

TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DRESDEN

Transportmessungen an 122-Eisenarsenid- Supraleitern

Diplomarbeit
zur Erlangung des wissenschaftlichen Grades
Diplom-Physiker

vorgelegt von

Gerd Friemel
geboren am 31.08.1985 in Meißen

Institut für Festkörper-und Werkstoffforschung Dresden
Fachrichtung Physik
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

2010

Eingereicht am 18.05.2010

1. Gutachter: Prof. Dr. Bernd Büchner
2. Gutachter: Prof. Dr. Hans-Henning Klauß

Kurzdarstellung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem elektrischen Transport in den Co-dotierten Verbindungen Ba122 und Ca122, welche zur kürzlich entdeckten Klasse der eisenbasierten Hochtemperatur-Supraleiter gehören. Anhand der Messung des spezifischen Widerstandes ρ bis zu tiefen Temperaturen (4.2 K) konnte an fünf Dotierungen von $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ eine hohe Reinheit der Proben im Vergleich zu anderen Veröffentlichungen [1] festgestellt werden. Für das System $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ wurde der Widerstand für eine umfassende Dotierungsserie im Bereich $x = 0\% \dots 14.6\%$ bestimmt. Die Übergangstemperaturen T_S , T_N , T_c für strukturellen, magnetischen und supraleitenden Phasenübergang wurden ermittelt und ein erstes Phasendiagramm erstellt. Interessante Unterschiede im Verhalten von $\rho(T)$ für Ca122 im Vergleich zu Ba122 werden aufgezeigt.

Zudem wurde für BaFe_2As_2 and CaFe_2As_2 , rein und 3.9 %-dotiert, der Hall-Koeffizient $R_H(T)$ gemessen. Anhand der Daten konnte jeweils eine Bandlücke in der Tieftemperatur-Spindichtewelle-Phase bestimmt werden, die im meV-Bereich liegt. Dies wird mit Literaturangaben zu ARPES-Messungen diskutiert. Darüber hinaus wurde in der SDW-Phase ein anomale Abhängigkeit des Hall-Koeffizienten $R_H(B)$ und des Magnetwiderstands $\rho_{xx}(B)$ von der magnetischen Flussdichte B entdeckt.

Weiterhin wurde im Vorfeld ein Widerstandsschnellmessstab für obige Messungen konstruiert. Der Aufbau und die Funktionsweise werden hier ebenfalls präsentiert.

Abstract

This diploma thesis focuses on electrical transport in the Cobalt-doped compounds Ba122 and Ca122, which belong to the recently discovered family of iron based high temperature superconductors. Resistivity measurements down to low temperatures (4.2 K) on five different Cobalt concentrations of the system $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ reveal a high quality of the samples compared to literature [1]. In case of $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, the resistivity was determined for a variety of doping levels between $x = 0\% \dots 14.6\%$. The transition temperatures T_S , T_N , T_c for structural, magnetic and superconducting phase transition were extracted and a first phase diagram was outlined. Interesting deviation in the behaviour of ρ for Ca122 compared to that of Ba122 will be pointed out.

The hall coefficient was also measured for BaFe_2As_2 and CaFe_2As_2 , pure and 3.9 %-doped. For each sample a band gap in the low temperature spin density wave phase was extracted, which magnitude lies in the meV-range. This will be discussed with the help of available literature on ARPES. Furthermore, an anomalous magnetic field dependence of the hall coefficient $R_H(B)$ and magnetoresistance $\rho_{xx}(B)$ was discovered.

Prior to the experimental work a fast resistivity measurement device was build which was then deployed to obtain the presented data. The set up and the operation will be outlined.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	xi
Tabellenverzeichnis	xiii
1. Einleitung	1
2. Elektronischer Transport in Festkörpern	5
2.1. Elektrische Leitfähigkeit σ	5
2.2. Elektrische Leitfähigkeit im Magnetfeld. Ein-Band-Modell	7
2.3. Zwei-Band-Modell	8
2.3.1. Hall-Effekt	8
2.3.2. Magnetwiderstand	9
2.4. KOHLER'S Regel	10
3. Phasenübergänge in wechselwirkenden Systemen	13
3.1. Ginzburg-Landau-Theorie der Supraleitung	13
3.2. Phänomenologie der Typ II Supraleiter bei T_c	15
3.2.1. Bestimmung von T_c	15
3.2.2. Suszeptibilität bei T_c	15
3.2.3. Oberes kritisches Feld H_{c2}	17
3.3. Magnetische Phase	17
3.3.1. Suszeptibilität itineranter Elektronen	18
3.3.2. Elektronische Struktur in der SDW-Phase	20
4. Aufbau eines Widerstandsmessstabs	23
4.1. Motivation und Entwurf	23
4.2. Aufbau	24
4.2.1. Heliumdewar	24
4.2.2. Messstab	24
4.2.3. Antriebssystem	26
4.2.4. Messelektronik	26
4.3. Messablauf	28
4.3.1. Temperaturregulierung	28
4.3.2. Widerstandsmessung	32
4.3.3. Manueller Modus	32
5. Experimentelle Methoden	33

5.1.	Herstellung und Präparierung der Proben	33
5.1.1.	Synthese von BaFe_2As_2	33
5.1.2.	Synthese von CaFe_2As_2	35
5.2.	Orientierung der Einkristall-Proben	36
5.3.	Widerstandskontaktierung	37
5.3.1.	Fehlerbetrachtung	38
5.4.	Messung im Magnetfeld	39
5.4.1.	Halleffekt	39
5.4.1.1.	Messaufbau	39
5.4.1.2.	Messablauf	41
5.4.2.	Magnetwiderstand	42
6.	Die Charakteristika der 122 Eisenarsenide	43
6.1.	Die Entdeckung der eisenbasierten Hochtemperatur-Supraleiter . . .	43
6.1.1.	Supraleitung in $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$	43
6.1.2.	Kristallstruktur und elektronische Eigenschaften der 1111-Pniktid-Supraleiter	43
6.2.	Kristallstruktur und elektronische Struktur von Ba122, dotiert und undotiert	47
6.2.1.	Das Phasendiagramm von $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$, abgeleitet aus ρ , χ	48
6.2.2.	Magnetischer und struktureller Phasenübergang in BaFe_2As_2	50
6.2.3.	Elektronische Struktur von BaFe_2As_2	51
6.2.3.1.	Fermifläche in paramagnetischer und SDW-Phase .	51
6.2.3.2.	Änderung der elektronischen Struktur unter Co-Dotierung	53
6.3.	Ergebnisse eigener Transportmessungen an $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$	54
6.3.1.	Die Ausgangssubstanz BaFe_2As_2	56
6.3.1.1.	Die Energielücke in der SDW-Phase	58
6.3.1.2.	Auswirkung der Energielücke auf den Widerstand .	59
6.3.2.	Unterdotierte Verbindungen	61
6.3.3.	Überdotierte Verbindungen	61
6.3.4.	Einfluss der Co-Dotierung auf den elektrischen Widerstand .	64
6.4.	Das Phasendiagramm von $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$	65
6.5.	Fazit	67
7.	Das System $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$	69
7.1.	ρ und R_{H} in $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$	69
7.2.	Die Ausgangssubstanz CaFe_2As_2	72
7.2.1.	Elektronische Struktur von CaFe_2As_2 , nach Widerstandsdaten	74
7.2.2.	Elektronische Struktur von CaFe_2As_2 , nach Hall- Effekt . . .	75
7.2.2.1.	Vergleich mit Arpes- und Widerstandsmessungen .	77
7.2.2.2.	Vergleich mit Hallkoeffizient von $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$, 3.9 %	77
7.3.	Unterdotierte Proben ($x = 3.2\%$, 3.9% , 5.1% , 5.6%)	81
7.3.1.	Evolution des strukturellen/magnetischen Phasenübergangs .	81

7.3.2. Evolution des supraleitenden Übergangs	83
7.4. Überdotierte Proben	85
7.5. Vergleich mit Widerstandsmessungen unter Druck	86
7.6. Phasendiagramm von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$	87
7.7. Fazit	88
8. Anomaler Hall-Effekt und Magnetwiderstand in AE122, AE=Ca, Ba	91
8.1. Magnetfeldabhängigkeit von R_H , ρ_{xy}	91
8.2. Diskussion	93
8.2.1. Magnetwiderstand in Ca122	95
8.3. Fazit	95
9. Zusammenfassung	99
A. Anhang	101
A.1. Spezifischer Widerstand von $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ und $(\text{Ba},\text{Na})\text{Fe}_2\text{As}_2$. . .	101
A.2. Spezifischer Widerstand von $(\text{Ba},\text{Eu})(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$	102
A.3. Spezifischer Widerstand von $\text{Gd}(\text{O},\text{F})\text{FeAs}$	102
A.4. Spezifischer Widerstand von $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ und LiFeAs	103
A.5. Wärmeleitfähigkeit κ und Thermokraft S für $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, $x = 5\%$	104
Literaturverzeichnis	105

Abbildungsverzeichnis

3.1. Phasendiagramm eines Typ-II-Supraleiters. Feldlinien bei fc -Supraleiter mit Kavität	15
3.2. Bandstruktur in der SDW-Phase	21
4.1. Funktionsweise des Widerstandsschnellmessstabs	25
4.2. Schematische Darstellung von Probenhalter. Antriebssystem des Widerstandsschnellmessstabs	27
4.3. $T_{\text{setp}}(t)$ und $T_{\text{real}}(t)$ über der Zeit	31
5.1. BaFe_2As_2 - FeAs -Phasendiagramm. Bild eines Kristallbarren von Ba122	34
5.2. Bild von Ca122-Einkristall. Laue-Aufnahme von BaFe_2As_2	36
5.3. Vierleiter-Kontaktconfiguration, schematisch	37
5.4. Probenhalter eines Transportstabs. Kontaktierung für Hall-Messung, schematisch	40
6.1. Spezifischer Widerstand für $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$	45
6.2. Phasendiagramm von La1111 und Sm1111, F-dotiert	46
6.3. Das Phasendiagramm nach Literaturangaben	49
6.4. Struktur und spezifische Wärmekapazität von BaFe_2As_2	50
6.5. Struktureller und magnetischer Phasenübergang in BaFe_2As_2	52
6.6. Fermifläche von BaFe_2As_2 im Normal- und SDW-Zustand, $\perp k_z$	53
6.7. Fermifläche SDW-Phase von BaFe_2As_2	54
6.8. Evolution der Fermifläche unter Co-Dotierung	55
6.9. $\rho(T)$ aller untersuchten Dotierungen $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$	56
6.10. ρ und R_{H} für BaFe_2As_2	57
6.11. Temperaturabhängige Ladungsträgerdichte in BaFe_2As_2	60
6.12. Elektrischer Widerstand für unterdotierte Proben von $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$	62
6.13. Elektrischer Widerstand für überdotierte Proben von $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ und am supraleitenden Phasenübergang	63
6.14. Phasendiagramm für Cobalt-Dotierung in BaFe_2As_2	66
6.15. Elektrischer Widerstand für Nickel-Dotierungen	67
7.1. Spezifischer Widerstand aller Dotierungen $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$	70
7.2. ρ , R_{H} , $M(T)$, C_{p} für CaFe_2As_2	73
7.3. Fit zum Hall-Koeffizient für $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$, $x = 0\%$, 3.9%	76
7.4. Bandstruktur in der Nähe von ε_{F} für CaFe_2As_2	78
7.5. ρ , $d\rho/dT$ beim strukturellen/magnetischen Phasenübergang	81

7.6.	Streuzeit und μ SR-Daten zu Ca122, 3.9 %	82
7.7.	Widerstand für unterdotierte Proben $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ am Supraleiter- Phasenübergang	83
7.8.	Elektrischer Widerstand für überdotierte Proben $\text{Ca}(\text{Fe,Co})_2\text{As}_2$, im Bereich von 300...4 K und am supraleitenden Übergang	84
7.11.	Phasendiagramm von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$	87
8.1.	Magnetfeldabhängigkeit von R_H für BaFe_2As_2	92
8.2.	Magnetfeldabhängigkeit von R_H für Ca122	92
8.3.	$R_H - B^2$ -Graph für BaFe_2As_2 und CaFe_2As_2	93
8.4.	Magnetwiderstand für Ca122, 3.9 % und 5.1 %	96
A.1.	Spezifischer Widerstand von $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ und $(\text{Ba,Na})\text{Fe}_2\text{As}_2$	101
A.2.	Spezifischer Widerstand von $(\text{Ba,Eu})(\text{Fe,Co})_2\text{As}_2$	102
A.3.	Spezifischer Widerstand von $\text{Gd}(\text{O,F})\text{FeAs}$	102
A.4.	Spezifischer Widerstand von $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ und LiFeAs	103
A.5.	Wärmeleitfähigkeit und Thermokraft für BaFe_2As_2 , 5 % dotiert	104

Tabellenverzeichnis

4.1.	Liste der Komponenten des Widerstandsschnellmessstabs	29
4.2.	Typische Temperaturrampen-Spezifikation des Widerstandsschnellmessstab	30
5.1.	Untersuchte Cobalt-Konzentration von Ba122	34
5.2.	Untersuchte Cobalt-Konzentration von Ca122	35
5.3.	Messfehler des spezifischen Widerstandes ρ	39
5.4.	Fehler der Temperaturmessung	39
6.1.	Übergangstemperaturen T_N , T_S , T_c für alle Dotierungen x . Spezifischer Widerstand bei tiefer Temperatur T_0 und bei Zimmertemperatur	57
7.1.	Übergangstemperaturen T_S , T_N für $x \leq 5.6\%$ in $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$.	71
7.2.	Sprungtemperaturen und Einsatztemperaturen für alle supraleitenden Proben $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$	71
7.3.	Spezifischer Widerstand bei 10 K und bei Zimmertemperatur für alle Proben $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$	72
7.4.	Ladungsträgerdichten $n = R_H^{-1} $ in CaFe_2As_2 , rein und 3.9 % dotiert .	79
8.1.	Abschätzung des Parameters α in $R_H(B)$ und $\rho_{xx}(B)$	94

1. Einleitung

Diese Diplomarbeit beschäftigt sich mit dem Studium der Transporteigenschaften einer neuen Klasse von supraleitenden Materialien, den Pniktiden. Das Forschungsgebiet Supraleitung hat mittlerweile eine fast hundertjährige Geschichte. 1911 wurde von Heike Kamerlingh-Onnes in Leiden das Verschwinden des elektrischen Widerstandes von Quecksilber bei tiefen Temperaturen beobachtet. Dabei fiel der Widerstand bei einer bestimmten Temperatur, der Sprungtemperatur T_c , abrupt ab. Dieser bahnbrechenden Entdeckung konnte in den folgenden Jahren weitere interessante Phänomene hinzugefügt werden. Der Meißner-Ochsenfeld-Effekt äußert sich im völligen Verdrängen des Magnetfeldes aus dem Volumen des Supraleiters, unabhängig davon, ob das Magnetfeld vor oder nach dem Übergang in den supraleitenden Zustand vorlag. Bei Supraleiter zweiter Art kann das Magnetfeld eindringen. Jedoch kann es hier nur in Form von individuellen Flussschläuchen existieren, die jeweils ein Flussquant Φ_0 tragen. In Tunnelexperimenten zwischen Supraleitern und Normalleitern wurde eine Energielücke von Δ im Spektrum beobachtet. Diese Phänomene warteten bis 1957 auf eine mikroskopische Erklärung. Die Bardeen-Cooper-Schrieffer-Theorie (BCS-Theorie) beschreibt die Supraleitung als Quantenzustand, der aus Cooper-Paaren besteht. Ein Cooper-Paar in konventioneller Supraleitung besteht dabei aus zwei Elektronen mit entgegengesetztem Impuls und Spin, die über virtuelle Phononen wechselwirken und so ihre Energie absenken können. Die Gesamtheit aller Cooper-Paare bildet dabei den BCS-Grundzustand.

Aus den Eigenschaften dieses makroskopischen Quantenzustands lassen sich einige technische Anwendungen realisieren. Mit einem Superconducting quantum interference device (SQUID), welches aus einem Kreis von zwei parallel geschalteten Tunnelkontakten besteht, lassen sich winzige magnetische Feldänderungen von 10^{-10} G auflösen [2]. Die Kopplung der supraleitenden Wellenfunktionen über Tunnelkontakte lässt sich auch in supraleitenden Qubits ausnutzen, wo die kohärente Überlagerung von Zuständen aus $n - 1$ und n Cooper-Paaren beobachtet wurde [3]. Das technologische Potential der Supraleitung wurde erweitert, als im Jahr 1986 Supraleitung bei $T_c = 30$ K im System $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ von Bednorz und Müller entdeckt wurde [4]. Die Sprungtemperatur konnte kurz darauf sogar auf $T_c = 93$ K in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ erhöht werden, so dass eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff (Siedetemperatur $T = 77$ K) ausreicht. Verglichen mit den bis dahin bekannten Supraleitern, deren maximales $T_c = 23.2$ K (NbGe_3 [3]) betrug, war das ein gewaltiger Sprung. Der Paarungsmechanismus der Elektronen war zunächst in konventioneller BCS-Theorie unverstanden. Zum Beispiel ist $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ für $x = 0$ ein antiferromagnetischer Isolator und wird mit der Zugabe von Sauerstoff supraleitend. Elektronen an verschiedenen Gitterplätzen haben eine starke Coulomb-Abstoßung, was

die konventionelle s-Wellen-Paarung verhindert. Für die Paarwellenfunktion konnte eine d-Wellen-Symmetrie nachgewiesen werden [3]. Als Paarungsmechanismus kann die konventionelle Elektron-Phonon-Wechselwirkung ausgeschlossen werden. Spin-Fluktuationen werden als zugrunde liegende Wechselwirkung vermutet. Dennoch bleibt eine Erklärung der hohen Sprungtemperaturen aus.

Hoffnung kam im Frühjahr 2008 auf, als Kamihara et.al. Hochtemperatursupraleitung in einer neuen Familie von Supraleitern, den Pniktiden, entdeckten [5]. Kernelement in dieser Familie sind $(\text{FeAs})^-$ -Ebenen, die eine ionische Schichtstruktur mit Ebenen von kationischen Verbindungen X^+ bilden. Die Sprungtemperatur von anfangs $T_c = 26$ K in $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ [5] konnte auf mittlerweile 56 K in $(\text{Sr,Sm})\text{FeAsF}$ [6] erhöht werden. Pniktide haben fundamentale Gemeinsamkeiten mit den Kupraten. Erwähnenswert sind die zweidimensionale Struktur und der antiferromagnetische Grundzustand in der Ausgangssubstanz. Weiterhin liegen die supraleitenden Pniktid-Proben in der Nähe zu dieser antiferromagnetischen Instabilität, was wieder messbare Spin-Fluktuationen zur Folge hat. Mit diesen Analogien zwischen Pniktid- und Kuprat-Supraleiter zur Hand, besteht die Hoffnung, dass der Mechanismus der Hochtemperatur-Supraleitung verstanden werden kann.

Das Studium der intrinsischen Eigenschaften dieser Vertreter kann dabei auf eine Vielzahl möglicher Verbindungen zurückgreifen. Zunächst ist die Stöchiometrie variabel. Supraleitung wurde neben 1111, in 122 ($\text{Ba}(\text{Fe,Co})_2\text{As}_2$ [7]), in 111 (LiFeAs [8]) und in 11 (FeSe [9]) Verbindungen entdeckt. Darüber hinaus ist das Kation A^+ wählbar. Zum Beispiel lässt sich bei den 122 Ba durch Ca oder Sr ersetzen. Supraleitung wird hier meist durch Dotierung mit einem vierten Konstituenten, neben A, Fe, As, erreicht, der entweder Elektronen oder Löcher in die FeAs-Ebenen einbringt. Im Fall von $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ersetzt Fluor Sauerstoff und liefert so ein zusätzliches Elektron. Beim Ersetzen von Fe mit Co oder Ni kann ebenfalls mit Elektronen dotiert werden.

Es kann so eine Vielzahl von Phasendiagrammen unterschiedlicher Verbindungen studiert werden, aus denen sich dann allgemeine Aussagen und Gesetze ableiten lassen. Ein erster Schritt ist die Synthese der Verbindung, die im Fall der 122 Familie in Form von Einkristallen herstellbar ist. Um eine zuverlässige Qualität der Kristalle zu garantieren, ist eine Charakterisierung anhand der Messung des spezifischen Widerstands ρ und der magnetischen Suszeptibilität χ notwendig. Beide makroskopisch messbaren Größen haben im supraleitenden Zustand einen definierten Wert ($\rho = 0, \chi = -1$) und eignen sich daher zur Detektion des supraleitenden Zustandes. Weiterhin sind sie sensitiv auf andere Phasenübergänge, wie magnetische Ordnung und strukturelle Veränderungen.

Diese Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit temperaturabhängigen Messungen des spezifischen Widerstands von Pniktid-Supraleitern. Dazu wurde im Vorfeld eigens ein Widerstandsmessstab entworfen und aufgebaut, der schnell und effizient den Probenwiderstand im Temperaturbereich 4 K– 296 K misst. Die technische Realisierung und Wirkungsweise wird hier beschrieben. Mit Hilfe dieses Messstabs wurde der Transport an ausgewählten Proben vom System $\text{Ba}(\text{Fe,Co})_2\text{As}_2$ untersucht und mit den Literaturdaten [1, 10, 11] verglichen. Im Fokus stehen dabei die

Qualität der Synthese, das Aussehen des Phasendiagramms und der Einfluss der Cobalt-Atome auf den elektrischen Widerstand.

Zusätzlich wurde $\rho(T)$ an mehreren Proben des Systems $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ gemessen. Zusammen mit Hall-Effekt-Messungen soll so eine erste ausführliche Untersuchung und Diskussion des Phasendiagramms von $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ präsentiert werden. Ziel ist es außerdem, Unterschiede und Gemeinsamkeiten mit $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ herauszuarbeiten. Bekannte Daten zu μSr [12] und Transportmessungen unter Druck [13] an CaFe_2As_2 werden mit einbezogen.

Weiterhin soll für beide Systeme $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ und $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ untersucht werden, inwiefern sich die Transportdaten im klassischen Ein- und Zwei-Band-Modell der elektrischen Leitfähigkeit verstehen lassen. Die abgeleitete elektronische Struktur soll mit Veröffentlichungen zu ARPES-Messungen verglichen werden.

