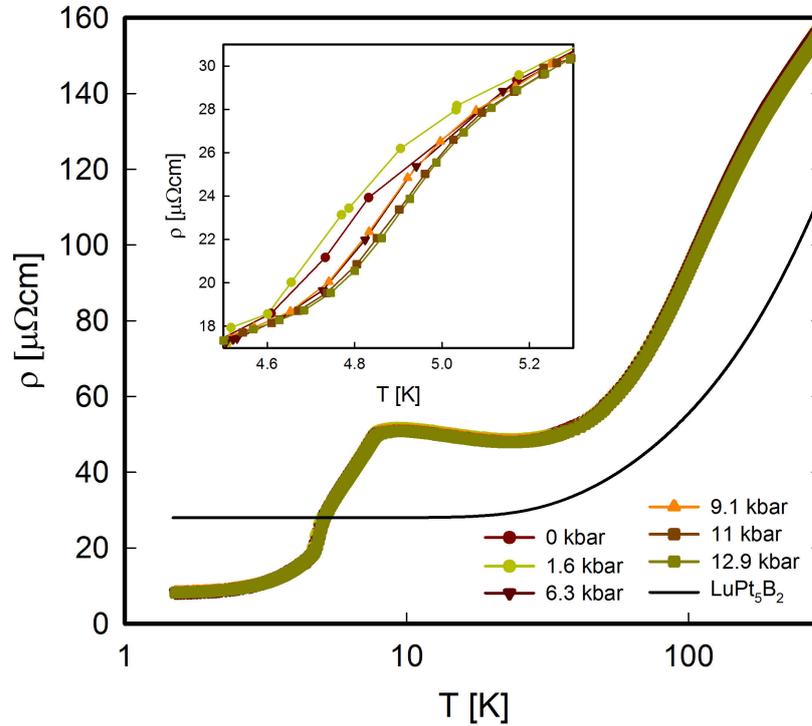


Abbildung 4.30.: Widerstandsverlauf von YbPt_5B_2 und LuPt_5B_2 bei Normaldruck mit logarithmischer Temperaturskala. Das Insert zeigt das Verhalten im Bereich der Néel Temperatur T_{N2} .

Gesetz mit Mott-Jones Term (Gleichung 3.3.12). Für die Fit Parameter ergeben sich folgende Werte: $\rho_0 = 28 \mu\Omega\text{cm}$, $A = 49.1 \mu\Omega\text{cm}$, $\theta_D = 155.2 \text{ K}$, $\kappa = 2.47e^{-7} \mu\Omega\text{cmK}^{-3}$.

Der magnetische Anteil des Widerstandes von YbPt_5B_2 in Abb. 4.31 zeigt deutliches Kondo-Gitter Verhalten unter dem Einfluss des kristallelektrischen Feldes. Der Übergang zwischen den Bereichen in denen die Elektron-Phonon Wechselwirkung respektive der Kondo Effekt vorherrschend ist (Gleichung 3.3.21) befindet sich hier außerhalb des Messintervalles.

Die Kurve in Abb. 4.31 beginnt deshalb bei Raumtemperatur mit einem logarithmischen Anstieg. Unterhalb davon bildet sich durch den Einfluss des kristallelektrischen Feldes und dem Kondo Effekt ein Maximum bei $T_K^N \propto \Delta_{CF}^N = 180 \text{ K}$ aus (siehe Kap. 3.3.10). Im Bereich von etwa 10 K bildet sich ein weiteres lokales Maximum in $\rho_{mag}(T)$ aus. Es ist qualitativ verschieden vom Hochtemperaturmaximum und ist daher das Ergebnis einer Überlagerung von Kohärenz und langreichweitiger magnetischer Ordnung.

Bei etwa $T_{N1} = 7.7$ K geht YbPt_5B_2 in eine antiferromagnetische Phase AFM1 über. Diese wird bei $T_{N2} = 4.6$ K durch eine andere antiferromagnetische Phase AFM2 abgelöst.

In YbPt_5B_2 liefert nur Ytterbium ein magnetisches Moment, das zu einer magnetisch geordneten Phase beitragen kann. Unterschiedliche antiferromagnetische Phasen können im Sinne des eindimensionalen Ising Modells beispielsweise so verstanden werden: AFM1 ($\dots \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \dots$) und AFM2 ($\dots \uparrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \dots$).

Die Druckabhängigkeit der charakteristischen Temperaturen ist in Tabelle 4.12 aufgelistet. Für konkretere Aussagen zur Druckabhängigkeit dieser speziellen Verbindung wären Drücke jenseits der hier realisierbaren nötig.

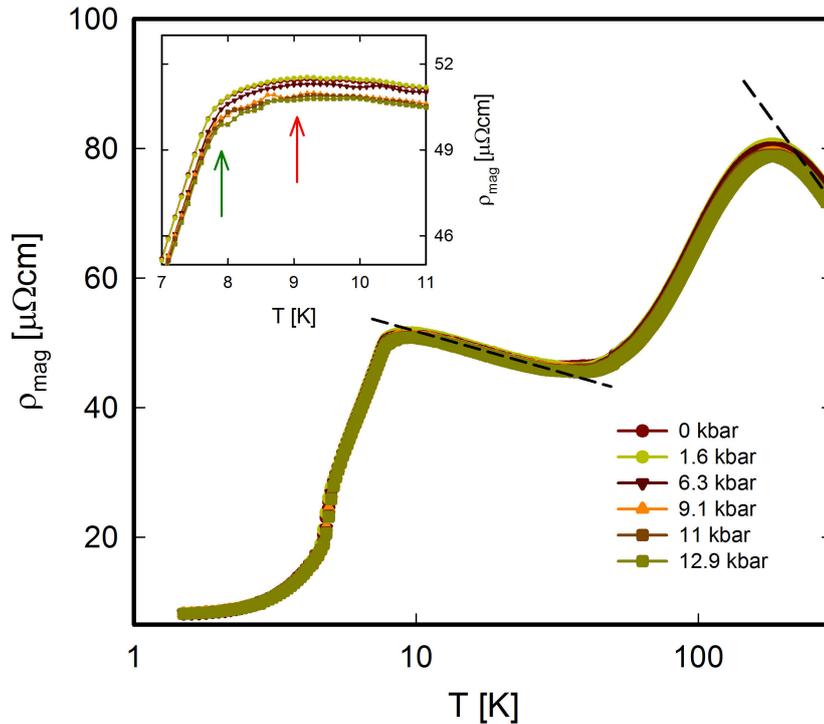


Abbildung 4.31.: Magnetischer Beitrag zum Widerstand von YbPt_5B_2 . Die gestrichelten Linien deuten Kondo Verhalten an. Das Insert zeigt das Verhalten im Bereich der Néel Temperatur T_{N1} (grüner Pfeil) und des Widerstandsmaximums Δ_{CF}^{N-1} (roter Pfeil).

Tabelle 4.12.: Temperaturen an den Extrema und Néel Temperaturen von YbPt_5B_2 aus dem magnetischen Anteil zum Widerstand.

p [kbar]	T_{N2} [K]	T_{N1} [K]	T_{coh} [K]	T_{min} [K]	Δ_{CF}^N [K]
0	4.61	7.75	9.28	23.26	179.1
1.6	4.6	7.76	9.29	23.63	182.7
6.3	4.63	7.76	9.48	23.17	183.9
9.1	4.65	7.83	9.33	23.57	184.1
11.0	4.74	7.88	9.59	23.04	182.1
12.9	4.75	7.9	9.66	23.01	183.6

Der Widerstandsverlauf der Phase AFM2 (Abb.: 4.31) lässt darauf schließen, dass Elektron-Magnon Streuung einen Beitrag zum elektrischen Widerstand liefert. Dieser Bereich wurde mit der Gleichung $\rho(T) = \rho_0 + AT^2 + \rho_{mag}$ gefittet, wobei angenommen wurde, dass sich YbPt_5B_2 wie eine Fermiflüssigkeit verhält; dies spiegelt sich im T^2 -Term der Fit-Gleichung wider. ρ_{mag} ist durch Gleichung 3.3.59 gegeben. Die Fit Ergebnisse hierfür sind in Tabelle 4.13 angegeben. Hierbei ist aufgrund der geringen Druckabhängigkeit des Widerstandes keine klare Tendenz zu erkennen. Da das Gap Δ in der Magnonen Zustandsdichte nicht verschwindet, besteht die Möglichkeit, dass diese Phase anisotrop ist.

Die Gleichung für den antiferromagnetischen Fall 3.3.59 ist jener des ferromagnetischen Falles 3.3.57 relativ ähnlich, dadurch kann keine große Diskrepanz zwischen Fits beider Möglichkeiten entstehen. Aus diesem Grund wurde ein weiterer Fit für den ferromagnetischen Fall durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.14 angegeben. Erstaunlicherweise ist die Genauigkeit der Fits mit ferromagnetischem Anteil größer als jene mit antiferromagnetischem Anteil.

Durch eine reine Widerstandsmessung ohne Magnetfelder an polykristallinem Material kann die Natur dieser Phase nicht genau beschrieben werden. Folglich sollten die Ergebnisse dieser zwei Fits nicht überbewertet werden.

Tabelle 4.13.: Fitparameter von YbPt_5B_2 bei tiefen Temperaturen nach der Formel
 $\rho = \rho_0 + AT^2 + \rho^{AFM}$ mit ρ^{AFM} aus Gleichung 3.3.59

p [kbar]	ρ_0 [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	A [$\mu\Omega\cdot\text{cmK}^{-2}$]	Δ [K]	C [$\mu\Omega\cdot\text{cmK}^{-5}$]	Genauigkeit [%]
0	7.59	0.21	2.79	4.25e-3	99.85
1.6	7.53	0.23	3.32	3.54e-3	99.92
6.3	7.44	0.26	3.40	2.86e-3	99.82
9.1	7.50	0.22	3.19	3.53e-3	99.95
11	7.50	0.23	3.17	3.38e-3	99.93
12.9	7.48	0.23	3.25	3.33e-3	99.95

Tabelle 4.14.: Fitparameter von YbPt_5B_2 bei tiefen Temperaturen nach der Formel
 $\rho = \rho_0 + AT^2 + \rho^{FM}$ mit ρ^{FM} aus Gleichung 3.3.57

p [kbar]	ρ_0 [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	A [$\mu\Omega\cdot\text{cmK}^{-2}$]	Δ [K]	B [$\mu\Omega\cdot\text{cmK}^{-2}$]	Genauigkeit [%]
0	8.08	6.69e-4	6.41	0.56	99.93
1.6	7.95	0.11	9.05	0.70	99.98
6.3	8.12	1.83e-3	6.63	0.57	99.93
9.1	7.80	0.14	9.56	0.69	99.98
11	7.88	0.12	8.98	0.65	99.97
12.9	7.86	0.12	9.27	0.67	99.99

4.4 CeGeAl

Die Verbindung CeGeAl kristallisiert in der raumzentrierten, tetragonalen α -ThSi₂ Struktur (Abb. 4.32). Sie gehört zur tetragonalen Raumgruppe $I4_1/amd$. CeGeAl zeigt bei tiefen Temperaturen Kondo Verhalten sowie einen antiferromagnetischen Grundzustand.

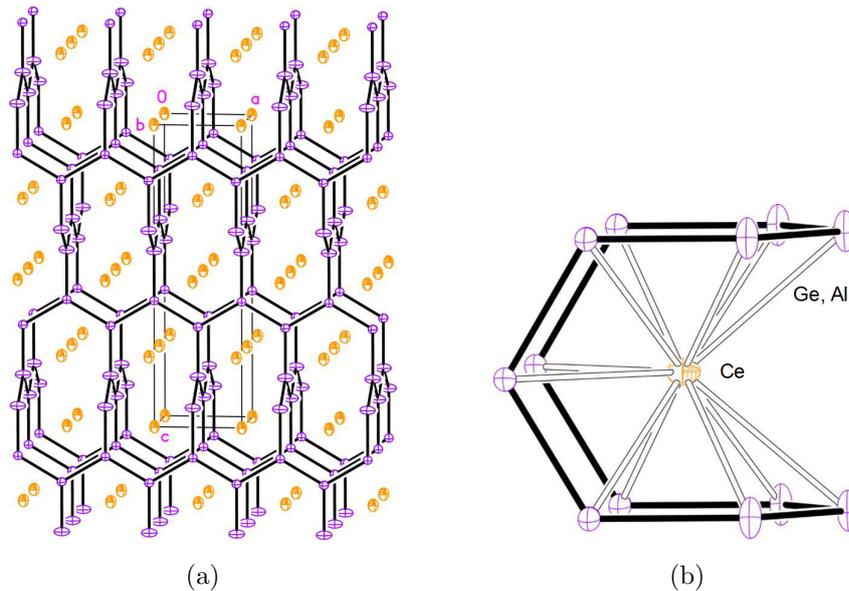


Abbildung 4.32.: Kristallstruktur von CeGeAl als Projektion in etwa entlang der [010]-Achse (a) und als Koordinationspolyeder (b). Aus [7].

Der Widerstand von CeGeAl ist eher schwach druckabhängig. Bei hohen Temperaturen scheint der Wert zu dem die Kurven konvergieren, druckunabhängig zu sein. Bei tiefen Temperaturen macht sich eine leichte, aber konstante, Erhöhung des Widerstandes bemerkbar. Hier kann keine Fit Prozedur angewandt werden, da der magnetische Anteil am Widerstand unbekannt ist und somit nicht berücksichtigt werden kann.

In Abb. 4.33 lässt sich die Ausbildung einer Spindichtewelle beobachten (Kapitel 3.3.16). Diese wird etwas unterhalb von 10 K aufgebaut und kann ab etwa $T_{SDW} = 4.9$ K als magnetisch geordnete Phase bezeichnet werden. Als Ordnungstemperatur T_{SDW} gilt die Temperatur am Widerstandsminimum T_{min} . Diese steigt linear mit dem Druck, mit einer Steigung von etwa 0.03 K/kbar, an (siehe Abb.: 4.34).

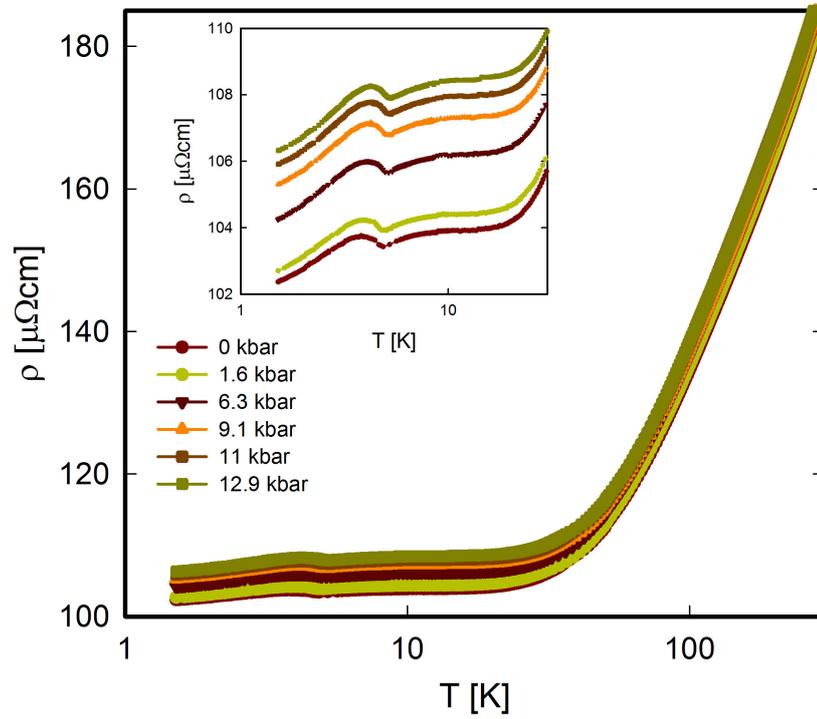


Abbildung 4.33.: Widerstandsverlauf von CeGeAl mit logarithmischer Temperaturskala. Das Insert zeigt das Verhalten im Bereich der SDW.

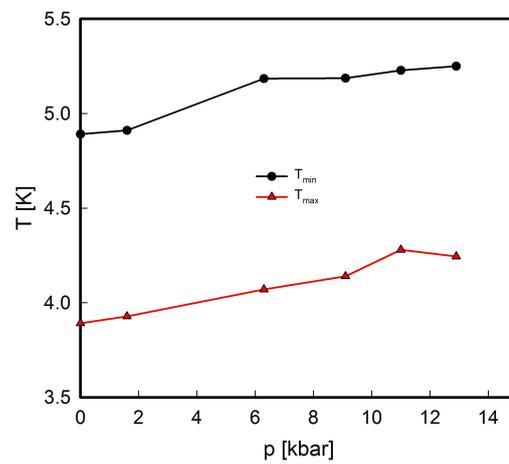


Abbildung 4.34.: Extremwerte von CeGeAl.

Unterhalb von T_{SDW} steigt der Widerstand. Werden schwere Fermionen Quasiteilchen gebildet, sind dabei Leitungselektronen beteiligt. Dadurch bildet sich ein Gap in der Zustandsdichte aus. Dies führt zum Widerstandsanstieg unterhalb des Minimums.

Sind die magnetischen Momente der $4f^1$ -Elektronen ausreichend ausgerichtet sinkt der Widerstand nach der Ausbildung eines Maximums ab und konvergiert gegen einen endlichen Wert. Die Temperatur des Maximums T_{max} steigt genauso wie T_{SDW} mit 0.03 K/kbar mit dem Druck an. Die Ausbildung der Extrema ist also miteinander verbunden und nicht wie etwa für $Ce_3Pd_4Si_4$ von unterschiedlichen Effekten bestimmt. Die Temperaturdifferenz der beiden Extrema $\Delta T = T_{SDW} - T_{max} = 1.02$ K ist demnach annähernd druckunabhängig.

4.5 $CeNi_{12}B_6$

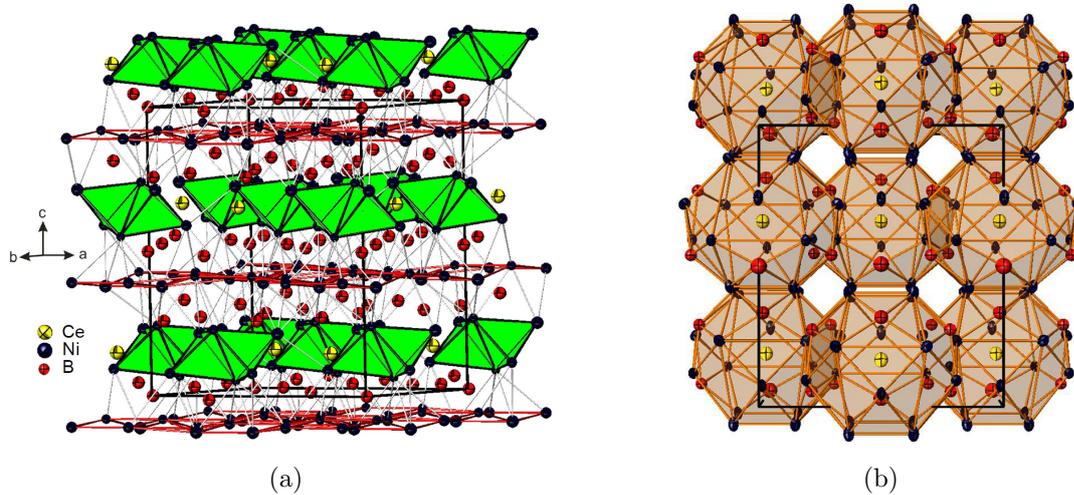


Abbildung 4.35.: Kristallstruktur von $CeNi_{12}B_6$ mit Schwerpunkt auf Ni-Ni Bindungen (a) und als Anordnung von Koordinationspolyedern (b). Aus [32].

$CeNi_{12}B_6$ bildet eine eigene Kristallstruktur. Diese Verbindung gehört zur orthorhombischen Raumgruppe $Cmc2_1$ ($a = 0.95897(3)$ nm, $b = 0.74067(2)$ nm, $c = 1.10681(3)$ nm). Wie in Abb. 4.35 zu erkennen ist, bilden sich hier planare Nickel Schichten aus, wodurch anisotropische elektronische Eigenschaften hervorgerufen werden können [32].

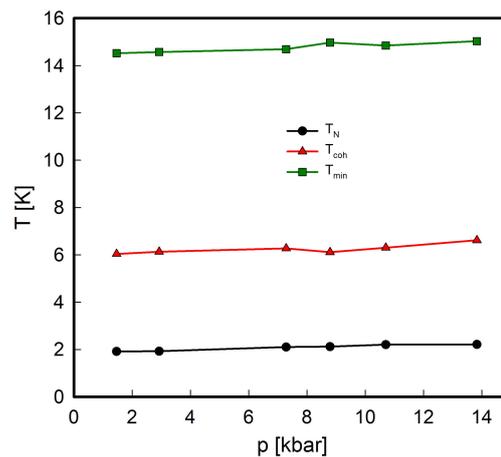


Abbildung 4.36.: Charakteristische Temperaturen von $CeNi_{12}B_6$.

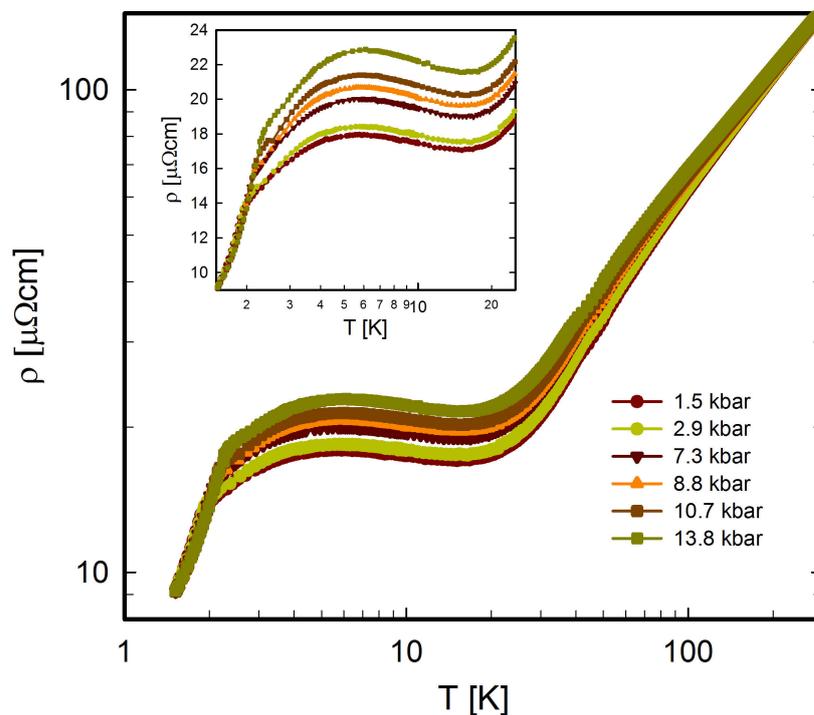


Abbildung 4.37.: Widerstandsverlauf von $\text{CeNi}_{12}\text{B}_6$ in doppelt logarithmischer Skala. Das Insert zeigt das Verhalten im Bereich der Néel Temperatur und der Extrema.

Der Widerstand von $\text{CeNi}_{12}\text{B}_6$ (siehe Abb.: 4.37) konvergiert bei hohen Temperaturen für unterschiedliche Drücke zum selben Wert. Er weist eine schwache Abweichung von der Linearität auf.

