

Messung der Richtungsabhängigkeit der
spezifischen Wärme von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: Ein
Indikator für s- oder d-Wellen Supraleitung?

Von
Stefan Menzi

Bachelorarbeit durchgeführt an der Universität Zürich
Betreut durch Prof. A. Schilling und R. Dell'Amore

31. Oktober 2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	1
2.1	Supraleitung	1
2.1.1	Londongleichung	2
2.1.2	Die BCS-Theorie	4
2.1.3	Hochtemperatur-Supraleiter	6
2.1.4	d-Wellen Supraleitung	7
2.2	Spezifische Wärme	8
2.2.1	Relaxationsmethode	10
3	Experiment	11
3.1	Aufbau	11
3.1.1	Physical Property Measurement System	11
3.1.2	Die Probe	12
3.2	Versuchsablauf	14
4	Auswertung	15
5	Resultat	18
6	Schlusswort	18
7	Appendix	19
7.1	Figuren	19
7.2	Matlab-Auswertungsprogramm	21

1 Einleitung

Supraleitung ist heute ein weit herum bekanntes und viel besprochenes Phänomen, doch trotzdem, dass es schon 1911 entdeckt wurde, ist es immer noch nicht ganz verstanden. So ist in den letzten paar Jahren die Diskussion aufgekommen, ob die Cooper-Paare verschiedener Hochtemperatursupraleiter nicht s-Wellen, wie bisher angenommen, sondern d-Wellen bilden. Diese Bachelorarbeit untersucht das nun für einen unverzwilligten $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Einkristall. Diese unterschiedlichen Arten der Supraleitung schlagen sich in der Richtungsabhängigkeit der Energielücke und damit der Zustandsdichte der freien Elektronen des Kristalls nieder. Die Zustandsdichte wiederum beeinflusst die spezifische Wärme des Materials. Eine charakteristische Eigenschaft von d-Wellen Supraleitern ist es nun, dass ihre spezifische Wärme im Bezug auf ein äusseres Magnetfeld innerhalb der sogenannten a-b-Ebene richtungsabhängig wird. Diese Richtungsabhängigkeit wurde in einem dafür ausgelegten Experiment gesucht.

2 Theorie

2.1 Supraleitung

Supraleitung ist ein Phänomen, dass im Jahre 1911 von Kammerlingh Onnes¹ entdeckt wurde, als er Quecksilber unter die Temperatur von flüssigem Helium abkühlte. Er beobachtete ein abruptes und, innerhalb seiner Messgenauigkeit, vollständiges Verschwinden des elektrischen Widerstandes von Quecksilber. In der Tat ist der Widerstand R in einer supraleitenden Probe so klein, dass, wie man später herausgefunden hat, ein induzierter Strom in einem supraleitenden Ring über Jahre hinweg fließen kann, ohne merklich an Stärke zu verlieren. Man kann also davon ausgehen, dass R gegen Null geht.

Einen Supraleiter (SL) zeichnet aber auch noch eine zweite Eigenschaft aus, die Verdrängung von Magnetfeldern aus seinem Innern, was als Meissner-Effekt bezeichnet wird. Man nahm zuerst an, dass dieser Effekt durch Supraströme im Innern des Leiters verursacht wird, welche beim Eintreten des Leiters ins Magnetfeld, oder beim Anschalten des Feldes, induziert werden. Diese Annahme führte aber einige Zeit zu Verwirrung, denn würde man ein Metall im nicht supraleitenden Zustand in ein Magnetfeld bringen und es erst danach supraleitend machen, würden diese Ströme nicht induziert und das Verdrängen des Magnetfeldes würde nicht stattfinden. Man hätte also zwei

¹Heike Kammerling Onnes, 1853 - 1926, Akad. van Wetenschappen (Amsterdam)

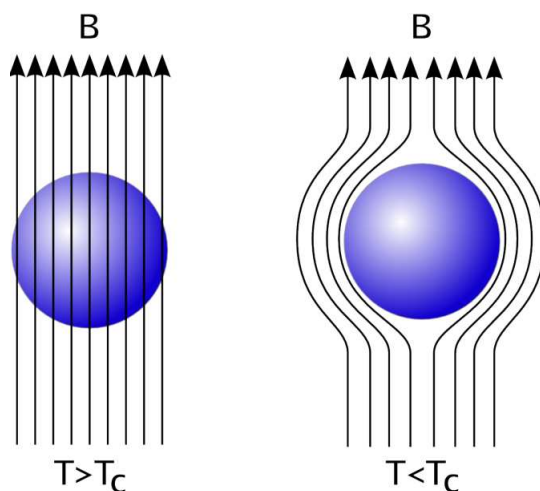


Abbildung 1: Meissner-Effekt an einer Supraleitenden Kugel

verschiedene Phasen der Supraleitung, was den bisherigen, auf der Thermodynamik beruhenden Erklärungsversuchen widersprach. Es konnte dann aber später gezeigt werden, dass die Verdrängung des Magnetfelds beim Eintritt in die supraleitende Phase immer stattfindet, unabhängig von der Vorgeschichte. Der Meissner-Effekt ist also ein integraler Bestandteil der Supraleitung. Allerdings verhalten sich nicht alle supraleitenden Materialien beim Anlegen eines äusseren Feldes gleich. Supraleiter 1. Art weisen einen vollkommenen Meissner-Effekt auf und verdrängen das Magnetfeld vom Erreichen der Sprungtemperatur an, bis ein kritisches Feld B_c überschritten wird und lassen dann das Feld vollständig eindringen. Supraleiter 2. Art (siehe 2.1.3) hingegen verdrängen das Magnetfeld nur bis zu einer Feldstärke B_{c1} komplett. Wird dieser Wert überschritten, wird das Feld nur noch teilweise verdrängt, die Probe bleibt aber supraleitend. Erst bei einem viel höheren Feld B_{c2} dringt das Feld dann ganz ein und die Supraleitung bricht zusammen. Metalle sind meist SL 1. Art, Legierungen hingegen, wie YBCO, sind fast immer SL 2. Art.

2.1.1 Londongleichung

Der Meissner-Effekt ist in Realität allerdings nicht ganz vollkommen. Das Magnetfeld bricht beim Eintritt in den Supraleiter nicht abrupt ab, ein abruptes Abbrechen würde unendliche Abschirmströme bedingen, sondern kann in ein dünnes Band an der Oberfläche eindringen. Diese Eindringtiefe wird

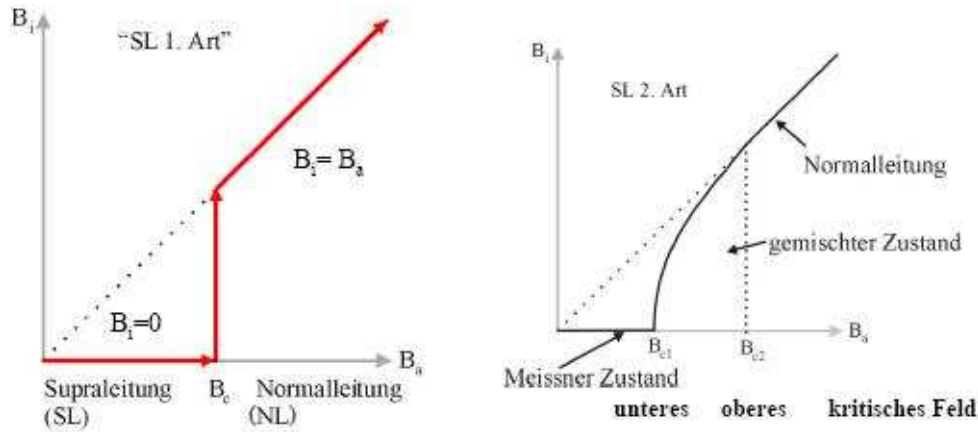


Abbildung 2: Magnetisierungskurven von Supraleitern 1. und 2. Art

durch die Londongleichung beschrieben. Die Londonsche Theorie² modifiziert das Ohmsche Gesetz, $j = \sigma E$, in dem das Postulat eingeführt wird, dass im supraleitenden Zustand die Stromdichte dem Vektorpotential \mathbf{A} des örtlichen Magnetfeldes proportional sein soll. Die Proportionalitätskonstante wird im SI-System als $-\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2}$ geschrieben, wobei λ_L die Londonsche Eindringtiefe ist. Das Ohmsche Gesetz wird also zu

$$\mathbf{j} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \mathbf{A} \quad (1)$$