Schließlich wird eine anomale Magnetfeldabhängigkeit des Hall-Koeffizienten $R_{\text{H}}(B)$ und des Magnetwiderstands $\rho_{xx}(B)$ für BaFe_2As_2 und CaFe_2As_2 bei tiefen Temperaturen präsentiert. Es wird wieder überprüft, ob dieser Befund im Zwei-Band-Modell erklärbar ist oder ob die Magnetfeldabhängigkeit eine andere Ursache hat.

2. Elektronischer Transport in Festkörpern

2.1. Elektrische Leitfähigkeit σ

Das ohmsche Gesetz stellt einen Zusammenhang zwischen einem vorhandenen elektrischen Potential $\varphi(\mathbf{r})$ und dem ausgleichenden Fluss von Ladungsträgern $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ her.

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\sigma \text{grad}\varphi(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

Der Gradient des Potentials ist das elektrische Feld \mathbf{E} . Mikroskopisch betrachtet werden die Elektronen im Feld beschleunigt. Die Bewegungsgleichung dafür lautet:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = e\mathbf{E} - \frac{m}{\tau}\mathbf{v} \quad (2.2)$$

Der letzte Term ist die Reibungskraft, die auf die Elektronen wirkt. Die Relaxationszeit τ gibt an, wie schnell das System in den Gleichgewichtszustand relaxiert, wenn man das äußere Feld abschaltet. Sie ist auch als mittlere Streuzeit interpretierbar.

Im stationären Zustand gilt $\dot{\mathbf{v}} = 0$. Gleichung (2.2) liefert damit für die Driftgeschwindigkeit:

$$\mathbf{v} = -\frac{e\tau}{m}\mathbf{E} \quad (2.3)$$

Die Proportionalitätskonstante wird als Beweglichkeit $\mu = -\frac{e\tau}{m}$ bezeichnet. Die Stromdichte \mathbf{j} ist der Fluss der Ladungsträgerdichte n und Ladung e und berechnet sich mit:

$$\mathbf{j} = n(-e)\mathbf{v} = \frac{ne^2\tau}{m}\mathbf{E} \quad (2.4)$$

$$\rightarrow \sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (2.5)$$

Dieser Ausdruck ist der Drude-Ausdruck für die Leitfähigkeit. Dieser Ansatz ist allerdings nur eine grobe Näherung, da angenommen wird, dass sich alle Elektronen in gleicher Weise bewegen. Die Bandstruktur, die aus mehreren Bändern $\varepsilon_i(\mathbf{k})$ besteht, wird außer Acht gelassen.

Zunächst soll ein Band $\varepsilon(\mathbf{k})$ behandelt werden. Die Geschwindigkeit eines Teilchens im Zustand \mathbf{k} wird durch die Banddispersion bestimmt:

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) \quad (2.6)$$

Die Gesamtstromdichte ergibt sich aus $\mathbf{v}(\mathbf{k})$, wenn man nur über besetzte Zustände integriert. Die Besetzung von Zuständen wird durch die Verteilungsfunktion $f(\mathbf{k})$ erfasst. Es wird über die erste Brillouin-Zone integriert.

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{8\pi^3} \int d^3k \mathbf{v}(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) \quad (2.7)$$

$f(\mathbf{k})$ ist eine Nichtgleichgewichtsverteilung und kann mithilfe der Boltzmann-Gleichung unter Einbeziehen eines äußeren elektrischen Feldes \mathbf{E} ausgewertet werden. In linearer Näherung, die nur erste Potenzen von \mathbf{E} berücksichtigt, lautet sie [14]:

$$f(\mathbf{k}) \approx f_0(\mathbf{k}) + \frac{e}{\hbar} \tau(\mathbf{k}) \mathbf{E} \nabla_{\mathbf{k}} f_0(\mathbf{k}) \quad (2.8)$$

$f_0(\mathbf{k})$ ist die Fermi-Verteilung, welche die Gleichgewichtsverteilung ist. Diese Verteilung ist inversionssymmetrisch um $\mathbf{k} = 0$. Der Term $\int d^3k \mathbf{v}(\mathbf{k}) f_0(\mathbf{k})$ ist daher null. Für den konkreten Fall, dass \mathbf{j} , $\mathbf{E} \parallel \mathbf{x}$ ist, kann man also schreiben:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial k_x} &= \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \hbar v_x \\ j_x &= -\frac{e^2}{8\pi^3} E_x \int d^3k v_x(\mathbf{k}) \tau(\mathbf{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} v_x \end{aligned} \quad (2.9)$$

Weiter lassen sich folgende Terme auswerten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} &\approx -\delta(\varepsilon - \varepsilon_F) \\ d^3k &= df_\varepsilon dk_\perp = df_\varepsilon \frac{d\varepsilon}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon|} = df_\varepsilon \frac{d\varepsilon}{\hbar v(\mathbf{k})} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Die Ableitung der Fermi-Verteilung erzeugt näherungsweise einen δ -Peak an der Fermienergie ε_F . Die Integration über die Brillouin-Zone kann in eine Integration über Flächen konstanter Energie f_ε und in eine Integration senkrecht dazu aufgespalten werden. Letztere Integration geht über die Energie $d\varepsilon$. Der δ -Term diktiert, dass nur der Beitrag an der Fermienergie für die Integration relevant ist. Für die Leitfähigkeit ergibt sich nach (2.10) schließlich:

$$\sigma = \frac{e^2}{8\pi^3 \hbar} \int_{\varepsilon=\varepsilon_F} \frac{v_x^2(\mathbf{k})}{v(\mathbf{k})} \tau(\mathbf{k}) df_\varepsilon \quad (2.11)$$

Die wichtigste Schlussfolgerung dieser Ableitung ist die, dass nur Zustände in der Nähe der Fermienergie am elektrischen Transport teilnehmen. Die Kenntnis der

Fermifläche kann damit viel zum Verständnis der Transportgrößen beitragen.

2.2. Elektrische Leitfähigkeit im Magnetfeld. Ein-Band-Modell

Neben dem Elektrischen Feld \mathbf{E} kann auch eine magnetische Flussdichte $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$ auf die Ladungsträger wirken. Gleichung (2.3) wird um die Lorentz-Kraft $\mathbf{F} = -e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ erweitert:

$$\mathbf{v} = -\frac{e\tau}{m^*}(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2.12)$$

$$(2.13)$$

Dies ist ein lineares Gleichungssystem für die Komponenten v_i . Als Resultat treten die Komponenten E_x, E_y nun gemischt in v_x, v_y auf. Daraus folgend ist $\underline{\sigma}$ ein Tensor:

$$\underline{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{ne^2}{m^*} \frac{\tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} = \frac{\sigma}{1 + \mu^2 B^2}$$

$$\sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = -\frac{ne^2}{m^*} \frac{\omega_c \tau^2}{1 + \omega_c^2 \tau^2} = -\sigma \frac{\mu B}{1 + \mu^2 B^2}$$

$$\sigma_{zz} = \frac{ne^2}{m^*} \tau = \sigma$$

$$\omega_c = \frac{eB}{m^*}$$

Möchte man $\underline{\sigma}$ experimentell bestimmen, so ist es einfacher einen Strom \mathbf{j} vorzugeben und dann das elektrische Feld \mathbf{E} zu bestimmen. Dieser Zusammenhang wird über den spezifischen Widerstand vermittelt, der der inverse Tensor zu $\underline{\sigma}$ ist.

$$\mathbf{E} = \underline{\rho} \mathbf{j} \quad (2.15)$$

$$\underline{\rho} = \underline{\sigma}^{-1}$$

$$= \begin{bmatrix} \frac{\sigma_{yy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} & -\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} & 0 \\ \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} & \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sigma_{zz}} \end{bmatrix}$$

Der transversale Widerstand

$$\rho_{xy} = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} = -\frac{B}{ne} \quad (2.16)$$

ist endlich und proportional zur magnetischen Flussdichte. Ein Strom in x-Richtung $\mathbf{j} \parallel \mathbf{e}_x$ erzeugt also ein transversales elektrisches Feld E_y . Dies ist der Hall-Effekt.

$$E_y = \rho_{xy} \cdot j_x = R_H \cdot B \cdot j_x \quad (2.17)$$

Die Konstante $R_H = -1/ne$ ist der Hall-Koeffizient und materialspezifisch. Er entspricht dem Reziproken der Ladungsträgerdichte n im Drude-Modell. Zusätzlich ist er vorzeichenbehaftet. Er ist negativ für elektronartige Ladungsträger n und positiv für lochartige Ladungsträger p .

Der longitudinale spezifische Widerstand ρ_{xx} im Magnetfeld ergibt mit (2.15):

$$\rho_{xx} = \frac{\sigma_{yy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} = \frac{1}{\sigma} = \rho \quad (2.18)$$

Diese Größe ist unabhängig vom Magnetfeld. Der Wert ist das inverse der Drude-Leitfähigkeit σ , die ohne Anwesenheit eines Magnetfeldes, abgeleitet wurde. Die meisten Metalle zeigen aber einen Anstieg des Widerstandes $\Delta\rho(B)/\rho(0) > 0$ bei Anlegen des Magnetischen Feldes [15]. Dieses Phänomen des Magnetwiderstands wird sowohl in transversaler $\mathbf{B} \perp \mathbf{j}$ als auch in longitudinaler Konfiguration $\mathbf{B} \parallel \mathbf{j}$ beobachtet. Das Ein-Band-Drude-Modell ist offensichtlich unzureichend, um das Phänomen zu beschreiben.

2.3. Zwei-Band-Modell

2.3.1. Hall-Effekt

Im Zwei-Band-Modell ist die Gesamtleitfähigkeit $\underline{\sigma}$ die Summe der Leitfähigkeiten von zwei Bändern 1 und 2. Die Drude-Leitfähigkeiten seien σ_1, σ_2 . Für den Leitfähigkeitstensor gilt:

$$\underline{\sigma} = \underline{\sigma}_1 + \underline{\sigma}_2 \quad (2.19)$$

Diese additive Verknüpfung gilt also für alle Leitfähigkeiten $\sigma_i, \sigma_{xy}, \sigma_{xx}$. Dies eingesetzt in (2.16) ergibt den Hall-Koeffizient R_H im Zwei-Band-Modell. Er ist nun explizit feldabhängig.

$$R_H = \frac{\rho_{xy}}{B} = \frac{1}{B} \frac{\sigma_{xy,1} + \sigma_{xy,2}}{(\sigma_{xx,1} + \sigma_{xx,2})^2 + (\sigma_{xy,1} + \sigma_{xy,2})^2} \quad (2.20)$$

$$\rightarrow R_H = \frac{\sigma_1^2 R_1 + \sigma_2^2 R_2 + (\sigma_1^2 \sigma_2^2 R_1^2 + \sigma_1^2 \sigma_2^2 R_2^2) B^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + \sigma_1^2 \sigma_2^2 (R_1 + R_2)^2 B^2}$$

In kleinen magnetischen Flussdichten können die B -Terme in Nenner und Zähler weggelassen werden und man erhält wieder eine Konstante für den Hall-Koeffizienten.

$$R_H = \frac{\sigma_1^2 R_1 + \sigma_2^2 R_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \quad (2.21)$$

Hierbei sind R_1 und R_2 die Hallkoeffizienten von Band 1 und 2. Im Fall von elektronartigen n und lochartigen Ladungsträgern p haben R_1 und R_2 unterschiedliches Vorzeichen. Das heißt, die Terme im Zähler von (2.21) neutralisieren sich. Im Fall der Kompensation $p = n$ kann man für R_H schreiben:

$$R_H = \frac{1}{n} \frac{\sigma_p - \sigma_n}{\sigma_p + \sigma_n} = \frac{1}{n} \frac{\mu_p - \mu_n}{\mu_p + \mu_n} \quad (2.22)$$

Der Hall-Koeffizient verschwindet also, es sei denn, die Beweglichkeiten der verschiedenen Sorten von Ladungsträgern sind unterschiedlich. Das Vorzeichen des Hall-Koeffizienten sagt dann aus, welche Sorte den Transport dominiert. Der Fall $n = p$ tritt zum Beispiel bei einem Metall auf, das zwei Elektronen pro Einheitszelle besitzt. Diese Zahl würde ausreichen um ein Band komplett zu füllen. Die Bandstruktur ist aber so gestaltet, dass die Fermienergie dieses Band und eins oder mehrere elektronartige höhere Bänder schneidet. Statt das untere Band voll zu besetzen, verteilen sich die Elektronen bis ε_F auf die elektronartigen oberen Bänder und lassen so Löcher in dem unteren Band zurück. Die Gesamtzahl von Elektronen und Löchern ist demnach gleich.

Die allgemeine Formel für R_H , wenn n Bänder zum Transport beitragen, lautet:

$$R_H = \frac{\sum R_i \sigma_i^2}{(\sum \sigma_i)^2} \quad (2.23)$$

Multiband-Systeme lassen sich also beschreiben, indem man gewichtete Terme $\sim R_i$ zum Ausdruck (2.21) addiert.

2.3.2. Magnetwiderstand

Der Magnetwiderstand kann analog im Zwei-Band-Modell mit Hilfe (2.18) ausgewertet werden.

$$\rho_{xx} = \frac{\sigma_{yy,1} + \sigma_{yy,2}}{(\sigma_{xx,1} + \sigma_{xx,2})^2 + (\sigma_{xy,1} + \sigma_{xy,2})^2} \quad (2.24)$$

Mit den Formeln aus (2.14) erhält man folgenden Ausdruck [16]:

$$\rho_{xx} = \frac{\sigma_1(1 + \mu_1^2 B^2) + \sigma_2(1 + \mu_2^2 B^2)}{\sigma_1^2(1 + \mu_1^2 B^2) + \sigma_2^2(1 + \mu_2^2 B^2) + 2\sigma_1\sigma_2(1 + \mu_1\mu_2 B^2)} \quad (2.25)$$

Die relative Änderung in Abhängigkeit von der magnetischen Flussdichte beträgt:

$$\frac{\Delta\rho(B)}{\rho(0)} = \frac{\sigma_1\sigma_2(\mu_1 - \mu_2)^2 B^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + \sigma_1^2\sigma_2^2(R_1 + R_2)^2 B^2} \quad (2.26)$$

Der Magnetwiderstand wird also endlich im Zwei-Band-Modell und ist besonders groß bei unterschiedlichen Sorten von Ladungsträgern. Denn dann gilt im Zähler $|\mu_1 - \mu_2| = |\mu_1| + |\mu_2|$. Er sättigt bei hohen Magnetfelder. Im Fall der Kompensation von Löchern und Elektronen gilt $R_1 = -R_2$. Der B -Term im Nenner verschwindet und der Magnetwiderstand wächst mit B^2 . Abweichungen davon treten auf, wenn die Fermifläche $\perp \mathbf{B}$ nicht geschlossen ist. Für die Pniktide ist die Fermifläche senkrecht zu $\mathbf{B} \parallel c$ geschlossen [17].

2.4. KOHLER'S Regel

Für Metalle lassen sich weitere Voraussagen zum Magnetwiderstand machen. KOHLER'S-Regel besagt, dass der Quotient $\Delta\rho(B)/\rho(0)$ allein eine Funktion des Quotienten $B/\rho(0)$ ist. Das heißt, sowohl Erhöhen des externen magnetischen Feldes, als auch Reduzierung des Nullfeldwiderstands $\rho(0)$ durch größere Reinheit oder durch Abkühlen verstärken den Magnetwiderstandseffekt. Das soll hier abgeleitet werden.

Die fundamentale Formel für die Leitfähigkeit (2.11) lässt sich umformulieren:

$$\sigma = \frac{e^2}{8\pi^3\hbar} \int_{\varepsilon=\varepsilon_F} \frac{v_x(\mathbf{k})L_x(\mathbf{k})}{v(\mathbf{k})} df_\varepsilon \quad (2.27)$$

Die mittlere freie Weglänge $L_x = v_x\tau$ gibt an, wie viel Weg ein Elektron im Mittel zurücklegt, bevor es in einen anderen Zustand gestreut wird. Bei Anlegen eines Magnetfeldes wirkt die Lorentzkraft auf die Elektronen.

$$\begin{aligned} m\dot{\mathbf{v}} &= -e(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \\ \rightarrow \frac{d\mathbf{k}}{dt} &= -\frac{e}{\hbar^2}(\nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}) \end{aligned} \quad (2.28)$$

Die Elektronen bewegen sich also auf Bahnen, die tangential zu Flächen konstanter Energie (mit Normalvektor $d\mathbf{k}_\perp$) sind, um das Magnetfeld herum. Das heißt:

$$d\mathbf{k} \perp d\mathbf{k}_\perp, \mathbf{B} \quad \mathbf{B} = B_0\mathbf{e}_z$$

Diese Bahnen werden daher auch als Orbits bezeichnet. Die Frequenz dieser Kreisbewegung ist ω_c . Die Geschwindigkeit in x-Richtung wird zeitabhängig $v_x(t)$. Man nehme an, dass die Relaxationszeit τ konstant auf dem Orbit ist und sich von Orbit zu Orbit nicht ändert. Für die mittlere freie Weglänge eines konkreten Elektrons

zur Zeit $t = 0$ kann man allgemein schreiben:

$$L = \int_0^{\infty} e^{-t/\tau} v_x(t) dt \quad (2.29)$$

Mit Fortschreiten der Zeit wird ein Streuprozess des Elektrons wahrscheinlicher. Weitere Beiträge zur freien Weglänge im Integral werden unwahrscheinlicher. Die Wahrscheinlichkeit regelt der Exponentialterm $e^{-t/\tau}$. Zweckmäßig für eine Kreisbewegung ist eine Transformation der Integrationsvariablen t auf den Winkel θ über $t = \theta/\omega_c$.

$$L = \tau \int_0^{\infty} e^{-\theta/\omega_c\tau} v(\theta) d\frac{\theta}{\omega_c\tau} \quad (2.30)$$

Im Nullfeld gilt die einfache Beziehung $L(B = 0) = \tau v(B = 0)$. Der Quotient aus mittlerer freier Weglänge im Feld und mittlerer freier Weglänge im Nullfeld $L/L(0)$ ist also eine Funktion F allein von der Kombination $\omega_c\tau$. Außerdem ist nach (2.27) der Quotient aus Magnetwiderstand $\rho(B)$ und Widerstand im Nullfeld wiederum eine Funktion G von $L/L(0)$:

$$\begin{aligned} L/L(0) &= F(\omega_c\tau) \\ \rho(B)/\rho(0) &= G(L/L(0)) \\ &= H(\omega_c\tau) \end{aligned} \quad (2.31)$$

Im Drude-Modell gilt $\tau \sim 1/\rho(0)$. Somit ist $\omega_c\tau \sim B/\rho$. Die KOHLER Regel ist somit bewiesen. Die Herleitung wurde nur für ein Band gemacht, entsprechend lässt sich die KOHLER-Regel nur für ein Ein-Band-Systeme formulieren. Sie macht keine quantitative Aussagen zum Magnetwiderstand. Da aber der funktionelle Zusammenhang (2.31) immer bestehen soll, lässt sich die Regel durch die Messung von $\rho(B)/\rho(0)$ bei verschiedenen Temperaturen überprüfen. Abweichungen deuten dann auf eine Multibandstruktur an der Fermifläche hin.

3. Phasenübergänge in wechselwirkenden Systemen

Die in den Pniktiden beobachteten makroskopischen Phänomene Supraleitung und magnetische Ordnung werden als unterschiedliche Phasen im gleichen Stoff beschrieben. Eine Phase unterscheidet sich dabei von einer anderen Phase durch die unterschiedliche Größe einer beobachtbaren Observablen (z.B. Dichte, Magnetisierung, Kristallstruktur). Das System steht in einer Phase im thermischen Gleichgewicht. Für ein geschlossenes System, das heißt $N = \text{const.}$, $p = \text{const.}$, $T = \text{const.}$, wird die freie Enthalpie $G(T, p, N, H)$ minimal. Charakteristisch für eine Phase ist der Ordnungsparameter. Als makroskopische Variable lässt er sich im Allgemeinen nur für die geordnete Tieftemperaturphase definieren. Je nach Ordnung des Phasenübergangs wächst er sprunghaft (Phasenübergang 1. Ordnung) oder kontinuierlich (Phasenübergang 2. Ordnung) an. Phasenübergänge geschehen innerhalb kritischer Bereiche der thermodynamischen Variablen (T, p, H) . Der Phasenübergang 1. Ordnung ist mit einem Sprung in der ersten Ableitung der freien Enthalpie verbunden. Der Phasenübergang 2. Ordnung äußert sich in einer Diskontinuität in der 2. Ableitung. Dies lässt sich an den Response-Funktionen beobachten. Relevant werden sein:

Wärmekapazität:

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \quad (3.1)$$

Suszeptibilität:

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial H^2} \right)_T \quad (3.2)$$

3.1. Ginzburg-Landau-Theorie der Supraleitung

Supraleitung ist ein makroskopisches Quantenphänomen. Bis zur mikroskopischen Erklärung 1957 durch Bardeen, Cooper und Schrieffer konnte man zunächst die Beobachtungen, wie verschwindender Widerstand und perfekter Diamagnetismus, nur phänomenologisch erklären. Einen Ansatz liefert die GINZBURG-LANDAU-Theorie. Der hier definierte Ordnungsparameter $\Psi(\mathbf{r})$ hängt mit der Dichte n_s der Cooper-Paare zusammen [2].

$$|\Psi(\mathbf{r})|^2 = n_s(\mathbf{r})/2 \quad (3.3)$$

Die Ginzburg-Landau Gleichungen lauten:

$$\begin{aligned} \xi^2(i\nabla + \frac{2\pi}{\Phi_0}\mathbf{A})^2\psi - \psi + \psi|\psi|^2 &= 0 \\ \nabla \times \nabla \times \mathbf{A} &= -i\frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{|\psi|^2}{\lambda^2}\mathbf{A} \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\psi = \Psi(\mathbf{r})/\Psi_0 \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} \xi^2 &= \frac{\hbar^2}{4m|\alpha|} && \text{Kohärenzlänge} \\ \lambda^2 &= \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} && \text{LONDONSCHKE Eindringtiefe} \\ \kappa &= \frac{\lambda}{\xi} && \text{GINZBURG-LANDAU-Parameter} \\ |\Psi_0|^2 &= \frac{n_s}{2} = \frac{|\alpha|}{\beta} \end{aligned}$$

Dabei gibt die GINZBURG-LANDAU-Kohärenzlänge ein Maß für die örtliche Ausdehnung an, in der sich der Ordnungsparameter ändert. Die LONDONSCHKE-Eindringtiefe ist ein Maß für die Länge, über die das Magnetfeld im supraleitenden Bereich abfällt. Die Stabilität des supraleitenden Zustandes ergibt sich aus der Bilanz von Energieabsenkung durch Kondensation von Cooper-Paaren in den Supraleiter-Grundzustand und Energieaufwand durch Verdrängung des Magnetfeldes. Im Fall

$$\kappa \geq \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (3.6)$$

ist die Ausbildung von Grenzflächen zwischen normal- und supraleitenden Phasen energetisch begünstigt und das Magnetfeld kann oberhalb von H_{c1} in Form von Vortices, welche jeweils ein magnetisches Flussquant tragen, in den Supraleiter eindringen. Man spricht von Typ-II-Supraleitern. Die Flussschläuche stoßen sich paarweise ab, so dass sich ein regelmäßiges Dreiecksgitter ausbildet. In dieser Phase, der SHUBNIKOV-Phase, sind die Vortices im supraleitenden Bereich homogen verteilt. Oberhalb des oberen kritischen Feldes H_{c2} wird die Supraleitung vollständig unterdrückt. Das allgemeine Phasendiagramm ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die hier untersuchten Pniktid-Supraleiter sind Typ-II-Supraleiter.