Um 14.5 K bildet sich ein Minimum aus, das mit 0.042 K/kbar proportional zum Druck ansteigt. Darunter wächst der Widerstand bis zu einem Maximum bei 6 K um etwa $1 \mu\Omega\text{cm}$ an. Dieses weist eine Druckabhängigkeit von 0.038 K/kbar auf. Damit kann davon ausgegangen werden, dass die beiden Extrema durch unterschiedliche Effekte verursacht werden.

Die Bildung des Minimums ist mit dem Kondo Effekt zu erklären. Wegen der geringen Höhe des Anstiegs zum Maximum ist zu erwarten, dass das kristallelektrische Feld eine hohe Aufspaltung der Energieniveaus verursacht.

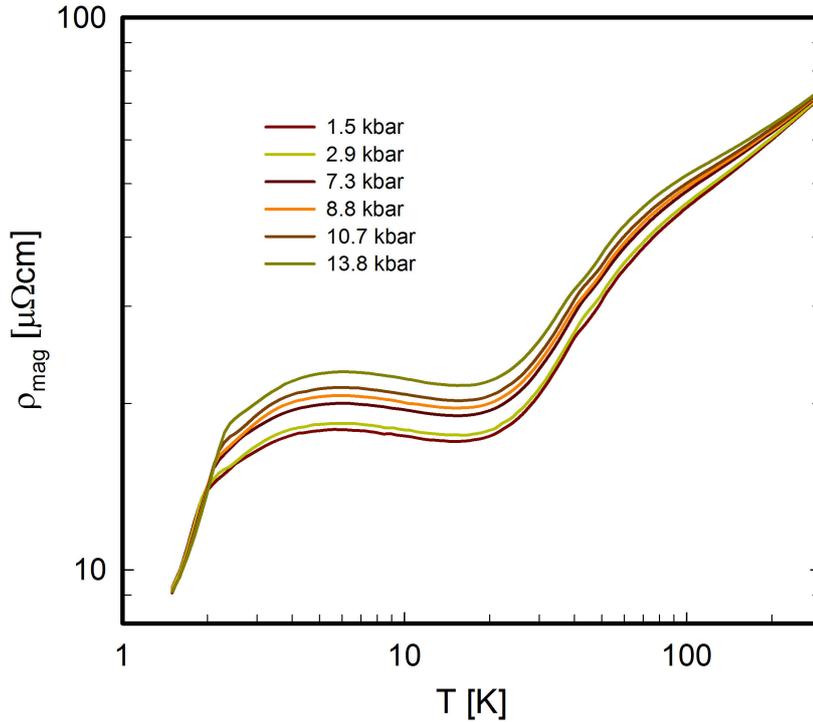


Abbildung 4.38.: Magnetischer Beitrag zum Widerstand von $CeNi_{12}B_6$.

Das Maximum bei T_{coh} resultiert aus der Bildung eines Gitters aus den magnetischen Momenten, wie in Kapitel 3.3.10 diskutiert wurde.

Bei 1.9 K geht die Verbindung in eine antiferromagnetische Phase über. Die Néel Temperatur steigt linear mit dem Druck mit 0.027 K/kbar an. Abb. 4.36 zeigt die Druckabhängigkeit der charakteristischen Temperaturen.

Der magnetische Anteil am Widerstand wurde durch das Abziehen des Widerstandsverlaufes von $LaNi_{12}B_6$ berechnet (Abb.: 4.38). Diese Kurve wurde durch die obigen Argumente bis zum Minimum um $T_{min} = 15$ K beschrieben. Oberhalb davon steigt ρ_{mag} stetig an, wobei die Verläufe für unterschiedliche Drücke bei Raumtemperatur überlappen. Für diesen Bereich konnte mit den vorliegenden Messungen kein adäquates Modell gefunden werden. Interessanterweise scheint der magnetische Anteil am Widerstand zwischen T_N und Raumtemperatur mit steigendem Druck zuzunehmen und ab Raumtemperatur gegen Druckunabhängigkeit zu tendieren.

Kapitel 5

Conclusio

Die Messungen der 3-4-4 Verbindungen zeigen Kondo-Gitter Verhalten, das durch Substitution mit Lanthan geschwächt wird. Das Anlegen von Druck hat den gegenteiligen Effekt; die Widerstandsverläufe der La-haltigen Proben nähern sich jenem der reinen Probe an. Durch die Aufweitung des Kristallgitters durch Lanthan und die damit verbundene Abnahme der Hybridisierung der f -Elektronen mit den Leitungselektronen wird ein magnetischer Übergang beobachtbar. Dieser verschwindet für höhere La-Anteile, da die Anzahl der ordnenden Momente abnimmt. Durch das Anlegen von höheren Drücken als den hier realisierten sollte es möglich sein mit $\text{Ce}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Pd}_4\text{Si}_4$ den quantenkritischen Punkt zu überschreiten.

Bei höheren La-Substitutionen als den hier betrachteten wird das System kein Kondo-Gitter Verhalten mehr aufweisen, da kein periodisches Potenzial mehr gebildet werden kann.

Die Druckabhängigkeit der Sprungtemperaturen von Ge-basierten Skutteruditen weist, soweit auflösbar, auf konventionelle Supraleitung hin. Die Sprungtemperatur sinkt demnach linear mit steigendem Druck.

Für Druckabhängigkeiten unterhalb der realisierten Auflösung wäre die Nutzung einer „diamond anvil cell“ (DAC) vorteilhaft. Insbesondere unterhalb von 4.22 K würde die Umstellung auf eine automatisierte Kontrolle des Dampfdruckes im verwendeten Kryostaten eine Erhöhung der Auflösung mit sich bringen. Oberhalb von 4.22 K wird aufgrund des Aufbaus der Druckzelle keine substanzielle Verbesserung der Auflösung realisierbar sein.

Der Widerstandsverlauf von YbPt_5B_2 spricht nur schwach auf die hier angelegten Drücke an. Eine Erweiterung des Druckbereiches würde auch hier eine bessere Beschreibung der Druckabhängigkeit der spezifischen Temperaturen, sowie des Gaps in der Magnonenzustandsdichte mit sich bringen.

Durch die Berechnung des magnetischen Beitrages zum Widerstand wird ersichtlich, dass der Übergang zwischen den durch die Elektron-Phonon Wechselwirkung respektive die Kondo Wechselwirkung dominierten Bereichen bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur angesiedelt sein sollte. Eine vollständige Beschreibung des Kondo Effektes bzw. die Anwendung eines Fits nach dem Bloch-Grüneisen Gesetz mit Kondo Term wäre nur mit einer zusätzlichen Messung bei hohen Temperaturen möglich.

Die antiferromagnetischen Phasen AFM1 und AFM2 können durch eine reine Widerstandsmessung nicht vollständig klassifiziert werden und sind komplexerer Natur. In der Phase AFM2 deutet sich Anisotropie an. Eine derartige magnetische Ordnung kann üblicherweise nur durch Messungen an einem Einkristall lückenlos beschrieben werden.

In CeGeAl bildet sich eine Spindichtewelle aus, die für die beobachteten charakteristischen Temperaturen verantwortlich ist. Da hier der magnetische Anteil des Widerstandes mangels einer vergleichbaren, unmagnetischen Probe nicht berechnet werden konnte, ist eine umfassendere Diskussion der Messergebnisse nicht möglich.

$\text{CeNi}_{12}\text{B}_6$ zeigt Kondo-artiges Verhalten zwischen 20 K und 1.9 K, wo die Verbindung in eine antiferromagnetische Phase übergeht. Oberhalb von 20 K ist eine Interpretation des Verlaufes von ρ_{mag} schwierig, da dieser Anteil stetig zu steigen scheint. Messungen bei hohen Temperaturen könnten auch hier einen besseren Aufschluss über die vorherrschenden Effekte geben.

ANHANG

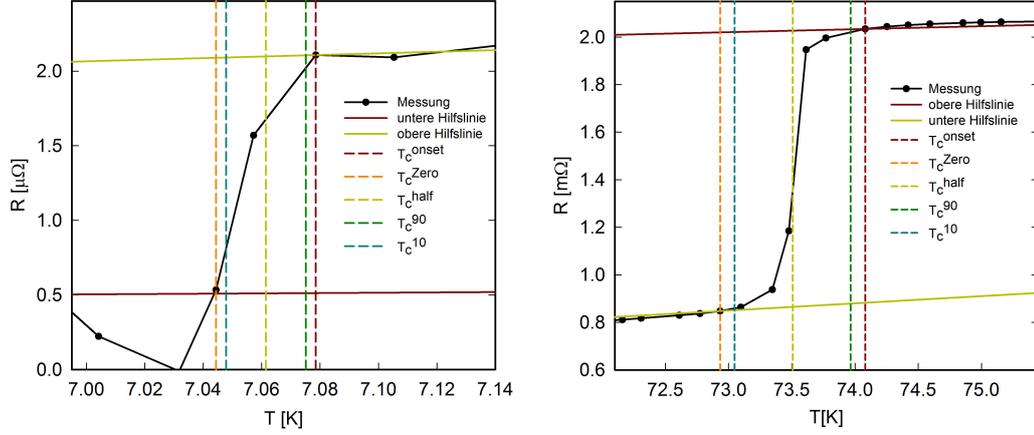
Anhang A

Auswertung charakteristischer Temperaturen

A.1 Bestimmung von Sprungtempera- turen

Als Sprungtemperatur oder kritische Temperatur T_c wird hier die Temperatur eines Festkörpers bezeichnet, bei der ein Phasenübergang stattfindet. Abbildung A.1a zeigt beispielsweise den supraleitenden Übergang von Blei unter 0.38 kbar. Die Bestimmung von T_c ist nicht eindeutig definiert. Bei Widerstandsmessungen werden meist sehr steile Übergänge beobachtet, wodurch einige Verfahren nicht anwendbar sind. Das hier verwendete Verfahren ist in Abb.: A.1a und A.1b skizziert und durch folgende Definitionen gegeben:

- ρ_0 ist der Restwiderstand bei $T = 0$ K. Bei einem Supraleiter gibt es allerdings bei 0 K keinen Widerstand mehr und so wird schlampigerweise jener Widerstand als ρ_0 bezeichnet, den das Material bei T_c^{onset} besitzt. Dies sollte bei Modellen, die dazu verwendet werden den Widerstandsverlauf bei $T > T_c$ zu beschreiben beachtet werden.



(a) Definition der kritischen Temperatur von Supraleitern am Beispiel von Pb (b) Definition der kritischen Temperatur magnetischer Phasenübergänge am Beispiel von $HoCo_2$

Abbildung A.1.: Definition von kritischen Temperaturen

- T_c^{onset} ist der Temperaturwert, bei dem die erste Abweichung vom normalleitenden Temperaturverlauf beobachtet wird (Abb.: A.1b und A.1a).
- T_c^{zero} ist jene Temperatur bei welcher der Widerstand das erste mal Null erreicht hat (Abb.: A.1a). Im Falle eines magnetischen Überganges wie bei $HoCo_2$ (Abb.: A.1b) wird T_c^{zero} äquivalent zu T_c^{onset} definiert, allerdings unterhalb des Sprunges.
- $T_c^{mid-point}$ auch T_c^{half} oder T_c^{50} wird bestimmt, indem die Temperatur bei 50% des Widerstandes an T_c^{onset} berechnet wird. Dies entspricht, bei entsprechend steilem Übergang, dem Mittelwert dieser beiden Temperaturen (A.1.1 mit $x = 50$).

$$T_c^x = T_c^{zero} + \frac{x}{100}(T_c^{onset} - T_c^{zero}) \quad (A.1.1)$$

- T_c^{10} ist die Temperatur bei 10% des Widerstandes von T_c^{onset} . Dies entspricht A.1.1 mit $x = 10$. Analog dazu ist T_c^{90} die Temperatur bei 90% des Widerstandes von T_c^{onset} . Dies entspricht A.1.1 mit $x = 90$.

- ΔT_c , der Fehler von $T_c = T_c^{50}$, ist durch A.1.2 definiert.

$$\Delta T_c = T_c^{90} - T_c^{10} \quad (\text{A.1.2})$$

T_c^{10} , $T_c^{mid-point}$ und T_c^{90} können auch durch die lineare Gleichung der Geraden durch die Punkte T_c^{onset} und T_c^{zero} bestimmt werden. N.b.: Bei weniger steilen Übergängen welche durch mehr als zwei Messpunkte bestimmt sind sollte immer eine Tangente an den Übergangsbereich zur Bestimmung der unterschiedlichen T_c -Werte benützt werden, nicht die hier verwendete Gerade. Bei den vorliegenden Messungen wird $T_c = T_c^{50}$ und $\Delta T_c = T_c^{90} - T_c^{10}$ gesetzt.

A.2 Temperaturbestimmung an Extremstellen und Phasenübergängen

Falls ein Übergang oder ein Extremwert durch keine Fit-Prozedur abgedeckt ist wird das in Abb.: A.2 skizzierte Verfahren verwendet. Aus den Messwerten wird mit TableCurve™ die erste Ableitung einer geglätteten Spline-Kurve erstellt. Bevorzugt wird hier das „Loess“ Verfahren dritter Ordnung mit einer Glättung von 8% verwendet. Über die Nulldurchgänge des erstellten Verlaufs können nun die Extremwerte bestimmt werden. Hierfür wird eine Gerade A.2.1 durch den Punkt vor und den Punkt nach einem Nulldurchgang gelegt und der Wert bei $\frac{d\rho}{dT} = 0$ berechnet.

Tabelle A.1.: Punkte um das lokale Maximum in Abb.: A.2

	T[K]	$\frac{d\rho}{dT}$
Punkt 1	9.5211	0.0278
Punkt 2	9.6131	-0.0154

Das lokale Maximum befindet sich in diesem Beispiel bei $T_{max} = 9.5803$ K. Das lokale Minimum wird analog berechnet.

$$T_{extrem} = y_1 - \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2} x_1 \quad (\text{A.2.1})$$

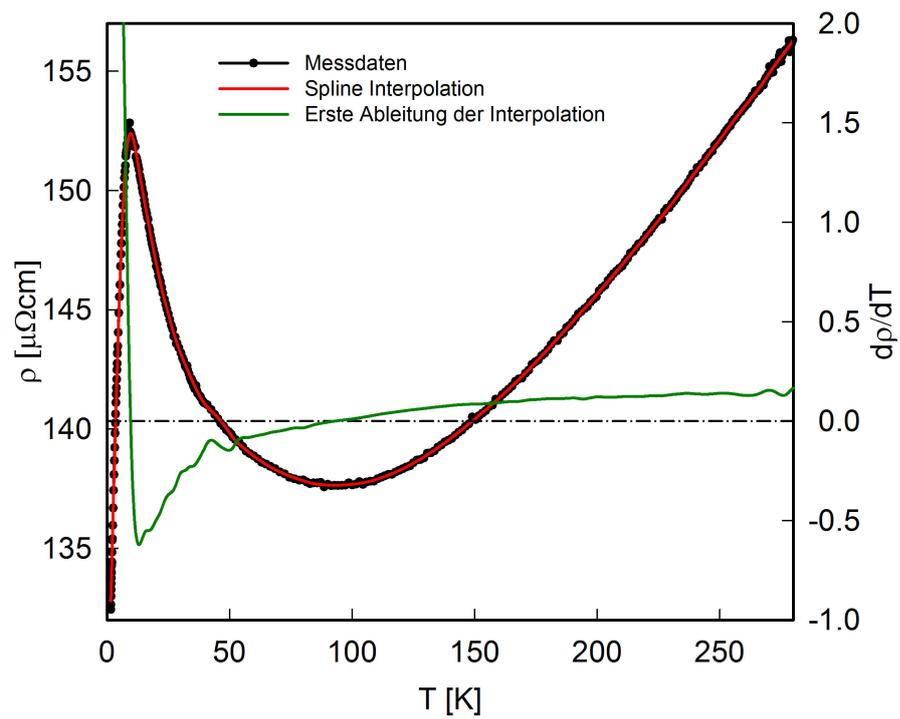


Abbildung A.2.: Definition der Bestimmung von Extremwerten am Beispiel von $\text{Ce}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Pd}_4\text{Ce}_3$ bei einem Druck von 6.8 kbar. Messwerte (schwarz), Spline Interpolation (rot) und erste Ableitung der Interpolation (grün).

Anhang B

Fit Prozeduren

Um aus einer Messung physikalisch relevante Parameter zu erhalten muss sie an ein Modell angepasst werden. Dabei wird die aus dem Modell hervorgehende mathematische Gleichung durch geeignete Parameterwahl an die Messdaten angepasst. Oft beinhaltet eine Messung jedoch von der Theorie abweichende Werte, die aus der Unvollständigkeit des Modells hervorgehen. Dadurch besteht oft die Notwendigkeit eine Gleichung nur auf einen Teil der Messdaten anzuwenden. Die in der Beschreibung des spezifischen Widerstandes gültige Matthiessen Regel (3.3.2) vereinfacht die Fit-Prozedur dahingehend, dass bei unterschiedlichen Temperaturbereichen nur dominante Summanden berücksichtigt werden können.

Zur Anpassung der Parameter eines theoretischen Modells an die Messdaten wurde das Programm *TableCurve 2D Version 5.01* genutzt. TableCurve verwendet sogenannte „user defined functions“ kurz „UDF's“ für die mathematische Darstellung einer Formel. Das Programm variiert die Parameter so, dass an jedem Punkt der Kurve die quadratische Abweichung vom Modell zu den Messdaten minimiert wird (least squares fit). Dabei bestimmen gute Anfangswerte vor allem die Geschwindigkeit der Fit-Prozedur aber auch die Güte der Parameterwerte. Da die Probedimensionen sehr klein gewählt werden müssen sind die Ergebnisse eher qualitativ denn quantitativ anzusehen.

B.1 Bloch-Grüneisen Gesetz

UDF B.1: Bloch-Grüneisen Gesetz

$$\#F1 = \nu^5 / (\exp(-\nu) + \exp(\nu) - 2)$$

$$\#F2 = \#A2 / X$$

$$Y = \#A0 + 4 \cdot \#A1 \cdot \text{QIN}(1, 0.01, \#F2, 12) / \#F2^5$$

Das Bloch Grüneisen Gesetz beschreibt, wie in Kapitel 3.3.3 dargelegt, ideal metallisches Verhalten. Bei tiefen Temperaturen folgt der Widerstand dabei einem T^5 -Gesetz und geht für hohe Temperaturen in einen linearen Verlauf über. Dieser Zusammenhang ist durch das Debye Integral $I(x)$ ausgedrückt. Durch Umschreiben der UDF B.1 in eine lesbarere Form können im Vergleich mit 3.3.8 die einzelnen Parameter festgelegt werden.

$$Y = \#A0 + 4 \cdot \#A1 \cdot \frac{\int_{0.01}^{\#F2} (\#F1) d\nu}{(\#F2)^5} \quad (\text{B.1.1})$$

Mit den Hilfsfunktionen $\#F1 = \frac{\nu^5}{\exp(-\nu) + \exp(\nu) - 2}$ und $\#F2 = \frac{\#A2}{X}$ ergibt sich

$$\begin{aligned} Y &\hat{=} \rho && \text{Gesamtwiderstand} \\ X &\hat{=} T && \text{Temperatur} \\ \#A0 &\hat{=} \rho_0 && \text{Restwiderstand} \\ \#A1 &\hat{=} A && \text{Maß für die Stärke der Elektron-Phonon WW} \\ \#A2 &\hat{=} \theta_D && \text{Debye Temperatur} \end{aligned} \quad (\text{B.1.2})$$

Dabei sollte beachtet werden, dass die Debye Temperatur aus einem Widerstands-Fit grobe Abweichungen vom tatsächlichen, aus Messungen der spezifischen Wärme erhaltenen, Wert aufweisen kann.

Die Steigung $\frac{d\rho}{dT}$ des Widerstandsverlaufes bei hohen Temperaturen kann aus den Fit Parametern, unter Berücksichtigung der Näherung für hohe Temperaturen des Bloch-Grüneisen Gesetzes, mit $\frac{d\rho}{dT} = \frac{A}{4 \cdot \theta_D}$ berechnet werden.

B.2 Berücksichtigung des Kondo Effektes

UDF B.2: Bloch-Grüneisen Gesetz mit Kondo Effekt

$$\#F1 = \frac{\$^5}{(\text{EXP}(-\$) + \text{EXP}(\$) - 2)}$$

$$\#F2 = \#A2/X$$

$$Y = \#A0 + 4 \cdot \#A1 \cdot \text{QIN}(1, 0.01, \#F2, 12) / \#F2^5 - \#A3 \cdot \text{LN}(X)$$

Der logarithmische Beitrag des Kondo Effektes wird nach Matthiessen zum Bloch-Grüneisen Gesetz addiert und die UDF wird dementsprechend abgeändert. Wird UDF B.2 wieder in eine lesbarere Form gebracht

$$Y = \#A0 + 4 \cdot \#A1 \cdot \frac{\int_{0.01}^{\#F2} (\#F1) d\nu}{\#F2^5} - \#A3 \cdot \ln X \quad (\text{B.2.1})$$

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{Ph} + \rho_{mag} \quad (\text{B.2.2})$$

können analog zu Kapitel B.1 die Parameter definiert werden, wobei im Vergleich zu B.1.2 nur $\#A3$ neu ist:

$$\#A3 \hat{=} B \quad \text{Maß für die Stärke der Elektron-Spin WW.} \quad (\text{B.2.3})$$

Der Restwiderstand ρ_0 setzt sich hier aus dem bekannten Restwiderstand aus der Streuung an Kristalldefekten und ρ_{imp_0} zusammen. ρ_{imp_0} resultiert aus der Streuung der Elektronen an den magnetischen Verunreinigungen. Dem folgt der Bloch-Grüneisen Term, der die Phononenstreuung berücksichtigt ρ_{Ph} . Der letzte Term beschreibt das logarithmische Wachstum mit fallender Temperatur aufgrund des Kondo Effektes.

Die Temperatur am Widerstandsminimum berechnet sich aus den Fit Parametern mit der Näherung für tiefe des Bloch-Grüneisen Gesetzes aus $T_{Min} = \sqrt[5]{\frac{B \cdot \theta_D^5}{622 \cdot A}}$.

Da der Kondo Effekt einem logarithmischen Gesetz folgt kann es von Vorteil sein zu einer logarithmischen Temperaturskala überzugehen, um den Fit-Bereich auszuwählen. Darin ist das Kondo-Verhalten durch einen geraden Widerstandsverlauf erkennbar.

Bei einigen Materialien kann der Beitrag des Kristallfeldes zu komplexeren Übergängen zwischen hohen ($T > \Theta_D$) und tiefen ($T < \Theta_D$) Temperaturen führen. Deshalb werden diese Bereiche getrennt betrachtet. Das logarithmische Tieftemperaturverhalten

wird mit UDF B.3 und das Hochtemperaturverhalten mit UDF B.2 angedeutet, aber nicht quantitativ beschrieben. Fallweise wird bei letzterer UDF der logarithmische Term weggelassen, da sich dieser kaum bemerkbar macht. In UDF B.3 wird der Beitrag aus der Phononenstreuung vernachlässigt bzw. im Restwiderstand ρ_0 als Konstante berücksichtigt.