Das ist die Londongleichung. Mit $\text{rot} \mathbf{A} = \mathbf{B}$ wird daraus

$$\text{rot} \mathbf{j} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \mathbf{B} \quad (2)$$

Diese Form ist immer gültig, Gl. 1 gilt hingegen nur für einfach zusammenhängende Supraleiter. Um zu zeigen, dass diese Gleichung wirklich den Meissner-Effekt beschreibt, bildet man von beiden Seiten die Rotation und kombiniert sie mit der 4. Maxwellgleichung $\text{rot} \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}$. So erhält man für Supraleitung das Ergebnis:

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{\mathbf{B}}{\lambda_L^2} \quad (3)$$

²F. und H. London: Z. Phys. **96**, 359 (1935). F. London: "Une conception nouvelle de la supraconductivité", Hermann und Cie, Paris 1937

Diese Gleichung lässt kein räumlich konstantes Feld zu und wenn $B(0)$ das Feld an der Oberfläche ist, muss für das Feld im Innern gelten:

$$B(x) = B(0) \cdot e^{-\frac{x}{\lambda_L}} \quad (4)$$

Das Feld nimmt also im Innern exponentiell ab und beschreibt so das experimentell festgestellte Resultat. Allerdings, da die London-Theorie noch eine recht frühe Theorie ist, nur sehr ungenau, im Rahmen der späteren BCS-Theorie wird dann klar, dass die London-Theorie zwar grundsätzlich richtig ist, aber zu starke Vereinfachungen macht. Die Londonsche Eindringtiefe kann durch ein Resultat der BCS-Theorie wie folgt geschrieben werden:

$$\lambda_L = \left(\frac{\epsilon_0 m c^2}{n q^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

wobei für Supraleitung verantwortliche Teilchen mit Masse m , Ladung q und der Dichte n betrachtet werden. Innerhalb dieser Schicht, in die das Magnetfeld eindringen kann, fließen nun durch dieses induzierte geschlossene Abschirmströme, die dafür sorgen, dass das Feld nicht weiter in den Supraleiter vordringen kann [2]. Die Londonsche Eindringtiefe ist eine von zwei für Supraleiter charakteristischen Längen, die zweite, die Kohärenzlänge wird weiter unten besprochen.

Bei genauerer Untersuchung eines supraleitenden Materials können auch noch weitere Eigenschaften festgestellt werden. So bricht die Supraleitung nicht nur bei zu hoher Temperatur, sondern auch bei zu hoher Stromstärke und zu hohem magnetischem Feld zusammen. Ausserdem beobachtet man beim Erreichen der kritischen Temperatur T_c , dass sich um die Fermikante eine Energielücke öffnet. Trotzdem sich viele bedeutende Physiker intensiv mit diesem Gebiet beschäftigt haben, blieb das theoretische Verständnis der Supraleitung lange Zeit recht begrenzt, erst über vierzig Jahre nach ihrer Entdeckung kam dann mit der BCS-Theorie eine tiefere Einsicht in dieses Phänomen.

2.1.2 Die BCS-Theorie

Die erste grundlegende Quantentheorie der Supraleitung wurde 1957 von Bardeen, Cooper und Schrieffer³ entwickelt. Mit ihr lassen sich gut die verschiedenen Charakteristiken von metallischen Supraleitern erklären. Das Herzstück der Theorie sind die so genannten Cooper-Paare. Diese bestehen aus zwei

³J. Bardeen, L.N. Cooper und J.R. Schrieffer, Phys. Rev. **106**, 162 (1957); **108**, 1175 (1957)

Elektronen mit umgekehrten Spin und entgegengesetzten Impulsen. Bekanntlich stoßen sich zwei Elektronen, als gleich geladene Teilchen, grundsätzlich ab. Bei genügend tiefen Temperaturen kommt aber in einem Festkörper auch noch eine anziehende Elektron-Gitter-Elektron Wechselwirkung zum Tragen, die über Phononen, quantisierte Gitterschwingungen, übertragen wird. Diese Wechselwirkung kommt folgendermassen zu Stande: Fliegt ein e^- an den positiv geladenen Atomrümpfen des Kristallgitters vorbei, polarisiert es dieses durch die gegenseitige Anziehung. Es sammeln sich also positive Ladungen um das Elektron, oder besser, da das Gitter meist nicht schnell genug reagieren kann, bildet sich hinter dem vorbei fliegenden Elektron eine positiv geladene Spur. Diese wiederum wirkt anziehend auf andere Elektronen. Ein schönes Modell für diese anziehende Wechselwirkung geben Kugeln auf einer elastischen Membran ab. Jede von ihnen erzeugt eine Delle in der Membran, welche der Polarisation des Gitters entspricht. Da die Energie dieses Systems am geringsten ist, wenn beide Kugeln eine einzige, tiefere Mulde bilden, bewegen sie sich nun aufeinander zu. Dieses Modell ist aber natürlich

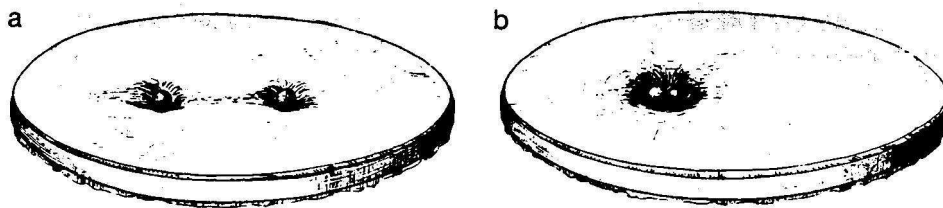


Abbildung 3: Kugeln auf einer Membran. Konfiguration a ist instabil und geht in b über, die Kugeln 'ziehen sich an'.

nur begrenzt für diese Situation geeignet, da die Cooper-Paare auseinander fliegen und nicht örtlich zusammen sind. Die Bildung eines solchen Cooper-Paares führt dann jedenfalls zu einer Absenkung der Energie des Systems, da nun eine höhere Ordnung herrscht. Das schlägt sich auch in der Fermiverteilung der Zustandsdichte der freien Elektronen nieder. Durch verschiedene Experimente, zum Beispiel durch Beobachten der optischen Absorption, wurde festgestellt, dass sich beim Erreichen von T_c an der Fermikante eine Energielücke öffnet. Ihre Grösse E_g entspricht in etwa der halben 'Bindungsenergie' der Cooper-Paare. Die Energielücke E_g ist temperaturabhängig und wächst mit abnehmender Temperatur, beginnend bei T_c . Die Cooper-Paar-Dichte nimmt von 0% bei T_c bis zu 100% bei 0 K stetig zu, das heisst, bei

$T=0$ K befinden sich alle Elektronen in Cooper-Paaren.

Fasst man die Cooper-Paare als ein Teilchen mit ganzzahligem Spin, je $1/2$ pro Elektron, auf, so verhalten sich diese in vielerlei Hinsicht wie Bosonen. Das bedeutet, dass für sie, im Gegensatz zu den einzelnen Elektronen, die Fermionen sind, die Bose-Einstein-Statistik gilt, und dass das paulische Ausschlussprinzip nicht mehr auf sie anwendbar ist. Die Quantenzahlen der Cooper-Paare können nun alle die selben Werte annehmen. Da dies zu noch höherer Ordnung und damit tieferer Systemenergie führt, werden die Wellenfunktionen der Cooper-Paare alle identisch und bilden einen Makroquantenzustand, der sich über den ganzen Supraleiter erstreckt. Einzelne Cooper-Paare interagieren nun nicht mehr mit dem Gitter, erfahren also keinen Widerstand mehr, nur Effekte, die auf alle Cooper-Paare wirken oder Gitterschwingungen, die genügend stark sind, um ein Cooper-Paar aufzutrennen, haben noch einen Einfluss auf die Leitfähigkeit.