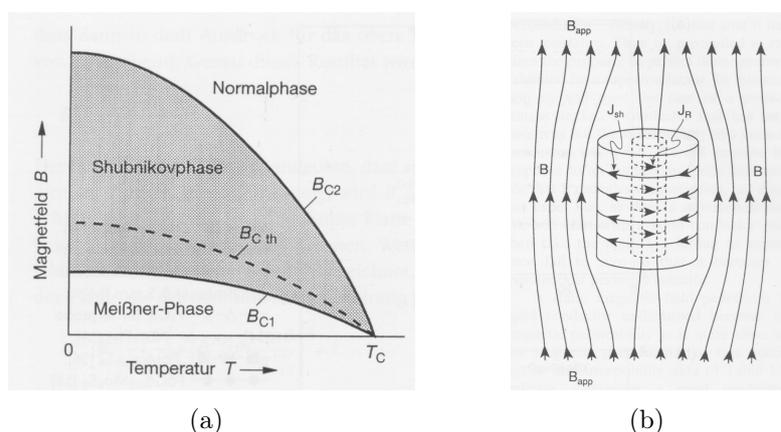


Abbildung 3.1.: (a) B_c -Phasendiagramm eines Typ-II-Supraleiters. Das untere kritische Feld B_{c1} ist kleiner als das thermodynamische kritische Feld B_{cth} . Das obere kritische Feld B_{c2} kann erheblich größer sein, aus [2]. (b) Eingefrorenes Feld bei einem durch *field-cooling* erzeugten Supraleiter, der eine offene Kavität enthält (aus [18]).

3.2. Phänomenologie der Typ II Supraleiter bei T_c

3.2.1. Bestimmung von T_c

Aus dem spezifischen Widerstand ρ lässt sich die Sprungtemperatur T_c der Supraleitung ableiten. Das hier angewendete Kriterium definiert T_c als den Mittelwert derjenigen Temperaturen, bei denen der Widerstand ρ auf 90 % und 10 % des Wertes im Normalzustand gefallen ist. Die Unsicherheit ΔT_c ist die Differenz beider Temperaturen.

$$T_c = \frac{1}{2}(T_{\rho=0.9\rho_n} + T_{\rho=0.1\rho_n}) \quad (3.7)$$

$$\Delta T_c = T_{\rho=0.1\rho_n} - T_{\rho=0.9\rho_n}$$

Für nicht vollständig supraleitende Proben wird die Temperatur aus dem Schnittpunkt der Geraden, die Normalzustand und supraleitenden Übergang approximieren, ermittelt. Dies ist die Einsatztemperatur T_{onset} . Die Konstruktion zur Bestimmung von T_c aus dem Widerstand ist in 6.13(b) gezeigt.

3.2.2. Suszeptibilität bei T_c

Neben dem verschwindenden Widerstand ist der ideale Diamagnetismus ein Mittel Supraleitung zu detektieren. Es gilt im supraleitenden Zustand $\chi = -1$. Bei Anlegen eines Feldes werden Abschirmströme erzeugt, die das Eindringen des magnetischen Feldes in den Supraleiter verhindern. Dabei gilt nach den Maxwell'schen Gleichungen folgender Zusammenhang zwischen lokalem Feld \mathbf{H} , Magnetisierung \mathbf{M} und

Abschirmstrom \mathbf{J}_{sh} :

$$\mathbf{M} = -\mathbf{H}, \quad \mathbf{J}_{\text{sh}} = \nabla \times \mathbf{M} \quad (3.8)$$

Die in dieser Arbeit präsentierten Suszeptibilitäten wurden in einem Magnetfeld parallel zu der plättchenförmigen Probe gemessen. Es ist also $\mathbf{H} \parallel a$, wobei a die größte Seitenlänge der quaderförmigen Probe ist [19]. Die Suprastromverteilung $J(x)$ entlang der Dicke d bei externem Feld H_0 ($d \perp H_0$) kann in dieser Konfiguration mittels GINZBURG-LANDAU-Theorie berechnet werden [2].

$$J(x) = -\frac{cH_0 \sinh(x/\lambda)}{4\pi\lambda \cosh(d/2\lambda)} \quad (3.9)$$

Bei $d \gg \lambda$ fließt der Abschirmstrom nur in einer Oberflächenschicht der Dicke λ . Er bewirkt im idealen Fall die vollständige Verdrängung des magnetischen Feldes aus dem Volumen des Supraleiters.

Real existieren aber geschlossene und offenen Kavitäten, zum Beispiel durch eingeschlossenes Flussmittel, im Volumen der Probe. Die Enden von offenen Kavitäten haben jeweils Kontakt zur Oberfläche der Probe. Wird die Probe im Nullfeld ($B = 0$) unter T_c gekühlt, so spricht man von *zero-field cooling* (ZFC). Bei Anlegen eines Magnetfeldes $H < H_{c1}$ kann jenes nicht in die Kavitäten eindringen, da nach wie vor die Abschirmströme an der Oberfläche der Probe dies verhindern. Wird allerdings die Probe bei angelegtem Magnetfeld durch T_c (*field cooling*) gekühlt, so wird das Magnetfeld nur im supraleitenden Volumen V_s ausgestoßen. Das Magnetfeld in der Kavität ist eingefroren (siehe Abb. 3.1) und kann nicht entweichen. Die Suszeptibilität ist also um das Verhältnis der Volumina von Kavität V_h und Gesamtvolumen V_T reduziert [18].

$$\chi_{\text{fc}} = -\left[1 - \left(\frac{V_h}{V_T}\right)\right] \quad (3.10)$$

Bei einer geschlossenen Kavität V_c können sich nach *field cooling* keine geschlossenen Feldlinien bilden, da die Umgebung supraleitend ist. Der Fluss wird somit auch hier verdrängt.

Die *zfc*-Suszeptibilität muss nicht notwendigerweise -1 sein. Im Fall $|\chi_{\text{zfc}}| < 1$ kann analog zu Gleichung (3.10) geschrieben werden

$$\chi_{\text{zfc}} = -\frac{V_{\text{sc}}}{V_T} \quad (3.11)$$

V_{sc} ist das supraleitende Volumen und $\frac{V_{\text{sc}}}{V_T}$ ist der prozentuale supraleitende Volumenanteil.

3.2.3. Oberes kritisches Feld H_{c2}

Wie angesprochen verschwindet Supraleitung beim oberen kritischen Feld H_{c2} . Die Flussschläuche liegen so nah beieinander, dass deren Kerne überlappen und keine supraleitende Phase mehr dazwischen herausgebildet ist. Mit dieser Annahme lässt sich H_{c2} abschätzen:

$$H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (3.12)$$

Für die Kohärenzlänge gilt nach GINZBURG-LANDAU-Theorie $\xi \propto (T_c - T)^{-1/2}$. In der Nähe von T_c gilt damit grob:

$$H_{c2}(T) = 2H_{c2}(0) \left[1 - \frac{T}{T_c} \right] \quad (3.13)$$

Der Anstieg lässt sich bei T_c durch $-2H_{c2}/T_c$ annähern. Auch wenn dies nur sehr grobe Näherungen sind und für die Größe von $H_{c2}(0)$ auch noch andere Effekte eine Rolle spielen, so geben sie dennoch folgende Informationen über den supraleitenden Zustand wieder. Bei einem flachen Anstieg in der Nähe von T_c und einem kleinen oberen kritischen Feld bei $T = 0$ lässt sich Supraleitung leicht unterdrücken. Es lässt sich auch anders diskutieren, wenn man den maximalen Suprastrom betrachtet. Bei diesem Wert bricht die Supraleitung zusammen. Dieser hängt von dem oberen kritischen Feld und der Eindringtiefe ab und verschwindet bei $T = T_c$ (nach [18]).

$$\begin{aligned} J_c &= \frac{B_c}{\mu_0\lambda_L} & (3.14) \\ n_s &\approx n \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right] \\ B_c &= \frac{B_{c2}}{2\kappa} \end{aligned}$$

Über Gleichung (3.5) ist λ_L mit der Cooperpaardichte n_s verknüpft. Ist der Volumenanteil der supraleitenden Phase gering, so ist auch der maximale Wert n_s begrenzt, was λ_L vergrößert. In diesem Fall lässt sich Supraleitung ebenfalls leicht unterdrücken, da in der Nähe von T_c der notwendige Abschirmstrom den maximalen Suprastrom übersteigt.

3.3. Magnetische Phase

Die elektronischen Eigenschaften, wie Transport und magnetisches Verhalten, werden hauptsächlich von Bändern an der Fermi-Energie bestimmt. Bei den hier untersuchten Proben werden sie von den $3d$ -Orbitalen des Eisens gebildet. Ein Ansatz zur Beschreibung des kollektiven Verhaltens der Elektronen bietet das Hubbard-Modell.

In Wannier-Darstellung lautet der Hamilton-Operator:

$$\hat{H} = \sum_{ij\sigma} T_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \quad (3.15)$$

Dabei beschreibt U die Coulomb-Abstoßung zweier Elektronen die sich am gleichen Gitterplatz i befinden. Die Wechselwirkung von Elektronen an verschiedenen Gitterplätzen wird vernachlässigt. Die Hopping-Integrale T_{ij} geben die Wahrscheinlichkeit für einen Gitterplatzwechsel von i nach j an. Dieser Austausch kann im Allgemeinen auf nächste Nachbarn beschränkt werden. Die Hopping-Integrale stehen im Zusammenhang mit den Blochenergien $\varepsilon(\mathbf{k})$:

$$T_{ij} = \frac{1}{N_i} \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \quad (3.16)$$

N_i Zahl der Gitterplätze

Integriert wird über die 1. Brillouin-Zone. Das Band $\varepsilon(\mathbf{k})$ wird in Tight-Binding-Näherung von den atomaren Wellenfunktionen abgeleitet. Ein Band mit geringer Dispersion kann daher im Grenzfall $\varepsilon(\mathbf{k}) = T_0$ mit dem atomaren Energielevel gleichgesetzt werden. Gleichzeitig verschwinden die Hopping-Terme, $T_{ij} = T_0 \delta_{ij}$. Die Elektronen sind also an den Atomen lokalisiert. Der Magnetismus wird in diesem Fall durch das Heisenberg-Modell lokalisierter Spins beschrieben. Der entgegengesetzte Fall der schwachen Korrelation und finiter Bandbreite W , das heißt $U/W < 1$, kann delokalisierte Leitungselektronen in Metallen beschreiben.

3.3.1. Suszeptibilität itineranter Elektronen

Für den Grenzfall verschwindender Wechselwirkung zwischen den Elektronen $U = 0$ lautet die verallgemeinerte transversale Spin-Suszeptibilität im Green-Funktions-Formalismus [20]:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{\mathbf{q}} &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}, \quad \rightarrow \text{Dichteoperator} \\ \chi(\mathbf{q}, \omega) &= \langle\langle \hat{\rho}_{\mathbf{q}}; \hat{\rho}_{\mathbf{q}}^+ \rangle\rangle_{\omega} \\ \Rightarrow \chi_0^{+-}(\mathbf{q}, \omega) &= -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{f_{\mathbf{k}\sigma} - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}}{\omega - \varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Betrachtet man den allgemeineren Fall mit eingeschalteter Wechselwirkung U , so lässt sich aus dem Hubbard-Hamiltonian die generalisierte statische ($\omega = 0$) Suszeptibilität herleiten.

$$\chi(\mathbf{q}) = (g\mu_B)^2 \frac{\chi^{(0)}(\mathbf{q})}{1 - U\chi^{(0)}(\mathbf{q})} \quad (3.18)$$

Die Suszeptibilität divergiert also bei der Erfüllung des so genannten Stoner-Kriteriums.

$$\chi^{(0)}(\mathbf{q}) \cdot U_{\text{cr}}^{\mathbf{q}} = 1 \quad (3.19)$$

Dabei ist der kritische Coulomb-Term U_{cr} , der minimale Wert bei dem folgende Bedingung erfüllt wird.

$$U_{\text{cr}} = (\max_{\mathbf{q}} \chi^{(0)}(\mathbf{q}))^{-1} \quad (3.20)$$

$\chi^{(0)}(\mathbf{q})$ lässt sich mit Kenntnis der Bandstruktur bestimmen. Im speziellen Fall des Tight-binding-Modells, lautet die Dispersion:

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = -\epsilon_0(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (3.21)$$

Bei halber Bandfüllung und $\epsilon_{\text{F}} = 0$ findet man für den speziellen Vektor $\mathbf{Q} = \frac{\pi}{a}(1, 1, 1)$:

$$\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} = -\epsilon_{\mathbf{k}} \quad \forall \mathbf{k} \quad (3.22)$$

Es wird hier von perfektem *Nesting* bezüglich des Verschiebungsvektors \mathbf{Q} gesprochen. Mit diesen Annahmen lässt sich die Suszeptibilität $\chi_0^{-+}(\mathbf{Q}, 0)$ für dieses spezielle Band vereinfacht aufschreiben:

$$\chi_0^{-+}(\mathbf{Q}, 0) = -\frac{V}{8\pi^3 N} \int_{\epsilon_u}^{\mu} d\epsilon \frac{\rho(\epsilon)}{\epsilon} \quad (3.23)$$

ϵ_u untere Bandkante
 μ Fermienergie
 $\rho(\epsilon)$ Zustandsdichte

Für $\mu \rightarrow 0$ divergiert $\chi_0^{-+}(\mathbf{Q}, 0)$ logarithmisch. In diesem Fall ist $U_{\text{cr}} = 0$. Für ein endliches U dominiert diese Instabilität bezüglich des Vektors \mathbf{Q} gegenüber allen anderen Wellenzahlen \mathbf{q} [21]. Das System bildet eine Spindichtewelle (SDW), bei der das magnetische Moment, beziehungsweise die Spindichte $\langle S^z \rangle$, entlang \mathbf{Q} oszilliert.

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \langle S^z \rangle = \mathbf{m} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} \quad (3.24)$$

Spins benachbarter Ebenen, senkrecht zu \mathbf{Q} , sind antiparallel ausgerichtet und Spins innerhalb der Ebene sind parallel ausgerichtet. Analog zum Heisenberg-Modell, wo die Spins lokalisiert sind, lässt sich auch für den SDW-Fall eine mittlere Spin- σ -Teilchenzahl

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}_{j\sigma} \rangle &= \frac{n}{2} + \eta(\sigma) m e^{i\mathbf{Q}j} \\ \eta(\sigma) &= \pm 1 \quad \text{für } \sigma = \uparrow, \downarrow \end{aligned} \quad (3.25)$$

am Gitterplatz \mathbf{j} definieren.

3.3.2. Elektronische Struktur in der SDW-Phase

Der Hubbard-Modellhamiltonian aus (3.15) lässt sich zunächst mit der Hartree-Fock-Näherung vereinfachen:

$$\hat{H} = \sum_{ij\sigma} T_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + U \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \langle n_{i-\sigma} \rangle - U \langle n_{i\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle \quad (3.26)$$

Ein Spin- \uparrow Elektron befindet sich also in einem Potential, welches aus den Atomrümpfen und dem mittleren Feld der Spin- \downarrow -Elektronen $U \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle$ gebildet wird. Die Spindichte oszilliert mit $Q = \pi/a$ (im eindimensionalen Fall). Die neue Einheitszelle hat also die Seitenlänge $2a$ und ist doppelt so groß wie die Einheitszelle vor der Formation der Spindichtewelle. Entsprechend ist nun die Brillouin-Zone halbiert. Die neuen Zonengrenzen liegen bei $k = \pm\pi/2a$. Bänder werden nun entsprechend dieser Zonengrenzen zurückgefaltet. An den Zonengrenzen hybridisieren sie mit den bestehenden Bändern. Es bilden sich ein oberes $\lambda^+(\mathbf{k})$ und unteres Hybridband $\lambda^-(\mathbf{k})$ [21]:

$$\lambda^\pm(\mathbf{k}) = \frac{Un}{2} \pm \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + U^2 m^2} \quad (3.27)$$

$\varepsilon_{\mathbf{k}}$ Blochbänder
 n Quasiteilchendichte

Die zugehörige Zustandsdichte

$$N_{1,2}(E) = 2 \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \delta(E - \lambda^\pm(\varepsilon)) \quad (3.28)$$

liefert keine Beiträge für

$$\begin{aligned} \frac{Un}{2} - \Gamma \leq E \leq \frac{Un}{2} + \Gamma \\ \Gamma = Um \end{aligned} \quad (3.29)$$

wobei $\rho(\varepsilon)$ die Zustandsdichte der wechselwirkungsfreien Elektronen ist. Damit entsteht im Spektrum der Quasiteilchen eine Lücke der Größe 2Γ (siehe Abbildung 3.2). An den Rändern der Lücke divergiert die Zustandsdichte. Bei $n = 1$ ist $\mu = 0$. Das untere Hybridband ist bei $T = 0$ vollständig gefüllt, das obere Band ist leer. Die Fermienergie E_F liegt innerhalb der Lücke. Die Zustände an der Fermikante wurden umverteilt, so dass ein Großteil der Ladungsträger nun nur durch Anregung aktiviert werden kann. Das Transportverhalten ändert sich von metallisch zu halbleitend oder isolierend.

Die hier gemachten Annahmen, wie perfektes Nesting innerhalb eines Bandes, spiegeln natürlich nur grob realistische Systeme wider. Die Überlegungen vermitteln

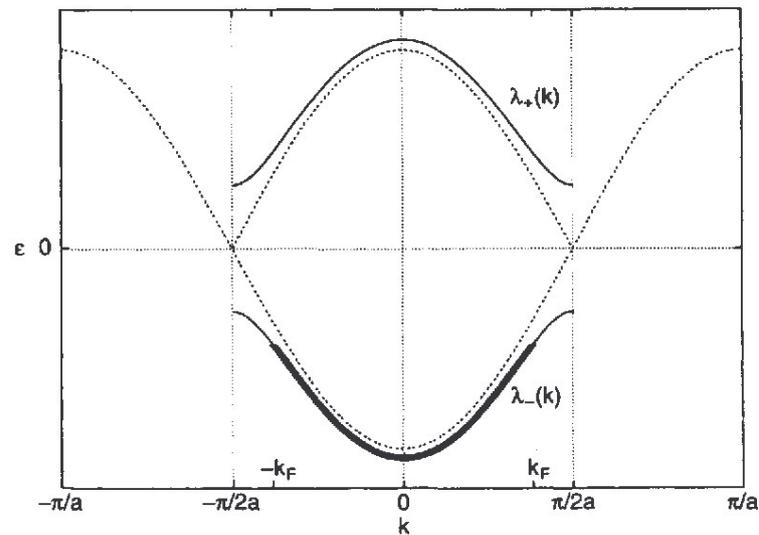


Abbildung 3.2.: Brillouin-Zone ($-\pi/a \dots \pi/a$) mit Tight-Binding-Band (gepunktet) in der paramagnetischen Phase. Dieses Band wird an den neuen Zonengrenzen $-\pi/2a \dots \pi/2a$ zurückgefaltet. Hybridisierung zwischen oberem und unterem Band führt zur Bildung von oberem und unterem Hybridband $\lambda_{\pm}(k)$, zwischen denen sich nun eine Energielücke befindet (Bild [21]).

allerdings einen Anhaltspunkt darüber, wie sich ein magnetischer Phasenübergang auf das Transportverhalten auswirken kann.

4. Aufbau eines Widerstandsmessstabs

4.1. Motivation und Entwurf

Transportexperimente am IFW Dresden werden in speziellen Transportstäben durchgeführt. Diese Stäbe sind für die Messung thermischer Transportgrößen ausgelegt (κ , S), können aber auch für die Messungen elektrischer Größen verwendet werden (ρ , R_H). Der erreichbare Temperaturbereich reicht von Helium-Siedetemperatur bei Normaldruck (≈ 4 K) bis 350 K. Das Helium kann dabei entweder in einem 100 L-Transportdewar oder in einem Kryostaten bereitgestellt werden. Der experimentelle Aufbau befindet sich dabei auf einem Probenhalter am Ende eines langen Edelstahlrohres. Dieses Rohr wird in das Helium eingetaucht. Elektrische Signalleitungen von der Probe werden durch den Stab zum Stabkopf, der sich auf Labortemperatur befindet, geführt. An dem Stabkopf sind die Messgeräte angeschlossen. Da bei variablen Temperaturen gemessen werden soll, ist um den Probenhalter ein Heizdraht gewickelt. Die Kühlleistung durch Helium und die entgegenwirkende Heizleistung erzeugen ein Gleichgewicht bei der gewünschten Temperatur. Das Innere der Transportstäbe, samt Probenraum, wird vor dem Einsetzen in den Dewar/Kryostat evakuiert. Die thermische Ankopplung zum Helium ist sehr schwach und das System ist so thermisch sehr träge. Eine Abkühlung des Probenraums von 300 K bis 4 K geschieht innerhalb eines Tages. Für Widerstandsmessungen reicht allerdings eine Zeit von circa 3 h– 4 h.