UDF B.3: Kondo Effekt ohne Bloch-Grüneisen

$$Y = \#A0 - \#A1 \cdot \ln(X)$$

UDF B.3 in gewohnter Form:

$$\rho = \#A0 - \#A1 \cdot \ln(T) \quad (\text{B.2.4})$$

$\#A0$ ist wiederum der Restwiderstand und $\#A1$ ein Maß für die Stärke der Elektron-Spin WW. Dabei ist nur B relevant, da diese Betrachtung keinerlei Aufschluss über $\rho(T=0)$ gibt, womit ρ_0 eigentlich definiert ist.

B.3 Erweiterung nach Mott und Jones

UDF B.4: Bloch Grüneisen mit Mott-Jones-Term

$$\#F1 = \nu^5 / (\exp(-\nu) + \exp(\nu) - 2)$$

$$\#F2 = \#A2 / X$$

$$Y = \#A0 + 4 \cdot \#A1 \cdot \text{QIN}(1, 0.01, \#F2, 12) / \#F2^5 - \#A3 \cdot X^3$$

UDF B.4 beschreibt die in Kapitel 3.3.4 behandelte Erweiterung des Bloch-Grüneisen Gesetzes. In lesbarer Form mit den Hilfsfunktionen $\#F1$ und $\#F2$:

$$Y = \#A0 + 4 \cdot \#A1 \cdot \frac{\int_{0.01}^{\#F2} (\#F1) d\nu}{\#F2^5} - \#A3 X^3 \quad (\text{B.3.1})$$

$$\#F1 = \frac{\nu^5}{\exp^{-\nu} + \exp^{\nu} - 2} \quad (\text{B.3.2})$$

$$\#F2 = \frac{\#A2}{X} \quad (\text{B.3.3})$$

$$(\text{B.3.4})$$

Die einzelnen Parameter können wiederum physikalischen Eigenschaften des Festkörpers wie folgt zugeordnet werden:

$$\begin{aligned} \#A0 &\hat{=} \rho_0 && \text{Restwiderstand} \\ \#A1 &\hat{=} A && \text{Maß für die Stärke der Elektron-Phonon WW} \\ \#A2 &\hat{=} \theta_D && \text{Debye Temperatur} \\ \#A3 &\hat{=} \kappa && \text{Mott-Jones Parameter} \end{aligned} \tag{B.3.5}$$

Der zweite Term in B.3.1 ist das Bloch-Grüneisen Gesetz. Der dritte Term beschreibt die T^3 -Abweichung nach Mott und Jones.

B.4 Modell des Parallelwiderstandes

UDF B.5: Modell des Parallelwiderstandes

$$\begin{aligned}
 Y &= 1 / (1 / (\#A0 + 4 * \#A1 * \text{QIN}(1, 0.01, \#F2, 12) / \#F2^5) + 1 / (\#A3)) \\
 \#F1 &= \nu^5 / (\text{EXP}(-\nu) + \text{EXP}(\nu) - 2) \\
 \#F2 &= \#A2 / X
 \end{aligned}$$

UDF B.5 beschreibt das in Kap. 3.3.5 behandelte Modell des Parallelwiderstandes. Gleichungen B.4.1 bis B.4.4 zeigen den Inhalt in lesbarer Form.

$$Y = \frac{1}{\frac{1}{\#A0 + 4 \cdot \#A1 \cdot \frac{I(x)}{\#F2^5}} + \frac{1}{\#A3}} \quad (\text{B.4.1})$$

$$\#F1 = \frac{\nu^5}{\exp^{-\nu} + \exp^{\nu} - 2} \quad (\text{B.4.2})$$

$$\#F2 = \frac{\#A2}{X} \quad (\text{B.4.3})$$

$$I(x) = \int_{0.01}^{\#F2} \#F1 \, d\nu \quad (\text{B.4.4})$$

Dieses Modell stellt eine Abweichung zur Matthiessen Regel dar, enthält allerdings dennoch alle bereits aus dem Bloch Grüneisen Gesetz bekannten Parameter. Zusätzlich dazu tritt der Sättigungswiderstand auf. Im Vergleich zu Kapitel B.1 und mit B.4.6 können die Parameter wie folgt definiert werden:

$$\begin{aligned}
 \#A0 &\hat{=} \rho_0 && \text{Restwiderstand} \\
 \#A1 &\hat{=} A && \text{Maß für die Stärke der Elektron-Phonon WW} \\
 \#A2 &\hat{=} \theta_D && \text{Debye Temperatur} \\
 \#A3 &\hat{=} \rho_{sat} && \text{Sättigungswiderstand}
 \end{aligned} \quad (\text{B.4.5})$$

Durch die Abweichung von der Matthiessen Regel muss der in den Messwerten tatsächlich beobachtete Restwiderstand ρ_{st} mit B.4.6 berechnet werden, wobei $\rho_{Ph} = 0$ gesetzt wird, da ρ_{st} den Widerstand bei $T = 0$ darstellt.

$$\begin{aligned}
 \rho(T) &= \frac{1}{\frac{1}{\rho_0 + \rho_{Ph}} + \frac{1}{\rho_{sat}}} \\
 \rho_{Ph}(T) &= 4A \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^5 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{\nu^5}{e^{-\nu} + e^{\nu} - 2} d\nu
 \end{aligned} \quad (\text{B.4.6})$$

B.5 Elektron-Magnon Streuung

UDF B.6: Elektron-Magnon Wechselwirkung in AFM-Phase

$$Y = \#A + \#B * X^2 + \#D * \#C^5 * \text{EXP}(-\#C/X) * (1/5 * (X/\#C)^5 + (X/\#C)^4 + 5/3 * (X/\#C)^3)$$

UDF B.6 gibt Gleichung 3.3.59 wieder und beschreibt Elektron-Magnon Streuung in einer antiferromagnetischen Phase. Dabei wird angenommen, dass sich das Material wie eine Fermiflüssigkeit verhält, was mit dem zweiten, zu T^2 proportionalen, Term ausgedrückt ist. Für eine Nicht-Fermiflüssigkeit muss der Exponent dieses Summanden entsprechend angepasst werden.

Die Elektron-Magnon Wechselwirkung in ferromagnetischen Phasen ist durch Gleichung 3.3.57 gegeben und als UDF B.7 dargestellt. Auch hier wird das Verhalten einer Fermiflüssigkeit vorausgesetzt.

UDF B.7: Elektron-Magnon Wechselwirkung in FM-Phase

$$Y = \#A + \#B * X^2 + \#D * \#C * X * \text{EXP}(-\#C/X) * (1 + 2 * X/\#C)$$

Die einzelnen Parameter entsprechen folgenden physikalischen Eigenschaften:

$\#A \hat{=} \rho_0$	Restwiderstand
$\#B \hat{=} A$	Maß für die Stärke der Elektron-Elektron Wechselwirkung
$\#C \hat{=} \Delta$	Energielücke in der Magnonenzustandsdichte
$\#D \hat{=} C(\text{AFM}), B(\text{FM})$	Maß für die Stärke der Elektron-Magnon Wechselwirkung (B.5.1)

Das Maß für die Elektron-Magnon Wechselwirkung hat im ferromagnetischen und antiferromagnetischen Fall unterschiedliche Einheiten, weshalb diese ähnlichen Größen durch unterschiedliche Variablen ausgedrückt werden.

Anhang C

Weiterführende Theorie

C.1 Elektrische Leitfähigkeit und die Boltzmann Gleichung

Der Ausgangspunkt der Boltzmanngleichung ohne Stoßterm ist die Annahme, dass in einem stationären System die Anzahl der Phasenraumpunkte erhalten bleiben muss. Dieser Sachverhalt wird durch die Liouville-Gleichung C.1.1 ausgedrückt.

$$\frac{df(\vec{r}, \vec{k}, t)}{dt} = 0 \quad (\text{C.1.1})$$

Wird das totale Differential in C.1.1 durch die partiellen Ableitungen ersetzt ergibt sich die Boltzmanngleichung ohne Stoßterm C.1.2.

$$\frac{df(\vec{r}, \vec{k}, t)}{dt} = \underbrace{\frac{\partial \vec{r}}{\partial t} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}}}_{\text{Driftterm}} + \underbrace{\frac{\partial \vec{k}}{\partial t} \frac{\partial f}{\partial \vec{k}}}_{\text{Feldterm}} + \underbrace{\frac{\partial f}{\partial t}}_{\substack{\text{Zeitabhängigkeit} \\ \text{des} \\ \text{Systems}}} = 0 \quad (\text{C.1.2})$$

Der Drift- oder Diffusionsterm enthält den Gradienten der Verteilungsfunktion und die Driftgeschwindigkeit $\vec{v}_D = \dot{\vec{r}} = \frac{\partial \vec{r}}{\partial t}$, die in dispersiven Medien mit der Gruppengeschwindigkeit gleichzusetzen ist:

$$\vec{v}_D = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}}. \quad (\text{C.1.3})$$

Die von außen auf das System wirkende Kraft fließt im Feldterm als $\dot{\vec{k}} = \frac{\partial \vec{k}}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \vec{F}$ ein.

Im Falle eines stationären Systems ($\frac{\partial f}{\partial t} = 0$) sind entweder alle Phasenraumpunkte räumlich stationär, oder die aus einem Volumenelement ein- und austretenden Ströme halten sich die Waage. Aufgrund von Streuprozessen innerhalb eines Systems ist es nötig einen Streuterm in C.1.2 einzufügen. Daraus und mit einigen Umformungen ergibt sich die allgemeine Boltzmann-Gleichung C.1.4.

$$\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} = -\vec{v}_D \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - \frac{F}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{St} \quad (\text{C.1.4})$$

Die **linearisierte Boltzmann-Gleichung** C.1.7 ergibt sich aus der Annahme, dass die Abweichung $g(\vec{r}, \vec{k}, t)$ des Nichtgleichgewichtes $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ vom Gleichgewicht $f_0(\vec{r}, \vec{k}, t)$ klein und proportional zu den äußeren Kräften ist.

$$f(\vec{r}, \vec{k}, t) = f_0(\vec{r}, \vec{k}, t) + g(\vec{r}, \vec{k}, t) \quad (\text{C.1.5})$$

Einsetzen von C.1.5 in C.1.4 ergibt:

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \underbrace{\frac{\partial f_0}{\partial t}}_{\equiv 0} = -\vec{v}_D \frac{\partial g}{\partial \vec{r}} - \vec{v}_D \frac{\partial f_0}{\partial \vec{r}} - \frac{\vec{F}}{\hbar} \frac{\partial g}{\partial \vec{k}} - \frac{\vec{F}}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial \vec{k}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{St} . \quad (\text{C.1.6})$$

Mit $\frac{\partial f_0}{\partial \vec{k}} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}}$ und der Definition von \vec{v}_D lässt sich C.1.6 weiter umschreiben in:

$$\frac{\partial g}{\partial t} = -\vec{v}_D \frac{\partial g}{\partial \vec{r}} - \vec{v}_D \frac{\partial f_0}{\partial \vec{r}} - \frac{\vec{F}}{\hbar} \frac{\partial g}{\partial \vec{k}} - \vec{F} \vec{v}_D \frac{\partial f_0}{\partial E} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{St} . \quad (\text{C.1.7})$$

Für ein stationäres $\frac{\partial g}{\partial t} = 0$, homogenes System ohne Temperaturgradienten $\frac{\partial f_0}{\partial \vec{r}} = 0$ vereinfacht sich C.1.7 zu:

$$\vec{F} \vec{v}_D \frac{\partial f_0}{\partial E} = -\vec{v}_D \frac{\partial g}{\partial \vec{r}} - \frac{\vec{F}}{\hbar} \frac{\partial g}{\partial \vec{k}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{St} . \quad (\text{C.1.8})$$

Der Streuterm in C.1.7 wird üblicherweise über die quantenmechanische Betrachtung von Streueignissen definiert und kann somit kompliziertere Ausdrücke annehmen. Die sogenannte **Realzeitnäherung** umgeht die aufwendige analytische Lösung eines derartig komplexen Ausdrucks mit folgender Annahme:

$$\left(\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right)_{St} = -\frac{f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\tau} = -\frac{g(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\tau} . \quad (\text{C.1.9})$$

Bei ausgeschalteten äußeren Störungen eines homogenen Systems wird C.1.7 mit C.1.9 zu:

$$\frac{\partial g(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} = -\frac{g(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\tau} . \quad (\text{C.1.10})$$

Diese einfache Differentialgleichung hat die Lösung $g(\vec{r}, \vec{k}, t) = g(\vec{r}, \vec{k}, 0)e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)}$. Die Lösung bedeutet, dass das System mit der Zeitkonstante τ (=Relaxationszeit) in den Gleichgewichtszustand relaxiert.

Im Falle eines Elektrons ist die Gleichgewichtsverteilungsfunktion die Fermi-Dirac Verteilungsfunktion und die von außen wirkende Kraft von elektromagnetischer Natur $\vec{F} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$.

Ableitung der elektrischen Leitfähigkeit: Mit folgenden Annahmen vereinfacht sich die Boltzmann-Gleichung zu C.1.11:

- Das System sei homogen und habe keinen Temperaturgradienten $\frac{\partial g}{\partial \vec{r}} = 0 = \frac{\partial f}{\partial \vec{r}}$.
- Die Kraft F sei eine rein elektrische $F = -e\vec{E}$. Durch die Annahme $B = 0$ und unter Vernachlässigung des in \vec{E} quadratischen Terms $\vec{E} \frac{\partial g}{\partial \vec{k}}$, der Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz zur Folge hätte, folgt $\frac{\partial g}{\partial \vec{k}} = 0$.
- Zu betrachten ist nur der stationäre Fall $\frac{\partial g}{\partial t} = 0$.
- Der Stoßterm sei durch die Relaxationszeitnäherung bestimmbar.
- Die Gleichgewichtsverteilungsfunktion ist die Fermi-Dirac Verteilungsfunktion $f_0 = \frac{1}{e^{\beta(E(\vec{k})-\mu)} + 1}$ mit $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

$$e\vec{E} \vec{v}_D \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial E} = \frac{g(\vec{k})}{\tau} = \frac{f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau} \quad (\text{C.1.11})$$

Aus C.1.11 findet man

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + e\vec{E} \vec{v}_D \frac{\partial f_0}{\partial E} \tau. \quad (\text{C.1.12})$$

Da die Gleichgewichtsverteilungsfunktion bekannt ist kann deren Ableitung nach der Energie berechnet werden:

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{e^{\beta(E(\vec{k})-\mu)} + 1} \right) = \frac{e^{\left(\frac{E(\vec{k})-\mu}{k_B T}\right)} k_B T}{\left(e^{\left(\frac{E(\vec{k})-\mu}{k_B T}\right)} + 1 \right)^2}. \quad (\text{C.1.13})$$

Gleichungen C.1.11 und C.1.13 definieren somit die Verteilungsfunktion des Systems außerhalb des Gleichgewichtes. Um nun die elektrische Leitfähigkeit im Sinne des Ohm'schen Gesetzes ($\vec{j} = \hat{\sigma}_{el}\vec{E}$) zu erhalten muss die Stromdichte \vec{j} berechnet werden:

$$\vec{j} = -2e \int_{-\infty}^{\infty} \vec{v}_D D(\vec{k}) f(\vec{k}) d^3\vec{k}. \quad (\text{C.1.14})$$

Mit $D(\vec{k}) d^3\vec{k} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 d^3\vec{k}$, $L = 1$, Gleichung C.1.12 und Ausnutzen der Symmetrie von f_0 ($\int_{-a}^a f_0 d^3\vec{k} = 0$) errechnet sich die Stromdichte zu

$$\vec{j} = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \tau \int \frac{\partial f_0}{\partial E} \vec{v}_D (\vec{v}_D e\vec{E}) d^3\vec{k}. \quad (\text{C.1.15})$$

In C.1.15 ist das Produkt $\vec{v}_D \otimes \vec{v}_D$ als das Tensorprodukt zu sehen. Aus dem Vergleich von C.1.15 mit dem Ohm'schen Gesetz $\vec{j} = \sigma\vec{E}$ kann der elektrischen Leitfähigkeitstensor $\hat{\sigma}_{el}$ abgelesen werden:

$$\hat{\sigma}_{el} = -\frac{2e^2}{(2\pi)^3} \tau \int \frac{\partial f_0}{\partial E} \vec{v}_D \otimes \vec{v}_D d^3\vec{k}. \quad (\text{C.1.16})$$

C.2 Streuwahrscheinlichkeit in zweiter Born'scher Näherung

Streuung kann in der Quantenmechanik durch die zeitabhängige Störungstheorie beschrieben werden. Dabei lautet der Hamiltonoperator für ein gestörtes System:

$$H(t) = H_0 + V(t). \quad (\text{C.2.1})$$

Mit H_0 als Hamiltonian des ungestörten Systems und einer zeitabhängigen Störung $V(t)$. Die Wahrscheinlichkeit dieses System in einem Endzustand $|\phi_{\vec{k}'}\rangle$ zu finden ist durch Fermi's goldene Regel gegeben.

$$W_{\vec{k} \rightarrow \vec{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_{\vec{k}'} | V | \psi_{\vec{k}} \rangle|^2 N(E_0) \quad (\text{C.2.2})$$

Wobei der Anfangszustand $|\psi_{\vec{k}}\rangle$ am Potential V in die Zustandsdichte $N(E_0)$ bei der Energie E_0 gestreut wird. Der Anfangszustand ergibt sich aus der Born'schen Näherung. In zweiter Ordnung hat sie folgende Form:

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = |\phi_{\vec{k}}\rangle + \sum_{\vec{n}} \frac{\langle \phi_{\vec{n}} | V | \psi_{\vec{k}} \rangle}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{n}}} |\phi_{\vec{n}}\rangle. \quad (\text{C.2.3})$$

Das Matrixelement $\langle \phi_{\vec{k}'} | V | \psi_{\vec{k}} \rangle$ kann nun mit C.2.3 ausgewertet werden. Dabei wird die vereinfachte Schreibweise $\langle \phi_{\vec{k}'} | V | \phi_{\vec{k}} \rangle = V_{k'k}$ verwendet und auf die Vektorschreibweise verzichtet.

$$\langle \phi_{\vec{k}'} | V | \psi_{\vec{k}} \rangle = \langle \phi_{\vec{k}'} | V | \phi_{\vec{k}} \rangle + \sum_{\vec{n}} \frac{V_{nk}}{E_k - E_n} \langle \phi_{\vec{k}'} | V | \phi_{\vec{n}} \rangle = V_{k'k} + \sum_n \frac{V_{k'n} V_{nk}}{E_k - E_n} \quad (\text{C.2.4})$$

Das Betragsquadrat ergibt sich zu

$$\begin{aligned} |\langle \phi_{\vec{k}'} | V | \psi_{\vec{k}} \rangle|^2 &= \left(V_{k'k} + \sum_n \frac{V_{k'n} V_{nk}}{E_k - E_n} \right) \times \left(V_{k'k} + \sum_n \frac{V_{k'n} V_{nk}}{E_k - E_n} \right)^* = \\ &= V_{k'k} V_{kk'} + V_{k'k} \sum_n \frac{V_{k'n} V_{nk}}{E_k - E_n} + \text{kompl. konj.} + O(V^4). \end{aligned} \quad (\text{C.2.5})$$

Mit C.2.5 und $\vec{k} \rightarrow a$, $\vec{k}' \rightarrow b$, $\vec{n} \rightarrow c$ nimmt Fermis goldene Regel C.2.2 folgende Form an:

$$W_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(V_{ab} V_{ba} + \sum_{c \neq a} \frac{V_{ab} V_{bc} V_{ca}}{E_a - E_c} + \text{kompl. konj.} \right). \quad (\text{C.2.6})$$

C.3 Summenregel

Eine Summenregel wie 3.3.16 wird verwendet, um quantenmechanische Streuprozesse zu beschreiben. Die Lösung der Schrödingergleichung, bzw. deren Erweiterungen, eines Systemes mit Streuprozessen ist komplex und meist nur mit Näherungen möglich. Eine Summenregel beschreibt den totalen Streuquerschnitt σ_{tot} als Summe aller möglichen Endzustände C.3.1. Die einzelnen, unbekanntenen Endzustände werden somit zu einer bekannten Größe.

Nach [28, Kapitel 8] gelten folgende Zusammenhänge:

$$\sigma_{tot} = \int \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \quad (\text{C.3.1})$$

$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)$ ist der differentielle Streuquerschnitt, der mit der Oszillatorstärke $f(k, \theta, \phi)$ wie folgt berechnet werden kann:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(k, \theta, \phi)|^2 \quad (\text{C.3.2})$$

Die Oszillatorstärke oder Streuamplitude ist als Amplitude der gestreuten Kugelwelle $u_{sc} = f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}$ definiert, wobei die einlaufende Welle als ebene Welle angesetzt wird $u_{in} = e^{ikr}$. $u(x) = u_{sc} + u_{in}$ ist eine Lösung der Schrödingergleichung des streuenden Systems.

Ein Spezialfall wie 3.3.16 ergibt sich folglich aus einer dem System entsprechenden Schrödingergleichung. In Kapitel C.2 wird die Oszillatorstärke bzw. die Streuamplitude über die Born'sche Näherung berechnet.

C.4 Ableitung des elektrischen Widerstandes aus einem Hamiltonoperator

Wie in [10] und [19] dargestellt kann der elektrische Widerstand $\rho = \frac{1}{\sigma}$ aus einem Hamiltonoperator wie folgt bestimmt werden.

Der Widerstand wird mit der Relaxationszeit mit inelastischen Streuprozessen τ_k dargestellt (siehe Kapitel C.1):

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{e^2}{e\pi^2 m} \int_0^\infty k^3 \left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k} \right) \tau_k d\epsilon_k \quad (\text{C.4.1})$$

mit Elementarladung e , Elektronenmasse m , Wellenzahl k , Fermi-Dirac Verteilungsfunktion $f_k = \frac{1}{1+e^{\beta\epsilon_k}}$ und der Energie eines Elektronenzustandes ϵ_k .

Die Relaxationszeit τ_k kann allgemein über die Übergangswahrscheinlichkeiten W_a und W_b ausgedrückt werden:

$$\frac{1}{\tau(k\pm)} = \sum_{\substack{a \\ k'}} W_a(k\pm \rightarrow k'\pm) + \sum_{\substack{b \\ k'}} W_b(k\pm \rightarrow k'\mp) \left\{ 1 - f_{k\pm} \left[1 - \frac{\exp(\epsilon_{k\pm} - \epsilon_{k\mp})}{k_B T} \right] \right\}^{-1} \quad (\text{C.4.2})$$

wobei k für die Wellenzahl und \pm für den Spin eines Elektrons steht, $\epsilon_{k\pm}$ die Energie eines Elektronenzustandes und f_k die Verteilungsfunktion bezeichnet. Der erste Summand in C.4.2 beschreibt Übergangswahrscheinlichkeiten der Elektronen von Zustand k in den Zustand k' , der zweite Term beschreibt *spin-flip*- Prozesse ($\pm \rightarrow \mp$). Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden anhand der Streutheorie aus dem Hamiltonoperator (siehe Kapitel C.2) abgeleitet.