Die mittlere Distanz über die die Paarkorrelation wirksam ist, bewegt sich für reine SL zwischen 100nm und 1000nm. Diese Länge ist die Kohärenzlänge ξ_0 des Cooper-Paares. Die Kohärenzlänge lässt sich folgendermassen berechnen:

$$\xi_0 = \frac{2\hbar v_F}{\pi E_g} \quad (6)$$

wobei v_F die Elektronengeschwindigkeit an der Fermi-Fläche ist. Aufgrund der Grösse dieser Länge überlappen sich ständig viele Paare, so befinden sich im Bereich eines Paares 10^6 bis 10^7 andere Elektronen, die ihrerseits zu Paaren korreliert sind.

2.1.3 Hochtemperatur-Supraleiter

Für Hochtemperatur-Supraleiter (HTSL) ist die BCS-Theorie nicht mehr unmodifiziert gültig, da sie nur für metallische Supraleiter mit Sprungtemperaturen von bis zu 40 K angewandt werden kann. Ab einer höheren Temperatur wird die thermische Energie der Gitterschwingungen zu gross und die Cooper-Paare würden, nach der Theorie, aufgebrochen werden. Es konnte jedoch nachgewiesen werden, dass auch bei HTSL der Suprastrom von Cooper-Paaren getragen wird. HTSL sind extreme Supraleiter 2. Art. Diese Art Supraleiter wird durch folgende Eigenschaften definiert: Wie der Name schon sagt, ist ihre Sprungtemperatur sehr hoch, d.h. $T_c \gg 0$, sie liegt heute bei über 90 K. Die Ladungsträgerdichte von HTSL ist ausserdem 8-10 mal kleiner als die von typischen Metallen, was zusammen mit der hohen Sprungtemperatur dazu führt, dass die Kohärenzlänge $\xi_0 \ll \lambda_L$ ist, bei Supraleitern 1. Art gilt hingegen $\xi_0 > \lambda_L$. Supraleiter 2. Art zeichnen sich auch durch die sogenannte Shubnikov-Phase aus, die zwischen den kritischen

Aussenfeldern B_{c1} und B_{c2} stabil ist. In diesem Bereich der Magnetfeldstärke dringt das Magnetfeld in den Supraleiter ein, ohne die Supraleitung selber zu zerstören. Da sich nun im Supraleiterinnern ein Magnetfeld befindet, werden sofort abschirmende Supraströme angeworfen, die, im Gegensatz zu Supraleitern 1. Art, auch im Innern des Supraleiters fließen. Diese Ströme haben geschlossene Stromlinien, da sie nur so stationär sein können und verändern ihrerseits wiederum das Magnetfeld. Wegen der starren Phasenkohärenz der Cooper-Paare ergeben sich damit nur ganz spezielle Feld- und Stromkonfigurationen. Die Magnetfeldlinien ordnen sich wie in Abb. 4 dargestellt zu sogenannten Flussschläuchen oder Flusswirbeln, die von den Ringströmen eingegrenzt werden.

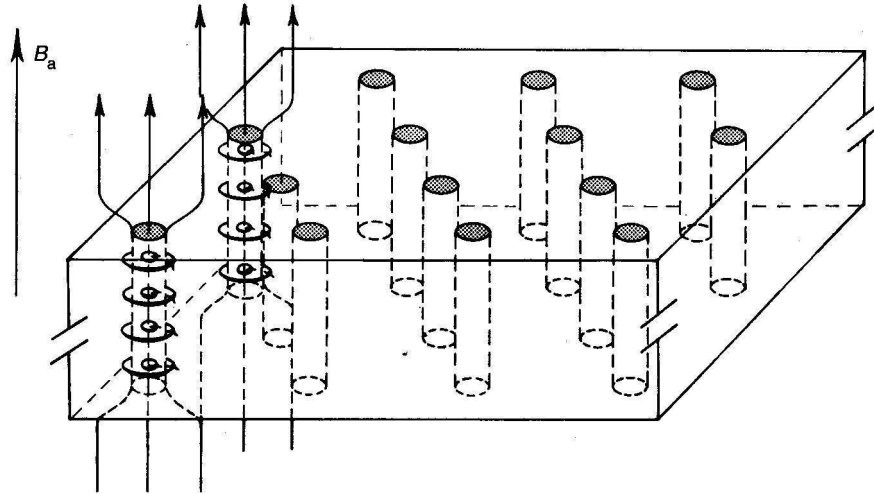


Abbildung 4: Shubnikov-Phase

2.1.4 d-Wellen Supraleitung

Bis jetzt haben wir stillschweigend angenommen, dass die zwei Elektronen des Cooper-Paares keinen Drehimpuls zueinander haben. Das ist aber nicht generell so, die Elektronen können auch „versetzt zueinander fliegen“ und somit einen Drehimpuls haben. Analog zur gewohnten Bezeichnung der mit dem Drehimpuls zusammenhängenden Quantenzuständen in Atomen wird

$l = 0$ Drehimpuls als s , $l = 1$ als p und $l = 2$ als d -Zustand angegeben. Die BCS-Theorie geht davon aus, dass die Cooper-Paare in Supraleitern s -Wellen bilden, neue Experimente an Hochtemperatur-Supraleitern deuten jedoch darauf hin, dass auch eventuell d -Wellen an der Supraleitung beteiligt sein könnten. Falls die Cooper-Paare in einem Supraleiter d -Wellen-Zustände bilden, schlägt sich das in der Zustandsdichte der Elektronen nieder. Die Energielücke um E_F wird Richtungsabhängig, erhält Nullstellen und gleicht einem vierblättrigen Kleeblatt im k -Raum. Eine Möglichkeit diese Richtungs-

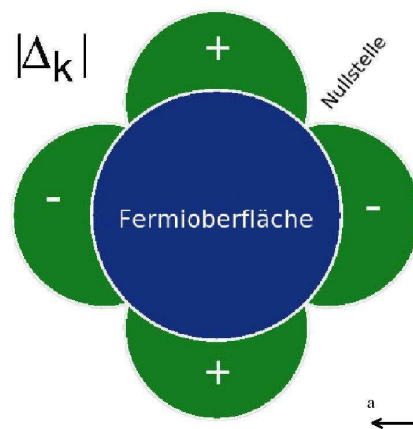


Abbildung 5: Fermioberfläche mit Energielücke eines d -Wellen Supraleiters

abhängigkeit festzustellen, ist das Messen der spezifischen Wärme, da diese stark von der Zustandsdichte der Elektronen abhängt. Die spezifische Wärme von YBCO ist aber, wegen der grossen Anisotropie des Materials entlang der c -Achse, dort ohnehin schon richtungsabhängig. Deshalb wird nur die Richtungsabhängigkeit der spezifischen Wärme in der a - b -Ebene gemessen, im Bezug auf ein äusseres Magnetfeld, das parallel zu dieser Ebene angelegt wird. Falls c_p also innerhalb dieser a - b -Ebene richtungsabhängig ist, liegt ein Indiz für d -Wellen Supraleitung vor.