Die Idee einer Optimierung bezüglich der Temperaturregelung besteht nun in der Variation der Temperatur mittels Bewegung der Probe innerhalb eines räumlichen Temperaturgradienten. In Abbildung 4.1 ist der Temperaturverlauf im Heliumgas vom Heliumpegel bis zum Hauptventil des Dewars, welches sich bei Zimmertemperatur befindet, skizziert. Bei entsprechender Positionierung des Probenhalters, relativ zur Heliumoberfläche, lässt sich also eine beliebige Temperatur zwischen Raumtemperatur von circa 296 K und 4.2 K einstellen. Dieser Regelungsmechanismus hat gegenüber der konventionellen Regelung, wie oben beschrieben, folgende Vorteile:

- Die Probe steht im direkten Kontakt zum Heliumgas. Temperaturänderungen, bei Änderung der Position des Probenhalters, geschehen quasiinstantan. Damit lässt sich mittels vorgegebener Geschwindigkeit des Probenhalters eine beliebige Temperaturänderungsrate einstellen, da das System schnell in die Umgebungstemperatur relaxiert.

- Der Helium-Verbrauch ist geringer. Ein Gegenheizen und die damit verbundene Dissipation von flüssigem Helium zur Temperatureinstellung ist nicht mehr notwendig. Der Stab wird hauptsächlich innerhalb der Gasphase gekühlt. Flüssiges Helium wird dafür also nicht mehr verbraucht.
- Für diese Technik ist nur ein geringfügiger Heliumstand im Dewar notwendig. Schließlich muss nur der kurze Probenhalter für Messungen im flüssigem Helium bei 4.2 K eingetaucht sein. Die Bereitstellung nahezu leerer Heliumdewar ist logistisch weniger problematisch.

Das Weglassen eines Heizsystems am Probenhalter hat allerdings den Nachteil, dass nun die maximal erreichbare Temperatur die Zimmertemperatur T_0 ist. Im Transportstab konnten durch Heizen Temperaturen bis 320 K erreicht werden.

4.2. Aufbau

Der experimentelle Aufbau besteht im Wesentlichen aus vier Komponenten: der Heliumdewar, der Messstab, das Antriebssystem und die Mess- und Steuerelektronik.

4.2.1. Heliumdewar

Aufgabe des Heliumdewars ist die Bereitstellung eines kontinuierlichen Temperaturverlaufs von 296 K bis 4.2 K. Die Heliumdewar von *Cryotherm* haben einen Innenraum für flüssiges Helium, der von der Umgebung thermisch isoliert ist. Der Innenraum (siehe Abbildung 4.1) ist über einen schmalen Hals mit dem Aufsatz verbunden. Das Hauptventil ist vertikal und das Ventil für die Helium-Gas-Rückleitung ist seitlich angebracht (nicht eingezeichnet).

4.2.2. Messstab

Der Messstab fungiert als Sonde, um den Messaufbau in den Helium-Dewar einzubringen. Er besteht aus einem 3 cm langen Probenhalter, einem circa 1.4 m Edelstahlrohr und dem Stabkopf.

Probenhalter: Der Probenhalter ist in Abbildung 4.2(a) skizziert. Er besteht aus einem massiven Kupferzylinder, aus dem am Ende eine circa 2 cm lange und 2 mm dicke ebene Fläche mittig herausgearbeitet wurde. Diese Fläche soll die Proben beherbergen. Dazu wurden rohrrseitig drei Durchführungen mit je vier Pins, für jeweils eine Vierleiter-Widerstandsmessung, installiert. Es können somit drei Proben nebeneinander eingebaut und simultan gemessen werden. Auf der gegenüberliegenden Seite der Probenfläche ist ebenfalls ein Vierleiter-Anschluss für einen mittig platzierten *Cernox*-Temperatursensor¹ angebracht.

¹Modell *CX-1050-SD*, *Lake Shore*

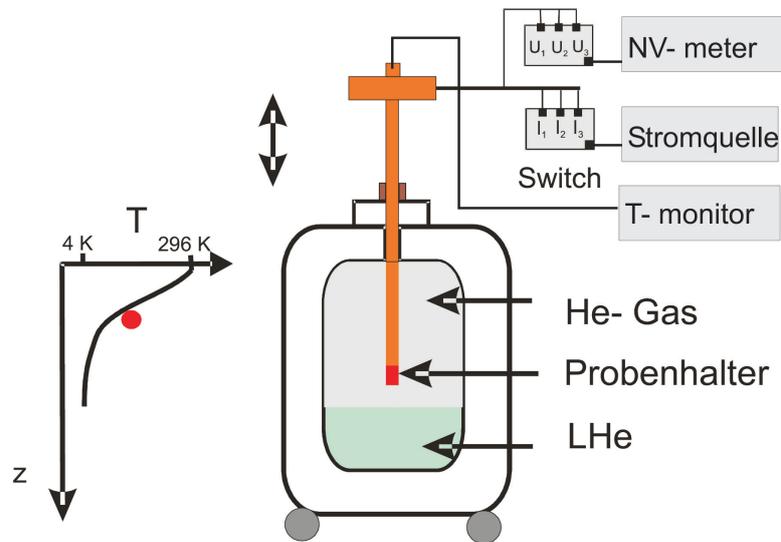


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der prinzipiellen Funktionsweise des Widerstandsschnellmessstabs. Die Verbindung mit der Messelektronik ist ebenfalls skizziert.

Dieser Sensor ist ein kalibrierter, temperaturabhängiger Widerstand. Die Sensitivität $d\rho/dT$ ist besonders hoch bei tiefen Temperaturen, wo der Widerstand mit sinkender Temperatur stark ansteigt.

Der Probenhalter wird mit einer Kupferkappe umschlossen. In diese sind Öffnungen gebohrt, damit der Innenraum ungehinderten Austausch mit dem Heliumgas hat.

Rohr: Innerhalb des Rohres verlaufen paarweise verdrehte Strom- und Spannungsleitungen von den insgesamt vier Vierleiter-Messanschlüssen am Probenhalter zum Stabkopf. Der Rohrmantel schirmt das System vor äußeren elektrischen Störsignalen ab. Der Durchmesser des Rohrs von $\varnothing = 17.6$ mm ist entsprechend dem Innendurchmesser des Dewar-Halses von circa $\varnothing = 18$ mm bemessen.

Stabkopf: Der Stabkopf besteht aus einem Kreuzstück an dessen Verbinder eine 12-Pin-Buchse für die drei Probenanschlüsse, eine 4-Pin-Buchse für den *Cernox*-Anschluss, das Edelstahlrohr und ein Drehventil angeflanscht sind.

Der Helium-Dewar steht durch die Verbindung mit der Helium-Rückleitung unter leichtem Überdruck ($\Delta p = 5$ mbar). Um den Austritt von Helium zu verhindern, während der Stab in den Dewar eingeführt wird, ist auf die Dewaröffnung eine Quetschverschraubung aufgeflanscht. Sie dichtet gegen den Stab ab, lässt ihn dennoch leicht hindurchgleiten.

4.2.3. Antriebssystem

Die Bewegung des Stabes wird über eine Linearachse vermittelt, die an der Wand verankert ist (siehe Abbildung 4.2(b)). Kernelement der Linearachse ist eine Gewindestange, auf der mit einem Gegengewinde ein Schlitten aufgeschraubt ist. Die Gewindestange wird durch einen Motor angetrieben und kann sich frei drehen. Der Schlitten ist allerdings durch parallel verlaufende Führungsschienen fixiert. Eine Drehung der Gewindestange resultiert somit in einer Ab- oder Aufbewegung des Schlittens. Die Linearachse transformiert also die Drehbewegung des angekoppelten Motors in eine vertikale, lineare Bewegung des Schlittens, die schließlich über einen Arm auf den Messstab übertragen wird.

Die Gewindestange ist durch die Steigung h spezifiziert, die den vertikalen Hub pro Umdrehung angibt:

$$h = 4 \text{ mm} \quad (4.1)$$

Der Stab muss maximal soweit in den Dewar gefahren werden können, dass er den Boden des Innenraums berührt. Die Tiefe des Dewars ist circa $t = 1350 \text{ mm}$. Die Länge des Messstabs und der Gesamthub der Linearachse wurden deshalb auf circa $t = 1500 \text{ mm}$ dimensioniert.

Der Motor ist ein Schrittmotor. Er kann definierte Winkelschritte ausführen. Für die Schrittzahl pro Vollwinkel wurde $m = 400$ eingestellt. Das ausgeübte Drehmoment des Motors nimmt stark mit wachsender Drehzahl ab. Es hat sich gezeigt, dass der Motor beim Heben des Messstabs eine Drehzahl von maximal $n = 50 \text{ min}^{-1}$ zu leisten vermag.

Bei Überlastung des Motors werden die befohlenen Winkelschritte übersprungen. Zur Bestimmung des gefahrenen Winkels ist die Ermittlung der tatsächliche ausgeführten Schritte notwendig. Dazu wurde auf dem anderen Ende der Motorwelle ein Encoder installiert. Dieser kann den gefahrenen Winkel mit einer Auflösung von 4000 Schritten pro Vollwinkel bestimmen.

Die Stromversorgung und unmittelbare Ansteuerung des Motors wird durch einen Verstärker mit einer Ausgangsspannung von 320 V gewährleistet. Kabel von Encoder und Verstärker werden über einen Verknüpfungsblock² gebündelt. Dieser Block ist mit der Schrittmotorsteuerungseinheit³ verbunden, die als PCI-Karte im Messrechner integriert ist. Über *Labview* kann mit den mitgelieferten, virtuellen Instrumenttreibern der Motor angesteuert werden und der Encoder ausgelesen werden.

4.2.4. Messelektronik

Der Strom für die Gleichstrom-Vierleitermessung der Proben wird von einer separaten Stromquelle⁴ erzeugt. Die Spannung wird von einem Nanovoltmeter⁵ gemessen.

² *Universal Motion Interface*

³ *PCI-7332* von *National Instruments*

⁴ *Modell 6221* von *Keithley*

⁵ *Modell 2182A* von *Keithley*

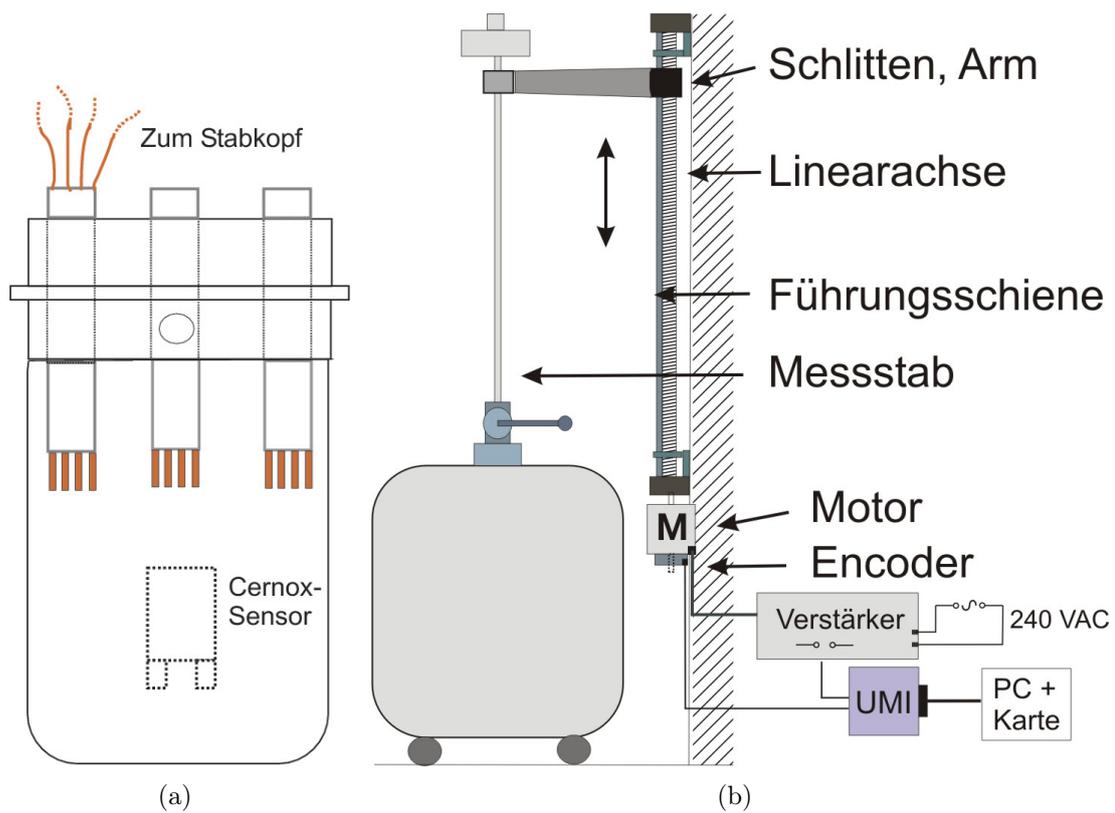


Abbildung 4.2.: (a) Schematische Darstellung des Probenhalters. Dieser umfasst drei Vierleiter-Anschlüsse und einen Temperatursensor. (b) Schematische Darstellung des Antriebssystems des Widerstandsschnellmessstabs, bestehend aus Linearachse, Motor und Steuerungselektronik

Für die Messungen von mehr als einer Probe ist ein Switchsystem (*Keithley 7001*) zwischengeschaltet. Es beherbergt zwei Switchkarten für Strom- und Spannungsleitungen. Die drei probenseitigen Stromleitungen I_1 , I_2 , I_3 sind mit dem Input der einen Switchkarte verknüpft. Die Stromquelle ist mit dem Output verbunden. Analog ist die zweite Switchkarte verknüpft, die die Spannungskanäle U_1 , U_2 , U_3 dem Nanovoltmeter zuschaltet. Für die Messung der Probe i werden der Strom- und Spannungskanal I_i , U_i geschlossen, während die anderen Kanäle offen bleiben. Es kann mit dem Switch nur eine Probe pro Zeit vermessen werden. Das heißt, die reinen Messzeiten der Proben addieren sich zur Gesamtmesszeit.

Der *Cernox*-Temperatursensor wird mit einem Temperaturmonitor⁶ gemessen. Ein separates vieradriges Kabel verbindet die Buchse am Stabkopf mit dem Monitor. Die Umrechnung des Widerstandes auf die Temperatur geschieht intern mit einer auf 200 Stützstellen gespeicherten Kalibrierkurve (R vs. T). Diese wurde zuvor gegen den internen Cernox-Widerstand in einem PPMS⁷ von 2 K bis 315 K aufgenommen. Alle Komponenten des Aufbaus sind nochmal in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

4.3. Messablauf

Die Temperaturregulierung und das Auslesen der Messgeräte wurden mit einem *Labview*-Programm automatisiert. Dieses Programm wurde zusammen mit Martin Philipp geschrieben. Beide Routinen laufen unabhängig voneinander und werden separat behandelt.

4.3.1. Temperaturregulierung

Die Temperaturregulierungsroutine hat die Aufgabe, ein vorgegebenes Temperaturprofil $T(t)$ über der Zeit zu gewährleisten. Dieses Temperaturprofil wird anhand von Rampen eingegeben. Eine Rampe ist durch Starttemperatur, Temperaturänderungsrate und Dauer der Rampe definiert. Als Starttemperatur wird die Temperatur genommen, die bei Initialisierung der Rampe vorliegt. Bei Initialisierung der ersten Rampe, wenn der Stab noch nicht in den Dewar gefahren wurde, ist es die Zimmertemperatur. Bei Eingabe der Rate oder der Dauer ist die jeweils andere Größe durch die Beziehung

$$d = \frac{|T_{\text{Ende}} - T_{\text{Start}}|}{r} \quad (4.2)$$

r Rate (K/min)

d Dauer (min)

festgelegt. In Tabelle 4.2 ist ein typisches Temperaturprofil, bestehend aus mehreren Rampen, dargestellt. Dabei ist es nicht notwendig, dass die eingegebene Endtempe-

⁶Modell 211, *Lake Shore*

⁷*Physical Property Measurement System* von *Quantum Design*

Komponente	Elemente
Dewar	<ul style="list-style-type: none"> • 100 L-Standardtransportdewar
Messstab	<ul style="list-style-type: none"> • Edelstahlrohr, $l \approx 1500$ mm, $\varnothing = 17.6$ mm, innen verlaufen verdrillte Kupferleitungen • Probenhalter, mit vier Vierleiter-Anschlüssen für drei Proben und einen Temperatursensor • <i>Cernox</i>-Temperatursensor, Modell <i>CX-1050-SD</i> • Stabkopf: Kreuzstück mit Vakuumventil (<i>SMC</i>, <i>XLH-25</i>) und Durchführungen für Messleitungen
Antriebssystem	<ul style="list-style-type: none"> • Linearachse, Hub $t = 1500$ mm, Gewindesteigung $h = 4$ mm, Modell <i>Rose-Krieger</i>, <i>EP 40</i> • zwei Endschalter an den Enden der Gewindestange • Halterungsarm mit Befestigung • <i>NEMA-34</i>-Schrittmotor • Quadratur Encoder • Verstärker, <i>P70360</i>, 320 VDC-Bus • Verknüpfungsblock (<i>Universal Motion Interface</i>) • Schrittmotorsteuerungseinheit, PCI-Karte, <i>Ni PCI-7332</i> • PC mit <i>Labview</i>
Messelektronik	<ul style="list-style-type: none"> • Nanovoltmeter <i>Keithley 2182A</i> • Stromquelle <i>Keithley 6221</i> • Switchsystem <i>7001</i> mit zwei Switchkarten: <ul style="list-style-type: none"> – Nanovolt Scanner Karte, <i>7168</i> – Quad 1x10 Multiplexer Karte, <i>7011-S</i> • Kommunikation mit Messgeräten über: <ul style="list-style-type: none"> – <i>PCI-GPIB</i>-Karte, <i>GPIB</i>-Kabel – PC mit <i>Labview</i> • Temperaturmonitor <i>Lake Shore 211</i>, Kommunikation über Serielle Schnittstelle

Tabelle 4.1.: Liste der Komponenten des Widerstandsschnellmessstabs

T_{ende} (K)	r (K/min)	d (min)
40	3	86.7
4.3	1	35.7
4.18	0.012	10
40	1	35.8
300	3	86.7

Tabelle 4.2.: Typisches vorgegebenes Temperaturprofil für eine Widerstandsmessung. Die Zimmertemperatur liegt bei $T_{\text{Start}} = 296$ K

ratur auch real erreicht werden kann. Die Rampe erzeugt lediglich einen virtuellen Setpoint $T_{\text{Setp}}(t)$ entsprechend:

$$T_{\text{Setp}} = T_{\text{Start}} + \text{sgn}(T_{\text{end}} - T_{\text{Start}}) \cdot r \cdot t_r \quad (4.3)$$

t_r Zeit seit Initialisierung der Rampe

Alle Rampen zusammen ergeben also eine Simulation des Setpoints $T_{\text{Setp}}(t)$ für die gesamte Messung. Die Fahrgeschwindigkeit des Messstabs, die Stellgröße in dieser Regelung, wird nun proportional zum Temperaturunterschied zwischen dem Setpoint und der realen Temperatur eingestellt.

$$v = P \cdot (T_{\text{real}} - T_{\text{setp}}) \quad (4.4)$$

Der Vergleich zwischen T_{real} und T_{setp} erfolgt im Zeitabstand von 250 ms. Der Temperaturverlauf $T(z)$, wobei z die Position relativ zum Hauptventil ist (siehe 4.1), ist stetig, so dass während der Bewegung keine Sprünge in der realen Temperatur auftreten. Eine Proportionalregelung ist daher ausreichend, um die Temperatur anzupassen. Der P-Wert liegt zwischen (10...400) mm/min K.

In Abbildung 4.3 ist der reale Temperaturverlauf $T_{\text{real}}(t)$ und der Setpoint $T_{\text{setp}}(t)$ über der Zeit bei tiefen Temperaturen abgebildet. Der Setpoint wird hier sehr gut angenähert. Das Plateau in $T_{\text{real}}(t)$ liegt ungefähr bei der Siedetemperatur von Helium $T = 4.2$ K, was die natürliche untere Temperaturgrenze in diesem System ist.

Der Gesamtprozess lässt sich nun grob zusammenfassen. Der Stab, der sich zu Beginn der Messung in der Ausgangsposition (siehe 4.2(b)) befindet, wird geregelt in den Dewar eingefahren. Die Probe wird dabei gleichmäßig entsprechend der vorgegebenen Temperaturänderungsrate, gekühlt. Die Messungen erfolgen simultan dazu. Nach Erreichen der Siedetemperatur von Helium wird der Stab gleichmäßig herausgefahren. Es wird so zusätzlich noch eine Messung unter Erwärmung aufgenommen. Bei Erreichen der Anfangsposition ist die Messung beendet.

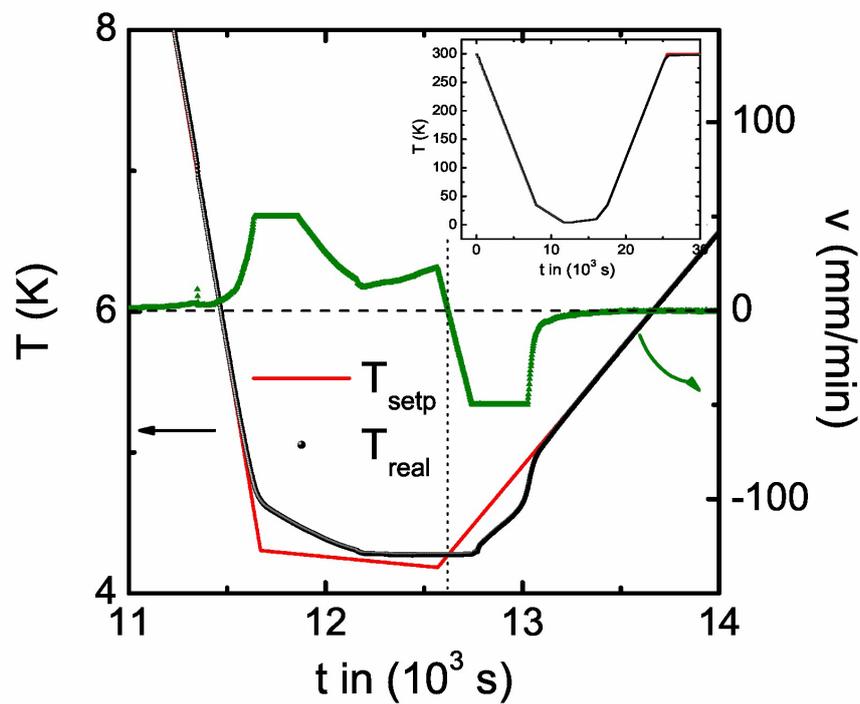


Abbildung 4.3.: Der Setpoint $T_{\text{setp}}(t)$ (rot) und die reale Temperatur $T_{\text{real}}(t)$ (schwarz) aufgetragen über der Zeit bei tiefen Temperaturen. Die grüne Kurve stellt die Geschwindigkeit $v = P \cdot (T_{\text{real}} - T_{\text{setp}})$ über der Zeit dar. Die maximale Geschwindigkeit wurde bei tiefen Temperaturen auf 50 mm/min begrenzt, um Überschwingungen zu vermeiden. Im Inset ist der Temperaturverlauf über die gesamte Zeit dargestellt.