Literaturverzeichnis

- [1] P.B. Allen. Physics of Transition Metals. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 55:424–433, Aug 1980.
- [2] E. Bauer. Strongly Correlated Electron Systems. <http://www.ifp.tuwien.ac.at/en/research/strongly-correlated-electron-systems/>. Accessed: 19.08.2014.
- [3] E. Bauer and S. Bühler-Paschen. Strongly Correlated Electron Systems: The Kondo Problem to Heavy Fermions. Vorlesungsskriptum, 2013.
- [4] E. Bauer, R. Hauser, E. Gratz, K. Payer, G. Oomi, and T. Kagayama. Pressure dependence of the electrical resistivity of YbCu₄Ag. *Phys. Rev. B*, 48:15873–15879, Dec 1993.
- [5] E. Bauer, H. Kaldarar, A. Prokofiev, E. Royanian, A. Amato, J. Sereni, W. Brämer-Escamilla, and I. Bonalde. Heavy fermion superconductivity and antiferromagnetic ordering in CePt₃Si without inversion symmetry. *Journal of the Physical Society of Japan*, 76(5):051009, 2007.
- [6] F. Bloch. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*, 52:555–600, 1928.
- [7] S. Bobev and E. D. Bauer. YbAg_xSi_{2-x} [$x = 0.28(1)$] with the tetragonal α -ThSi₂ structure type. *Acta Crystallographica Section E*, 61(6):i96–i98, Jun 2005.
- [8] S. Bühler-Paschen and P. Mohn. Festkörperphysik 2. Vorlesungsskriptum, 2014.
- [9] J.C.H. Chiu. Deviations from linear temperature dependence of the electrical resistivity of V-Cr and Ta-W alloys. *Phys. Rev. B*, 13:1507–1514, Feb 1976.

- [10] B. Cornut and B. Coqblin. Influence of the Crystalline Field on the Kondo Effect of Alloys and Compounds with Cerium Impurities. *Phys. Rev. B*, 5:4541–4561, Jun 1972.
- [11] J. Crangle. *Solid State Magnetism*, chapter 7.1.4 Indirect exchange by polarization of the conduction electrons. Edward Arnold, 1991.
- [12] M. Dressel. Spin Density Waves. http://www.pi1.physik.uni-stuttgart.de/glossar/SDW_e.php, 2008. Accessed: 15.07.2014.
- [13] E. Fawcett. Spin-Density-Wave Antiferromagnetism in the Chromium System I: Magnetic Phase Diagrams, Impurity States, Magnetic Excitations and Structure in SDW Phase. *MATEMATISK FYSISKE MEDDELELSER- KONGELIGE DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB*, 45:20, 1997.
- [14] A. Fert and I. A. Campbell. Electrical resistivity of ferromagnetic nickel and iron based alloys. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 6(5):849, 1976.
- [15] R. Galos. Kondo- Gitter Verhalten und magnetische Ordnung in YbCu_{4.5} und Yb_{0.76}Y_{0.22}Cu₄In. Diplomarbeit, 2009.
- [16] D.A. Goodings. Electrical Resistivity of Ferromagnetic Metals at Low Temperatures. *Phys. Rev.*, 132:542–558, Oct 1963.
- [17] E. Grüneisen. Die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes reiner Metalle von der Temperatur. *Annalen der Physik*, 16:530–540, 1933.
- [18] O. Gunnarsson, M. Calandra, and J.E. Han. Colloquium: Saturation of electrical resistivity. *Rev. Mod. Phys.*, 75:1085–1099, Oct 2003.
- [19] R.J. Harrison and M.W. Klein. Low-Temperature Resistivity of Dilute Magnetic Impurities in the Presence of Internal Fields. *Phys. Rev.*, 154:540–551, Feb 1967.
- [20] P. Heinrich, A. Grytsiv, I.M. Messner, E. Bauer, and P. Rogl. Superconductivity in Ge-based Skutterudites: LaPt_{4-x}NixGe₁₂. ICT Nashville, 2014.
- [21] G. Hilscher, H. Michor, and M. Reissner. Festkörperphysik 1. Vorlesungsskriptum, 2011.

- [22] E. Jobiliong, J. S. Brooks, E. S. Choi, H. Lee, and Z. Fisk. Magnetization and electrical-transport investigation of the dense kondo system CeAgSb₂. *Phys. Rev. B*, 72:104428, Sep 2005.
- [23] T. Kasuya. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model. *Progress of Theoretical Physics*, 16(1):45–57, 1956.
- [24] T. Kasuya. Effects of s-d Interaction on Transport Phenomena. *Progress of Theoretical Physics*, 22:227–246, August 1959.
- [25] F. Kneidinger. Non-centrosymmetric superconductivity of intermetallic compounds in absence of strong correlations among electrons, 2014. Wien, Techn. Univ., Diss., 2014.
- [26] F. Kneidinger, H. Michor, E. Bauer, A. Griбанov, A. Lipatov, Y. Seropegin, J. Sereni, and P. Rogl. Superconductivity and non-Fermi-liquid behavior of La₃Pd₄Si₄ and Ce₃Pd₄Si₄. *Phys. Rev. B*, 88:024423, Jul 2013.
- [27] J. Kondo. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys. *Progress of Theoretical Physics*, 32(1):37–49, 1964.
- [28] M. Kreuzer. Quantum Theory. Vorlesungsskriptum, 2009.
- [29] Lake Shore Cryotronics, Inc. *Model 370 AC Resistance Bridge*, 2009.
- [30] M. Lavagna, C. Lacroix, and M. Cyrot. The γ - α transition in cerium compounds. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 13(5):1007, 1983.
- [31] B. Lorenz and C.W. Chu. High Pressure Effects on Superconductivity. In A. V. Narlikar, editor, *Frontiers in Superconducting Materials*, pages 459–497. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [32] H. Michor, T. Markota, I.M. Messner, S. Özcan, F. Schwarzböck, L. Salamakha, S. Tako, E. Bauer, and O. Sologub. Ground state properties of CeNi₁₂B₆. sces 2014 Grenoble.
- [33] J.A. Mydosh, T. Endstra, and G.J. Nieuwenhuys. Magnetic Ordering of 1-2-2 U and Ce Intermetallic Compounds Described via an f-d Hybridization Model. In G. Oomi, H. Fujii, and T. Fujita, editors, *Transport and Thermal Properties of f-Electron Systems*, pages 93–102. Springer US, 1993.

- [34] M.R. Norman. Unconventional Superconductivity. *ArXiv e-prints*, February 2013.
- [35] N. Robisch, S. Khan, I.M. Messner, F. Kneidinger, H. Michor, E. Bauer, J. Sereni, and P. Rogl. Substitution driven magnetic instabilities of non-Fermi liquid Ce₃Pd₄Si₄.
- [36] M. A. Ruderman and C. Kittel. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. *Phys. Rev.*, 96:99–102, Oct 1954.
- [37] L. Salamakha, E. Bauer, H. Michor, O. Sologub, and P. Rogl. Physical properties of new compounds REPt₃B_x and REPt₅B₂. SCTE 2014 - 19th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, June 2014.
- [38] L.P. Salamakha, E. Bauer, O.L. Sologub, P.F. Rogl, H. Michor, G. Giester, et al. RePt₅B₂ (Re=Yb,Lu): Crystal structure and physical properties. In preparation for Inorganic Chemistry, 2014.
- [39] O. Sologub, P. Rogl, E. Bauer, L. Salamakha, A. Gonçalves, C. Rizzoli, G. Giester, and H. Noël. Ternary Ytterbium-Platinum-Boron and related systems with Sc and Y. A contribution to the structural chemistry of the binary platinum borides. SCTE 2014 - 19th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, June 2014.
- [40] O. Syshchenko, T. Fujita, V. Sechovský, M. Diviš, and H. Fujii. Magnetism in HoCo₂ and ErCo₂ under high pressure. *Journal of Alloys and Compounds*, 317–318(0):438 – 442, 2001. The 13th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements.
- [41] J. H. Van Vleck. Note on the Interactions between the Spins of Magnetic Ions or Nuclei in Metals. *Rev. Mod. Phys.*, 34:681–686, Oct 1962.
- [42] H. Yamada and S. Takada. On the Electrical Resistivity of Antiferromagnetic Metals at Low Temperatures. *Progress of Theoretical Physics*, 52:1077–1093, October 1974.
- [43] Kei Yosida. Magnetic properties of Cu-Mn alloys. *Phys. Rev.*, 106:893–898, Jun 1957.
- [44] C. Zener. Interaction Between the *d* Shells in the Transition Metals. *Phys. Rev.*, 81:440–444, Feb 1951.



TU WIEN: SOLID STATE PHYSICS INSTITUTE

mpres manual

Author:

Ivan MichaelMESSNER

Supervisor:

Dr. Herbert MÜLLER

Dr. Ernst BAUER

July 21, 2014

Contents

List of Figures	iii
List of Tables	v
1. Introduction	1-1
2. Experimental station	2-1
2.1. Equipment	2-2
2.1.1. Cryostat	2-2
2.1.2. LakeShore Model 370 AC Resistance Bridge	2-3
2.1.3. LakeShore Model 335 Temperature Controller	2-4
2.1.4. Helium level	2-5
2.1.5. Barometer	2-6
2.1.6. Vacuum pump	2-6
2.2. Software	2-7
3. Starting a measurement	3-1
3.1. Starting servers via Server Control Unit	3-3
3.2. Starting servers via terminal	3-4
3.3. Retrieving measurement data	3-4
4. Server communication	4-1
4.1. AcRb server	4-3
4.2. TempCtrl server	4-5
4.3. mpres server	4-8
4.4. Gpib-server	4-13

4.5. Webservice	4-15
5. Configuration files	5-1
5.1. TempCtrl server	5-2
5.2. AcRb server	5-4
5.3. Gpib server	5-7
5.4. mpres server	5-8
5.4.1. mpres: User configuration file (user.conf)	5-8
5.4.2. mpres: Server configuration file	5-10
6. Wiring of samples and sensors	6-1
6.1. Samples	6-1
6.1.1. Loosing a sample or a contact	6-3
6.2. Sensors	6-4
7. Changing temperature response curves	7-1
A. Folder Structure	A-1
A.1. /measure/ folder structure	A-1
A.2. /measure/var/html/ folder structure	A-5
B. Diagrams	B-1
C. Wiring tables	C-1
D. Additional screenshots	D-1
E. Output files	E-1
F. UDEV rule	F-1
G. Tips and tricks	G-1
G.1. Cooling	G-1
G.2. Pressure cell	G-4
G.3. Soldering and applying electrical contacts	G-4
Bibliography	G-7

List of Figures

2.1. Cryostat	2-2
2.2. LS Model 370 AC Resistance Bridge	2-3
2.3. LS Model 335 temperature controller	2-4
2.4. Cryogenic DLG 200	2-5
2.5. PREMA 5000	2-5
2.6. Piezovac PV 20	2-6
2.7. Vacuum pump	2-6
2.8. Control valves for Helium gas flow	2-7
2.9. Control via socket server	2-8
3.1. Server Control Unit (SCU)	3-3
4.1. Screenshot of the program <code>wsock.py</code>	4-1
6.1. Sample wiring: Pole	6-2
6.2. Wiring of sample holder	6-3
6.3. Wiring of sensors	6-4
B.1. Segment of <code>mpres-run()</code> function	B-2
B.2. SCU UML diagram	B-3
B.3. UML diagram of <code>start_mpres.py</code>	B-4
B.4. Autorange function part 1	B-5
B.5. Autorange function part 2	B-6
D.1. Screenshot: SCU server started	D-1
D.2. Screenshot: SCU info window	D-2

List of Figures

D.3. Screenshot: SCU mpres server error/timeout	D-2
D.4. Screenshot: Command line user interface for starting the mpres server .	D-3
D.5. Screenshot: Editor containing mpres user configuration file	D-4
G.1. Top view of the cryostat	G-2
G.2. Sample holder bottom view	G-5

List of Tables

4.1. AcRb server commands	4-3
4.2. TempCtrl server commands	4-5
4.3. mpres server commands	4-8
4.4. Gpib server commands	4-13
5.1. TempCtrl configuration file	5-2
5.2. AcRb configuration file	5-4
5.3. Gpib configuration file	5-7
5.4. mpres user configuration file	5-8
5.5. mpres configuration file	5-10
A.1. Folder structure	A-1
A.2. html folder structure	A-5
C.1. D-Sub 25 pin to Oxford 10 pin, 10 wire cable	C-1
C.2. D-Sub 25 pin to Oxford 10 pin, 8 wire cable	C-2
C.3. Color allocation: Sample pole	C-2
C.4. sample/sensor channel allocation	C-2
C.5. Sample holder to pole	C-3

Chapter 1

Introduction

This manual is an updated and extended version of [1]. It contains parts of [2], [3] and [4]. The functionality of the mpres measurement station will be described regarding the used equipment and the software. Not every detail will be discussed because every procedure needs proper introduction by a supervisor. Specific questions on program functionality may be answered in the well commented source codes (see table: A.1). You are welcome to update this manual at any time. Its source code can be found in `/measure/doc/raw/`. This text is additionally provided via the website therefore any changes should also be applied to the html page `/measure/var/html/content/readme.pdf`.

Chapter 2

Experimental station

The resistivity under pressure (mpres) experiment station features resistivity measurement of up to four samples at low temperatures under high pressure. Temperatures between 1.5 K and room temperature and pressures up to 25 kbar can be achieved. Resistance R is measured by an AC resistance bridge and multiplied by a sample specific cuboid geometric factor l/A resulting in a resistivity reading ρ .

$$R = \rho \frac{l}{A} \tag{2.0.1}$$

Since a flow cryostat (see fig.: 2.1) is used, the temperature is controlled by coolant flow rate and by a heater. The software controlling this measurement is based on socket-servers and runs on a Linux system. For each device a socket exists, which handles I/O operations. An additional one controls the measurement. Measurement data can be viewed and downloaded on a website and will be stored in a user defined folder of the local file system.

2.1 Equipment

2.1.1 Cryostat

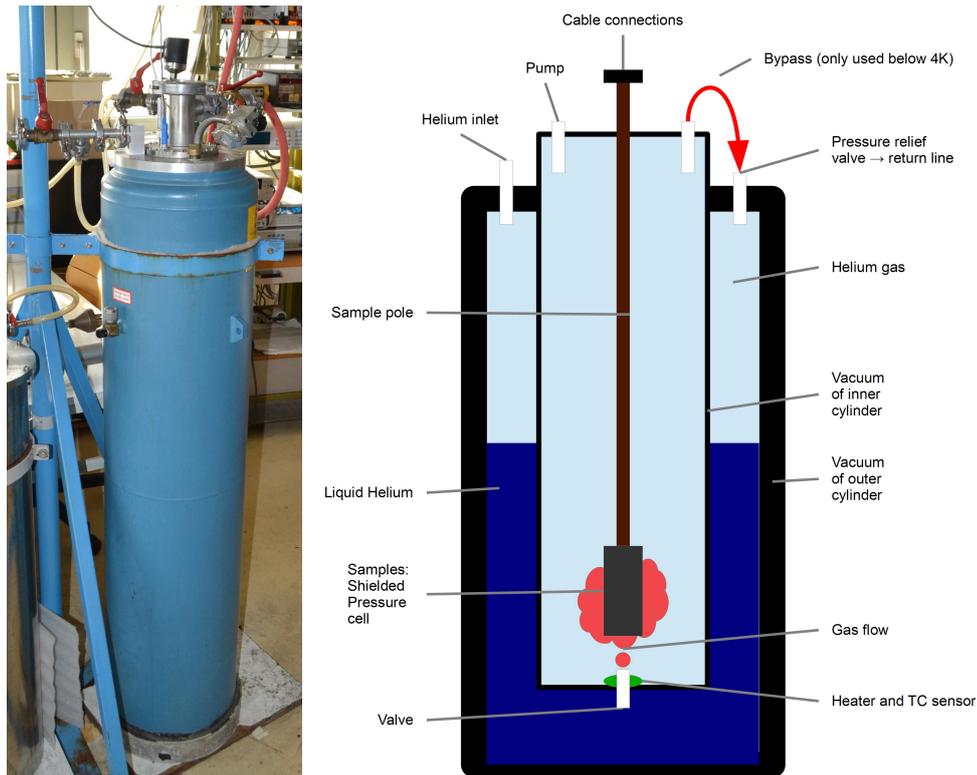


Figure 2.1.: The cryostat in the lab (left) and a sketched profile (right)

The cryostat (see fig.: 2.1) is a thermally insulated vessel that allows the temporary storage of ultra cold fluids. This cryostat is designed for the use with Helium. Generally every cryostat is build the same way, though their interior can differ strongly. Every good dewar or cryostat has a vacuum between the interior and the outside to reduce thermal conductivity and a radiation shielding under the cover plate. The cover plate is manufactured differently for every purpose to hold a number of ducts for inserts and sensors as well as valves (see fig.: G.1). There are different types of cryostat's which vary in the design of the variable temperature insert (VTI).

Some types are:

- Bath cryostat: The sample holder is introduced into a liquid Helium bath. Temperature can not be controlled as good as in the following two types because it relies on the intrinsic warm-up of the sample holder. This type is used for temperatures below 4.22 K where the temperature is controlled via the gas pressure of the liquid He.
- Exchange gas cryostat: The surrounding of the sample holder is completely disconnected from the liquid Helium reservoir but contains a variable amount of exchange gas. Temperature is controlled by exchange gas pressure, which heavily impacts thermal conduction between the sample chamber and the coolant reservoir. Additionally a heat source is needed. The heat source can be an electrical heater or a thermal leakage to the room e.g.: the sample pole.
- Flow cryostat: Used in this arrangement. The sample chamber is thermally insulated to the surrounding Helium reservoir but has a small valve at the bottom. If a pump is activated at the top of the cryostat the evaporating gas is sucked through the VTI, thus cooling the sample holder. A heater around this valve controls the gas temperature and thereby the temperature of the samples.

2.1.2 LakeShore Model 370 AC Resistance Bridge



Figure 2.2.: LS Model 370 AC Resistance Bridge

The LS Model 370 AC Resistance Bridge measures resistances via four point measurement. Measuring more than one channel requires a scanner to be connected to the bridge. Here the LakeShore Model 3716L scanner is installed. This scanner allows

consecutive measurement of 16 samples of low resistance. Although it would be possible to control temperature as well, this option is not used. Due to the AC nature of the resistance measurement it is not possible to use a diode as temperature sensor. Resistances cannot be measured simultaneously. After every channel and measurement range change the bridge needs time to stabilize its current source. This so called „settle time“ is recommended to be around 10 seconds. Hence the acquisition of reliable data takes its time. If the resistance bridge is used to control the temperature it has to switch several times between TC sensor channel and sample channel while acquiring a data point. This would increase the duration and temperature drift during a measurement considerably. Therefore a separate device is used for temperature control. The Model 370 is attached via RS232 serial port. Connection properties are set at the start of the server called 'AcRb'. If the device is plugged in to another serial port or if there are made changes to PCI card configuration, the device file (standard: `/dev/ttyS5`) may change and the configuration file has to be adapted properly. All needed I/O operations are defined in the library 'ls370acrb.py'. Temperature control features and voltage excitation are not implemented. For further information on this device consult the manual in `measure/doc/manuals/` or online.

2.1.3 LakeShore Model 335 Temperature Controller



Figure 2.3.: LS Model 335 temperature controller

The LS Model 335 Temperature Controller (TC) has two sensor inputs and two heater outputs. This measurement requires only one heater, which regulates the temperature of the gas flow. Here only one carbon glass temperature sensor is used. Temperature sensor and heater are located near the bottom VTI valve (see fig.: 2.1). The device is controlled by the TempCtrl server, which is based on the device library 'ls335tc.py'. The cryostat has only one built in TC sensor with a deviation of about -45 K at room

temperature. The sensor gives good readings from 1.5 K up to 40 K. It is only needed for the TC and the temperature readings are irrelevant for measurement data. Therefore this does not affect measurement accuracy but may have an influence on temperature stability during a measurement cycle. The Model 335 is attached via USB though uses an internal USB to RS232 adapter chip. This chip needs a driver (cp210x), present in every Linux distribution. Linux needs an allocation between Vendor-ID, Product-ID and the driver to load the driver upon a USB-hotplug event. The ID-values have been changed by the manufacturer preventing the driver to load automatically. Instead of writing a new driver for this device a new UDEV-rule was created. It tells Linux to load and unload the driver upon a hotplug event using the program 'modprobe'. The corresponding file can be found at: `/etc/udev/rules.d/75-lake-shore.rules` (see Appendix: F). Furthermore the device file is linked to `/dev/l335tc`. If the device is plugged into a different USB port it does not affect the server. Connection properties are set at the start of the server called `TempCtrl`. For more information on this device consult its manual located in `/measure/doc/manuals/` or online.

2.1.4 Helium level



Figure 2.4.: Cryogenic DLG 200



Figure 2.5.: PREMA 5000

The helium level is measured by the Helium level meter Cryogenic DLG 200 (see fig.: 2.4). This device outputs an analogue voltage which then is measured and amplified by a PREMA 5000 voltmeter (see fig.: 2.5). To get the Helium level in *mm* equation 2.1.1 is used. For further information consult the manual [5] in `/measure/doc/manuals/prema5000.pdf`.

$$h[mm] = -0.5 + U[V] \cdot 500 \quad (2.1.1)$$

2.1.5 Barometer



Figure 2.6.: Piezovac PV 20

The barometer Piezovac PV 20 (see fig.: 2.6) measures the pressure inside the VTI. Measurements are not acquired digitally because it serves only as a gauge to monitor the pressure while cooling below 4 K. For further information consult the manual [6] in </measure/doc/manuals/PV20.pdf>.

2.1.6 Vacuum pump



Figure 2.7.: Vacuum pump

The vacuum pump (see fig.: 2.7) and the attached valve (see fig.: 2.8) control the gas flow into the VTI. Additionally it is used to suck liquid Helium into the VTI for cooling



Figure 2.8.: Control valves for Helium gas flow. The screw on the left hand side is used for coarse justification and for fully opening the valve. The micrometer screw on the right hand side is used for fine adjustments, while the left one has to be fully closed. The gauge can be used for roughly tuning the pressure inside the VTI. For more exact values use the barometer (see 2.1.5)

below 4K. This pump has a high volumetric flow rate and should be used to reduce the gas pressure down to about 54 mbar (~ 2.2 K). To reach lower temperatures a high vacuum pump must be used.

2.2 Software

This software is written in python 2.7 and was designed to run on a Linux system. PyQt4, a cross platform widget tool-kit, was used to create the GUI `server_control.py`. All plots shown on the website are generated by Gnuplot 4.7. Additional libraries and tools located in `/home/pat/` are needed for the software to run properly. The `pat` libraries were written by Prof. Herbert Müller. See table A.1 for details on the software folder structure and its contents.

This software is highly adapted to the purpose at hand and it will not work for other measurement systems without major modifications, therefore a proper installation procedure has been found to be obsolete.

Server I/O operations are handled by individual Socket-Servers. The measuring process is as well controlled by a socket server. A server can be controlled by sending command strings to the socket located in the file system (`measure/var/socket/`) using

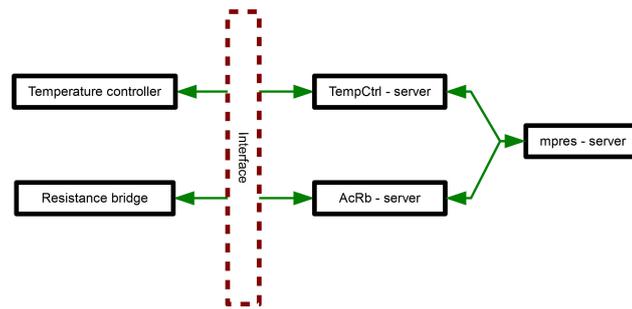


Figure 2.9.: Control via socket server

the program 'wsock.py'. Servers handle each command in a new thread which allows simultaneous control of several devices. If an error occurs during command handling, only one thread will shut down. Unless this thread was essential for the server, the latter will remain stable. Otherwise the server process will freeze and must be killed manually. The server process ID is stored in `/measure/var/lock/servername.pid` and is additionally shown in the GUI. If one server is not running properly only the measurement server may be affected.