2.2 Spezifische Wärme

Die spezifische Wärme c ist allgemein definiert als:

$$\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T \quad (7)$$

wobei ΔQ die Wärme ist, die einer Stoffmenge m zugeführt werden muss, um eine Temperaturerhöhung von ΔT zu erhalten. Die Wärmekapazität in

diesem Experiment wird bei konstantem Druck gemessen, man erhält also c_p . Bei den weiteren Betrachtungen wird das Gibbsche Potential für p als unabhängige Variable verwendet, damit erhält man sehr direkt die spezifische Wärme c_p . Es gilt:

$$-T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p,B} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,B} = c_p \quad (8)$$

mit G dem Gibbschen Potential und S der Entropie. Man erhält dann aus

$$G_n - G_s = V \frac{B_c^2}{2\mu_0} \quad (9)$$

für $c_n - c_s$

$$c_n - c_s = -\frac{VT}{\mu_0} \left\{ \left(\frac{\partial B_c}{\partial T} \right)^2 + B_c \frac{\partial^2 B_c}{\partial T^2} \right\} \quad (10)$$

Das spezifische Volumen V wird als konstant angesehen und c_s, c_n stehen jeweils für supra- oder normaleitend.

Dieser Formel ist zu entnehmen, dass bei $T = T_c$ $c_s > c_n$ wird, da bei T_c das kritische Feld $B_c = 0$ ist. Die spezifische Wärme macht bei T_c einen Sprung, gegeben durch:

$$(c_s - c_n)_{T=T_c} = \frac{VT_c}{\mu_0} \left(\frac{\partial B_c}{\partial T} \right)_{T=T_c}^2 \quad (11)$$

Diese wichtige Beziehung, genannt 'Rutgers-Formel', verknüpft eine thermische Grösse, den Sprung der spezifischen Wärme, mit dem kritischen Magnetfeld.

In Abb. 6 ist die spezifische Wärme von Zinn als Funktion der Temperatur abgebildet. Die exponentielle Entwicklung für Temperaturen $T \ll T_c$ und der Sprung bei T_c sind gut zu sehen. Für einen s-Wellen Supraleiter mit vollständig geöffneter Energielücke gilt bei sehr tiefen Temperaturen: $C_{Elektron}/T \propto T^{-2.5} \exp(-E_g/T)$ [6]. $C_{Elektron}$, der Anteil von C_p der durch die Elektronen beigetragen wird, ist bei diesen Temperaturen der bestimmende Anteil von C_p . Ein Exponentialgesetz gilt allerdings nur für s-Wellen Supraleiter. In einem d-Wellen Supraleiter hat die Energielücke um die Fermienergie im k Raum Nullstellen. Dies führt zu einer linearen Erhöhung der Zustandsdichte und da C/T bei tiefen Temperaturen praktisch nur vom elektronischen Anteil der spezifischen Wärme abhängt und so proportional zu der Zustandsdichte ist, gilt für d-Wellen Supraleiter bei $B = 0$ $C/T = \alpha T$ [6], im Gegensatz zum Exponentialgesetz für s-Wellen Supraleiter. Befindet sich der Supraleiter in einem Magnetfeld, müssen noch zusätzliche, durch dieses verursachte, Effekte mit eingerechnet werden. Die Elektronen der Ströme um die

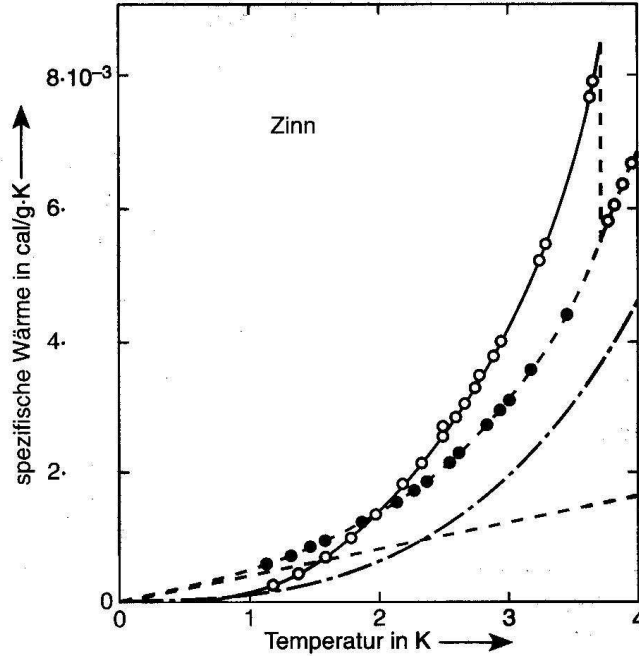


Abbildung 6: Die spezifische Wärme von Zinn. Die Kreise stehen für kein äusseres Magnetfeld, die Punkte für überkritisches Feld, die Strichpunktlinie für den Gitterbeitrag und die gestrichelte Linie für den Elektronenbeitrag.

Flusswirbel der Shubnikov-Phase erfahren durch das Magnetfeld eine Doppellerverschiebung, die ihnen genug Energie liefern kann, um die Energielücke zu überwinden [6]. Bei s-Wellen Supraleitern ist dieser Effekt vernachlässigbar klein, da ein Feld von der Grösse von B_{c2} nötig wäre, um genügend Energie zu liefern. Bei genügend tiefen Temperaturen tritt auch noch eine Zeemanverschiebung auf [6]. Gesamthaft ergibt sich dadurch eine Richtungsabhängigkeit der spezifischen Wärme, die nach den theoretischen Berechnungen von H. Won und K. Maki [7] etwa 6% beträgt, da $C_{p\ supra}/C_{p\ normal} = \frac{4\epsilon}{\pi\Delta} I(\theta)$, mit $\epsilon = \frac{\tilde{v}}{2} \sqrt{eH}$, Δ dem Ordnungsparameter und $I(\theta) \simeq 0.955 + 0.0285\cos(4\theta)$.

2.2.1 Relaxationsmethode

In diesem Experiment wurde die spezifische Wärme der YBCO-Probe mittels der Relaxationsmethode gemessen. Die Probe ist dabei über ein kontrolliertes

Wärmelink mit einem Wärmebad verbunden und wird von einer Heizung, die sich im Probenhalter befindet, siehe Abb. 7, kurzzeitig erwärmt. Die Analyse des exponentiellen Zerfalls der Temperaturdifferenz ΔT ergibt die Wärmekapazität $C = \tau k$, c ist dann gleich Wärmekapazität pro Gramm, Mol oder m^3 . Dazu muss der Wert von k als Funktion der Temperatur vorher bekannt sein. Diese Methode erfordert, dass der probeninterne Temperaturengleich viel schneller als durch die Zeitkonstante τ vorgegeben ist.

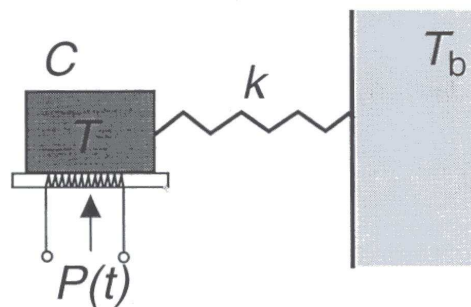


Abbildung 7: Aufbau zur Messung der spezifischen Wärme mit der Relaxationsmethode

3 Experiment

3.1 Aufbau

3.1.1 Physical Property Measurement System

Gemessen wurde mit dem Physical Property Measurement System der Firma Quantum Design. Dieses System besteht aus einem Dewargefäß, einem oder mehreren Controllermodulen und einem Messcomputer. In dem Dewargefäß befinden sich die Vakuumkammer für die Probe, der Magnet und das Temperaturkontrollsystem. Gekühlt wird mit flüssigem Stickstoff und flüssigem Helium.

Um mit dem System spezifische Wärme zu messen, muss das separate Heat Capacity Option Modul verwendet werden. Die zu untersuchende Probe wird auf den sogenannten Puck aufgesetzt. Der Puck enthält eine kleine Messplattform, die über dünne, thermisch leitende Drähte mit einem Wärmebad verbunden ist. Unter ihr sitzen ein Thermometer und eine Heizung. Um einen

guten thermischen Kontakt der Probe zu der Plattform zu gewährleisten, ist die Plattform mit ein wenig Fett, (Apiezon N), bestrichen, dieses dient gleichzeitig zur Fixierung der Probe. Die ganze Messung selbst wird vom Messcomputer aus gesteuert und überwacht. Es ist von dort aus möglich alle Parameter, wie z.B. Magnetfeld, Temperatur und Messart, zu bestimmen. Der Ablauf der Messung wird als Sequenz programmiert und läuft dann vollautomatisch ab. Die Bilder 15, 16 und 17 im Anhang zeigen das System, den Aufbau des Pucks und die Plattform.