4.3.2. Widerstandsmessung

Die Widerstandsmessung erfolgt nach der Vierleitermethode (siehe Abbildung 5.3). Ein Strom wird an die Probe angelegt und nach einer Wartezeit δ wird die Spannung U_{I+} am Nanovoltmeter gemessen. Innerhalb der Wartezeit werden die k Bins des internen *Moving-Average*-Filters mit Messwerten gefüllt und gemittelt. Der ausgegebene Spannungsmesswert ist also schon über k Werte geglättet. Für die Wartezeit wird für gewöhnlich $\delta = 4$ s gewählt. Danach wird der Strom umgepolt und in gleicher Weise die Spannung U_{I-} nach Abwarten von δ gemessen. Das Umpolen dient zur Eliminierung eines möglichen Offsets des Spannungssignals. Die Richtung des Offsets bleibt konstant beim Umpolen. Ursache für einen Offset können unter anderem Thermospannungen sein. Diese entstehen in einem Stromkreis, der aus zwei Leitern A und B mit unterschiedlichen Seebeck-Koeffizienten S_A und S_B aufgebaut ist. Liegen die Lötstellen auf unterschiedlichen Temperaturen T_1 und T_2 , so entsteht eine Thermospannung $U_{th} = S_{AB} \cdot (T_1 - T_2)$ mit $S_{AB} = S_A - S_B$. Kupfer-Kupfer-Lötstellen, wie sie im Schnellmessstab vorhanden sind, haben eine Thermokraft von bis zu $0.2 \mu\text{V/K}$ [22]. Die Messspannung wird im Programm entsprechend

$$U_{\text{corr}} = \frac{U_{I+} - U_{I-}}{2} \quad I- = (-1) \cdot I+ \quad (4.5)$$

$$R = \frac{U_{\text{corr}}}{I}$$

korrigiert und der Widerstand R wird berechnet. Damit ist der Zyklus für einen Widerstandsmesswert abgeschlossen. Bei mehr als einer Probe wird nun der Strom- und Spannungskanal der nächsten Probe zugeschaltet und der gleiche Zyklus durchgeführt. Dieser Ablauf wiederholt sich für die gesamte Laufzeit des Programms.

Da U_{I+} und U_{I-} im zeitlichen Abstand δ und bei driftender Temperatur gemessen werden, sind die zugehörigen Temperaturen unterschiedlich, wenn auch nur minimal. Für die Temperatur wird daher der Mittelwert aller Auslesungen des Temperaturmonitors während des Zyklus genommen.

Die wichtigsten wählbaren Messparameter sind:

- I_i Messstrom von Probe i
- δ Wartezeit (Standard: 4 s)
- k Anzahl der Bins des internen digitalen Filter im Nanovoltmeter

4.3.3. Manueller Modus

Beim Start des Programms wird der manuelle Modus initiiert. In diesem Modus lässt sich der Stab manuell in die Anfangsposition (siehe 4.2(b)) bewegen. Weiterhin werden hier alle Messparameter und Rampen eingegeben. Anschließend wird der Messmodus gestartet und der Stab wird in den Dewar gefahren. Das Messprogramm läuft vollautomatisch ab. Die Messparameter lassen sich für die Laufzeit des Programms nicht mehr verändern.

5. Experimentelle Methoden

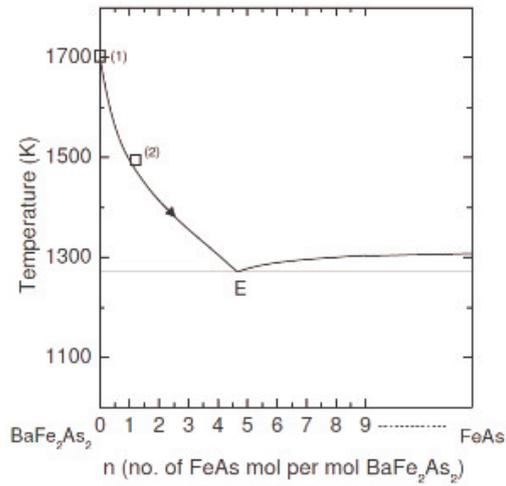
5.1. Herstellung und Präparierung der Proben

5.1.1. Synthese von BaFe_2As_2

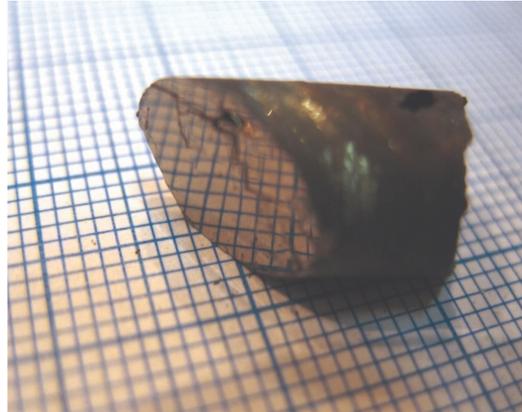
Die Cobalt dotierten BaFe_2As_2 -Kristalle wurden in der Kristallzucht-Abteilung des IFW von S. Aswartham hergestellt. Zunächst wurden die Vorläuferverbindungen FeAs , Fe_2As , Co_2As und BaAs synthetisiert. Der Kristall wird in einem Ofen durch Aufschmelzen dieser Komponenten und anschließender Kristallisation durch Temperaturniedrigung gezüchtet. Als Reaktionsgefäß dient ein Aluminium-Tiegel ($\varnothing = 10 \text{ mm}$), umgeben von einem Quarzglas und einem doppelwandigen Aluminiumgehäuse. Die notwendige Schmelztemperatur von $T_1 = 1723 \text{ K}$ für BaFe_2As_2 ist zu hoch für Quarzglas. Mit Zugabe von überschüssigem *Self flux* $(\text{Fe,Co})\text{As}$ kann die Schmelztemperatur auf $T = 1463 \text{ K}$ gesenkt werden. Das erwies sich als ausreichend praktikabel für das Gefäß [23].

Um das Wachstum des Kristalls zu initialisieren wurde ein Temperaturgradient über dem pulverisierten Ausgangsmaterial erzeugt, wobei der wärmste Punkt am unteren Ende des Tiegels war. An diesem Punkt wurde die Schmelztemperatur $T = 1463 \text{ K}$ eingestellt. Entlang des Tiegels nimmt die Temperatur ab. Durch langsames Abkühlen unterhalb der Schmelztemperatur bilden sich am Tiegelende Kristallisationskeime von $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. Die Schmelze wird mit dem zurückbleibenden überschüssigem $(\text{Fe,Co})_2\text{As}_2$ angereichert, was die Schmelztemperatur absenkt, siehe Phasendiagramm von BaFeAs-FeAs in 5.1(a). Durch weiteres langsames Abkühlen (2 K/h) kann so die Grenzfläche zwischen Kristall und Schmelze entlang des Temperaturgradienten verschoben werden. Bei Erreichen der eutektischen Temperatur des $\text{BaFe}_2\text{As}_2\text{-FeAs}$ -Systems $T = 1250 \text{ K}$ hat sich das System vollständig in $(\text{Fe,Co})\text{As}$ -Fluss und $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ -Kristallisation entmischt. Der Durchmesser des Kristalls ist durch den Durchmesser des Aluminium-Tiegels bestimmt. Durch ihre geschichtete Struktur (siehe 6.4(a)) entlang der c-Richtung lassen sich die Proben durch Abspalten vom Mutterkristall leicht ernten. (Gesamte Versuchsbeschreibung nach [23]) Die Proben sind sehr flach mit einer Dicke von $d \leq 0.2 \text{ mm}$.

Die hergestellten und untersuchten Cobalt-Konzentrationen sind in Tabelle 5.1 angegeben [23]. In der Präsentation und Diskussion der Messungen wird sich auf die nominelle $x(\text{N})$ Konzentration bezogen.



(a)



(b)

Abbildung 5.1.: (a) $\text{BaFe}_2\text{As}_2\text{-FeAs}$ -Phasendiagramm. Mit zunehmenden *Self-flux* FeAs wird die Schmelztemperatur erniedrigt, bis zum eutektischen Punkt E. (b) Kristallbarren von $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{As}_{0.1})_2\text{As}_2$ als direktes Syntheseprodukt der *Self-flux*-Technik (Bilder aus [23])

$x(\text{N})$ %	$x(\text{EDX})$ %
0	0
5	4.9
7.5	7.1
10	9.8
12.5	11.3

Tabelle 5.1.: Untersuchte Cobalt-Konzentration $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$: nominelle $x(\text{N})$ und reale Konzentration $x(\text{EDX})$ (aus EDX, *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, ermittelt), Daten S. Aswartham

5.1.2. Synthese von CaFe_2As_2

Die Synthese von Proben der Dotierungsreihe von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ wurden von L. Harnagea und S. Singh durchgeführt. Hier wurde zur Reduktion der Schmelztemperatur Zinn als Flussmittel verwendet. Die Vorläufer CaAs , Fe_2As und Co_2As wurden in Pelletform und im stöchiometrischen Verhältnis von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_x\text{As}_2$ in einen Aluminiumtiegel platziert. Zinn wurde im Verhältnis 30:1 zugegeben. Auf dem Tiegel ruht ein Auffangtiegel mit Quarzwolle. Dieser Aufbau wurde weiter in einem evakuiertem Quarzglas und einer Aluminiumhülle verpackt. Im Ofen wird, im Unterschied zur *Self-flux*-Methode, das ganze Ausgangsmaterial bei 1363 K geschmolzen und nach einer Weile mit 2.5 K/h gekühlt. Die langsame Kühlung bewirkt wieder die Kristallisation $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. Dabei entsteht eine Vielzahl an separaten Kristallen, die individuell wachsen. Beim Erreichen von 873 K wird das flüssige Zinn durch Umdrehen des Tiegels entfernt. Der Auffangtiegel hält die Einkristalle zurück. Diese können schließlich aus der erstarrten Flussmasse herausgelöst werden [24].

Nachteil der Zinnfluss-Technik im Vergleich zur *Self-flux*-Technik ist die Wahrscheinlichkeit des Einbaus von konstituentenfremden Zinn in den Kristall. Dies kann eine Verfälschung der intrinsischen Eigenschaften und so Auswirkung auf den Transport zur Folge haben.

Die in dieser Arbeit behandelten Cobalt-Konzentrationen x sind in Tabelle 5.2 aufgelistet [24]. Die reale Konzentration $x(\text{EDX})$ unterscheidet sich stark von der nominellen Konzentration $x(\text{N})$. Für die Präsentation und Diskussion der Daten wird die reale Konzentration verwendet.

$x(\text{N})$ %	$x(\text{EDX})$ %
0	0
3	3.2
5	3.9
5	5.1
7.5	5.6
9	6.3
10	6.5
12.5	7.3
14	10.5
15	12.5
20	14.6

Tabelle 5.2.: Untersuchte Cobalt-Konzentration $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$: nominelle $x(\text{N})$ und reale Konzentration $x(\text{EDX})$ (nach EDX) (Daten L.Harnagea)

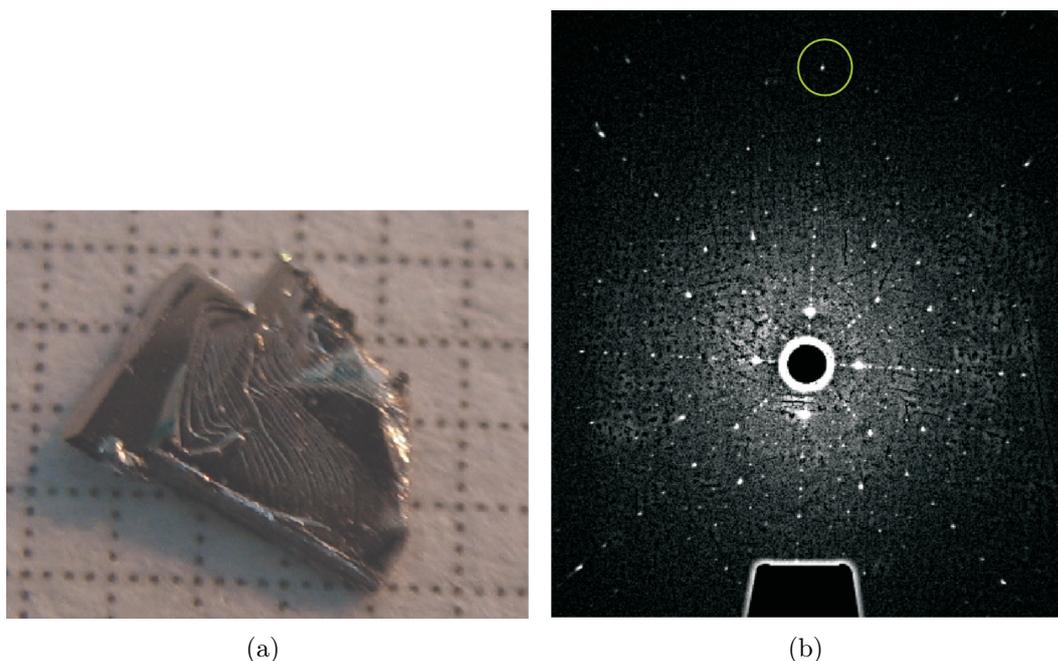


Abbildung 5.2.: (a) Bild eines Einkristalls von Ca122 5.6% dotiert. (b) Lauebild eines BaFe₂As₂ entlang [001] Richtung. Der grüne Kreis markiert einen Reflex mit hoher Symmetrie

5.2. Orientierung der Einkristall-Proben

Die anisotrope Struktur und Bindungsverhältnisse begünstigen ein Spalten der Proben entlang FeAs- und Ba/Ca-Ebenen. Die c -Richtung ($\hat{c} \hat{=} [001]$) steht immer senkrecht auf der Probenfläche. Die Proben müssen nun nur noch bezüglich der a ($\hat{a} \hat{=} [100]$) und b Richtung ($\hat{b} \hat{=} [010]$) orientiert werden. Bei Zimmertemperatur liegt tetragonale Symmetrie mit der Punktgruppe $I4/mmm$ vor [25]. Die Ba, Fe, As Atome ordnen sich jeweils in quadratischen Gitterebenen an. Diese vierzählige Symmetrie im Ortsraum spiegelt sich auch im Laue-Bild wider (siehe 5.2(b)). a - und b -Richtung sind nicht unterscheidbar. Sie entsprechen einem Paar von orthogonalen Linien aus Reflexen im Laue-Bild. Um 45° dazu verdreht liegen die Linien der $11l$ -Reflexe.

Die Laueaufnahme wurde mit einer Röntgenröhre¹ (55 kV, 40 mA) in Reflexionsstellung durchgeführt. Der Kristall wurde auf ein Goniometer, welches über zwei Achsen drehbar ist, aufgebracht. Zur Orientierung bezüglich der [100] und [010]-Richtung ist nur eine Drehung um die [001] Achse notwendig (Winkel ω). Diese Richtung wird parallel zum Röntgenstrahl ausgerichtet. Der 001-Reflex ist damit automatisch im Zentrum des Lauebildes.

Mithilfe der Software *Orient Express* lässt sich ein Lauebild eines orientierten Kristalls, bei Kenntnis der Richtung, Gitterparameter und Symmetrie, simulieren.

¹ Seifert-Generator, W-Röhre, $P = 3000$ W

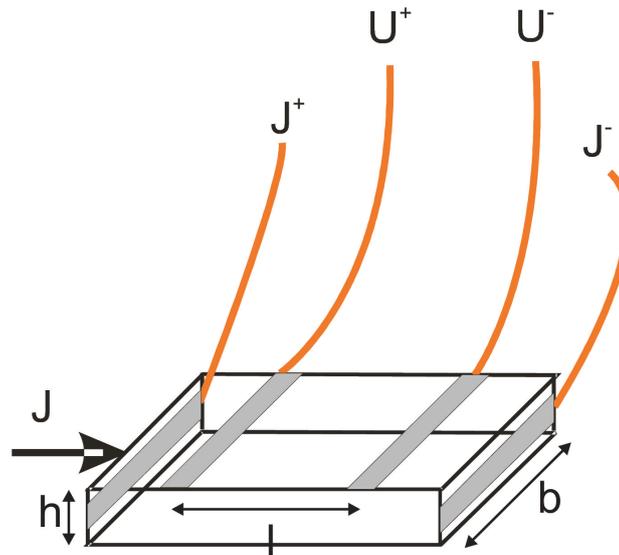


Abbildung 5.3.: Schematische Darstellung der Kontaktierung zur Widerstandsmessung

Durch Drehung um ω werden das Lauebild und die Simulation zur Abdeckung gebracht. Als Anhaltspunkt kann zusätzlich der Reflex mit hoher Symmetrie (siehe 5.2(b)) dienen. Abschließend wird am Goniometer die Probe real um ω gedreht. Sie kann nun so entlang der Hauptachsen in eine rechteckige Geometrie gesägt werden. Die Präzision der Orientierung hängt von der Winkelauflösung am Goniometer ab und beträgt $\Delta\omega = 2^\circ$.

Ca122-Kristalle wachsen einzeln. Direkt nach der Ernte entsprechen ihre unverfälschten, glatten Kanten den natürlichen Wachstumsrichtungen (siehe Abbildung 5.2(a)). Sie haben eine keilförmige Gestalt. Eine Laueaufnahme ergab, dass diese Kanten mit den Hauptachsen $[100]$, $[010]$ zusammenfallen.

5.3. Widerstandskontaktierung

Die Kontaktierung aller Proben erfolgt nach der Vierleiterkonfiguration und ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Über die beiden äußeren Kontakte fließt der Strom J . An den inneren Kontakten wird hochohmig die Spannung abgegriffen. Der Vorteil dieser Kontaktierung, im Vergleich zur Zweileiterkonfiguration, ist die Vermeidung von Verfälschungen des Probenwiderstands durch Leitungswiderstände und Kontaktwiderstände. Der Widerstand der untersuchten Proben lag ungefähr im Bereich von $R = 0.05 \Omega \dots 3 \cdot 10^{-3} \Omega$. Kupferleiterwiderstände liegen in diesem Bereich und würden das Ergebnis somit stark verfälschen. Zur Kontaktierung werden isolierte Kupferdrähte mit einem Durchmesser von $\varnothing = 63 \mu\text{m}$ verwendet. Deren Enden wer-

den mithilfe von Lötzinn abisoliert und mit Silberpaste² auf die Probe geklebt. Die Stromkontakte bedecken die Seitenflächen vollständig, um eine homogene Stromdichte über den gesamten Querschnitt zu gewährleisten. Die Spannungskontakte sind über die gesamte Breite der Probe aufgeklebt. Es wurde jedesmal der Kontaktwiderstand am Ende der Drähte bestimmt. Er war stets kleiner $10\ \Omega$ und ist gegen den Innenwiderstand vom Nanovoltmeter $> 10\ \text{G}\Omega$ vernachlässigbar. Der angelegte Strom liegt im Bereich von $10\ \text{mA} \dots 1\ \text{mA}$, um die Selbstheizung der Probe so gering wie möglich zu halten.

Eine Messung im Widerstandsschnellmessstab liefert den Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur. Zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes müssen die geometrischen Abstände l, b, h in Abbildung 5.3 bekannt sein. Die Probe wird dazu mit einem Stereomikroskop vergrößert und mit einer integrierten Kamera³ fotografiert. Das dazugehörige geeichte Programm ermöglicht die Abstandsbestimmung am Computer. Der spezifische Widerstand ergibt sich damit:

$$\rho = R \frac{h \cdot b}{l} = \frac{U}{J} \frac{h \cdot b}{l} \quad (5.1)$$

5.3.1. Fehlerbetrachtung

Der relative Fehler des spezifischen Widerstands setzt sich aus den relativen Fehlern der direkten Messgrößen zusammen.

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta U}{U} + \frac{\Delta J}{J} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta l}{l} \quad (5.2)$$

In Tabelle 5.3 sind die relativen Fehler angegeben. Die Werte für Stromquelle und Nanovoltmeter sind den Datenblätter entnommen [26]. Die angegebenen absoluten Werte und Fehler für die Geometriegrößen h, b, l sind repräsentativ für eine bestimmte Probe angegeben. Korrekterweise müsste für jede Probe eine eigene Fehlerrechnung durchgeführt werden. Der Fehler für die Breite b und die Dicke h resultiert aus der Unschärfe der zugehörigen Kanten. Vor allem beim Herauslösen aus der Zinn-Matrix wurden die Kanten der Ca122-Kristalle leicht deformiert. Kanten von Ba122-Kristallen waren allgemein sehr scharf. Dafür war hier die Dicke $d < 0.1\ \text{mm}$ sehr viel kleiner. Zusätzlich ist die Bestimmung durch die begrenzte Auflösung der Kamera-Bilder, sowie durch das manuelle Ausmessen am PC, ungenau.

Der Fehler im Abstand der Spannungskontakte l begründet sich durch deren endliche Breite von jeweils ungefähr $0.22\ \text{mm}$.

Die Ungenauigkeit in der Bestimmung der Geometrie bestimmt am stärksten den Gesamtfehler. Darüber hinaus sind die obigen Probenabmessungen auch nur ein Schätzwert für die Geometrie. Die Formel für den spezifischen Widerstand (5.1) nimmt an, dass die Stromdichte homogen über den Querschnitt verteilt ist. Durch das leichte Ablättern der Strukturebenen können aber Strompfade im Volumen

²Dupont 4929

³Mikroskop: Leica MZ8, Digitalkamera: Leica DFC280

	X (mm)	ΔX (mm)	$\Delta X/X$ (%)
U	n.d.*	n.d.	0.01
J	n.d.	n.d.	0.05
h	0.150	0.024	16.5
b	1.021	0.068	6.6
l	1.620	0.440	27.5
		Summe	50.7

Tabelle 5.3.: Tabelle für Messfehler der direkten Messgrößen U , J , h , b , l . *n.d.=nicht definiert

unterbrochen sein. Der spezifische Widerstand an so einer Fehlstelle würde nicht dem Volumenwiderstand entsprechen. Widerstandsdaten werden daher auch normiert mit dem Wert bei Zimmertemperatur 296 K angegeben, um den Geometriefaktor zu eliminieren.