Chapter 3

Starting a measurement

1. Use the program `server_control.py` to start the webserver, resistance bridge (AcRb) server, gpib server and temperature control (TempCtrl) server in any order (see chapter:3.1). They do not need any user input. These servers are configured to suit the measurement requirements and should only be modified if those change. Consider first adapting the configuration files before altering the code.
2. Start the measurement (mpres) server via server control unit (see chapter 3.1). A terminal with two tabs will open. Use the right tab to continue (see fig.: D.4). Ignore error messages coming from the server control unit (SCU) that might appear during start-up (see fig.: D.3).
 - Enter a configuration file path and filename. The path has to be relative to `/home/mpres/measure/conf/` and should contain a folder name identifying the user. The filename must change for every measurement and end in `*.conf`. Example: `/IMM/Imm_Cer.conf`
 - Enter a template path and filename or drag and drop a previously used configuration file from the file explorer to the terminal. Use any configuration file from a previous measurement or hit enter to use an empty template.(Format: `[absolutepath]/[filename].conf`)

- A text editor will open the user configuration file (see fig.: D.5). Edit this file:
 - Enter the absolute path of the desired measurement data folder in section `[names]` subkey `dir`. (Format: `/home/mpres/measure/var/data/[username]/[measurement]/`). This folder must be empty at every server start.
 - Enter the name of output files in section `[names]` subkey `FileName` (see chapter A 10).
 - In section `[measure]` use either subkey `R` for ramping temperature control or subkey `T` for setpoint control and delete or comment the other.
 - Edit the remaining entries. See 5.4.1 for further information.
 - Save and close the user configuration file to continue. A message will appear in the terminal when the server is ready to receive commands.
3. In the left tab of the terminal mentioned (see fig. D.4) above the program `wsock.py` is running. Use this to send commands to servers (see chapter 4).
 4. Send the command `mpres record` to acquire data while cooling.
 5. Send the command `mpres measure` to start a measurement with active temperature control.

When an error condition occurs a server may terminate early. Then its `*.pid` file may have to be removed manually. Before removing a `*.pid` file execute the command `„kill [number]“` or `„kill -9 [number]“` twice to make sure the program does not run any more. `[number]` is the process ID which will be terminated (`kill`) or forced to be terminated (`kill -9`) and is to be replaced with the content of the respective `*.pid` file.

NOTE: By default the temperature controller heaters will be switched off at a sample temperature above 200 K. Above this temperature no temperature control will be possible. This safety precaution can be overridden by using the command: `mpres SET T_LIMIT` (see table: 4.3).

3.1 Starting servers via Server Control Unit

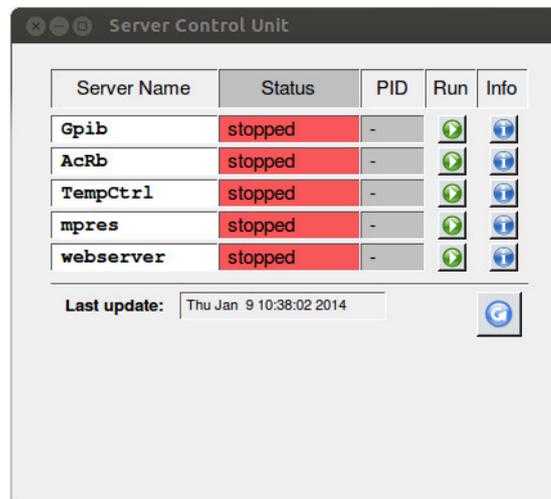


Figure 3.1.: Server Control Unit (SCU)

Open a terminal and execute the program `server_control.py` (SCU). A GUI as shown in figure 3.1 will appear. To start a server click on the green arrow icon in the **Run** column. A stop icon will appear instead of the green arrow icon if a server is running. Servers will be stopped by clicking the red **stop** button in the same column. Always start only one server at a time, then wait for a return message. If the start-up procedure was successful it should display: „`[name] -Server ready to receive commands.`“ (`[name]` being the respective server name). Major errors are shown in the **Status** column. Clicking at an item in the **Info** column will open a window with run-time and configuration data as well as any output and error messages (see fig.: D.2). To update the SCU display, click the refresh button on the lower right. The **PID** column shows the server process ID. Output and error messages are rerouted to files in the folder `measure/var/log/`.

3.2 Starting servers via terminal

Open a terminal and execute the following commands in any working directory to start the respective server:

- `Gpib.py`: Neither arguments nor options can be given.
- `AcRb.py` and `TempCtrl.py`: An alternative configuration file can be passed as an argument.
- `start_mpres.py`: Starts the two-tabbed terminal mentioned above. Does neither have arguments nor options.
- `mpres.py`: Needs a user defined configuration file (`user.conf`) as an argument. The basic configuration file `mpres.conf` can be passed additionally as an argument by using the option `-c`. Keep in mind that the folder stated in the user defined `*.conf` file, section `[names]`, sub-key `Dir` has to exist and must be empty, otherwise the server will terminate early.
- `my_webserver.py`: Has neither arguments nor options.

If a server is started via terminal, output and error messages will be printed inside the terminal instead of being rerouted to a file.

3.3 Retrieving measurement data

Measurement data can be accessed directly in the folder defined by the user in the `mpres` user configuration file (see table: 5.4). It should be placed in `/measure/var/data/userpath/`. Additionally all data files can be downloaded via the website, if access to the website `http://mint14.ifp.tuwien.ac.at:8080/` is provided. For details on output files see Appendix E or simply open any file located in your measurement folder.

Chapter 4

Server communication

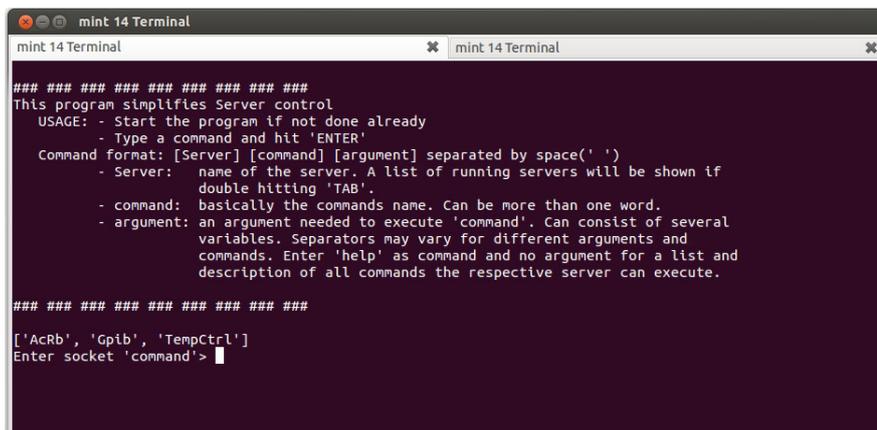


Figure 4.1.: Screenshot of the program `wsock.py`

The program `wsock.py` has been designed to communicate with the servers. Open it in any terminal or use the tab provided when starting `mpres` server via SCU (see fig.: 4.1). This program is a command line based user interface. It features a command history which can be accessed by the following keyboard short-cuts and server and command auto-completion:

- `<ArrowUp>` / `<ArrowDown>`: Scroll up/down in the history and edit the previous/next commands.
- `<Ctrl>` + `r`: Search the history for the last command that contained the letters you're typing.

- `<Tab>`: Auto-complete server names or commands if hit once. Hit `<Tab>` twice for a list of controllable servers/usable commands.

A command consists of several strings separated by blanks: `[server] [command] [arguments]`

- `[server]`: name of a running server. Can be one of the following: `mpres`, `AcRb`, `TempCtrl` or `gpib`
- `[command]`: A command consists of several strings and arguments each separated by blanks. List of commands implemented to every server by the `socket_server.py` library:

- `help` : gives a list of all special commands, their usage and function for the respective server.
- `read` : Print runtime or configuration information. One of the following upper case strings is needed as an argument:

- * `CFD`: for printing the whole configuration dictionary
- * `RTD`: for printing the whole run-time dictionary

Sub-contents of the respective dictionary can be accessed directly if the keys are given as an additional argument, each separated by a blank. Sub-keys must appear in storage order, are case sensitive and consist of one string (e.g.: `mpres read CFD names DIR` prints the measurement data location).

- `set log_level` : Set logging level. Needs a negative integer as the new level. Defines how many entries will be made in the `user.log` file.
- `get log_level` : Print logging level.
- `get pid` : Print PID (Process ID).
- `quit` : Stop or quit operation.
- `stop` : Stop or quit operation.

Some commands may be overwritten by special commands of the respective server. For a list of these special commands use `help` or refer to the tables of the required server (`AcRb`: 4.1, `TempCtrl`: 4.2, `mpres`: 4.3, `gpib`: 4.4). **NOTE:** Commands may take several minutes to be executed, if a server is busy otherwise or locked during a critical process.

4.1 AcRb server

The AcRb server handles I/O between the PC and LakeShore Model 370 AC Resistance Bridge. It acquires resistance and temperature data.

AcRb-Server commands

Table 4.1.: AcRb server commands

COMMAND NAME	PARAMETER		FUNCTION
	NUMBER	DESCRIPTION	
STOP	0		Stop server and switch hardware settings to a safe state as defined by [exit] section in <code>AcRb.conf</code> .
QUIT	0		Stop server, leave hardware settings as they are.
GET T	1	channel(1-16)	Get temperature in Kelvin.
GET R	1	channel(1-16)	Get resistance in Ohm.
SET DEBUG	2	target(LS370), level (negative integer)	Change debug level of <code>target</code> . Standard is 0 and output is sent to <code>/var/log/user.log</code>
MEASURE	3	channel(1-16), unit(K,O), An- zahl(1+)	Get the mean value of <code>Anzahl</code> readings from <code>channel</code> in <code>unit</code> .
SET RANGE	3	channel(1-16), range, excitation	Set range and excitation for a specific channel (see LS370 manual for applicable values).
SET EMAX	2	channel (1- 16),e.max (see LS370 manual for applicable values)	Overwrite maximum allowed excitation which is stated in <code>AcRb.conf</code> for a channel.

Continued on next page

Table 4.1 – continued from previous page			
COMMAND NAME	PARAMETER		FUNCTION
	NUMBER	DESCRIPTION	
GET CURVE	2	channel(1-16), what(a,h)	Get calibration curve data which is allocated to a specified channel.(a= all points, h= only header)
CHECK CURVE	2	curve_no(1-20), what(a,h)	Get calibration curve data from a chosen curve number.(a= all points, h= only header)
SET CURVE	1	filename	Feed a temperature response curve table from filename to the device. The curve number is set according to the file-header. For further information on tables refer to 7 or <code>/etc/sensors/Readme.odt</code>
ALLOCATE CURVE	2	curve_no (1-20), channel (1-16)	Allocate curve to channel. Channel is active afterwards.
STATUS	0		Return active channel.
RAW	1	<command>	Send a command string directly to the device, which must be given as a parameter between <>.
TEST	0		Scan through all activated channels with autorange (samples and sensors). Use for testing wire connections. If the AcRb device display shows an error message on any field check the respective leads.

4.2 TempCtrl server

The TempCtrl server handles I/O between the PC and LakeShore Model 335 Temperature Controller. This server controls the temperature of the helium gas flow.

TempCtrl-Server commands

Table 4.2.: TempCtrl server commands

COMMAND NAME	PARAMETER		FUNCTION
	NUMBER	DESCRIPTION	
STOP	0		Stop server. Leave temperature as it is.
QUIT	0		Stop server and switch temperature controller to a save state. (Switch all heaters off.)
GET T	1	Sensor(A,B)	Get temperature in Kelvin up to six significant digits.
GET R	1	Sensor(A,B)	Get resistivity in Ohm.
GET P	1	Heater(1,2)	Get heater power. Returns a list: [power in %, power in W, heater range]
GET SETP	1	Heater(1,2)	Get setpoint information. Temperature in Kelvin up to six significant digits.
GET TCPID	1	Heater(1,2)	Get active PID values.
GET CURVE	2	curve_number (21-51), what(a,h)	Get calibration curve data. (a= all points, h= only header)
GET OUTMODE	1	Heater(1,2)	Get heater output mode.
SET SETP	2	Heater(1,2), Temperature (in K)	Set a new temperature setpoint for a heater.

Continued on next page

Table 4.2 – continued from previous page			
COMMAND NAME	PARAMETER		FUNCTION
	NUMBER	DESCRIPTION	
SET HRANGE	2	Heater(1,2), hrange(0,1,2,3)	Set the maximum power output of a heater to: 0=Off, 1=0.5W, 2=5W, 3=50W
SET TCPID	2	Heater(1,2), P(0.1-1000), I(0.1-1000), D(0-200)	Set P,I and D parameters for a heater.
SET OUTMODE	2	Heater(1,2), modelist(X,Y,Z)	Configure output mode. Consult LS335 manual(p.121 „OUTMODE“) for information on possible values for modelist.
SET DEBUG	2	target (LS335), level (negative Integer)	Change the debug level of target. Standard will be 0 and output is sent to /var/log/user.log
TABLE	2	curve_number (21-51), filename(*.tbl)	Feed a temperature response curve table from filename to the device with curve_number which must match the respective entry in the table file. For further information on tables refer to 7 or /etc/Sensors/Readme.odt
START WATCH	2	points (10-1000), time (10-1000)	Start a cyclic temperature watch. Temperature watches are implemented but not used during this measurement. points: number of points stored as RoundRobin-object. time: in seconds between acquiring a new point.

Continued on next page

Table 4.2 – continued from previous page			
COMMAND NAME	PARAMETER		FUNCTION
	NUMBER	DESCRIPTION	
END WATCH	0		End a previous temperature watch.
DEV WATCH	2	channel(A,B), points(1-1000)	Get min/max deviation of a previously started cyclic temperature watch. points give the number of values used for the calculation of the deviation.
WRITE WATCH	0		Write T/t of a previously started cyclic temperature watch. All files in the [html] section of the *.config file are updated.
SAVE WATCH	2	channel(A,B), file-name	Save T/t of a previously started cyclic temperature watch to file
STATUS	0		Print temperature controller status. Sensor, curve number; heater, status
RAW	1	<command>	Send a command string directly to the device, which must be given as a parameter between <>.

4.3 mpres server

The mpres server controls the whole measurement process by interacting with the servers mentioned above. It creates the output files as well.

mpres-Server commands

Table 4.3.: mpres server commands

COMMAND NAME	PARAMETER		FUNCTION
	NUMBER	DESCRIPTION	
STOP	0		Stop server.
QUIT	0		Stop server and leave system as it is.
END	0		Stop server.
STATUS	0		Return status information of this server.
STATE	1	state (10, 15, 50, 70, 99)	Send the server to a different state. Changing this value may take several minutes to take effect, depending on the state the server was in before this command was sent. Warning: Measurement can hang up, when changed improperly.
			Continued on next page

Table 4.3 – continued from previous page			
COMMAND NAME	PARAMETER		FUNCTION
	NUMBER	DESCRIPTION	
		<p>10 Set next setpoint and continue setpoint controlled (SPC) measuring procedure.</p> <p>15 Wait for the minimum number of required points for temperature watch and continue SPC measuring procedure.</p> <p>50 Measure one cycle and continue SPC measuring procedure.</p> <p>70 Measure continuously with no temperature control. Time between two measurement cycles is defined inside <code>mpres.py</code> ($\sim 5 \cdot 3$ seconds). To exit this state the user must input a new state.</p> <p>99 Server idling state.</p> <p>100 Initiate a measurement with ramping temperature control.</p> <p>170 Pause a continuous (state 70) or temperature controlled (state 100) measurement. Preferably use „PAUSE“ or „CONTINUE“ commands to ensure proper data handling.</p>	
SET RANGE	1	temperature (in Kelvin)	Set the next setpoint to temperature. Warning: Measurement will hang up, when changed improperly. You should check the RTD <code>Tset</code> -entry for an appropriate point.
DEL RANGE	1	Index integer	Delete entries from temperature list. All entries greater equal than index are deleted.
Continued on next page			

Table 4.3 – continued from previous page			
COMMAND NAME	PARAMETER		FUNCTION
	NUMBER	DESCRIPTION	
APP RANGE	5	Tstart[K] Tend[K] dT[K] dT_stable[K] dt_stable[s]	Append a list of new setpoints to the present list. From T_start to T_end every dT Kelvin a setpoint is added. The temperature is considered stable, if the measured temperature deviation from the last dt_stable seconds is lower than dT_stable.
The commands „SET RANGE“, „DEL RANGE“ and „APP RANGE“ are only affecting setpoint controlled measurements. Ramp definition changes are not implemented.			
SET DEBUG	2	target (measure), level (negative Integer)	Change the debug level of target. Standard is 0 and output is sent to /var/log/user.log
MEASURE	0		Start temperature controlled measurement.
RECORD	0		Measure continuously with no temperature control. Time between two measurement cycles is a fixed value set inside the program. To exit this state input a new state.
PAUSE	0		Send Server to an idling state PAUSING any measurements. Previous state can be resumed by using either CONTINUE or RESUME.
RESUME	0		Return to state that was active before PAUSING.
CONTINUE	0		Same as RESUME.

Continued on next page

Table 4.3 – continued from previous page			
COMMAND NAME	PARAMETER		FUNCTION
	NUMBER	DESCRIPTION	
INTERRUPT	0		Send Server to an idling state INTERRUPTING any measurements. WARNING: Data will be saved to output files and overwritten if another measurement is started. Measurements can NOT be resumed with CONTINUE or RESUME .
TC WINDOW	3	TcHigh (float in K) TcLow (float in K) divisor (integer)	Set temperature window in which T/R data from pressure sensor is acquired manually. TcHigh, TcLow define the window. divisor defines the frequency of data acquisition. Use this to reduce measurement duration if the window is set very wide. Usage of "1" is recommended. Automatic window definition is disabled after issuing this command.
AUTO PID	1	(True, False)	True= set heater range and PID values according to *user.conf file. False= does not change PID or hrange automatically.
Continued on next page			

Table 4.3 – continued from previous page			
COMMAND NAME	PARAMETER		FUNCTION
	NUMBER	DESCRIPTION	
SET M_PID	3	heater (1,2) hrange (0, 1, 2, 3) PID (as a list separated by commas (,) : P(0.1-1000),I(0.1-1000),D(0-200))	Set PID's manually. Remember to turn auto-PID off first with the command AUTO PID OFF.
TEST	0		Measure all samples once. Use to test if any leads are open. If the LS370 AC Resistance Bridge shows an error message on any display field check the respective leads or refer to Model 370 manual for a description of the different error messages.
GET HE_LEVEL	0		Read helium level once.
SET T_LIMIT	1	temperature limit (float in K)	If the sample temperature exceeds this temperature, the temperature controller will be switched off. By default this happens at a sample temperature of 200 K, which will be overridden by executing this command.

4.4 Gpib-server

This server is used for any device attached via Gpib bus. In the current arrangement only the helium level (Prema 5000) will use this server. To retrieve the helium level the device has to be set up correctly by changing to channel 9 and setting up measurement parameters. To be done with the command (full `wsock.py` command) `gpib send p5000 <VDR2A0M9L1Q0>`. Afterwards a voltage reading can be retrieved with the command `gpib get p5000 <S0>`. The Helium level in mm can be calculated out of this voltage reading with equation 2.1.1.

Gpib-Server commands

Table 4.4.: Gpib server commands

COMMAND NAME	PARAMETER		FUNCTION
	NUMBER	DESCRIPTION	
STOP	0		Stop server: Don't stop if there are still devices registered.
QUIT	0		Quit server: Quit server regardless of registered devices.
REG	1	name of device	Register a device. Without de-registering the Gpib server cannot be stopped.
DREG	1	name of device	De-register a device.
SEND	2	gpib address or device name, command	Send a command to a specific device. Commands must be put between <>. For a list of available commands see the device manual in <code>/measure/doc/manuals/</code> .

Continued on next page

Table 4.4 – continued from previous page

COMMAND NAME	PARAMETER		FUNCTION
	NUMBER	DESCRIPTION	
GET	2	gpib address or device name, command	Send a command to a device and return answer. Commands must be put between <>. For a list of available commands see the device manual in <code>/measure/doc/manuals/</code> .
SPOLL	1	gpib address or device name	Send a serial poll request to a device.
GTL	1	gpib address or device name	Send GTL (goto local) to a device.
SET DEBUG	2	target (gpib), debug level (negative Integer)	Set debugging (log) level of this server. Output will be sent to <code>/var/log/user.log</code>

4.5 Webserver

The webserver provides access to measurement data via network. It can not be controlled by `wsock.py`. The website where current and past measurement data can be viewed in form of plots and download recent measurement data files is by default:

`http://mint14.ifp.tuwien.ac.at:8080`

The port can be changed in `/measure/etc/webserver.port`. Standard value is 8080.

NOTE: There are two measurement programs on this computer and each provides a website. If the ports are set to the same value problems with the websites may occur. Standard value for the other website port is 8000.

Plots will not be viewable on machines that do not have access to the website. The homepage is created by the program `update_website.py`. All pages are written in HTML. Plots are created by Gnuplot as html5 canvas-objects. Canvas objects need access to several JavaScript libraries and icons, all provided via the webserver (see table A.2).

The program `update_website.py` is executed every five minutes by crontab, a built in Linux scheduler. Additionally it is executed at the end of a measurement.

Chapter 5

Configuration files

The purpose of a configuration file is to adapt a server without changing the source code. All configuration files are stored as a dictionary by the server. Dictionaries are special data structures in python. They consist of **key:value**-pairs. Values can be any data-type even dictionaries and keys usually are integers or strings without blanks. Every key is enclosed between rectangular parenthesis `[key]`. Keys define the different sections of the configuration file. Each of those sections can consist of several **sub-keys**. They are located at the beginning of a newline and separated from their value by one equal sign „`=`“. Comments, which are ignored, are marked by a leading number sign „`#`“.

Example:

```
[key]
subkey_1=value_x
subkey_2=value_y
#comment
```

Keys and sub-keys are case sensitive and should not be edited since their names have major effects on server functionality. Some keys or subkeys need an iterator (e.g.: subkeys of `[init]` sections). Iterators can either be integers (1,2,3 ...) or strings (a,b,c ...) and can be changed arbitrarily. **keys subkeys and values** must not contain spaces „ “. If a **key:value** pair is redundant use `None` as value and do not delete the key. **Blank values or missing keys may lead to early server termination.**

5.1 TempCtrl server

Table 5.1.: TempCtrl configuration file

Absolute path and filename: <code>/home/mpres/measure/etc/TempCtrl.conf</code>		
[SECTION] or KEY	EXAMPLE VALUES	DESCRIPTION
[com]		Communication parameters.
dir	<code>/home/mpres/measure/var</code>	Directory containing folder structure of servers and their <code>*.pid</code> files.
socket	TempCtrl	Name of the socket, which can be accessed by the user or other programs.
pid_file	TempCtrl.pid	Name of the file where the server process ID is stored.
sttyX		Connection properties (serial bus) of the device which is controlled by this server. subkey-format : <code>stty</code> followed by an iterator.
[device]		Device dictionary needed for the device library (<code>device.py</code>).
dir	<code>/home/mpres/measure/var</code>	Parent folder of server specific files.
type	rs232	A device can be connected via RS232 or GPIB. If connected via GPIB this section needs other entries.
file	<code>/dev/l335tc</code>	Location of the device-file. <code>ls335tc</code> device file was redirected to the stated folder to prevent different locations if connected at another USB-Port.
[limits]		Temperature controller safety parameters.
P1Max	50	The heater ranges(i.e.: output power) for heater 1 are calculated from this value: $0=0*P1Max$, $1=0.01*P1Max$, $2=0.1*P1Max$
P2Max	50	Same for heater 2.
Tmax	310	Highest allowed setpoint temperature.
[check]		Enable/disable sensor check.