3.1.2 Die Probe

Untersucht wurde ein unverzwilligter Einkristall aus $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ von 1,33mg. Verzwilligt bedeutet, dass in dem Kristall eine plastische Deformation vorliegt, die durch eine sogenannte Gleitung verursacht wurde. Bei einer solchen Zwillingsbildung tritt eine Teilverschiebung der Reihe nach auf vielen benachbarten kristallographischen Ebenen auf. Nach der Deformation ist der deformierte Teil des Kristalls das Spiegelbild des undeformierten Teils. Diese Zwillingsbildung kann auch mehrmals auftreten und den Kristall so in unzählige, zu einander spiegelbildliche, Bereiche auftrennen. Bei unserem Kristall ist dies aber nicht der Fall, er ist unverzwilligt. Untersuchungen der spezifischen Wärme von YBCO wurden bisher nur an verzwilligten Kristallen durchgeführt, wobei aber keine Richtungsabhängigkeit festgestellt werden konnte.

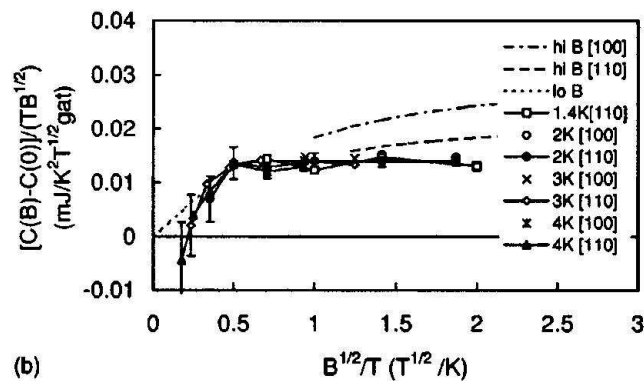


Abbildung 8: (b) Remaining vortex contribution after having removed the Schottky anomaly, both for $B||[110]$ and $B||[100]$. Dotted and dashed lines: anisotropic d-wave model. Aus [6]

Abb. 8 zeigt die Resultate von A. Junod et al. [6], die einen verzwill-

lingten Einkristall untersuchten, bei dem die kristallographischen Richtungen aber keinen Unterschied aufweisen. Da die Verzwilligung aber genau die zu untersuchende a-b-Ebene beeinflusst, besteht die Möglichkeit, dass ein unverzwilligter Kristall trotzdem einen Unterschied zeigt. Das ergibt die Motivation für diese Arbeit. $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ist einer der neueren Cuprat-Hochtemperatursupraleiter, seine Struktur ist in Abb. 9 dargestellt. Um die

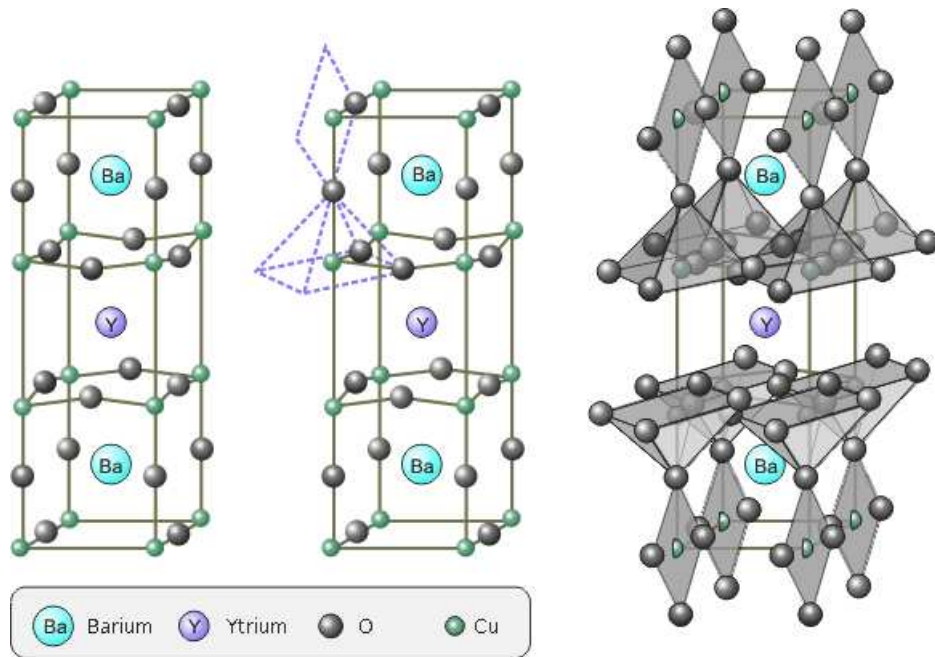


Abbildung 9: Struktur des $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Richtungsabhängigkeit der spezifischen Wärme messen zu können, wurde der Kristall auf eine Kupferplattform gelegt, die zweimal jeweils um 45° um die x-Achse drehbar ist. Diese ist in Abb. 10 abgebildet.

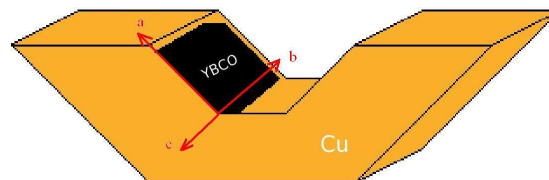


Abbildung 10: Die Kupferplattform mit Kristall (Proportionen des Kristalls nicht maßstabgetreu)

3.2 Versuchsablauf

Der Versuchsablauf war in zwei Teile gegliedert. Zuerst wurde die spezifische Wärme der Addenda gemessen, dann die des Kristalls in verschiedenen Ausrichtungen gegenüber dem Magnetfeld. Die Addenda ist der Beitrag aller zusätzlichen Elemente des Systems, wie Kupferplattform und Fett, ausser dem Kristall selbst. Dieser Beitrag wird von der gesamten spezifischen Wärme, mit Kristall, abgezogen.

Die Messungen wurden bei einem vertikalen Magnetfeld von 9 T entlang der a-b-Ebene des Kristalls in einem Temperaturbereich von 1.8 - 5.0 K, mit Schritten von 0.1 K durchgeführt. Pro Temperatur wurden drei Datenpunkte genommen, die dann in der Auswertung gemittelt wurden.

Wie oben erwähnt, wurde die Relaxationsmethode für das Bestimmen der spezifischen Wärme verwendet. Einer der wichtigsten Parameter dieser Methode ist die Grösse des Temperaturanstiegs. Je grösser dieser ist, desto grösser ist auch der Temperaturbereich über den gemittelt werden muss. Das hat zwei Auswirkungen auf die Messresultate: Einerseits wird durch die Mittelung die Streuung der drei Datenpunkte verringert, andererseits werden dadurch aber auch kleine, tatsächlich vorliegende Unterschiede übertüncht. Da der von uns erwartete richtungsabhängige Unterschied nur etwa 6% ausmacht, durfte der Temperaturanstieg also nicht zu hoch gewählt werden. Um einen geeigneten Wert für den Temperaturanstieg zu finden, wurde die erste Messung jeweils mit einem Anstieg von 1.5, 2, 3 und 4% durchgeführt. Eine Analyse der daraus gewonnenen Resultate ergab, dass ein Temperaturanstieg von 3% die besten Werte lieferte, da das Verhältnis von Streuung gegen zu starke Ausmittelung bei diesem Wert am besten war. Die weiteren Messungen wurden nun mit diesem Parameter weitergeführt.