Der Fehler in der Temperaturbestimmung ist temperaturabhängig und in Tabelle 5.4 für drei Temperaturbereiche angegeben. Der Fehler, der sich aus der Unsicherheit der Kalibrierung ergibt, ist hier nicht berücksichtigt.

T (K)	ΔT (K)
4.2	$9 \cdot 10^{-3}$
77	0.138
300	1.28

Tabelle 5.4.: Fehler der Temperaturbestimmung für verschiedene Temperaturbereiche bei Verwendung eines *Cernox*-Sensors (aus [27])

5.4. Messung im Magnetfeld

5.4.1. Halleffekt

5.4.1.1. Messaufbau

Die Messung des Hall-Effekts erfolgt in einem universellen Transportmessstab, welcher für Messungen im Kryostat ausgelegt ist. Der verwendete Kryostat⁴, ist mit einer supraleitenden NbTi-Spule ausgestattet. Der Probenhalter ist schematisch in 5.4(a) abgebildet. Teil des Temperaturregelsystems ist der Heizbecher. Hier dient ein

⁴*Oxford*

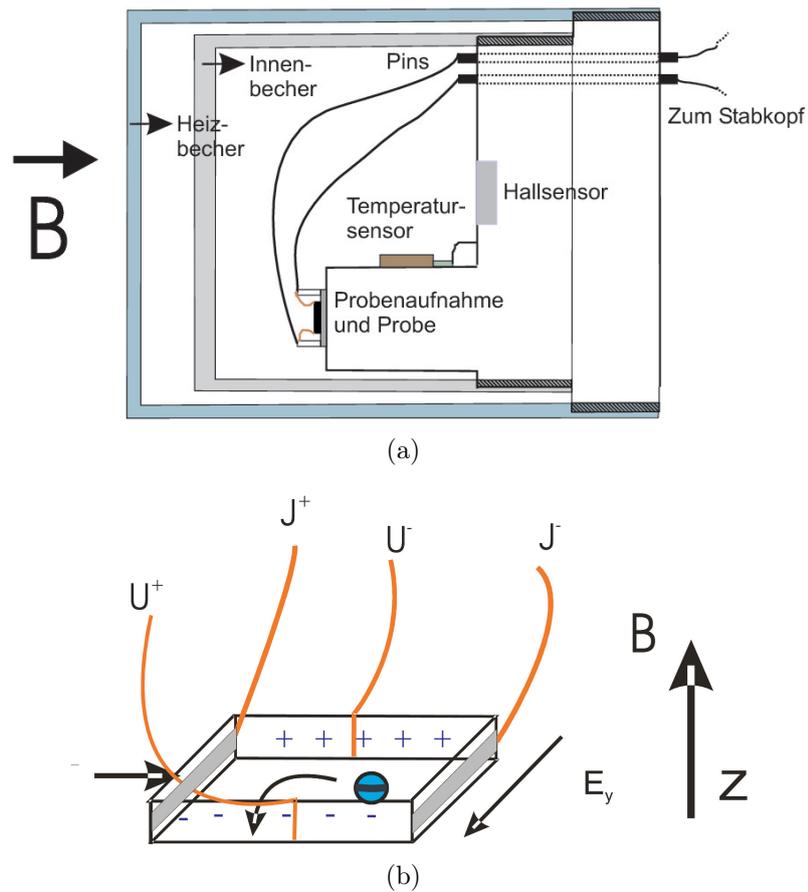


Abbildung 5.4.: (a) Schematische Darstellung des Probenhalters eines Transportmessstabs, wie er für Hall-Messungen verwendet wurde. (b) Schematische Darstellung der Probenkontaktierung zur Messung des transversalen Widerstands/Hall-Effekts

aufgewickelter Manganindraht (80Ω) als Wärmequelle. Regelgröße ist die Temperatur am Probenhalter, die über einen *Cernox*-Temperatursensor gemessen wird. Die Regelung ist über einen *Temperature Controller*⁵ realisiert. Er kann eine maximale Heizleistung von 4.5 W auf den Heizbecher geben.

Die Kontaktierung der Probe ist in Abbildung 5.4(b) dargestellt. Die Probe wird mit isolierenden Kleber⁶ auf eine zusätzliche Probenaufnahme in Form eines Kupferplättchens geklebt. Vier Pins der Probenaufnahme dienen zur Zugentlastung der Kontaktdrähte. Diese haften wieder mithilfe von Silberpaste auf der Probe. Die Probenaufnahme wird auf den Probenhalter mit *GE* geklebt, um eine gute thermische Ankopplung zu gewährleisten. Das magnetische Feld ist später entlang der *c*-Richtung der Probe gerichtet.

Das Innere des Stabs samt Probenraum wird über ein Ventil am Stabkopf evakuiert. Mit einer Turbomolekularpumpe kann ein Druck von circa $p = 10^{-5}$ mbar erreicht werden. Anschließend wird der Stab in den Kryostat geschoben, so dass die Probe im Zentrum der Magnetspule ruht.

5.4.1.2. Messablauf

Im Unterschied zur Widerstandsmessung wird der Halleffekt bei konstanter Temperatur gemessen. Dabei wird zunächst die Temperatur stabilisiert und dann die externe magnetische Flussdichte B_0 von 14 T bis -14 T mit einer Rate von 0.9 T/min durchgeföhren. Der transversale Widerstand

$$R_{xy} = \frac{U}{J} \quad (5.3)$$

wird so im Feldsweep gemessen. Die momentane Feldstärke wird an der Magnetstromversorgung ausgelesen⁷. Der Probenstrom wurde etwas höher gewählt ($J = 13$ mA).

Die Messung der transversalen Spannung bei entgegengesetzten Feldern B , $-B$ dient zur Eliminierung von longitudinalen Spannungsbeiträgen. Diese existieren aufgrund einer Dejustierung der Spannungskontakte, die sich kaum vermeiden lässt.

$$U = U_{xy} + U_{xx} \quad (5.4)$$

Die Korrektur liefert schließlich den reinen transversalen Widerstand und den Hallkoeffizient.

$$\begin{aligned} \rho_{xy} &= \frac{1}{J} \cdot h \cdot \frac{U(B) - U(-B)}{2} \\ R_H &= \frac{\rho_{xy}}{B} \end{aligned} \quad (5.5)$$

⁵ *Lakeshore*, Modell 340

⁶ *IM7031 Insulating Varnish*, bekannt als GE

⁷ *Oxford ISP 120-10*

h Dicke der Probe

In beide Größen geht die geometrische Größe h ein, die den Messfehler dominiert.

5.4.2. Magnetwiderstand

Die Proben werden hier, ähnlich wie bei den Hallmessungen, mit $B \parallel c$ in einem Standard-Transportstab eingebaut. Es können Temperatursweeps bei konstantem Feld, sowie Feldsweeps bei konstanter Temperatur gemessen werden.

Es wurden CaFe_2As_2 , 5.1 % und 3.9 % Cobalt-dotiert, bis 14 T gemessen. Die Feldrichtung war hierbei immer gleich. Eine Korrektur möglicher Hallspannungsbeiträge zum Messsignal wurde nicht durchgeführt. Diese sind allerdings auch vernachlässigbar klein.

6. Die Charakteristika der 122 Eisenarsenide

6.1. Die Entdeckung der eisenbasierten Hochtemperatur-Supraleiter

6.1.1. Supraleitung in $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$

Die Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleitung im Januar 2008 [5] in $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ hat großes Aufsehen erregt. Es gab nun Anlass zur Hoffnung, dem Verständnis der Hochtemperatursupraleitung ein Schritt näher kommen zu können. In der Veröffentlichung wurde eine Übergangstemperatur von 26 K bei einem Fluor-Gehalt von 11 % festgestellt. Das ist ein beachtlicher Wert verglichen mit elementaren Supraleitern. Supraleitung wurde schon vorher in Pniktiden bei LaOFeP mit einer Sprungtemperatur von $T_c = 3.2$ K [28] beobachtet. Die kritische Temperatur konnte mit Fluor sogar auf $T_c \approx 5$ K erhöht werden. Bei Dotierung mit Fluor wird ein atomarer Prozentsatz von Sauerstoff durch Fluor ersetzt, wodurch zusätzliche Elektronen in das System eingebracht werden. Dieser Schritt erwies sich als entscheidend für die Supraleitung im Derivat $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, da die Ausgangsverbindung LaOFeAs nicht supraleitend ist. Nach der erwähnten außergewöhnlichen Verstärkung der Supraleitung in diesem System, wurden kurz darauf chemisch verwandte Supraleiter entdeckt. Dabei wurde das Seltenerdatom Lanthan durch benachbarte Seltene Erden ersetzt. Kritische Temperaturen von 55 K in $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ (x nominell 10 %) [29] und 41 K in $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ (x nominell 16 %) [30] zeigten schnell, dass das Lanthan-System kein Einzelfall war. Diese quaternären Systeme werden aufgrund ihrer Stöchiometrie und nahezu gleichen Kristallstruktur als 1111-Oxipniktide bezeichnet. Sie haben darüber hinaus ähnliche elektronische Eigenschaften, welche im folgenden kurz diskutiert werden sollen.

6.1.2. Kristallstruktur und elektronische Eigenschaften der 1111-Pniktid-Supraleiter

Ein ausführlich studierter Vertreter der 1111-Pniktide ist $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$. Die Struktur (Abbildung 6.1 (c)) besteht aus abwechselnden Fe_2As_2 -Ebenen und La_2O_2 -Ebenen [5]. Die Kristallstruktur für dieses System gehört zur tetragonalen $P4/nmm$ Punktgruppe. Die Fe-Atome sind quadratisch in einer Ebene angeordnet. Der Fe-Fe-Abstand beträgt 2.84 \AA [31]. Um ein Fe-Atom sind tetraederförmig As-Atome

angeordnet, wobei diese Tetraeder in c -Richtung leicht zusammengedrückt sind. Rechnungen zur Bandstruktur und Zustandsdichte für LaOFeAs [17] und dem verwandten LaOFeP [32] ergaben die Existenz von Zuständen an der Fermienergie, welche hauptsächlich von den Fe 3d-Orbitalen und teilweise von den As p-Orbitalen abgeleitet sind. Die Fermifläche, welche prinzipiell mit der von BaFe₂As₂ übereinstimmt (siehe Abbildung 6.6(a)) wird deshalb fast ausschließlich von diesen Bändern gebildet. Der daraus abgeleitete Transport, insbesondere Supraleitung, geschieht demnach innerhalb dieser FeAs-Ebenen. Sie sind der zentrale Baustein, auch aller weiteren abgeleiteten, supraleitenden Pniktide. Die Bindung zwischen As und Fe ist kovalent, während die Bindung zwischen LaO und FeAs nach Rechnungen zur Ladungsverteilung eher als ionisch angesehen wird.

In Diagramm 6.1 (a) ist der spezifische Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur für polykristalline Proben mit verschiedenen Fluor-Konzentrationen dargestellt. Im Bereich von $T = 300$ K liegt eine lineare Abhängigkeit vor, was auf den metallischen Charakter hindeutet. Allerdings wird dieser Verlauf für niedrige Fluor-Konzentrationen $x < 4\%$ durch das Auftreten einer Anomalie überlagert. Untersuchungen dieser Anomalie mithilfe Röntgendiffraktometrie stellten einen strukturellen Phasenübergang von tetragonaler ($P4/nmm$) zu orthorhombischer ($Cmma$) Symmetrie bei $T_s = 155$ K fest [34]. Neutronenstreuung detektierte einen magnetischen Phasenübergang zu langreichweitiger antiferromagnetischer Ordnung der Eisenmomente bei $T_s = 138$ K [31]. Die Dimension der magnetischen Einheitszelle ergab $\sqrt{2}a_N \times \sqrt{2}b_N \times 2c_N$, wobei a_N, b_N, c_N die Gitterparameter der nuklearen Einheitszelle bezeichnen. Tatsächlich wurden damit theoretische Vorüberlegung bestätigt, die eine durch Nesting stabilisierte, kommensurable Spindichtewelle entlang $\mathbf{q} = (\pi, \pi, 0)$, entsprechend tetragonaler Symmetrie, vorhersagten [35]. Die Übergangstemperaturen der Phasenübergänge lassen sich auch anhand des elektrischen Widerstands bestimmen. Messungen der Struktur und des Widerstandes an der gleichen Synthese konnten das lokale Maximum in ρ bei T_S (siehe 6.1(b)) dem strukturellen Phasenübergang zuordnen [36]. In ähnlicher Weise konnte man mit μ Sr eine Korrelation der magnetische Ordnung der Spinmomente bei $T_N = 138$ K mit dem Wendepunkt in ρ nachweisen [37].

Detaillierte μ Sr-Untersuchungen an der gesamten Dotierungsreihe von LaO_{1-x}F_xFeAs zeigen zunächst eine leichte Reduktion des ordnenden magnetischen Momentes unter Fluor-Dotierung ($x < 4\%$), unterhalb T_N [38]. Magnetische Ordnung verschwindet sprunghaft beim Übergang zur nächst höheren Fluor-Konzentration $x = 5\%$. Stattdessen wird ein supraleitender Grundzustand mit steigender Superfluiditätsdichte beobachtet, die bei circa $x = 10\%$ ihr Maximum erreicht. $x = 10\%$ ist gleichzeitig die optimale Dotierung mit Maximum in T_c . Der Bereich von $x = 5\%$ bis $x = 10\%$ wird als unterdotiert bezeichnet. Das Phasendiagramm nach μ Sr-Daten ist in Abbildung 6.2(a) zusammengefasst. Es zeigt eine strenge Trennung zwischen dem Auftreten des strukturellen/ magnetischen Phasenübergangs und des supraleitenden Phasenübergangs in Abhängigkeit der Dotierung auf. In Abbildung 6.2(b) ist zum Vergleich das Phasendiagramm von SmO_{1-x}F_xFeAs dargestellt. Supraleitung entsteht ab einer Dotierung von circa $x = 10\%$. Muon Spin

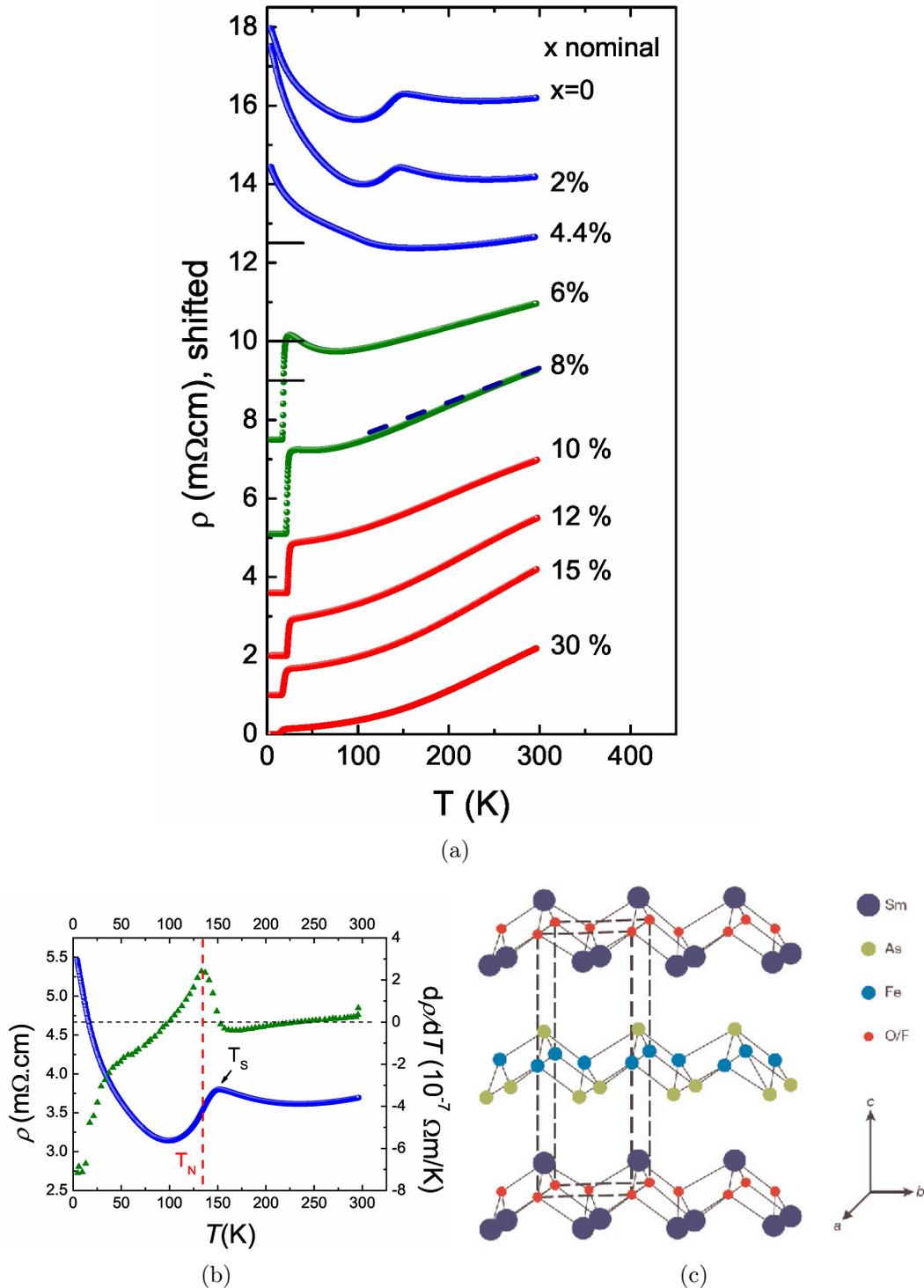


Abbildung 6.1.: (a) Gemessene spezifische Widerstände für verschiedene Dotierungen mit Fluor. Blau kennzeichnet nicht supraleitende, grün kennzeichnet unterdotierte ($T_c < T_{c \max}$) und rot kennzeichnet überdotierte Proben. Die Fluor-Konzentrationen sind nominell. (b) Elektrischer Widerstand und dessen Ableitung nach der Temperatur für LaOFeAs. Der strukturelle Phasenübergang bei T_S wird im Abknicken der Kurve reflektiert. Der magnetische Phasenübergang bei T_N wird im Wendepunkt reflektiert. (c) Kristallstruktur von SmFeAsO $_{1-x}$ F $_x$, repräsentativ für 1111-Pniktide [33]

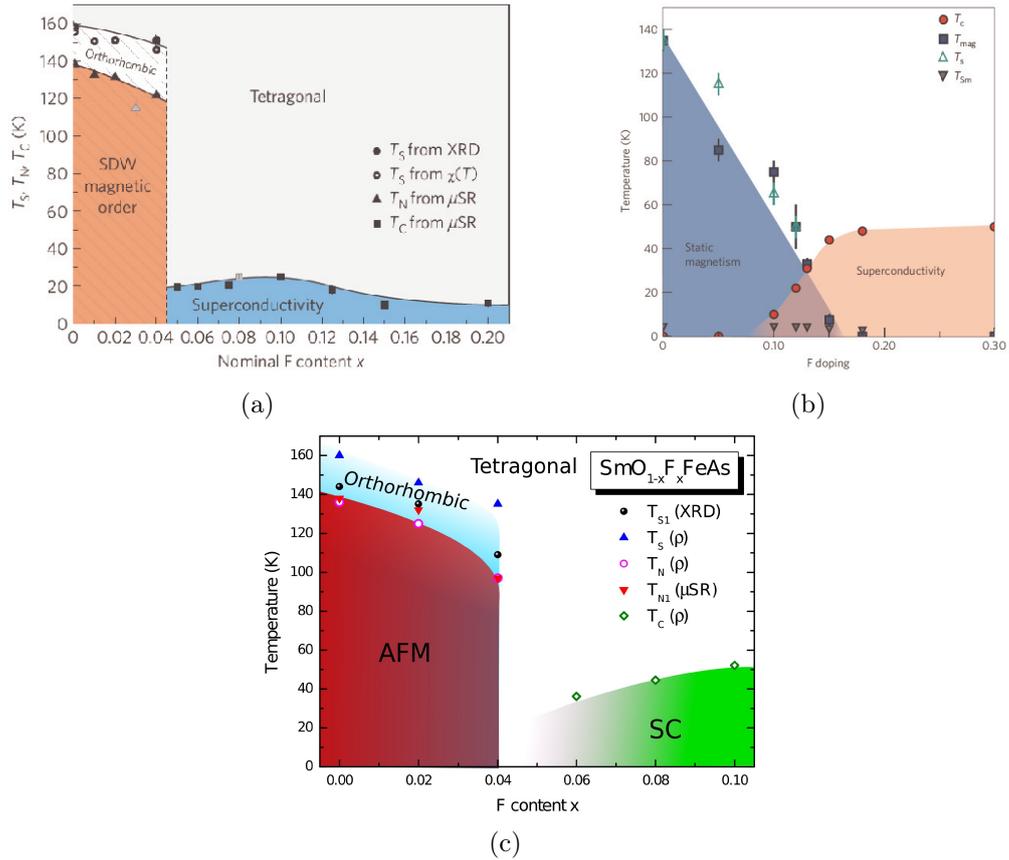


Abbildung 6.2.: (a) Phasendiagramm für La1111. Supraleitende Phase und antiferromagnetische Phase sind streng getrennt bei $x \approx 4\%$ (Daten aus [38]); (b) Phasendiagramm für $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$. Der magnetische Phasenübergang wird kontinuierlich unterdrückt und koexistiert mit der supraleitenden Phase für $x=10-15\%$ (Daten aus [39]). (c) Phasendiagramm für $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ anhand μSR und ρ -Daten an einer Probenserie aus dem IFW Dresden (Daten aus [40])

Präzession im Nullfeld ergab ein nicht verschwindendes lokales Feld, welches bis zu einem Fluor-Gehalt von $x = 15\%$ wieder aus der antiferromagnetischen Konfiguration der Eisenmomenten resultierte [39]. Das heißt, zwischen 10% und 15% gibt es einen Überlappungsbereich, wo Supraleitung und Magnetismus innerhalb der Probe gleichzeitig beobachtet wird. Dies ist ein bemerkenswerter Befund, da beide Grundzustände in Konkurrenz um die Elektronen an der Fermienergie stehen. Es ließ sich nicht feststellen, ob eine räumliche Separation von supraleitender und magnetischer Phase oder eine tatsächliche homogene Koexistenz stattfindet. Ein Phasendiagramm anhand von μSr - und ρ Messungen an einer IFW-Synthese von $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ in 6.2(c) offenbart ein ganz anderes Verhalten [40]. Der Hochtemperaturphasenübergang T_N wird weniger stark durch Dotierung unterdrückt und scheint sprunghaft zwischen $x = 4\text{...}6\%$ zu verschwinden. Supraleitung wird im Unterschied zu den Daten aus [39] bereits bei $x = 6\%$ gemessen (siehe 6.2(b)). Beide Phasendiagramme widersprechen sich also fundamental bezüglich der T_N -Phasenlinie und dem supraleitenden Dom. Da die Messungen an unterschiedlichen Synthesen gemacht wurden, kann nur ein Qualitätsunterschied der Proben als Erklärung dienen.