Continued on next page

Table 5.1 – continued from previous page		
[SECTION] or KEY	EXAMPLE VALUES	DESCRIPTION
sensors	0	1: Enabled; 0:Disabled. Will check the values of sensor_X against the device internal curve header allocated with sensor X.
[init]		Initialization sequence of the device controlled by this server.
10_Display	DISPLAY 6	The key begins with a number which is used to sort the different commands. This number is separated by „-“ from a short description(usually only one keyword). Its value contains a command string and all the attributes needed, just like if it was fed to the device directly.
[exit]		Same format than [init]- section. Will be called if the server receives a <code>stop</code> command. It will be ignored if a <code>quit</code> command is received.
1_Control	SETP 1,0;SETP 2,0	Multiple commands are separated by „;“.
[sensor_A]		This section is needed if a sensor check should be performed. Otherwise this is used for documentation. The entry <code>curve</code> is always used. The character after „-“ is used to allocate this section to sensor A or B, it is not an iterator.
curve	25	Curve number is an Integer from 1-59. 1-20 are standard curves determined by the manufacturer, 21-59 are fully editable user curves.
name	Germanium	Sensor name as a text with up to 15 characters.
sn	CGR160605	Serial number is a text with up to 10 characters.
format	4	Specifies the curve data format. Possible values are: 2: V/K, 3: Ω /K, 4: $\log(\Omega)$ /K
coeff	1	Temperature coefficient: 1= negative, 2= positive
limit	330.100	Upper temperature limit of the curve in Kelvin.
Continued on next page		

Table 5.1 – continued from previous page		
[SECTION] or KEY	EXAMPLE VALUES	DESCRIPTION
table	/measure/etc/sensors/Ge_TmpCtrl.tbl	Absolute path of the used *.tbl data file. Used for documentation.
display	Ge	This name will appear on the display if specified. Refer to Model 335 manual (p.117) command: INNAME.
#[sensor_B]		The model 335 features the use of two sensors A and B.

5.2 AcRb server

Table 5.2.: AcRb configuration file

Absolute path and filename: /home/mpres/measure/etc/AcRb.conf		
[SECTION] or KEY	EXAMPLE VALUES	DESCRIPTION
[check]		Enable/disable sensor check.
sensors		1: Enabled; 0:Disabled. Will check the header of file stated in <code>file</code> subkey of sensor defining <code>locX</code> sections (see later) against the device internal curve header allocated with sensor X. If enabled and and comparison fails the server will not start. Deactivate if storing/allocating new sensor tables while server is running.
[com]		These sections are basically the same as in <code>TempCtrl.conf</code> .
[init]		
[exit]		
[device]		

Continued on next page

Table 5.2 – continued from previous page		
[SECTION] or KEY	EXAMPLE VALUES	DESCRIPTION
file	/dev/ttyS5	The device file of the Model 370 AcRb is not redirected. If connected to another serial port than S5 this entry has to be changed accordingly.
[time]		
settle	10	Defines the settle time in seconds after a channel, range or excitation change. Good values start at 10 and are not lower than 3.
[locX]		This section is used to fully define an input channel. If more than one is needed, the keyword <code>loc</code> must be followed by an enumeration string (X in this example).
name	Cernox_HM_K	If this <code>locX</code> defines a sensor, state it's name. N.B.: If this <code>locX</code> defines a sample its value must be „Sample1“, „Sample2“, „Sample3“ or „Sample4“ respectively. Those names cannot change.
status	2	Status of this section: 0= Off, 1= channel is active, 2= this section will only be used for display allocation but should contain every element.
file	None	If a sensor curve *.tbl-file is given with its absolute path as a value, the file-header entries will (always!) be checked against the curve header of the allocated curve stored in the device.
sn	X35528	Documentation of the sensor's serial number.
crv_no	2	Curve number which will be allocated to this channel at the start of the server.
tempco	1	Temperature coefficient of the curve: 1=negative, 2= positive
channel	5	The channel (1-16) this section refers to.
display	2	This channel will be shown on the display at the given location (1-8).
unit	K	Defines if the display shows temperature (K) or resistance (O) readings.
Continued on next page		

Table 5.2 – continued from previous page		
[SECTION] or KEY	EXAMPLE VALUES	DESCRIPTION
Res_start	200kOhm	Start value of resistance reading range. Values 1-22 are possible and can be entered as value in Ohm (see: <code>/doc/notes/table_rng_exc.ods</code> for allowed values). This will be overridden by a <code>mpres.user.conf</code> entry if this <code>locX</code> defines a <code>SampleX</code> .
Exc_start	100nA	Start value for this channel's excitation. <code>Exc_start</code> and <code>Res_start</code> are not arbitrary (see: <code>/doc/notes/table_rng_exc.ods</code> for possible values). This will be overwritten by a <code>mpres.user.conf</code> entry if this <code>locX</code> defines a <code>SampleX</code> .
Exc_max	15	Maximum allowed excitation for this channel. WARNING: Some channels (samples and pressure sensor) will be connected in series. <code>Exc_max</code> values of such channels may effect others.
Type	1	0: autorange is off, 1: autorange is on. <code>autorange</code> refers to the autorange function in <code>ls370acrb.py</code> not the device's autorange option.
mode	1	1 for current excitation. 2: voltage excitation (not implemented).
# Max_Error	0.25	Optional: If present it overrides the standard value of 0.5 in <code>self.check()</code> of <code>ls370acrb.py</code> . Purpose: if maximum deviation of measured values is higher than $Error_{max} * mean(values)$ sleep for settle time and measure (only!) one (for 0.25) more time.

5.3 Gpib server

Table 5.3.: Gpib configuration file

Absolute path and filename: /home/mpres/measure/etc/gpib.conf		
[SECTION] or KEY	EXAMPLE VALUES	DESCRIPTION
[com]		Communication parameters
dir	/home/mpres/measure/var	Directory containing folder structure of servers and their *.pid files.
socket	Gpib	Name of the socket, which can be accessed by the user or other programs.
pid_file	Gpib.pid	
dev	/dev/gpib	
[device_p5000]		This section defines a device called „p5000“. Such a section registers the device in the Gpib server and makes it controllable via <code>wsock.py</code> . For other devices other sections like this one must be added. Device sections are defined by the string <code>device</code> followed by a separator „-“ and the device name.
adr	5	Address the device is set to.
id	a,b,c	abc being identification parameters such as end of input definitions etc.. which the device must be set to. Does not exist for Prema 5000.
id_cmd		Command to retrieve the previous (id) parameters from the device. If none exists leave empty .

5.4 mpres server

This server needs two configuration files. The first is used for more consistent server configuration parameters `mpres.conf`. The second will change with every measurement. The Path, though generally user defined, should be relative to `/measure/conf/userpath/`. The filename is user defined using the extension `*.conf`.

5.4.1 mpres: User configuration file (`user.conf`)

Table 5.4.: mpres user configuration file

Absolute path and filename: <code>/home/mpres/measure/conf/*path/*filename.conf</code>		
[SECTION] or KEY	EXAMPLE VALUES	DESCRIPTION
[names]		
Operator	JJ	Enter your name or initials.
Dir	<code>/home/mpres/measure/var/data/TestRun_03_04/</code>	Enter the location where measurement data shall be saved. If this folder contains measurement files the server will terminate early.
FileName	Test_1	Enter a filename for your measurement data files.
[measure]		Define all necessary measurement parameters.
E_Max	None	Set a maximum excitation for all sample channels (and whatever channel is connected in series!). Overrides maximum excitation defined in <code>AcRb.conf</code>
TAbsEnd	250	Upper temperature limit for setpoints. Set this lower than room temperature as a precaution.
n.sample	20	Specifies the Anzahl of readings that will be used for the mean value of a SAMPLE resistance or temperature measurement.
Continued on next page		

Table 5.4 – continued from previous page		
[SECTION] or KEY	EXAMPLE VALUES	DESCRIPTION
n_sensor	20	Specifies the Anzahl of readings that will be used for the mean value of a SENSOR resistance or temperature measurement.
T	6,30,3,0.025,120; 40,160,20,0.03,120	Define measurement setpoints as well as temperature stability criteria. Format: T_start [K], T_end [K], T_step [K], dT [K], dt [s]; next zone ... Zones are separated from each other with „;“, values with „,“.
R	200,0.2,0.5; 300,0.5,1.2	Define measurement ramp criteria. Format: T_End [K], T_slope [K/min], dT [K]; ... Several zones can be given separated by „;“. T_slope has to be an integer multiple of 0.1. dT should be $\geq 2 * T_slope$. From initial temperature or T_End of previous zone to T_End the temperature will be raised by T_slope K in 1 min. Measurement starts, if the temperature has been increased by dT K. If dT is chosen very small (< 0.05 K) inside the pressure sensor acquisition window this may affect its data acquisition frequency and thus the temperature resolution of pressure sensor data.
[Pressure]		
pressure	60bar	Documentation of applied pressure.
PressureCritH	80	Define the acquisition window of pressure resistance. Values are given in K.
PressureCritL	52	
auto_parameter	0	Experimental: If set to 1 the pressure resistance data acquired while cooling is used to set the above window automatically. CAUTION: The high temperature drift while cooling renders the acquired data useless, therefore the suggested procedure will not work. Setting this parameter to 0 is highly recommended.
[Sample1]	The same entries must exist for Sample2, Sample3 and Sample4.	
Text	3.3Ohm	Enter a sample name or description.
Continued on next page		

Table 5.4 – continued from previous page		
[SECTION] or KEY	EXAMPLE VALUES	DESCRIPTION
length	0.00153	Sample length in m. Distance between voltage leads on the sample.
breadth	$0.953e - 3$	Sample breadth in m
width	$1.013e - 3$	Sample width in m
CRE	14,6.32Ohm,100uA	Channel to whom the sample is attached to, range with which the autorange function should start, excitation with which the autorange function should start. For a list of allowed values consult the LS370 manual. Channels should not be changed by the user. TO DEACTIVATE A SAMPLE: first integer of CRE must be 0. The rest is not important. Example: CRE=0,6.32mOhm,10mA all previous subkeys should have the value <code>None</code> .

5.4.2 mpres: Server configuration file

Table 5.5.: mpres configuration file

Absolute path and filename: /home/mpres/measure/etc/mpres.conf		
[SECTION] or KEY	EXAMPLE VALUES	DESCRIPTION
[com]		The mpres server does not communicate with any device directly, so there is no need for sttyX- entries. The rest stays the same as stated in previous configuration files.
[meas.dev]		Defines the location of the devices, in this case servers, used for a measurement.
dir	/measure/var/ socket	Absolute path of the folder containing socket-files.
t_ctrl	TempCtrl	Temperature controller socket filename.

Continued on next page

Table 5.5 – continued from previous page		
[SECTION] or KEY	EXAMPLE VALUES	DESCRIPTION
r_bridge	AcRb	Resistance bridge socket filename.
[sensors]		This section defines the sensors attached to the different devices. Format: channel,serial_number. These entries are compared to the respective entries in the other servers.
HolderGe	5,X35528	These entries will be checked against [locX] sections in AcRb.conf.
HolderPt100	6,P23011	
Pressure	15,lead	
TempCtrlGe	A,CGR160605	This entry will be checked against [Sensor_X] section in TempCtrl.conf.
Tc_half	1,35;2,50; 3,100;4,280	List of tuples of a divisor (integer) and temperature-delta (float). If the window in which pressure sensor data is acquired is lower than the here stated temperature-delta $n/divisor$ data points will be acquired instead of n. Only temperature controlled measurements are affected.
[TempCtrl]		Temperature control variables. Not directly connected to TempCtrl server.
TEndGe	50	Below this temperature [K] the holder germanium sensor is used as a reference. Above this temperature the PT100 is used.
Stability-Timeout	2000	Time in seconds after which a measurement cycle is triggered regardless of the temperature stability (SPC) or temperature difference to previous measurement (ramping TC).
update	5	Time in seconds between two temperature readings used for stability definition.
[PID_loop1]		Defines the PID values for heater 1 up to a stated Temperature. Format: T[K],P (0.1-1000), I (0.1-1000), D (0-200), hrange (0,1,2,3). hrange values: 0:heater off, 1:P_max=0.5 W, 2:P_max=5 W, 3:P_max=50W

Continued on next page

Table 5.5 – continued from previous page		
[SECTION] or KEY	EXAMPLE VALUES	DESCRIPTION
PID1	30,410,32,2,2	All PID-subkeys must be enumerated with Integers. Below 30 K use $P = 410$, $I = 32$, $D = 2$, $hrange = 2$
PID2	140,150,10,1,3	From 30 K to 140 K use $P = 150$, $I = 10$, $D = 1$, $hrange = 3$.
PID3	350,250,10,0,3	From 140 K to 350 K use $P = 250$, $I = 10$, $D = 0$, $hrange = 3$.
[PID_loop2]	Same as PID_loop1 but for Heater 2. General key and one subkey must exist, otherwise the server may not start.	

Chapter 6

Wiring of samples and sensors

The wiring shown in figure 6.1 should not be changed. If a channel of the LS Model 370 is switched off or not in use, its pins will be short circuited with the ground potential of the D-Sub connector. Since the samples cannot be connected straight forward (see next chapter) and only the voltage leads of one channel can pass directly to the sample it is necessary to use that many short circuits. Thus making sure that, consequently, different ground potentials of the D-Sub's are used as leads for different current connections avoiding short circuiting them.

6.1 Samples

To get precise values sample resistance is measured by four wire technique. Only 14 wires can pass from normal pressure to high pressure area due to limitations of the used pressure cell. Since there are 4 samples and one pressure sensor that will be measured alike, 20 wires would be needed. Therefore the samples and pressure sensor are connected in series (see fig.: 6.2). Thus only 12 wires are needed, leaving two spares. If maximum excitation current is changed for one channel, others are affected too. The wiring is shown in figure 6 and figure 7. The voltage leads of neighbouring samples are used to feed excitation current, all samples but the measured one remain unexcited. This wiring is very useful if a sample is damaged and no longer conducts electricity. By short-circuiting the voltage leads of the damaged sample outside of the pressure cell the

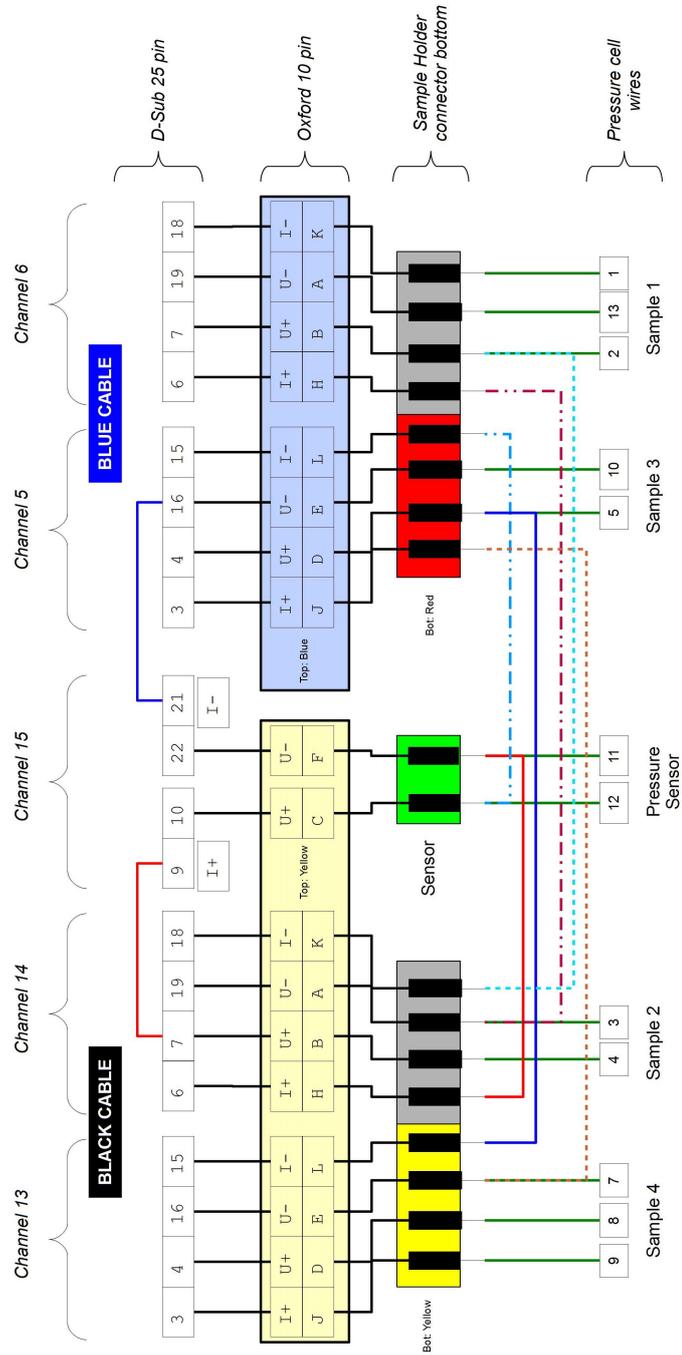


Figure 6.1.: Wiring of samples from the scanner D-Sub connector to the duct of the pressure cell.

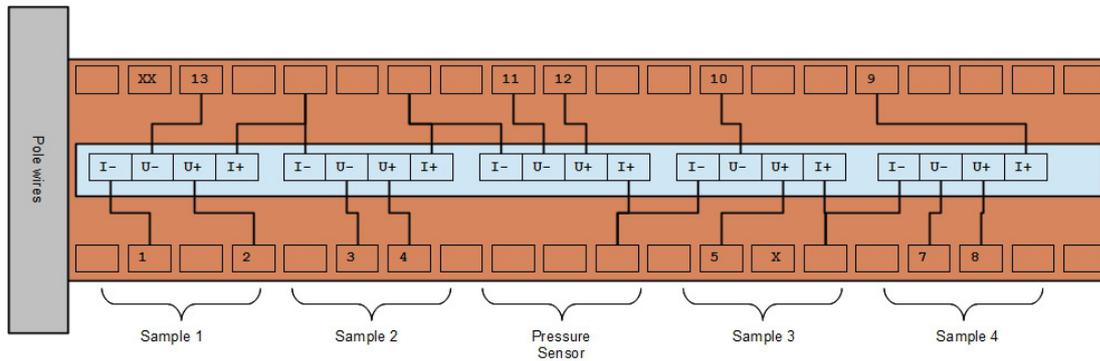


Figure 6.2.: Wiring of sample holder. X and XX are spare wires.

latter must not be opened. Oxford connectors have 10 pins. The black labelled cable carries signals for three samples and would need twelve wires. Thus the black labelled cable has one short-circuit at the D-Sub 25 pin connector and one pin is connected to a pin on the blue cable D-Sub connector. These are the excitation leads of the pressure sensor. They are connected to the adjacent voltage leads, as stated before. Figure 8 shows the wiring on the sample holder. To check if they are all connected properly use the command `AcRb test` or `mpres test`.

If only **three samples** are used, the position of sample 4 (see fig.: 6.2) should be left empty. In this configuration contact 7 in figure 6.2 **must** be connected to $I+$ of sample 3. Do not forget to switch off the corresponding channel in the user configuration file (see table 5.4). Less samples work analogous. Try to leave the pressure sensor at its shown location and channel so that less changes to the measurement configuration must be made (i.e.: First leave the position of sample 4 empty, then 3 and lastly 1).

6.1.1 Loosing a sample or a contact

If a contact is lost during the application of pressure, it is recommended to proceed as if measuring less than four samples, rather than opening the pressure cell for repairs. This procedure is described in the above paragraph. Loosing one contact may result in the loss of two samples. The pressure sensor can usually be measured with two point technique.

6.2 Sensors

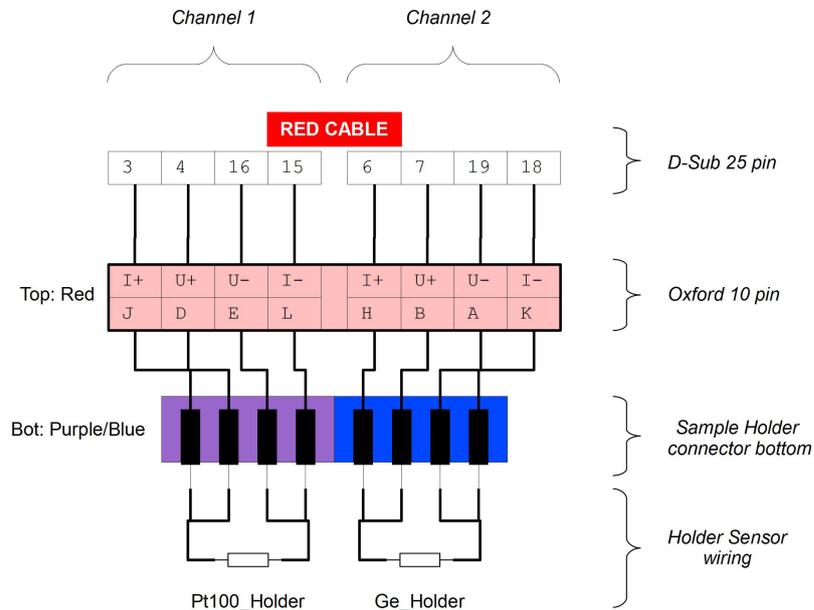


Figure 6.3.: Wiring of sensors

The temperature sensors are located near the pressure cell at the end of the sample pole. They can be connected individually since they do not have any wire restrictions (see fig.: 6.3). It is possible to set different excitations and excitation limits for each sensor. Use resistance measurement via the AcRb-Server command `AcRb measure [channel] 0 1` to check if they are connected properly. `[channel]` is to be replaced with the proper channel integer.

The germanium sensor calibration table goes from 1.514 K to 100 K. Any attempts to measure temperatures outside the stated range with this sensor will fail or are incorrect. The Germanium Holder sensor is used up to 40 K. Above that the *Pt*100 sensor is used to measure sample temperature.

Chapter 7

Changing temperature response curves

The LakeShore devices LS Model 335 Temperature Controller and LS Model 370 AC Resistance Bridge can convert a resistance reading to a temperature value using a response curve. These curves are stored in a device as lists of tuples (temperature in K, sensor units). The devices will use a linear interpolation between two data tuples, therefore more data tuples at sections with varying gradients are recommended. A curve can be entered manually via the front panel or using the respective server command (see tables: 4.1 and 4.2). To enter a new curve to a device the sensor check option in the configuration files section `[check]` key `[sensors]` should be set to 0. After a curve has been stored and allocated to a sensor channel (1-16 at model 370 or A,B in model 335) the configuration files `AcRb.conf` and `TempCtrl.conf` must be edited. Only then the sensor check option can be enabled again. If any entry is incorrect it may lead to early server termination.