Nach der Aufnahme der Addenda wurde der Kristall, mit der horizontalen c-Achse rechtwinklig zum Magnetfeld, auf die Kupferplattform gelegt und für die Messung bereit gemacht. Die erste Messung fand in der 0° Auslenkung der Kupferplattform statt, die zweite und dritte jeweils in $\pm 45^\circ$. Danach wurde noch ein letzter Durchgang mit vertauschter Orientierung der a- und b-Achse durchgeführt, was 90° entspricht. Auf den Kristall bezogen bedeuten -45° eine horizontale a-Achse, 0° eine Auslenkung der a-Achse um 45° , $+45^\circ$ eine von 90° und 90° eine von 135° . Die folgende Messreihe diente dazu, die Reproduzierbarkeit der vorherigen Resultate zu überprüfen. Dabei verlor die Messapparatur aber, aus bisher unbekanntem Gründen, ihre Kalibrierung und musste zuerst wieder neu kalibriert werden, was etwa eineinhalb Wochen in Anspruch nahm. Das ganze Experiment musste anschliessend erneut begonnen werden. Dabei stellten wir fest, dass die Kupferplattform jeweils bei den 45° -Positionen verschoben wurde oder, wie es zweimal passiert ist, ganz

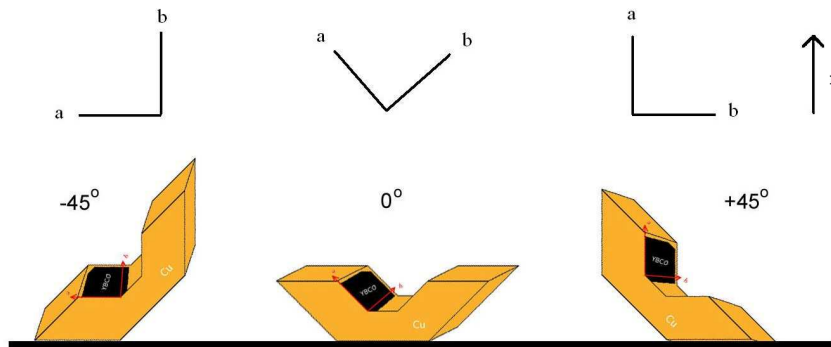


Abbildung 11: Die drei Ausrichtungen der Cu-Plattform

von der Plattform fiel. Anscheinend ergab sich durch den Aufbau des Magnetfeldes bei 10 K ein Drehmoment auf den YBCO-Kristall und dadurch auf die aufgerichtete Kupferplattform, welches diese verschieben oder sogar ganz von der Puckplattform werfen konnte. Wir änderten daraufhin den Ablauf von Kühlung und Herauffahren des Magnetfeldes. Das Magnetfeld wurde zuerst eingeschaltet und erst danach wurde auf die gewünschte Temperatur gekühlt, womit das Problem behoben werden konnte. Allerdings musste natürlich die gesamte Messung, inkl. Addenda, daraufhin nochmals gemacht werden. Schlussendlich konnte dann aber doch noch eine fehlerfreie und zusammenhängende Messung gemacht werden.

4 Auswertung

Zur Auswertung wurde ein Matlabprogramm geschrieben (siehe Anhang), das die vom Messcomputer ausgegebenen 14x99-Tabellen der gewonnenen Daten zuerst in die Kolonnen der für die Auswertung relevanten Werte der "Sample Temperature" und der "Total Heat Capacity" auftrennte und danach die drei Messungen für eine Position mittelte. Die Daten der Addenda und der gesamten Probe, siehe Fig. 12, wurden gefittet und danach voneinander abgezogen.

Die zweite Figur 13 zeigt den letzten vollständigen Durchgang, der den groben Erwartungen entspricht und anscheinend ohne Fehler abgelaufen ist.

Der Unterschied der Kurve der beiden 45° Positionen lässt sich durch die Anisotropie der a- und b-Achsen des Kristalls erklären, so setzen sich entlang der b-Achse ununterbrochene Sauerstoffketten fort, siehe Figur 9, während diese entlang der a-Achse unterbrochen sind. Das hat einen Einfluss auf die

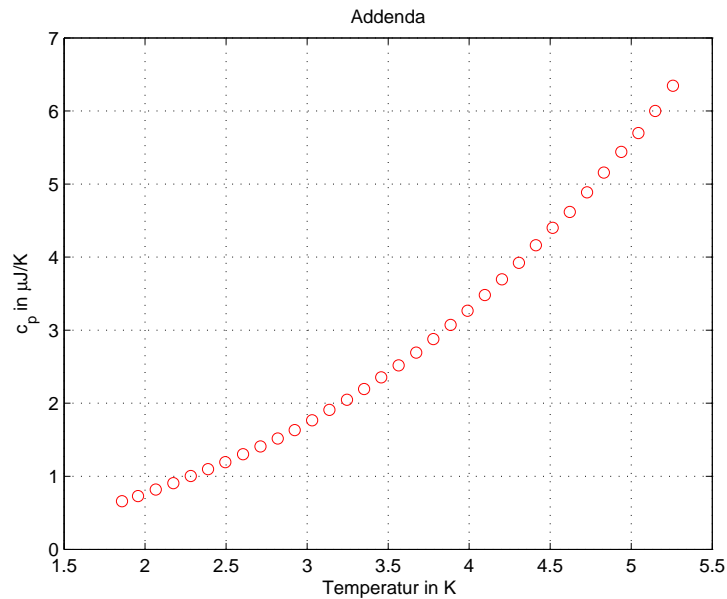


Abbildung 12: Die Wärmekapazität der Addenda als Funktion der Temperatur.

Leitfähigkeit des Kristalls und letztlich auch auf die spezifische Wärme. Die gut ersichtliche Abweichung der beiden Kurven voneinander und die Tatsache, dass auch die 0° und 90° Kurven nicht gut übereinander liegen, machen aber eine fundierte Aussage über eine evt. vorhandene Richtungsabhängigkeit unmöglich, da die Schwankungen im Bereich des theoretisch erwarteten 6% Unterschiedes liegen. Figur 14 zeigt die gleichen Daten noch einmal, diesmal wurde aber das Polynom $0.0012 * x^3 - 0.0083 * x^2 + 0.072 * x - 0.07$ davon abgezogen, um den Unterschied zu verdeutlichen. Die eingezeichneten Balken zeigen den theoretisch erwarteten 6% Unterschied.

Mit mehreren und genaueren Messungen, für die die Zeit dieser Arbeit aber nicht ausreichend war, könnte dieses Problem wahrscheinlich behoben werden. Ein weiterer möglicher Grund für die 'Unschärfe' der Resultate könnte in der sehr kleinen Masse des Kristalls (1.33mg) liegen, da diese nur knapp innerhalb der Messgrenzen der Anlage liegt. Die spezifische Wärme des Kristalls macht gerademal knapp 5% der gesamten Probe aus.

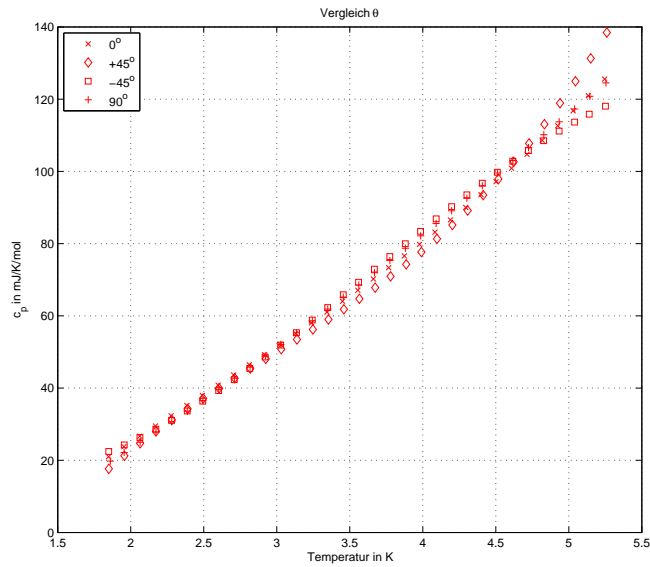


Abbildung 13: Die Wärmekapazität von YBCO bei verschiedenen Ausrichtungen als Funktion der Temperatur.