Die 1111-Verbindungen zeigen demnach eine Reihe von charakteristischen elektronischen und strukturellen Eigenschaften: der magnetische Phasenübergang in der Nähe eines strukturellen Phasenübergangs in der Ausgangsverbindung, die Unterdrückung der Übergangstemperaturen, sowie das Induzieren von Supraleitung durch Elektron-Dotierung. Andererseits offenbaren diese frühen Messungen der intrinsischen Eigenschaften eine starke Abhängigkeit von der Probenqualität. Phänomene, wie die scheinbare Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus sollten daher kritisch betrachtet werden. Eine Untersuchung der Reproduzierbarkeit des Phasendiagramms ist daher notwendig, auch für alle weiteren Familien der Pniktide.

6.2. Kristallstruktur und elektronische Struktur von Ba122, dotiert und undotiert

Kurz nach der Entdeckung der Supraleitung in der 1111-Familie wurde mit BaFe_2As_2 eine weitere Familie von Pniktiden vorgeschlagen, in der man Supraleitung durch Dotierung erzeugen kann [25]. In 6.4(a) ist die Struktur dargestellt. Hier liegt wieder die fundamentale FeAs-Ebene vor, wobei sich das Ba-Atom zwischen zwei As-Gitterebenen flächenzentriert befindet. Die Einheitszelle beherbergt nun zwei FeAs-Ebenen. Supraleitung lässt sich durch Druck [41] oder durch Dotierung mit Cobalt erzeugen. Das gleiche gilt, wenn man Barium durch ein anderes Erdalkalielelement ersetzt. Supraleitung wurde in $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 10\%$, $T_c = 19.4\text{ K}$ [42]) und $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ gefunden. Supraleitung mit höheren kritischen Temperaturen wurde im Fall der Loch-Dotierung mit Kalium oder Natrium erzielt. Ein $T_c = 38\text{ K}$ in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ für $x = 0.4$ wurde beobachtet [43]. Diese Familie der Supraleiter wurde durch eine Verbindung mit dem Lanthanoid Eu erweitert ($T_c = 34.7\text{ K}$ in $\text{Eu}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [44]). Reproduzierbare, reinere Einkristalle vom

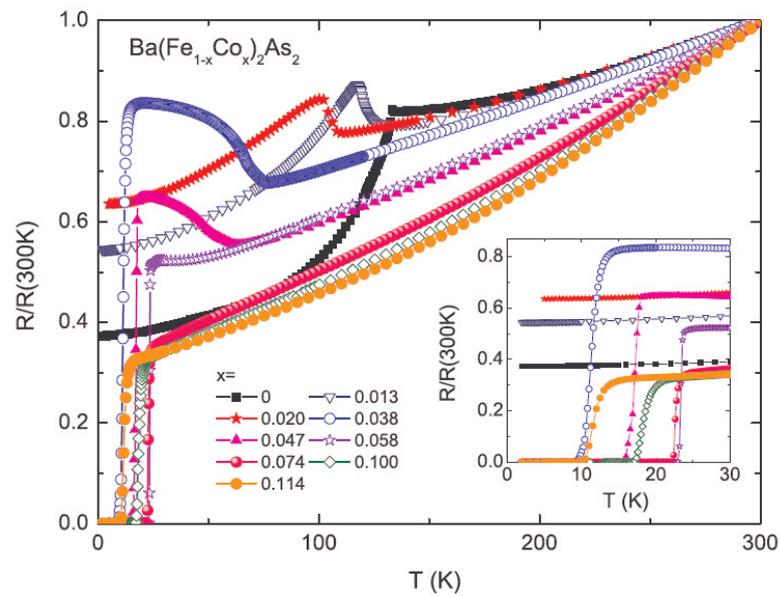
System $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ konnten mit der *Self-flux*-Methode hergestellt werden. Die intrinsischen Eigenschaften konnten hier am besten studiert werden. Die Vielzahl an Messungen an Ba122 lassen somit eine erste Zusammenfassung von allgemeinen elektronischen Eigenschaften von diesem Vertreter der 122-Familie der Pniktide zu. Diese Erkenntnisse sind hilfreich, wenn man den Transport in Ca122 diskutieren will, wo bisher keine so ausführliche Untersuchung der intrinsischen Eigenschaften stattfand.

6.2.1. Das Phasendiagramm von $\text{Ba}(\text{Fe,Co})_2\text{As}_2$, abgeleitet aus ρ , χ

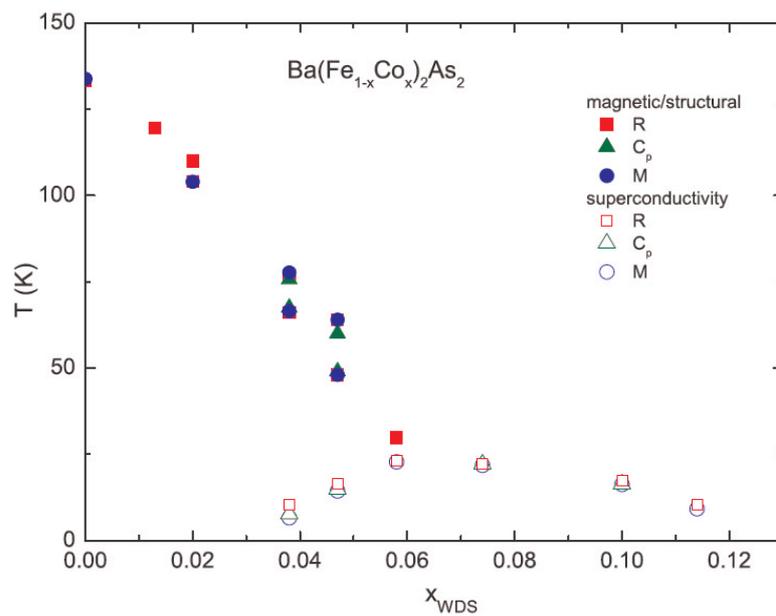
Die Gruppe Ni et. al. haben eine ausführliche Studie der Charakterisierungsgrößen $\rho(T)$, $M(T)$, c_p an einer Serie von Proben $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, 0 % bis 11.4 % dotiert, veröffentlicht [1]. In Abbildung 6.3(a) sind die spezifischen Widerstände angegeben. Ähnlich wie bei LaOFeAs ist die Ausgangssubstanz BaFe_2As_2 nicht supraleitend, zeigt aber bei $T \approx 137$ K einen Abfall im Widerstand. An dieser Stelle findet wieder ein struktureller und magnetischer Phasenübergang statt [45]. Mit zunehmender Dotierung wird dieser unterdrückt. Die Anomalie äußert sich bei den dotierten Proben in einem Anstieg in ρ , statt in einem Abfall. Schließlich wird bei $x = 4$ % ein steiler Abfall zu $\rho = 0$ bei tiefen Temperaturen beobachtet. Die Sprungtemperatur T_c zur Supraleitung steigt mit zunehmender Dotierung und erreicht ein Maximum bei $x = 7.4$ %. Diese Beobachtung fällt mit der Beobachtung der kompletten Unterdrückung des Hochtemperatur-Phasenübergangs zusammen. Für größere Dotierungen sinkt die Sprungtemperatur T_c wieder [1].

Die den Phasenübergängen zugeordneten Temperaturen T_S , T_N , T_c sind in einem Phasendiagramm (Abbildung 6.3(b)) zusammengefasst. Bei kleinen Dotierungen $0 \% \leq x < 7.4 \%$ ist der Tieftemperatur-Grundzustand orthorhombisch und antiferromagnetisch. Ab $x > 4$ % wird ein supraleitender Grundzustand eingenommen. Beide Bereiche überlappen im Bereich $x = 4 \% \dots 7.4 \%$.

Das Phänomen der magnetischen Ordnung wird durch die Umverteilung der Zustandsdichte an der Fermienergie und durch die damit einhergehende Energieabsenkung stabilisiert. In gleicher Weise führt die Cooper-Paarung in BCS-Theorie zur Umverteilung und Energieabsenkung im supraleitenden Grundzustand. Diese zwei Grundzustände werden durch die gleichen Quasiteilchen vermittelt und stehen demnach in Konkurrenz zueinander. Es sollte sich schließlich der energetisch bevorzugte Grundzustand einstellen. Die Beobachtung beider Grundzustände widerspricht also diesen Vorüberlegungen. Eine mögliche Erklärung wäre die Existenz von Inhomogenitäten in der Cobalt-Verteilung der Proben, die zu räumlich getrennten supraleitenden und magnetischen Phasen führt.



(a)



(b)

Abbildung 6.3.: (a) Spezifische Widerstände $\rho(T)$ für Cobalt-Konzentrationen von 0 % bis 11.4 % (Daten aus [1]). (b) Zugehöriges elektronisches Phasendiagramm mit Datenpunkten zum strukturellen, magnetischen und supraleitenden Phasenübergang (Daten aus [1])

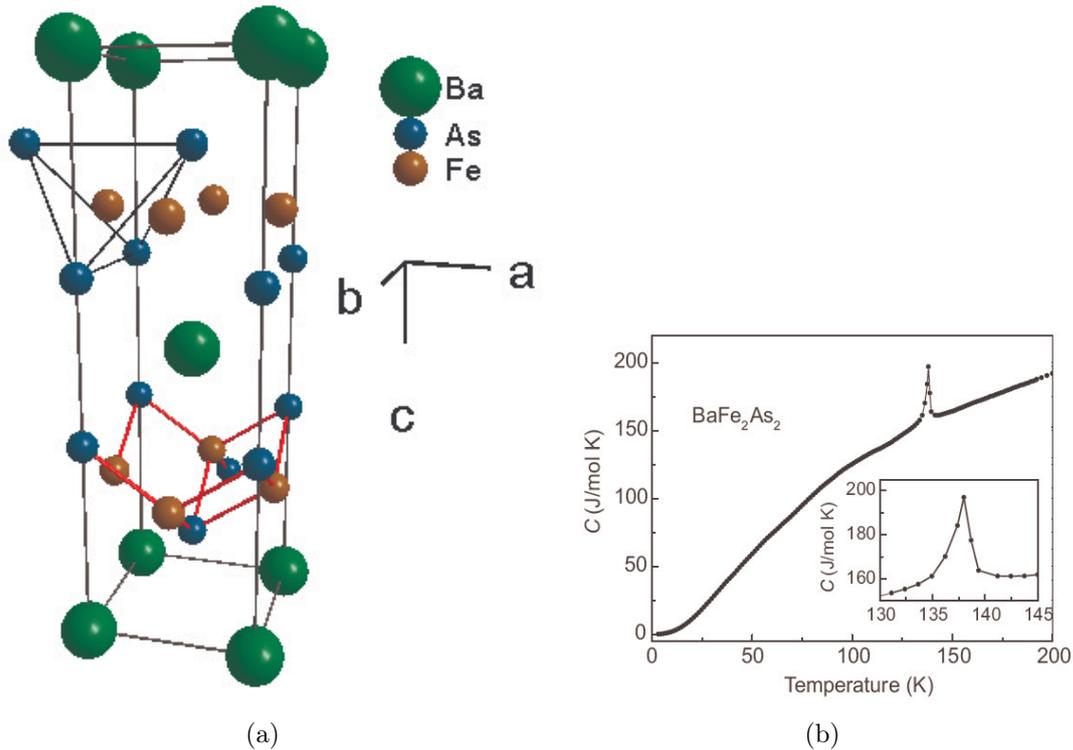


Abbildung 6.4.: (a) Strukturelle Einheitszelle von BaFe_2As_2 . Sie enthält zwei FeAs-Ebenen. In der oberen Ebene ist die tetraederförmige Koordination der As-Atome um Fe skizziert. (b) Die spezifische Wärmekapazität zeigt einen Peak beim strukturellen und magnetischen Phasenübergang (Daten aus [25])

6.2.2. Magnetischer und struktureller Phasenübergang in BaFe_2As_2

In diesem Abschnitt soll detaillierter auf die Natur des gekoppelten magnetischen und strukturellen Phasenübergangs in BaFe_2As_2 eingegangen werden, welcher große Auswirkung auf den elektrischen Widerstand im intermediären Temperaturbereich von $T < 150$ K hat. In Abbildung 6.10(a) sind eigene Daten zum Widerstand und Hall-Koeffizient R_H für die Ausgangssubstanz BaFe_2As_2 angegeben. Zunächst wird bei Temperaturen nahe der Zimmertemperatur ein linearer Verlauf des elektrischen Widerstandes beobachtet. Dieses Verhalten ist charakteristisch für Metalle, die eine endliche Zustandsdichte an der Fermienergie haben. Tatsächlich ergeben Bandstrukturrechnungen eine Zustandsdichte an der Fermienergie, die von den Fe-3d-Orbitale gebildet wird [46]. Der für den Widerstand maßgebliche Streuprozess wäre hier Elektron-Phonon-Streuung, die nach BLOCH-GRÜNEISEN-Relation eine lineare Skalierung der inversen Streuzzeit $\tau^{-1} \sim T$ und damit des Widerstands vorhersagt. Mit sinkender Temperatur wird der Verlauf flacher. Offenbar tritt ein weiterer Streuprozess auf. Bei $T = 137$ K fällt der Widerstand und der Hallkoeffizient abrupt ab (siehe 6.10(b)). Zusammen mit einem Peak in der spezifischen Wärmekapazität (in Ab-

bildung 6.4(b)) deutet dieses Verhalten auf einen Phasenübergang erster Ordnung hin.

Weitere detaillierte Untersuchungen zu diesem Übergang sind in Abbildung 6.5 zusammengefasst. Röntgen-Pulverdiffraktometrie ergab einen strukturellen Phasenübergang von tetragonaler Struktur ($a_T = b_T = 3.96 \text{ \AA}$, Punktgruppe $I4/mmm$) zu orthorhombischer Struktur ($a_O = 5.61 \text{ \AA} > b_O = 5.57 \text{ \AA}$, Punktgruppe F/mmm) [25]. In Abbildung 6.5(b) ist das Aufspalten der charakteristischen strukturellen Bragg-Peaks $(1, 1, 0)$, $(1, 1, 2)$ unterhalb T_S erkennbar. Zusätzlich ordnen die Momente der itineranten $3d$ -Elektronen vom Eisen. Die Änderung der magnetischen Struktur ist zunächst in der Suszeptibilität χ (Abbildung 6.5(a)) sichtbar, konnte aber eindeutig mithilfe von Neutronenstreuung nachgewiesen werden [45]. Man beobachtete magnetische Bragg-Peaks, welche einem fundamentalen reziproken Gittervektor von $\mathbf{q} = (1, 0, 1)$ in orthorhombischer Notation entsprachen. In Abbildung 6.5(c) ist die magnetische Einheitszelle, welche gleichzeitig der Bravais-Einheitszelle in orthorhombischer Phase entspricht, dargestellt. In (d) ist die orthorhombische Einheitszelle aus der c -Richtung betrachtet. Ihr einbeschrieben ist die tetragonale Einheitszelle in der paramagnetischen Phase. Die orthorhombischen Strukturparameter a_O , b_O sind leicht gegeneinander verzerrt. Sie stehen entsprechend $a_O \approx \sqrt{2}a_T$, $b_O \approx \sqrt{2}a_T$, in Relation zu den Parametern der tetragonalen Einheitszelle. Die Momente ordnen entlang der a - und c -Richtung antiferromagnetisch und entlang der b -Richtung ferromagnetisch. Die Intensität des untersuchten magnetischen Bragg-Reflexes $\mathbf{Q} = (1, 0, 3)$ in Referenz [47] skaliert mit dem magnetischen Ordnungsparameter $\phi(T)^2$. Der strukturelle Ordnungsparameter α

$$\frac{\alpha}{2} = \frac{a - b}{a + b} \quad (6.1)$$

zeichnet das Temperaturverhalten von $\phi(T)$ sehr gut nach. Die Vermutung liegt nahe, dass struktureller und magnetischer Phasenübergang gekoppelt sind. Allerdings wurde in den 1111-Pniktiden der strukturelle und der magnetische Phasenübergang bei verschiedenen Temperaturen beobachtet.

6.2.3. Elektronische Struktur von BaFe₂As₂

6.2.3.1. Fermifläche in paramagnetischer und SDW-Phase

Wie bereits hergeleitet, hat der magnetische/strukturelle Phasenübergang fundamentale Auswirkung auf das Transportverhalten, welches durch die Struktur der Fermifläche bestimmt wird. In Abbildung 6.6 ist die mit ARPES ermittelte Fermifläche dargestellt. Sie stimmt prinzipiell mit Bandstrukturrechnungen überein, die drei lochartige Zylinder um den Γ -Punkt und zwei elektronartige Zylinder um den X -Punkt der Brillouin-Zone vorhersagen [46]. Die Position und gleiche Form der Elektron- und Lochzylinder impliziert die Erfüllung der Nesting-Bedingung für die Wellenzahl $Q = (\pi/a, \pi/a, 0)$, welche Γ und X -Punkt miteinander verbindet. Das würde die beobachtete Formation einer Spindichtewelle entlang dieses Vektors,

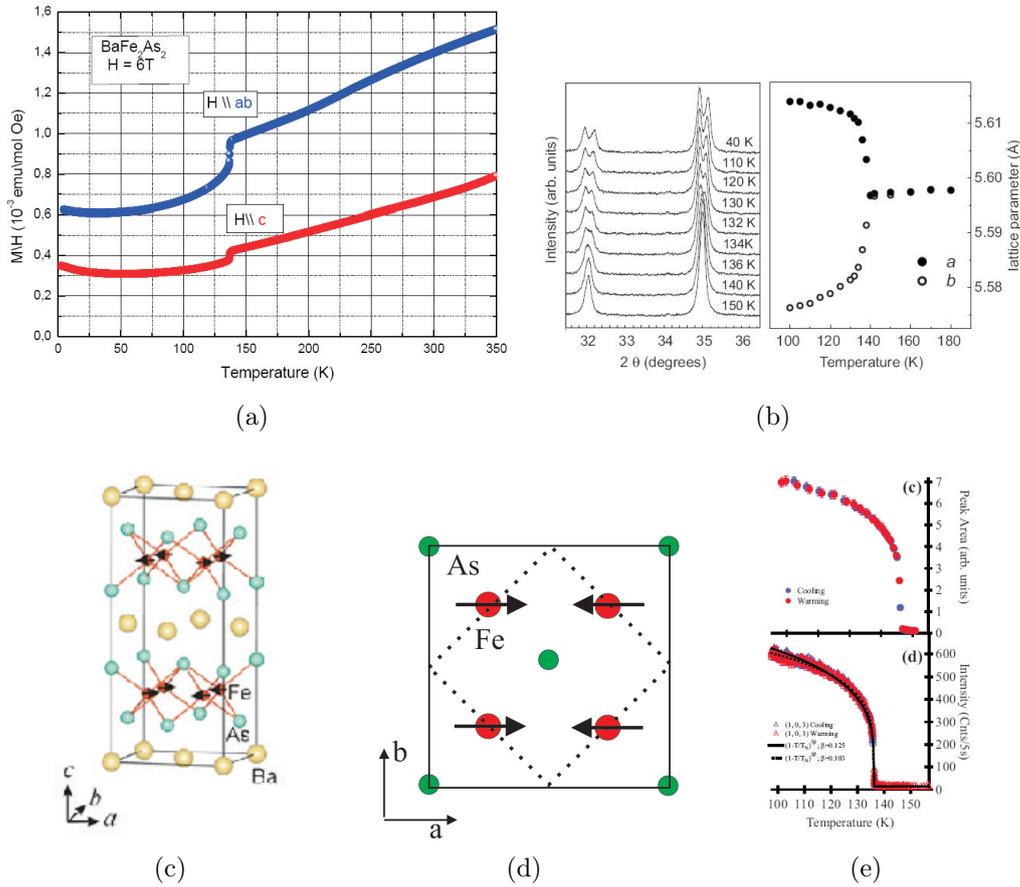


Abbildung 6.5.: (a) Magnetische Suszeptibilität χ für zwei Feldorientierungen an BaFe₂As₂ (gemessen von S. Aswartham). (b) Aufspalten der (1, 1, 0), (1, 1, 2)-Strukturreflexe, gemessen mit Röntgenpulverdiffraktometrie, nach [25]. (c) Magnetische/Orthorhombische Einheitszelle und Orientierung der itineranten Momente, nach [45]. (d) Orthorhombische Einheitszelle (in c-Richtung). Die gestrichelte Linie begrenzt die tetragonale Einheitszelle in der paramagnetischen Hochtemperaturphase. (e) Intensität gegen Temperatur für den magnetischen Bragg-Reflex $Q = (1, 0, 3)$ unter Abkühlen und Aufwärmen. Im unteren Fenster sind zwei Fits $\phi(T)^2 \propto (1 - \frac{T}{T_N})^{2\beta}$ mit verschiedenen β zusätzlich eingetragen, aus [47]

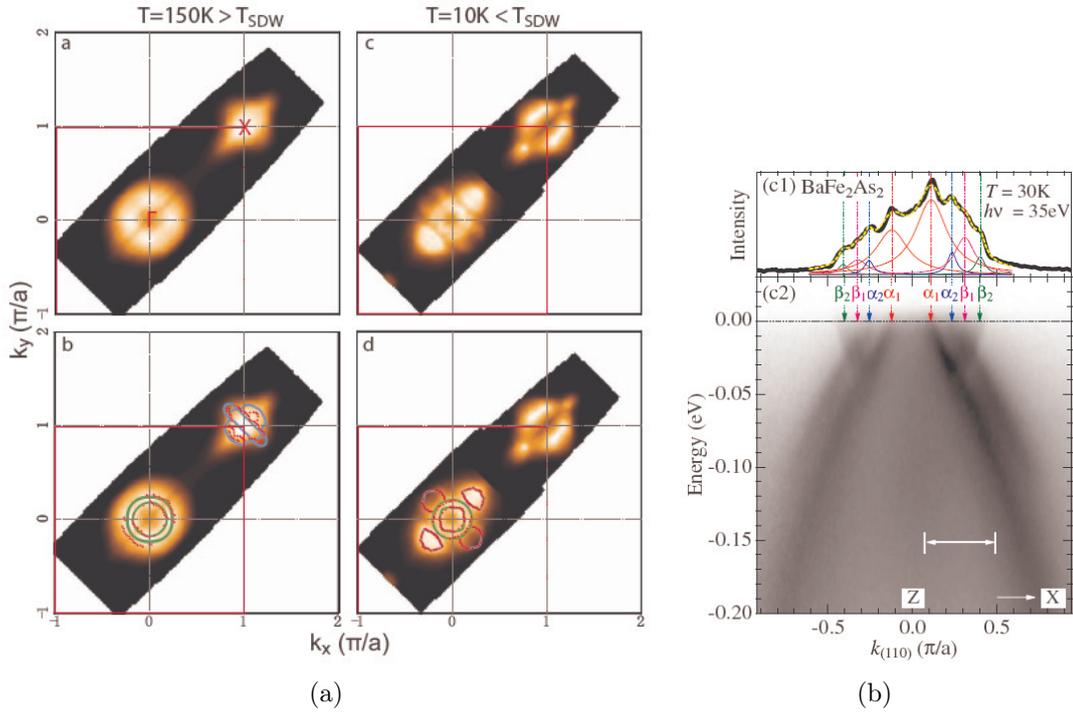


Abbildung 6.6.: (a) Fermifläche in der $\perp k_z$ paramagnetischen Phase (links) und SDW-Phase (rechts) $\perp k_z$ von BaFe_2As_2 . Im unteren Fenster sind zusätzlich LDA-Bandberechnungen eingetragen, mit drei lochartigen Zylindern um Γ und zwei elektronartigen Zylinder um X , aus [48]. (b) Bandstruktur nach ARPES am Z -Punkt in der SDW-Phase. Man erkennt die zurückgefalteten Elektronenbänder, (Daten aus [49])

wie unter Neutronenstreuung beobachtet, erklären. Damit wären theoretisch auch Energielücken am Fermilevel zu erwarten. Diese werden aber nicht klar beobachtet. Es kommt aber zur Reorganisation der elektronischen Struktur. Die Elektronenbänder bei X in der tetragonalen Brillouin-Zone werden entsprechend der neuen Brillouin-Zone zurückgefaltet (siehe in Abbildung 6.6(b)). Diese wechselwirken mit den Lochbändern, wodurch unterbrochene Bereiche in den lochartigen Fermiflächen entstehen (Abbildung 6.7). Das ist zunächst das einzige Anzeichen für einen Verlust an Zuständen an der Fermienergie. Das Zurückfalten und Wechselwirken der Bänder erfolgt am stärksten am Z -Punkt, am Γ -Punkt hingegen kaum [49].