Step 1: Configuration file setup

AcRb.conf (see table:5.2): Find the `locX` entries of the sensor channel whose temperature response curve has been changed and update the keys „`file`, `sn`, `crv_no` and `tempco`“. Keep in mind that if the resistance and temperature of a channel are both shown on the device’s display there are two entries whose must both be edited.

TempCtrl.conf (see table:5.1): Every key in section `[sensor_X]` must be edited accordingly.

Step 2: AcRb server

The correct setup of temperature response curves is described in the Model 370 manual [4] in chapters [2.9.2], [5.1] and [5.2]. The interface commands `CRVDEL`, `CRVHDR`, `CRVPT`, and `INSET` in section [6.3.1] are also of interest.

Entering a new curve: Use the program `wsock.py` to send the following command: `AcRb SET CURVE /path/filename`. This will first send the header, as it is stated in the file, to the device and store it. After a short pause time the tuples will be stored into the device. After each tuple the device needs some time (300 *ms* are recommended) to process the data, therefore the storage of all data tuples may take several minutes.

Allocating a curve to a sensor channel: After the curve has been stored it must be allocated to the channel to whom the sensor is connected to. To achieve this, the command „`AcRb ALLOCATE CURVE curve_number channel_number`“ can be used. Afterwards the newly entered curve will be in use.

Curve table format: Temperature response curve tables should be stored in `/measure/etc/sensors/` and use the extension `*.tbl`. They **must** have the following format:

- **Header:** The header is written only to the first line of the file and has a specific format: **CRVHDR zz,yyyyyyyyyyyyyyyy,xxxxxxxxxx,w,vvv.vvv,u**

- **CRVHDR** is the command used to store a curve header to the device.

z Specifies the curve number. For the Model 370AC Resistance Bridge these reach from 1 to 20.

y is the curve name using up to 15 characters.

x states the sensor serial number using up to 10 characters.

w defines the table format. Use 3 for Ω vs. K and 4 for $\log(\Omega)$ vs K. $\log(\Omega)$ vs K is usually used for NTC resistors. **NOTE:** the logarithm has the base 10.

v gives the upper temperature limit in K of this curve using up to six significant digits.

u defines the temperature coefficient (1= negative, 2= positive).

- **Tuples:** Up to 200 breakpoints can be stored by the device but at least two are necessary. Each breakpoint (tuple) is written to a separate line. Blank lines are interpreted as the end of file, therefore no blank lines must be present between two breakpoints. The tuples are separated by a space „ “. The first value is the resistance in Ω , second comes the temperature in Kelvin. The resistance must always be in units of Ω even if the format is $\log(\Omega)$. The tuples must be sorted due to ascending sensor unit (resistance). So the second line of the file (the first after the header) must contain the tuple with the lowest sensor unit value (resistance). The last line of the file will then contain the tuple with the highest sensor unit value. The temperature coefficient will be calculated out of the first two tuples but must still be correct in the header.

Step 2: TempCtrl server

The correct setup of temperature response curves is described in the manual [3] in chapters [4.4] and [5.8]. The interface commands `CRVDEL`, `CRVHDR`, `CRVPT`, and `INCRV` in section [6.4.1] are also of interest. Only items that are different from the `AcRb` server will be stated here.

Entering a new curve: To enter a new curve use the command „TempCtrl TABLE curve_number /path/filename“. Curve numbers reach from 21 to 59. The first 20 curves are defined by the manufacturer and are not subject to change.

Allocating a curve to a sensor channel: Here the `RAW` command must be used: „TempCtrl RAW <INCRV parameters>“. The two parameters are separated by a comma „,“:

input	Specifies which input will be configured (A or B).
curve number	Defines which curve (standard curves:1-20, user defined curves: 21-59) will be allocated to the input.

Curve table format: Temperature response curve tables should be stored in `/measure/etc/sensors/` and use the extension `*.tbl`. They **must** have the following format:

- **Header:** format is basically the same as for the `AcRb` server. The usable curve numbers reach from 21 to 59 because the first 20 curves are defined by the manufacturer. The LS Model 335 TC supports the use of Diodes and thermocouples as temperature sensors which the Model 370 does not. Therefore more table formats are possible:
 - 1 mV/K used for Thermocouples.
 - 2 V/K used for Diodes.
 - 3 Ω /K used for PTC RTD's.
 - 4 $\log(\Omega)$ /K used for NTC RTD's.
- **Tuples:** Here the sensor units must be given in $\log(\Omega)$ if format= 4 and in Ω if format= 3. The base of the logarithm is again 10.

Example of a Pt100 temperature table:

CRVHDR 8,Pt100Hold,11111,3,322.11,2

1.5018 23.150

2.0 26.865

3.0 32.056

4.0 36.239

5.0 39.879

6.0 43.142

7.0 46.185

... ..

APPENDICES

Appendix A

Folder Structure

A.1 /measure/ folder structure

Table A.1.: List of files and descriptions. Paths are relative to /mpres/measure/.

PATH/FILENAME	DESCRIPTION and NOTES
./crontab	Linux scheduler entry. Used to update the website.
/bin/	
./AcRb.py	Resistance bridge server. Handles I/O operation of model 370 AC Resistance Bridge.
./Gpib.py	Gpib server. Handles I/O operations between computer and any Gpib devices. Consider writing a new server, interacting with this one, for more complex Gpib devices.
./mpres.py	Measurement server. Responsible for measurement data acquisition and storage. Controls following servers: AcRb, gpib and TempCtrl.
./my_webserver.py	Allows access to the website located in /measure/var/html/. Denies access to parent folders. Has no configuration file. Can not be controlled via wsock.py The port via which the website is provided is defined in /measure/etc/webserver.port
./server_control.py	SCU graphical user interface. Allows starting and quitting of all servers. Provides status information and access to server outputs.
Continued on next page	

Table A.1 – continued from previous page	
PATH/FILENAME	DESCRIPTION and NOTES
<code>./start_mpres.py</code>	Command line based user interface to facilitate mpres server start.
<code>./TempCtrl.py</code>	Handles I/O operations between computer and model 335 temperature controller.
<code>./update_website.py</code>	Updates webcontent of actual measurement and is used as well to create the webcontent of finished measurements.
<code>./wsock.py</code>	Command line based user interface to facilitate server control. Supports auto completion of server names and commands as well as a command history. The history is stored beginning with program start.
<code>/conf/</code>	
<code>./OO_README.txt</code>	Contains a list of files which must be present in this folder.
<code>./add_plot.conf</code>	Defines additional plots that will be shown on the website. Open the file for further information on format and usage.
<code>./mpres_Template.conf</code>	Empty template that will be loaded with <code>kate</code> if no other template was given during the process of <code>start_mpres.py</code> . Do not change or add values. User configuration files or templates may not overwrite this file.
<code>/user_path/</code>	Contains user configuration files. Please ensure that your user configuration files are stored ONLY in a subfolder of your choice and NOT in <code>/measure/conf/</code> .
<code>/doc/</code>	
<code>./Manual.pdf</code>	This manual.
<code>/manuals</code>	Contains manuals for all attached devices.
<code>/notes</code>	Additional information for this measurement station
<code>/old_measurement</code>	Contains files from the previously used measurement program written in <code>BASIC</code> .
<code>/raw</code>	Contains the \LaTeX source file as well as all pictures of this document.
<code>/etc/</code>	
<code>./AcRb.conf</code>	Configuration file for AcRb server.
<code>./gpib.conf</code>	Configuration file for gpib server.
<code>./mpres.conf</code>	Configuration file for mpres server.
<code>./TempCtrl.conf</code>	Configuration file for TempCtrl server.
<code>./webserver.port</code>	Port number for website.
Continued on next page	

Table A.1 – continued from previous page

PATH/FILENAME	DESCRIPTION and NOTES
/init.d/	Contains <code>bash</code> scripts used by <code>server_control.py</code> to start servers and reroute output and error messages.
/sensors/	Contains temperature response curves used by the LakeShore devices. A readme file has been placed there which explains the proper format of those files.
/lib/	
./device.py	Class for devices that can communicate either via gpib server or serial line.
./ls335tc.py	Library for the LakeShore model 335 temperature controller.
./ls370acrb.py	Library for the LakeShore model 370 AC Resistance Bridge.
./pidfile.py	Library for handling server process ID files (*.pid).
./rsproto.py	Library for basic communication with <code>tty</code> devices.
./socket_server.py	General command handler and server class. Basis for all servers but the webserver.
./usbgpib.py	Library for communication with Gpib devices attached via USB.
./writesock.py	Class to read from sockets.
/lib/icons/	The icons used by SCU are stored here. Contains the following files: <code>connect_creating.png</code> , <code>exit.png</code> , <code>fileopen32.png</code> , <code>info.png</code> , <code>reload16.png</code> , <code>reload32.png</code> , <code>run_blue.png</code> , <code>run_green.png</code> , <code>suspend.png</code> .
/sbin/	
./show_html.sh	Shell script that creates a Symlink in <code>/measure/var/html/data/</code> to the last finished measurement folder so that a finished measurement can be accessed by the webserver. Executed in <code>mpres.py</code> when a measurement is finished.
./update_web.sh	Shell script that starts the program <code>update_website.py</code> therefore updating web content. Executed by the Linux scheduler <code>crontab</code> .
/var/	
./.socket_history	Storage of command history for the program <code>wsock.py</code> .
/data/	Contains user defined folders (e.g.: <code>/var/data/test/</code>)
/data/user_path/	Contains all measurement files. See E for information on output files. Open a file to see a header explaining the contents.
/html/	Detailed view in table A.2
Continued on next page	

Table A.1 – continued from previous page	
PATH/FILENAME	DESCRIPTION and NOTES
/lock/	Contains *.pid files of running servers. Each server has its own file and the files contain a number representing the respective servers process ID. If a server does not respond the contents of these files may be used to kill the underlying process. Killing the mpres server will result in data loss.
/log/	Contains each servers output (*.stdout) and error messages (*.stderr). * is to be replaced with the respective server name. These files are only created if a server is started via SCU. If a server is started via terminal stdout and stderr will not be rerouted.
/socket/	Contains path to all running socket servers.

A.2 /measure/var/html/ folder structure

Table A.2.: html folder structure. Paths are relative to /mpres/measure/var/html/.

PATH/FILENAME	DESCRIPTION and NOTES
./last	Contains the path to the last measurement folder. This measurement will be shown on the website on some cases. See <code>update_website.py</code> for further details.
./cooling.html	website containing plots from cooling data (<code>_cooling.mpres</code>) or temporary data file (<code>*.mpres.tmp</code>) if cooling is still in progress.
./data.html	website containing plots from measurement data (<code>*.mpres</code>) or temporary data file (<code>*.mpres.tmp</code>) if measurement is still in progress.
./environment.html	Contains plots of environment variables (Temperature pattern, heater power and helium level).
./index.html	Defines the homepage structure. All content will be shown in a frame on this website.
./main.html	Contains measurement information and socket status.
./setpoints.html	Information about active temperature control. Displays ramping parameters or setpoints.
./style.css	Stylesheet for web content. It is copied to the measurement data folder when a measurement has been finished or <code>update_website.py</code> is executed with a measurement data folder as argument.
./update_web.pid	Contains the process ID of <code>update_website.py</code>
/content/	
./readme.html	This manual as a html document.
Continued on next page	

Table A.2 – continued from previous page	
PATH/FILENAME	DESCRIPTION and NOTES
<code>./data_index.dat</code>	This is the <code>index.html</code> file used in <code>/measure/var/data/userpath/html/</code> folders. i.e.: This will be the structure of the homepage for viewing older measurements. It is copied to the stated folder when a measurement has been finished or <code>update_website.py</code> is executed with a measurement data folder as argument. This is a slim version of <code>/measure/var/html/index.html</code> since the content is reduced as well.
<code>./*</code>	May contain additional content files.
<code>/readme/</code>	html elements of the above stated document.
<code>/data/</code>	
<code>./</code>	This folder contains Symlinks to previous measurement folders.
<code>./*/html</code>	<code>*</code> is to be replaced with a containing Symlink name (e.g.: Test). Contains a website representing measurement data from <code>*</code> . Actual folder location: <code>/measure/var/data/*/html</code>
<code>/images/</code>	
<code>./favicon.ico</code>	The icon displayed in browser tabs.
<code>.header.jpg</code>	Header image for websites. Used only by <code>index.html</code> files
<code>./cooling/</code>	Content of <code>/measure/var/html/cooling.html</code> . Usually one table with sample information and plots of resistivity vs temperature for every sample and resistance vs. temperature for the pressure sensor.
<code>./data/</code>	Content of <code>/measure/var/html/data.html</code> . Same content as in <code>./cooling/</code> .
<code>./environment/</code>	Content of <code>/measure/var/html/environment.html</code> . Different plots of environment variables.
<code>/plots/</code>	
Continued on next page	

Table A.2 – continued from previous page	
PATH/FILENAME	DESCRIPTION and NOTES
./plot_add.gp	Gnuplot script which plots additional graphs which are stated in /measure/conf/add_plot.conf. Refer to table A.1 or the file for further information.
./plot_both.gp	Gnuplot script which creates a graph showing temperature deviation and heater power during a measurement.
./plot_sample.gp	Creates a graph for resistivity vs. temperature out of a *.mpres file.
./plot_tstab.gp	Creates a graph with variable vs. time.
/canvas/	Contains 5 *.js libraries, a *.css stylesheet and 5 *.png files needed to correctly display canvas plots on the website. See Gnuplot 4.7 documentation keywords: „canvas“ and „jsdir“.
/sockets/	
./*_cfd.html and ./*_rtd.html	Contain the respective server dictionary (runtime= rtd, configuration= cfd) of each server (*) in a legible form. These files can, especially for the mpres server, very long.

Appendix B

Diagrams

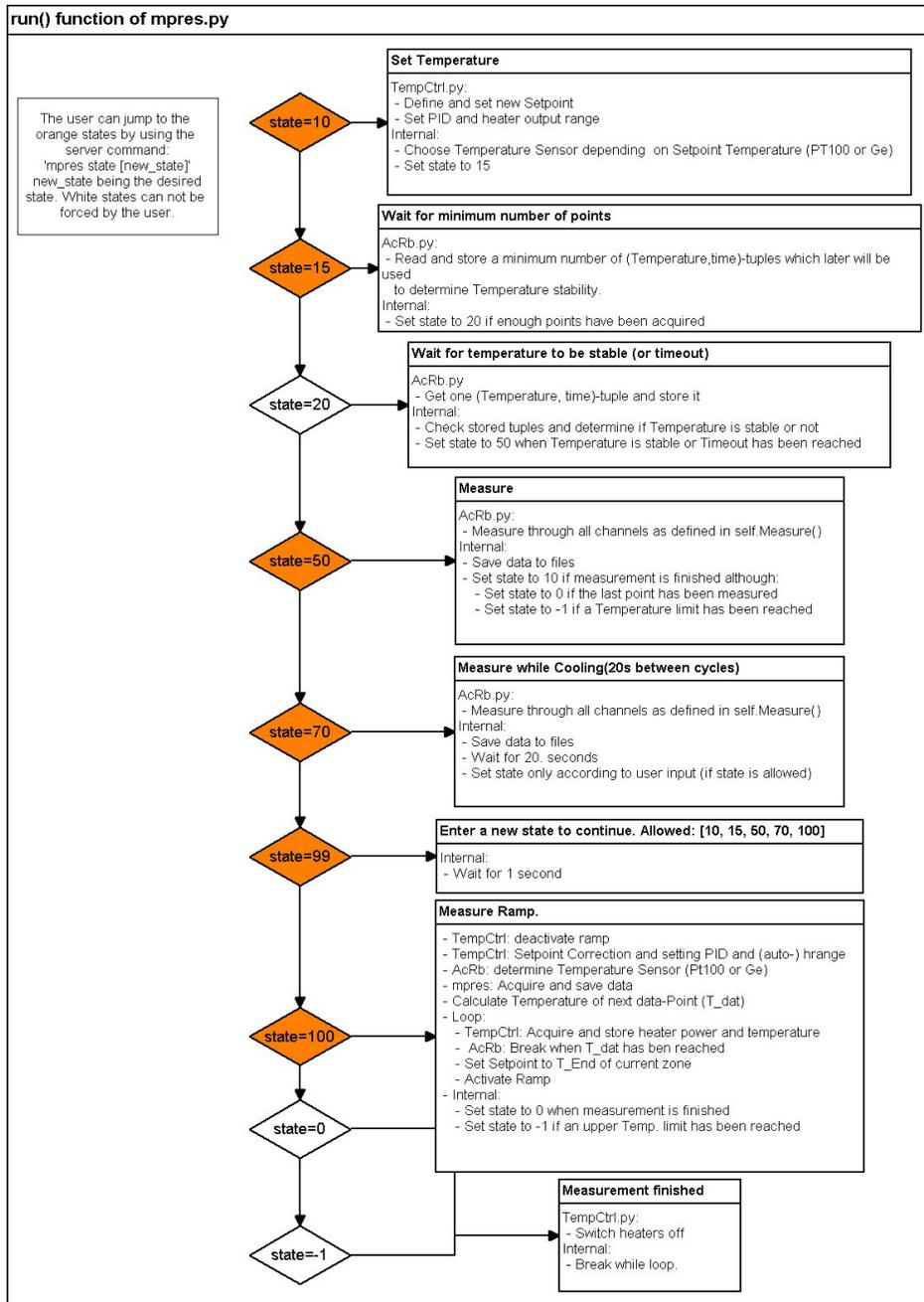


Figure B.1.: Segment of mpres-run() function. Does not contain pause state (170).

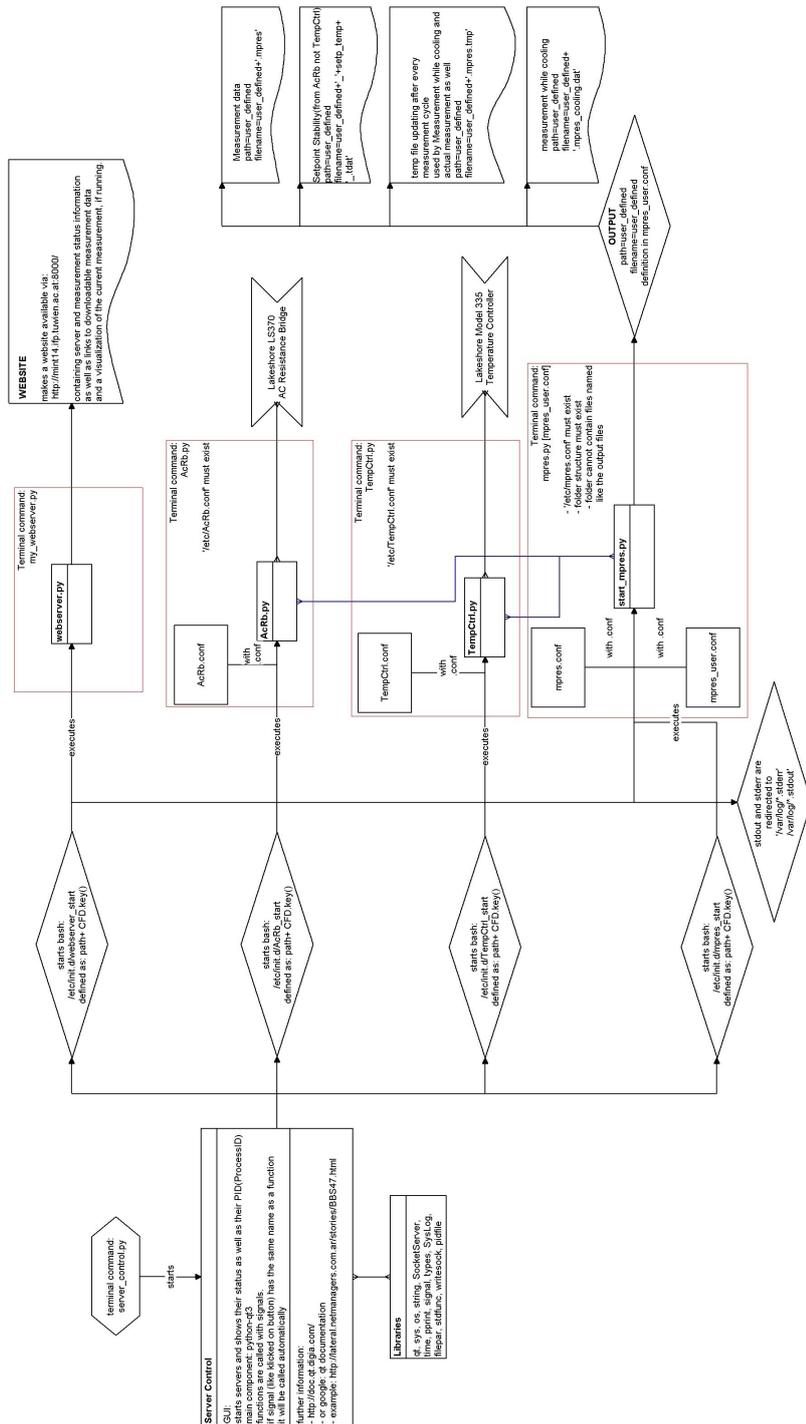


Figure B.2.: SCU UML diagram. Does not contain Gpib server, which works similar to AcRb or TempCtrl servers.