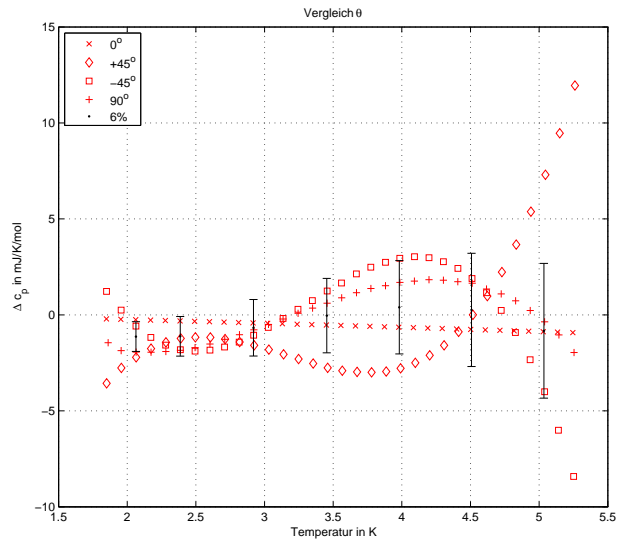


Abbildung 14: Die gleichen Daten wie in Fig. 13, von denen ein Polynom abgezogen wurde, um den Unterschied zu verdeutlichen. Die Balken zeigen den erwarteten 6% Unterschied auf.

5 Resultat

Bedingt durch die gegebene Genauigkeit der Messapparatur, die geringe Winkelauflösung und die Anisotropie der a- und b-Achse von YBCO ist es nicht möglich anhand der vorliegenden Daten eine eindeutige Aussage über eine Richtungsabhängigkeit der spezifischen Wärme von $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zu machen. Es wurden jedoch wertvolle Erkenntnisse für weitere Experimente, betreffend dem Versuchsaufbau und -ablauf und der Probe gewonnen.

6 Schlusswort

Obwohl keine fundierte Aussage gemacht werden kann, lassen die erhaltenen Resultate doch auf eine tatsächlich vorhandene Winkelabhängigkeit der spezifischen Wärme schliessen, da bei den verschiedenen Richtungen ja tatsächlich ein Unterschied festgestellt wurde. Aufgrund der zu geringen Auflösung der Messung und der Struktur des Kristalls kann man diese aber nicht mit Sicherheit den Auswirkungen der d-Wellen Supraleitung zuschreiben. Ein Ansatz für zukünftige Experimente wäre es nun, eine Möglichkeit zu entwickeln, eine höhere Winkelauflösung zu erreichen und einen besser geeigneten Kristall zu verwenden, d.h. einen grösseren und tetragonalen ohne Sauerstoffketten.

7 Appendix

7.1 Figuren

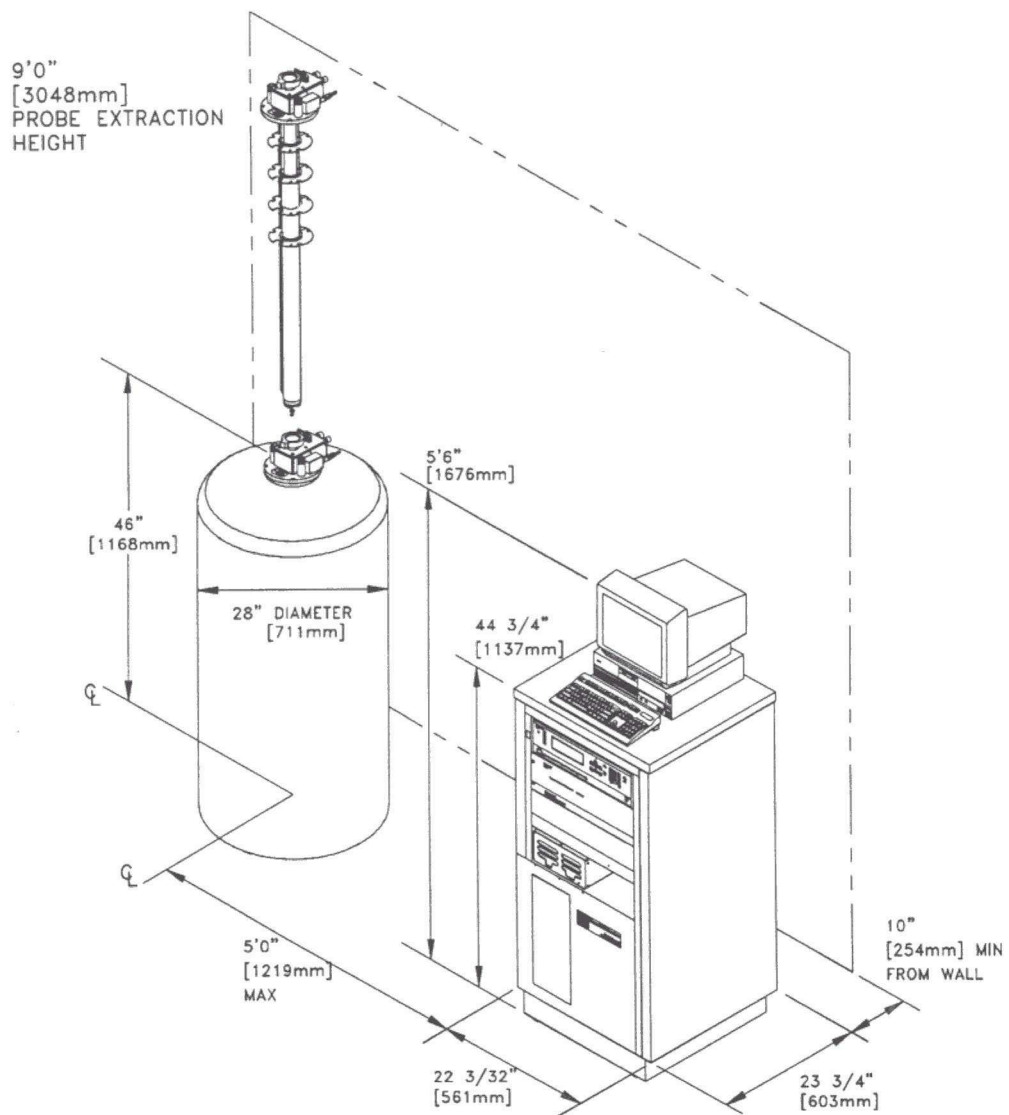


Abbildung 15: Das Physical Property Measurement System mit Dewar, Probenhalter, Modulrack und Messcomputer