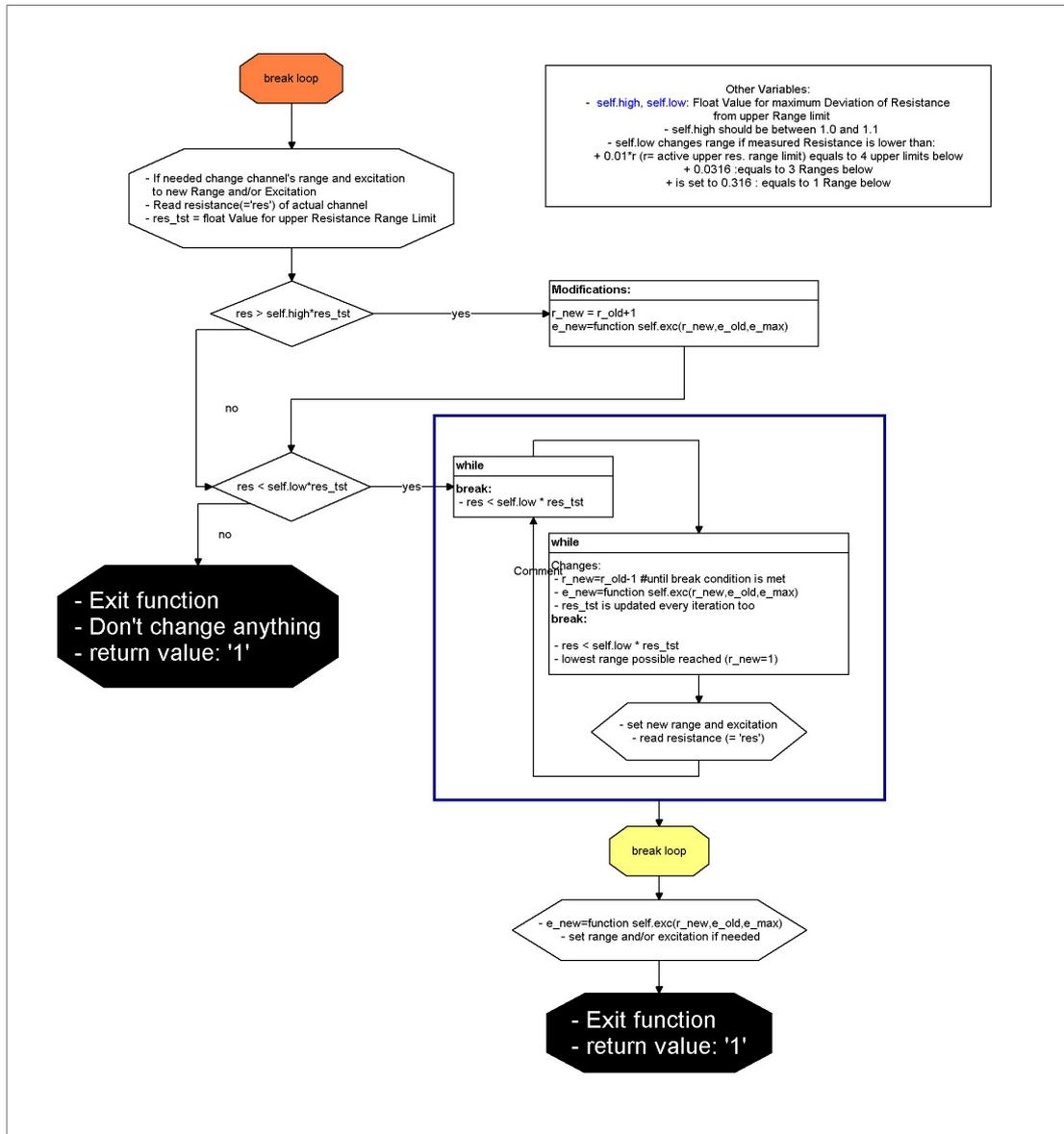


Figure B.5.: Autorange function part 2

Appendix C

Wiring tables

Table C.1.: D-Sub 25 pin to Oxford 10 pin, 10 wire cable

D-Sub	Oxford	Type	Channel	Wire color
3	J	I+	1	black
4	D	V+	1	grey
6	H	I+	2	purple
7	B	V+	2	brown
9	B	I+	3	short circuit to 7 (brown)
10	C	V+	3	yellow
15	L	I-	1	blue
16	E	V-	1	pink
18	K	I-	2	red
19	A	V-	2	white
21		I-	3	8 wire cable pin 16
22	F	V-	3	green

Table C.2.: D-Sub 25 pin to Oxford 10 pin, 8 wire cable

D-Sub	Oxford	Type	Channel	Wire color
3	J	I+	1	white/brown
4	D	V+	1	blue
6	H	I+	2	white/green
7	B	V+	2	orange
15	L	I-	1	brown
16	E	V-	1	white/blue
18	K	I-	2	green
19	A	V-	2	white/orange

Table C.3.: Color allocation: Sample pole

Top	Bottom	Usage	Cable
red	purple, blue	2x holder temperature sensor	8 wire
blue	red	sample1, sample 2	8 wire
yellow	yellow	Sample 3, Sample 4, Pressure Sensor	10 wire

Table C.4.: sample/sensor channel allocation

Type	Channel
Sample 1	6
Sample 2	14
Sample 3	5
Sample 4	13
Pressure sensor	15
Ge_Holder	2
Pt100_Holder	1

Table C.5.: Sample holder to pole

Wire number	Usage	Channel
1	I1-	6
2	U1+ (I2-)	6 (14)
3	U2- (I1+)	14 (6)
4	U2+ (I _{pres} +))	14 (15)
5	U3+ (I4-)	5 (13)
6	spare	
7	U4- (I3+)	13 (5)
8	U4+	13
9	I4+	13
10	U3- (I _{pres} -)	5 (15)
11	U _{pres} - (I2+)	15 (14)
12	U _{pres} + (I3-)	15 (5)
13	U1-	6
14	spare	

Appendix D

Additional screenshots

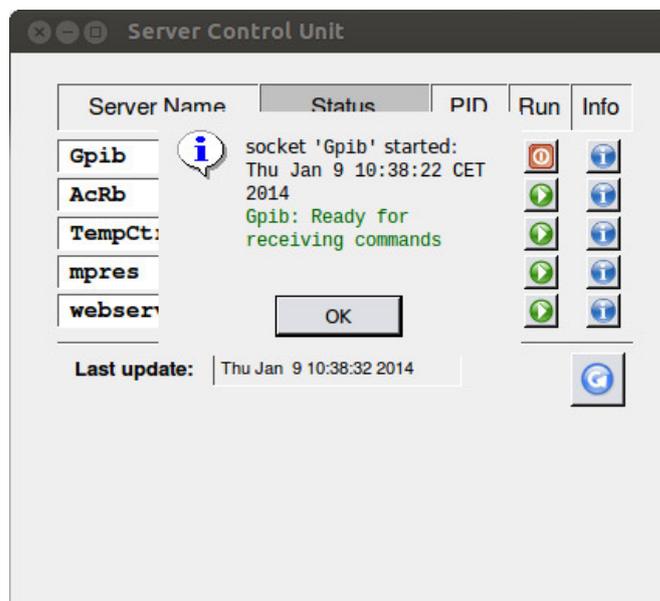


Figure D.1.: Screenshot: SCU server started



Figure D.2.: Screenshot: SCU info window

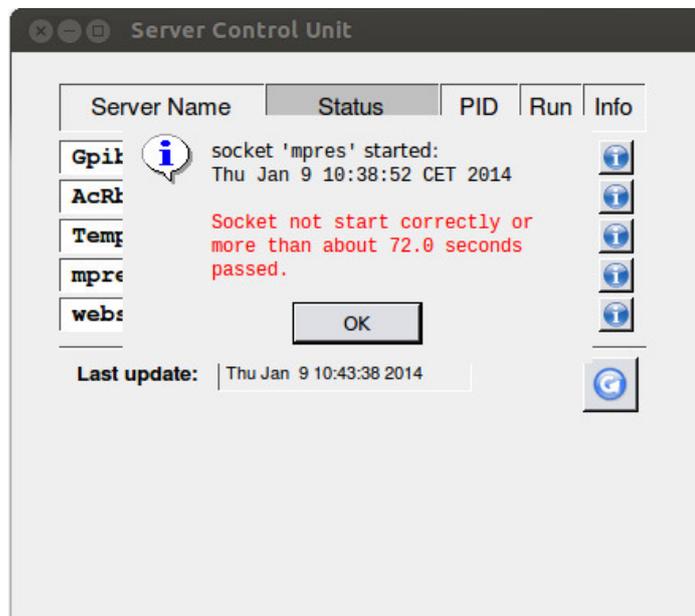


Figure D.3.: Screenshot: SCU mpres server error/timeout

```
mint 14 Terminal
mint 14 Terminal
TEMPLATE: /home/mpres/measure/conf/mpres_Template.conf
#-----
Server Control Unit will give an error message soon(if it hasn't already)
it reads: 'Socket not start correctly'
You can ignore that. (source of error: PyQt code of 'server_control.py')

Another tab is provided where you can control the measurement Server.
A command is built out of the server name as first word and the
command itself with needed arguments on second and third place.
Commands you should use are:
- *any server* 'help' -lists all commands the Server can understand.
- mpres measure -start measurement with temperature control (state 100).
- mpres record -start measurement without temperature control
cycling every 20+ seconds until interrupted (state 70).
- mpres 'state 99' -sends Server to a sleep mode (mpres-server starts with this mode).

For a list of all servers that can be controlled press 'Tabulator' two times.
#-----
If you encounter any problem consider consulting the documentation.

QUIT EARLY = 'CTRL+C'

#-----
!!Ignore messages of 'Server Control Unit' concerning mpres not starting properly. It's just impatient!!
#-----

Enter a filename for your CONFIGURATION FILE.
The file will be stored in /home/mpres/measure/conf/'Any path leading your filename'/.
preferably use '.conf' as extension and your name as leading path:
MEANING: use a Path/Filename relative to configuration directory: /home/mpres/measure/conf/
(absolute paths can be used, if they lead to the configuration directory.)
EXAMPLE: mustermann/test.conf

Path/filename:
'/home/mpres/measure/conf/00_tmp/TESTS/jj_z.conf'

Enter a filename for your TEMPLATE FILE (you can drag and drop).
If left empty an empty Template will be used.
Absolute path and filename:
'/home/mpres/measure/conf/mpres_Template.conf'

```

Figure D.4.: Screenshot: Command line user interface for starting the mpres server

```

1 [names]
2
3 # Enter your name
4 Operator=
5
6 # Enter path (Dir) and desired FileName of your measurement data files
7 # Dir=/path/ # begins AND ENDS with '/'
8 Dir=/home/mpres/measure/var/data/
9 FileName=
10
11 # -----
12 [measure]
13
14 # Define maximum excitation of all samples
15 # Example: E_Max=10uA ...give it the value 'None' if not needed, else it overrides
16 # Maximum of AcRb.conf
17 E_Max=None
18
19 # Maximum upper Temperature limit this cannot be breached by the TempCtrl
20 # during a measurement.
21 # This value should not exceed 245K, which corresponds to room temperature.
22 TAbsEnd=244
23
24 # Anzahl of measured values used to calculate one mean value (=data point)
25 # 10 values are recorded in 1 second
26 n_sample=20
27 n_sensor=20
28
29 # Definition of temperature control zones:
30 # Either give R or T, never both. !R is recommended for mpres!
31 # Put a '#' before the other!!
32 #-----
33 # RAMP control (continuously increase Setpoint)
34 # - T_End [K], T_slope [K/min], dT(meas_interval in [K])
35 # - several Zones can be given: separated by ';'
36 # - T_slope has to be an integer multiple of '0.1' (Ganzzahliges Vielfaches von 0.1)
37 # - dT should be >= (2*T_slope)]
38 # - dT will have a deviation of up to 70% (values of: 16.04.2013)
39 # - Example: R=100,1.1,0.5;200,0.1,0.5
40 # From initial temperature (~1.5K or ~4K) up to 100 K raise T by 1.1K every minute
41 # and measure if T has risen by 0.5K in respect to the last measurement. Then from
42 # 100K to 200K raise Temperature by 0.1K every minute and measure every 0.5K.
43
44 R=10,0.1,0.05;250,0.3,0.4
45
46 #-----
47 # SETPOINT control (jump from one Temp to the next)
48 # - Start_T [K], End_T [K], dT(meas_interval in [K]), dT max. [K], Control time for delta T [s]
49 #
50 #
51 # - several Zones can be given: separated by ';'
52 # - Example: T=4,20,1,0.005,120;80,150,5,0.015,300
53 # Measure from 4K to 20K in steps of 1K, Stability is reached, if deviation
54 # is below 0.005K over 120 seconds. Then measure from 80K to 150K
55 # in steps of 5K. Stability is reached, if deviation is below 0.015K over 300 seconds.
56
57 #T=4,290,0.5,0.05,120
58
59 #-----
60 #
61 [Pressure]
62 #documentation of applied pressure

```

Line: 37 Col: 34 INS LINE UTF-8 jj_z.conf

Figure D.5.: Screenshot: Editor containing mpres user configuration file

Appendix E

Output files

All output files contain a header which specifies its contents. Changing the header of those files may corrupt the website creation. If using different amounts of samples, the number of columns may vary.

- `*.mpres`: Measurement data from the actual measurement (state 100 or 50). Created at the successful end of a measurement.
- `*.mpres.tmp`: Temporary file used to store measurement data during data acquisition (state 70, 100, 50). Created while measuring during cooling and the actual measurement. Updated after the acquisition of one data point.
- `*_cooling.mpres`: Measurement data from cooling procedure (state 70). Created after exiting state 70 (see fig.: B.1).
- `*.Tcrit`: Resistance-temperature data from the pressure sensor used to calculate the pressure inside the Bridgmann cell. Data is only acquired in the temperature window stated in `mpres.conf` section `[sensors]` subkeys `PressureCritH` and `PressureCritL`.
- `*.Tcrit.tmp`: Temporary file used to store resistance-temperature data points of the pressure sensor.
- `*_cooling.TCrit`: Resistance-temperature data from the pressure sensor acquired during cooling.

- `*_pramp.tdat`: Documentation of heater power output [% of active range]. Active range is not documented.
- `*_tramp.tdat`: Documentation of temperature slope.
- `*.secure`: Measurement data file, like `*.mpres`, created if exiting state 100 (see fig.: B.1). Prevents data loss on measurement restart. If states are switched more than once measurement files have to be moved or they will be overwritten. Consider restarting the server with new output folders.

„*“ is the filename stated in the mpres user configuration file found in section [names] subkey `FileName`. All output files contain a header which gives information on file formatting. Unix time stamps are given in seconds since 1.1.1970 UTC (GMT). Changing a file header may affect the creation of webcontent i.e. the program `update_website.py`.

Appendix F

UDEV rule

Content of the file `/etc/udev/rules.d/75-lake-shore.rules`:

```
SUBSYSTEM=="usb",ACTION=="add",ATTRS{idVendor}=="1fb9",ATTRS{
  idProduct}=="0300",RUN+="/usr/local/sbin/
  attach_lakeshore335.sh"
SUBSYSTEMS=="usb",DRIVERS=="usb",ATTRS{serial}=="335A136",
  SYMLINK+="ls335tc"
SUBSYSTEMS=="usb",DRIVERS=="usb",ATTRS{serial}=="G0306028",
  SYMLINK+="gpib"
```


Appendix G

Tips and tricks

G.1 Cooling

- General settings
 - Open the valve on the vacuum pump (see fig.: 2.8) until the barometer (see fig.: 2.6) displays a pressure between 600 mbar and 800 mbar. Pressures below that window result in bad thermal conduction and the cooling process takes longer. Pressures widely above standard pressure (~ 1000 mbar) are to be avoided.
 - Too high pressure is reduced by further opening the above mentioned valves and therefore increasing pumping efficiency.
 - Too low pressure can be levelled by opening the bypass between VTI and dewar shown in figure G.1.
 - From room temperature down to about 10 K (read the temperature from the temperature controller in figure 2.3) the micrometer screw in figure 2.8 (hereafter referred to as „valve“ with units in mm) should be opened to about 7 mm. Below 10 K this should be slowly reduced to about 3.5 mm. This way it can be avoided to unintentionally suck liquid helium into the VTI which can cause a temperature jump while measuring from 4 K upwards. If the valve is closed too fast the temperature can rise again.

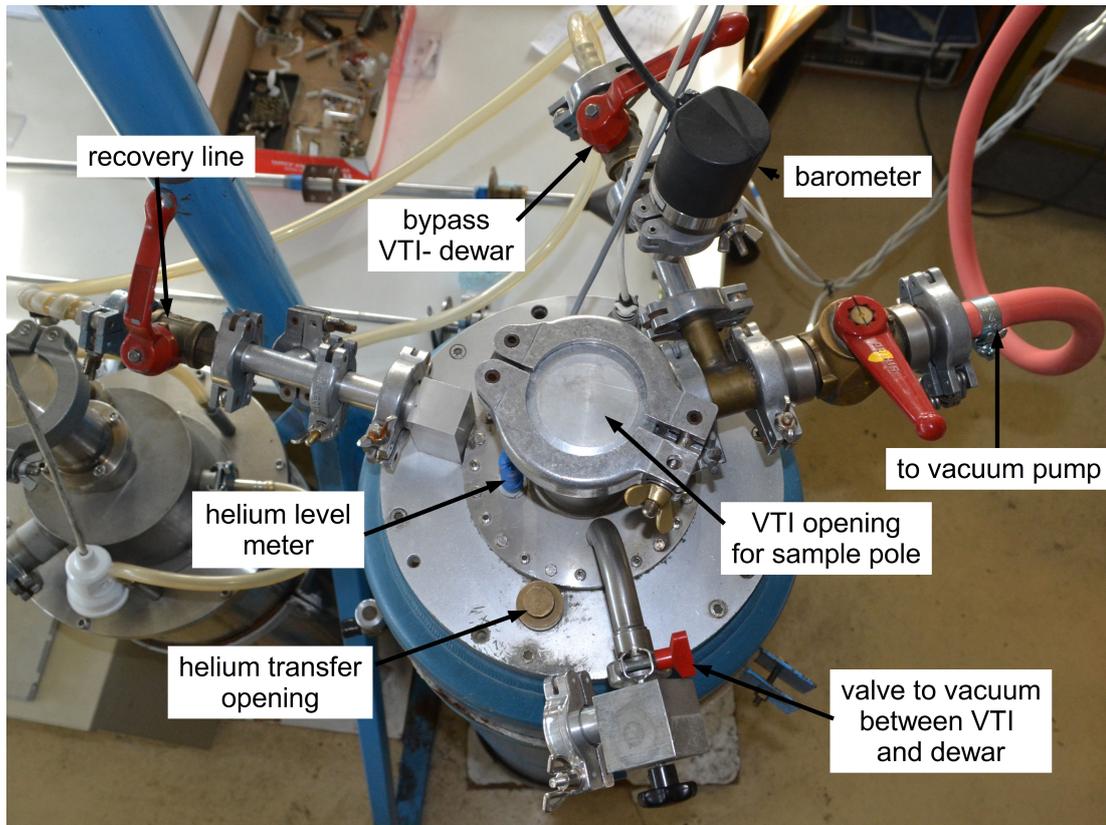


Figure G.1.: Top view of the cryostat

- If the temperature has reached the boiling point of Helium the valve should stay at 3.75 mm to stabilize the samples at 4.22 K.
- Cooling below 4.22 K:
 - The Helium level inside the VTI cannot be measured directly. Not more than 30 mm of Helium should be sucked from the dewar into the VTI.
 - The vacuum pump (see fig.: 2.7) is exchanged by a high vacuum pump around 100 mbar or below. If 100 mbar cannot be reached with the first pump check the equipment for possible malfunctions.
 - Do not forget to connect the exhaust of the vacuum pumps to the recovery line and make sure it is open.
- Warm-up between 1.5 K and 4.22 K:

- The most important thing is to keep an eye on the pressure inside the VTI because the pressure can reach a multiple of room pressure, that way equipment can be damaged.
- Reduce the intrinsic warm-up by manually controlling the pumping power with the attached valve. To get the best resolution use the high vacuum pump from 1.5 K to about 3.5 K. Above that first pause the measurement, then cool down for about 1 K and exchange the pumps. Open the „little“ pump valve for about 7.5 mm and control it until a stable sample temperature, near the one before changing pumps, is reached. Continue measuring and reduce the valve opening as needed. Keep in mind that the number of measurement points will not exceed the definition in section [measure] subkey R or T in the mpres user configuration file (see table: 5.4).
- Warm-up from 4.22 K to room temperature
 - if 4.22 K have been reached it is possible that a small amount of liquid Helium is still inside the VTI. This can cause a temperature jump several Kelvin above the boiling point of Helium. To avoid this first open the valve between VTI and dewar to allow the Helium to return to the cryostat. Then open the valve leading to the pump to 3.75 mm and wait for the temperature to stabilize around 4.22 K. If no stability is reached slightly (in steps of 0.25 mm) change the valve opening. **Note:** This is the best time to replenish the helium reservoir. A replenishment is only needed if very many points need to be measured above 4.22 K.
 - If a temperature jump is observed at any temperature, pause the measurement, cool the samples down below the jump and resume the measurement. This can cause a certain disorder in the data files but will highly improve measurement data. See table 4.3 for the proper commands.
 - The best configuration file settings (mpres-user.conf) for highest temperature resolution in any range are: ;X.X,0.1,0.001; where X.X denotes the upper limit of a highest resolution interval, 0.1 is the lowest possible temperature slope in K/min and 0.001, which **CANNOT** be 0 is the temperature increase between two data points (not sample temperatures). This way a temperature resolution of about 0.05 K can be achieved. **Note:** Below

4.22 K the temperature must be controlled manually by controlling pumping power. Above 4.22 K the helium reservoir may not fall below 9 mm to ensure proper temperature control.

- Further resolution improvements are thought to be possible by improving the PID values (see table 5.5) or increasing the coupling between gas flow and samples by increasing pumping power. A possible side effect to the latter may be sucking liquid helium into the VTI which can cause problems.

G.2 Pressure cell

- Open the pressure cell only as a last resort.
- If a contact is lost during the application of a higher pressure: short circuit all four leads used for the respective sample.
- If a lead of the pressure sensor is lost and it cannot be fixed by short circuiting the pressure cell must be opened. Keep in mind that a two point measurement might work with the pressure sensor while it will give erroneous values for samples.
- If a lead through the duct into the pressure cell is broken a spare wire can be used. The wiring has to be changed accordingly.

G.3 Soldering and applying electrical contacts

- If the sample holder has to be renewed use figure G.2 as template and **not** figure 6.2.
- Usually gold wires are used for applying electrical contacts to samples. tin, which is mostly used for soldering, and gold form an eutectic system. I.e.: If the soldering temperature is too high the gold wire will burn off. Using a temperature of about 250°C or less is recommended.

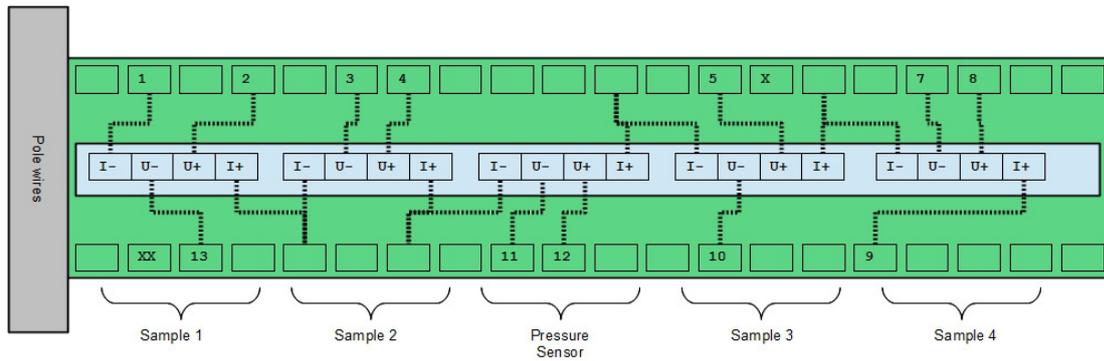


Figure G.2.: Sample holder bottom view (Recommended to use for soldering).

- If using lead as a pressure sensor keep in mind that the melting point of lead is 327.43°C . So do not expose it to temperatures above that during preparation. The second thing that may cause troubles is the softness of lead.
- Contacts can be opened during cooling due to thermal expansion. Therefore do always change twisted male connectors instead of bending them. They may open at very low temperatures. If such a thermal leakage occurs try to find the leak by using liquid nitrogen, which is much cheaper and easier to come by than Helium, following the thumb rule „What works with liquid nitrogen will also work with liquid helium“. If a pressure has already been applied to the pressure cell try not to expose it to large temperature fluctuations or the cell or something inside may break.

Bibliography

- [1] Ivan Messner. Projektarbeit. Physikalische Messwerterfassung 131.030.
- [2] Ivan Messner. Projektarbeit. Projektarbeit Hochdruckexperimente 131.036.
- [3] LakeShore. *LS Model 335 Temperature Controller*.
- [4] LakeShore. *LS Model 370 AC Resistance Bridge*.
- [5] PREMA. *PREMA 5000 Digitalmultimeter*.
- [6] LEYBOLD VACUUM. *PIEZOVAC PV 20*.