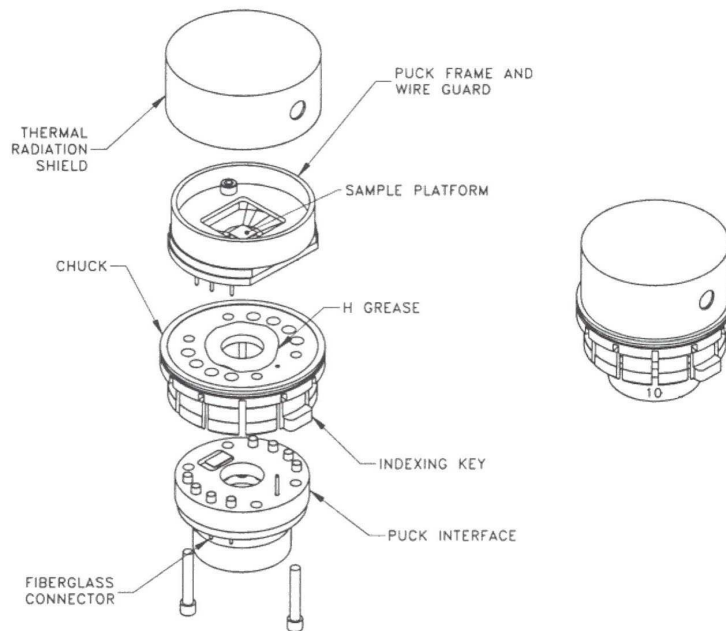


Abbildung 16: Der Aufbau des Calorimeter Pucks

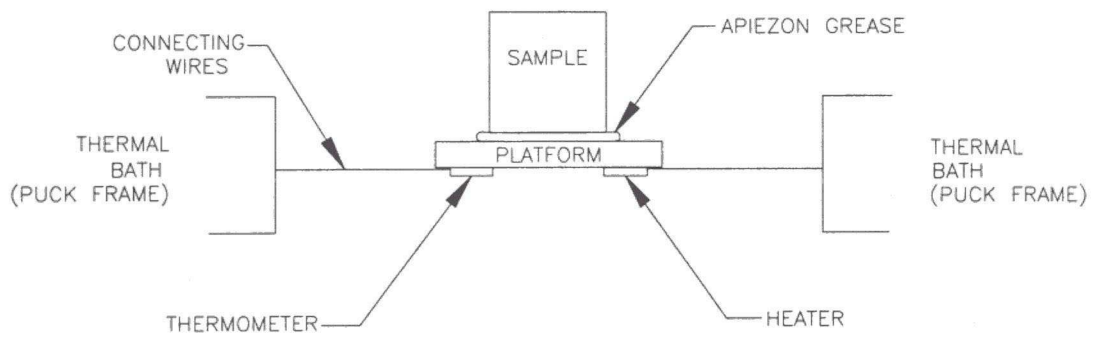


Abbildung 17: Die Messplattform des Calorimeter Pucks

7.2 Matlab-Auswertungsprogramm

```
%Auszug aus dem Auswertungsprogramm

%Dateinamen
%c9data= Gesamte Datenmatrix zur Addenda mit 9T
%p9xdata= Gesamte Datenmatrix zur totalen Probe mit 9T und Position x
%Kolonne 6: Sample Temperature, Kolonne 12: Total Heat Capacity

%Auftrennung und Mittelung
c9data6= c9data(:,6);
c9data61= c9data6(1: 3: 99);
c9data62= c9data6(2: 3: 99);
c9data63= c9data6(3: 3: 99);
c9data6m= (c9data61+c9data62+c9data63)/3;

c9data12= c9data(:,12);
c9data121= c9data12(1: 3: 99);
c9data122= c9data12(2: 3: 99);
c9data123= c9data12(3: 3: 99);
c9data12m= (c9data121+c9data122+c9data123)/3;

p91data6= p91data(:,6);
p91data61= p91data6(1: 3: 99);
p91data62= p91data6(2: 3: 99);
p91data63= p91data6(3: 3: 99);
p91data6m= (p91data61+p91data62+p91data63)/3;

p91data12= p91data(:,12);
p91data121= p91data12(1: 3: 99);
p91data122= p91data12(2: 3: 99);
p91data123= p91data12(3: 3: 99);
p91data12m= (p91data121+p91data122+p91data123)/3;

%Fit
c9mfit = polyfit(c9data6m,c9data12m,3);
plot(c9data6m,c9data12m,'ro');
p91mfit = polyfit(p91data6m,p91data12m,3);
plot(p91data6m,p91data12m,'ro');
hold;
plot(c9data6m,c9data12m,'rd');
```

```

hold;
grid;
xlabel('SampleTemp in K');
ylabel('TotalHC in \muJ/K');

%Subtraktion der Addenda
te91= (p91data6m+c9data6m)/2;
minus91= (p91mfit(1,1)*te91.^(3)+p91mfit(1,2)*te91.^(2)+p91mfit(1,3)*
te91+p91mfit(1,4))-(c9mfit(1,1)*te91.^(3)+c9mfit(1,2)*te91.^(2)+
c9mfit(1,3)*te91+c9mfit(1,4));
plot(te91,minus91,'b+');
grid;
xlabel('SampleTemp');
ylabel('TotalHC');

%Vergleich der Positionen und Durchg"ange
subplot(3,1,1), plot(te91,minus91,'bx');
hold;
subplot(3,1,1), plot(te92,minus92,'bd');
subplot(3,1,1), plot(te93,minus93,'bs');
subplot(3,1,1), plot(te94,minus94,'b+');
grid;
title('1. run');
subplot(3,1,2), plot(te95,minus95,'rx');
hold;
subplot(3,1,2), plot(te96,minus96,'rd');
subplot(3,1,2), plot(te97,minus97,'rs');
subplot(3,1,2), plot(te98,minus98,'r+');
grid;
title('2. run');
subplot(3,1,3), plot(te91,minus91,'bx');
hold;
subplot(3,1,3), plot(te92,minus92,'bd');
subplot(3,1,3), plot(te93,minus93,'bs');
subplot(3,1,3), plot(te94,minus94,'b+');
subplot(3,1,3), plot(te95,minus95,'rx');
subplot(3,1,3), plot(te96,minus96,'rd');
subplot(3,1,3), plot(te97,minus97,'rs');
subplot(3,1,3), plot(te98,minus98,'r+');
hold;
grid;

```



```
legend('0^o', '+45^o', '-45^o', '90^o', '2:0^o', '2:+45^o',  
'2:-45^o', '2:90^o', 'Location', 'NorthWest')  
title('Vergleich');  
xlabel('SampleTemp in K');  
ylabel('TotalHC in \muJ/K');
```

Abbildungsverzeichnis

1	Meissner-Effekt an einer Supraleitenden Kugel	2
2	Magnetisierungskurven von Supraleitern 1. und 2. Art	3
3	Kugeln auf einer Membran. Konfiguration a ist instabil und geht in b über, die Kugeln 'ziehen sich an'.	5
4	Shubnikov-Phase	7
5	Fermioberfläche mit Energieücke eines d-Wellen Supraleiters .	8
6	Die spezifische Wärme von Zinn. Die Kreise stehen für kein äusseres Magnetfeld, die Punkte für überkritisches Feld, die Strichpunktlinie für den Gitterbeitrag und die gestrichelte Linie für den Elektronenbeitrag.	10
7	Aufbau zur Messung der spezifischen Wärme mit der Relaxationsmethode	11
8	(b) Remaining vortex contribution after having removed the Schottky anomaly, both for $B_{ }[110]$ and $B_{ }[100]$. Dotted and dashed lines: anisotropic d-wave model. Aus [6]	12
9	Struktur des $YB_2Cu_3O_7$	13
10	Die Kupferplattform mit Kristall (Proportionen des Kristalls nicht massstabgetreu)	13
11	Die drei Ausrichtungen der Cu-Plattform	15
12	Die Wärmekapazität der Addenda als Funktion der Temperatur.	16
13	Die Wärmekapazität von YBCO bei verschiedenen Ausrichtungen als Funktion der Temperatur.	17
14	Die gleichen Daten wie in Fig. 13, von denen ein Polynom abgezogen wurde, um den Unterschied zu verdeutlichen. Die Balken zeigen den erwarteten 6% Unterschied auf.	17
15	Das Physical Property Measurement System mit Dewar, Probenhalter, Modulrack und Messcomputer	19
16	Der Aufbau des Calorimeter Pucks	20
17	Die Messplattform des Calorimeter Pucks	20

Literatur

- [1] Werner Buckel: Supraleitung, 5. Auflage, VCH, 1993
- [2] Charles Kittel: Einführung in die Festkörperphysik, 11. Auflage, Oldenbourg, 1996
- [3] J.R. Hook, H.E. Hall: Solid State Physics, 2. Auflage, John Wiley & Sons, 1994
- [4] H.M. Rosenberg: Low Temperature Solid State Physics, Oxford University Press, 1963
- [5] Quantum Design: PPMS Hardware & Options Manuals, 2000
- [6] Y. Wang, B. Revaz, A. Erb and A. Junod, Phys. Rev. B, **63**, 094508 (2001)
- [7] H. Won, K. Maki. Europhysics Letters, *56* (5), pp. 729-735 (2001)