Die Struktur der Fermifläche am X -Punkt, wo sich in der paramagnetische Phase die elektronartigen Bänder befinden, wird ebenfalls sehr komplex in der SDW-Phase (siehe 6.6(a)). Transportdaten lassen sich damit nur sehr schwer diskutieren.

6.2.3.2. Änderung der elektronischen Struktur unter Co-Dotierung

In Abbildung 6.8(a) ist das Ergebnis von Bandstrukturrechnungen für die paramagnetische Phase angegeben [46]. Dotierung mit Cobalt stellt ein zusätzliches Elektron pro Cobalt-Atom zur Verfügung, welches die Zustände oberhalb der Fermienergie besetzt. Die Fermienergie wird so mit zunehmender Dotierung nach oben

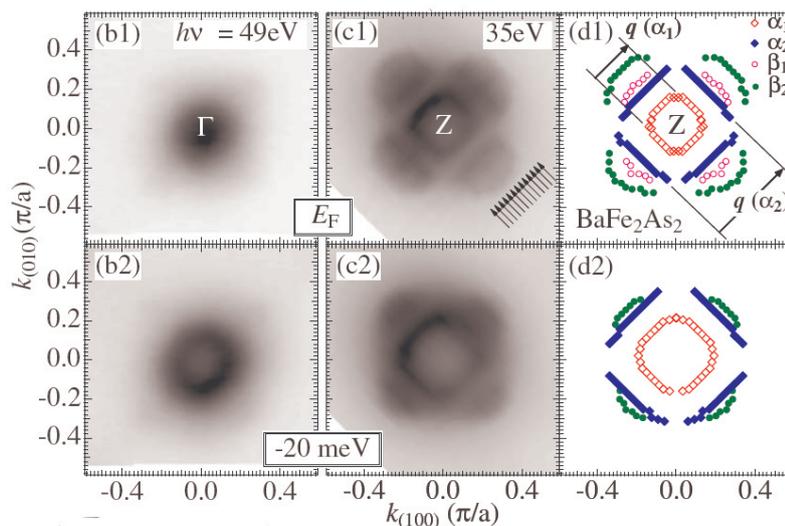


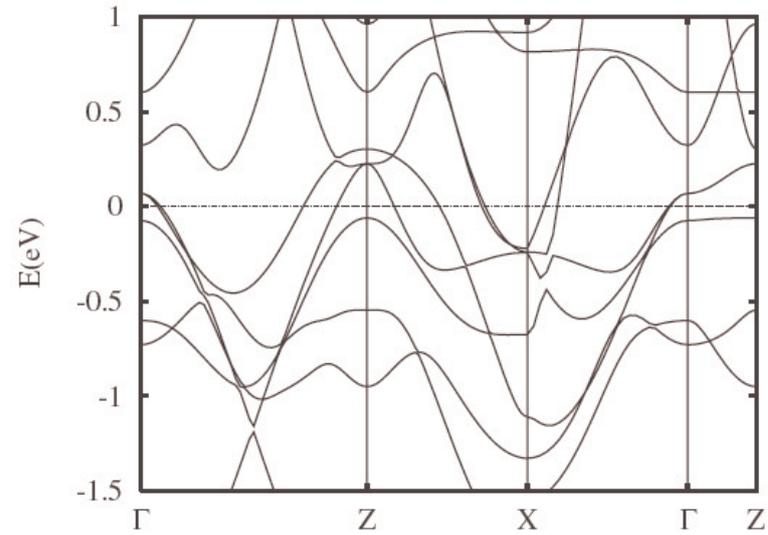
Abbildung 6.7.: Fermifläche um den Γ und Z -Punkt. Es entstehen Unterbrechungen in den lochartigen Strukturen bei Z , (Daten aus [49])

verschoben. Unter der Annahme, dass die Bandstruktur starr bei Dotierung bleibt, sollten die Lochbänder aufgefüllt werden. Sobald sie vollständig besetzt sind, sollten sie unter der Fermienergie ε_F verschwinden. Die Äste der Elektronbänder werden ebenfalls besetzt und werden damit sichtbarer. Arpes-Messungen an Loch- und Elektronbändern bei $x = 4.5\%$, 8% beziehungsweise $x = 30\%$ (6.8 (b),(c)) bestätigen diesen Trend.

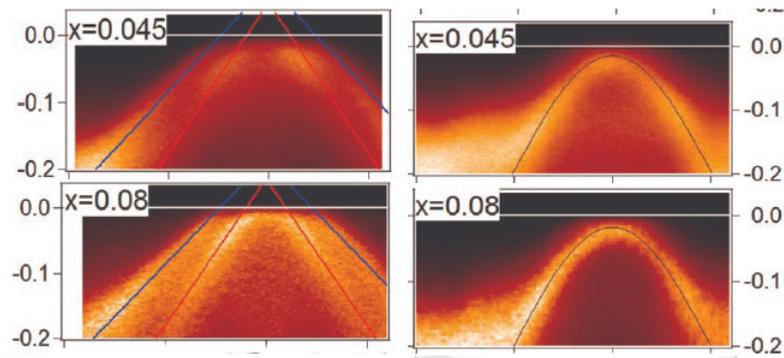
Das Verschieben der Fermienergie hat jedoch fundamentale Auswirkung auf die Struktur der Fermifläche. Für ein parabelförmiges Lochband verkleinert sich der Radius $k_{F,h}$ des kreisförmigen Schnittes mit $\varepsilon_F = const.$, für ein elektronartiges Band vergrößert er sich. Die Nestingbedingung zwischen diesen Sektionen der Fermifläche ist nicht mehr für einen scharfen Vektor \mathbf{Q} erfüllt, sondern variiert um $2\delta q$ um \mathbf{Q} mit $\delta q = k_{Fh} - k_{Fe}$ [46]. Daraus folgt, dass die Lindhard-Suszeptibilität χ_0 (siehe 3.17) nicht mehr bei \mathbf{Q} divergiert, sondern um $2\delta q$ abgeflacht ist. SDW-Ordnung wird unterdrückt und ist weniger bevorzugt. Das erklärt die Verschiebung der kritischen Temperatur T_N des magnetischen Phasenübergangs. Nesting und damit SDW-Ordnung verschwinden, wenn durch Elektron-Dotierung das Lochband komplett gefüllt ist. Das ist offenbar bei $x > 7.4\%$ der Fall [1].

6.3. Ergebnisse eigener Transportmessungen an $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$

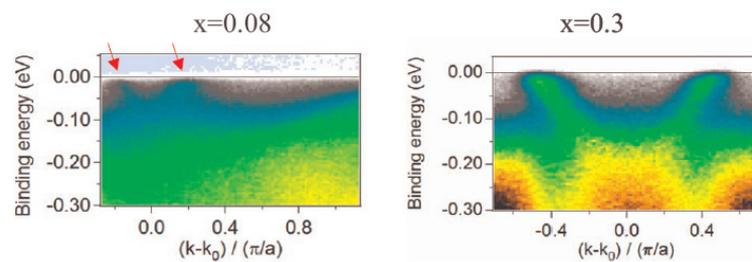
Es wurden fünf verschiedene Proben von $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ untersucht, die einen prozentualen Cobalt-Gehalt von $x = 0\%$, 5% , 7.5% , 10% , 12.5% haben. Die Widerstände, normiert mit dem Wert bei Zimmertemperatur, sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Der prinzipielle Verlauf stimmt für gleiche Cobalt-Konzentrationen gut



(a)



(b)



(c)

Abbildung 6.8.: (a) Bandstruktur von reinem $BaFe_2As_2$ als Ergebnis von LDA-Berechnungen, aus [46]; (b) Verschiebung der Fermienergie unter Elektron-Dotierung am Z-Punkt (links) und am Γ -Punkt (rechts). Das Lochband fällt mit zunehmender Dotierung unter ε_F (c) Verschiebung der Fermienergie am X-Punkt für zwei Dotierungen mit Notation $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. Das elektronartige Band wird stärker sichtbar ((b) und (c) aus [50])

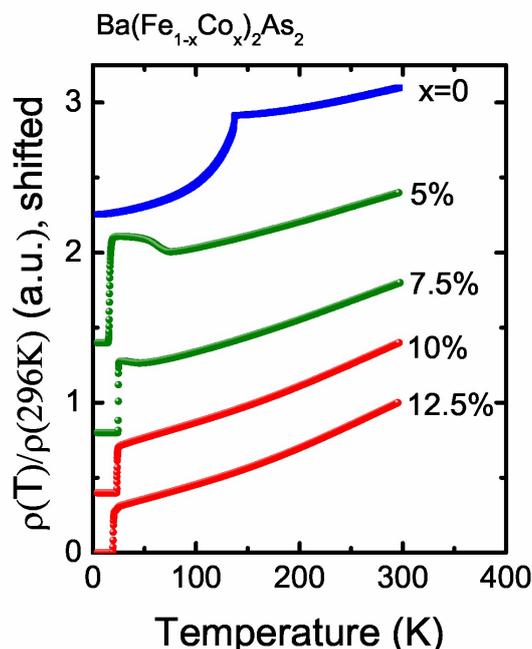


Abbildung 6.9.: Spezifischer Widerstand aller untersuchten Dotierungen der $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ -Serie. Zur besseren Sichtbarkeit sind die Kurven gegeneinander verschoben

mit den Ergebnissen von Ni et. al. überein [1], die in Abbildung 6.3 gezeigt sind.

Die Ausgangssubstanz BaFe_2As_2 hat hier ein größeres Restwiderstandsverhältnis RRR

$$RRR = \frac{\rho(296 \text{ K})}{\rho(4.2 \text{ K})} = 6.4 \quad (6.2)$$

Die Probe von Ni et.al. hat ein Verhältnis von ≈ 2.6 . Die Reinheit der eigenen Probe ist also signifikant höher.

Bei den unterdotierten Proben (grün) lässt sich wieder ein magnetischer/ struktureller Phasenübergang und supraleitender Phasenübergang beobachten. Die überdotierten Proben (rot) werden nur supraleitend. Die zugehörigen Temperaturen T_N , T_S und T_c sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Die Bestimmung von T_N und T_S ist in Abbildung 6.12 angedeutet. Die Sprungtemperaturen T_c wurden nach dem 90 %-10 %-Kriterium bestimmt. Der Fehler ist dabei $\Delta T_c = T_{90\% \rho_n} - T_{10\% \rho_n}$.

6.3.1. Die Ausgangssubstanz BaFe_2As_2

Für reines BaFe_2As_2 wurde der Widerstand und Hall-Effekt (siehe Abbildung 6.10) gemessen. Auch der Hall-Koeffizient ändert sich stark am magnetischen/ strukturellen Phasenübergang bei 137.5 K. Dieser Temperaturbereich ist vergrößert in 6.10(b) abgebildet. Ein Sprung in ρ und R_H ist zwischen 136.5 K...137.5 K erkennbar. Wei-

x (%)	T_S (K)	T_N (K)	T_c (K)	ρ_0 ($10^{-6} \Omega \text{ m}$)	$\rho(296 \text{ K})$ ($10^{-6} \Omega \text{ m}$)	$\frac{\rho(296 \text{ K})}{\rho_0}$
0	T_n	137.5 ± 1.5	n.d.	0.68	4.29	6.3
5	76.1 ± 2	62 ± 2	16.7 ± 2.1	2.88	4.07	1.4
7.5	49 ± 2	36 ± 2	24.6 ± 0.7	1.41	2.94	2.1
10	n.d.	n.d.	23.8 ± 0.7	0.81	2.87	3.5
12.5	n.d.	n.d.	20.2 ± 1.4	0.72	2.57	3.6

Tabelle 6.1.: Übergangstemperaturen für magnetischen T_N , strukturellen T_S und supraleitenden T_c Phasenübergang, sowie spezifischer Widerstand bei tiefer Temperaturen $\rho_0 = \rho(T_0)$ und Zimmertemperatur ($\rho(296 \text{ K})$) für alle Cobalt-Dotierungen. T_0 ist bei der 7.5% und 5%-Probe dicht über der Sprungtemperatur genommen. Bei BaFe_2As_2 und den überdotierten Proben ist $T_0 = 10 \text{ K}$. Der spezifische Widerstand $\rho(10 \text{ K})$ wurde hier durch lineare Extrapolation gewonnen.

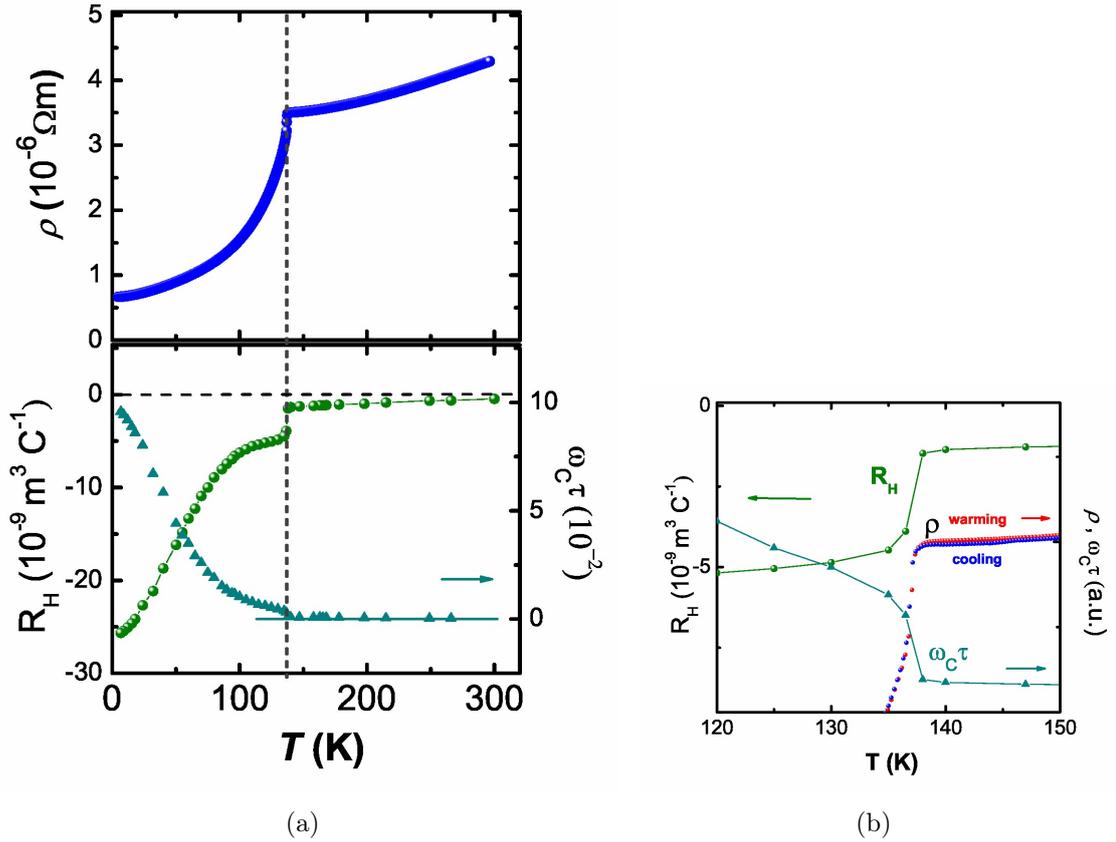


Abbildung 6.10.: (a) Der spezifische Widerstand ρ (oberes Fenster) und der Hall Koeffizient R_H und die Streuzzeit $\omega_c \tau$ (unteres Fenster) in Abhängigkeit von der Temperatur für BaFe_2As_2 . Der Hall-Effekt wurde in einer externen magnetischen Flussdichte von 2.5 T und $\parallel c$ gemessen. (b) R_H , ρ , $\omega_c \tau$ am Phasenübergang, vergrößert dargestellt.

terhin offenbart der Widerstand eine leichte Hysterese zwischen Messungen unter Kühlung und unter Aufwärmen, die auf eine latente Wärme zurückzuführen ist. Beide Befunde deuten also auf einen Phasenübergang erster Ordnung hin.

In Neutronenstreuexperimenten (siehe 6.5(e)) wurde ein abrupter Anstieg des magnetischen Bragg-Peaks, welcher sensitiv auf die magnetische Spindichtewellen-Formation ist, gemessen [47]. Eine Energielücke an der Fermienergie, welche durch die Spindichtewelle-Ordnung entsteht, würde sich schlagartig öffnen und die Zahl der frei beweglichen Ladungsträger reduzieren. Dieser Effekt auf den Transport wird beobachtet. Der Sprung des Hall-Koeffizienten zu einem größeren Betrag zeigt nach einfachem Ein-Band-Modell

$$|R_H| = \frac{1}{ne} \quad (6.3)$$

den Verlust an Ladungsträgern n an. Auch das weitere Anwachsen der Hallkonstanten zu kleineren Temperaturen deutet auf eine Energielücke hin, da weniger Ladungsträger in das Leitungsband thermisch angeregt werden. Im folgenden Abschnitt soll anhand der Hall-Effekt-Daten die Energielücke Δ ermittelt werden.

6.3.1.1. Die Energielücke in der SDW-Phase

Ein Ansatz im Zwei-Band-Modell für den Hall-Koeffizient lautet

$$R_H = \frac{\sigma_0\mu_0 \pm \sigma_1\mu_1}{(\sigma_0 + \sigma_1)^2} \quad (6.4)$$

$$\sigma_0 = \frac{e^2\tau}{m_0}n_0$$

$$\sigma_1(T) = \frac{e^2\tau}{m_1}n_1^0 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}$$

Dabei tragen hier metallartige Bänder bei, die eine konstante Leitfähigkeit σ_0 haben. Sowie halbleiterartige Bänder σ_1 , deren Ladungsträger thermisch über eine Lücke Δ aktiviert werden müssen. Das \pm -Vorzeichen vor σ_1 soll die gleiche oder unterschiedliche Natur der Ladungsträger berücksichtigen. Ein '-'-Vorzeichen steht für das Vorhandensein eines elektronartigen und eines lochartigen Bandes. '+'-Vorzeichen liegt vor, wenn die Art der Ladungsträger für beide Bänder gleich ist.

Entwickelt man die Ladungsträgerdichte $n = -R_H^{-1}$ in (6.4) für kleine $\sigma_1/\sigma_0 \ll 1$ bis zur ersten Ordnung, so erhält man folgende Fitfunktion:

$$n = (-1)R_H^{-1} = n_0 + A_1 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \quad (6.5)$$

Hierbei wurde aus praktischen Gründen die Elementarladung e ¹ mit in die Größe n genommen. Da $R_H < 0$ und deshalb vom Charakter her elektronartig ist, wurde der Faktor (-1) eingefügt, um negative Ladungsträgerdichten zu vermeiden. Die

¹ $1e=1.602 \cdot 10^{-19}$ C

Ladungsträgerdichte bei $T = 0$ K, die Restladungsdichte, ist ungefähr gleich n_0 . Da $n_0 > 0$ ist, sind diese Ladungsträger elektronartig.

Der Koeffizient A_1 entspricht nach der Entwicklung folgendem Ausdruck:

$$A_1 = (2 \mp \alpha)\alpha \cdot n_{1,T=\infty}, \quad \alpha = \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (6.6)$$

μ_0, μ_1 Beweglichkeit von Band 0,1
 $n_{1,T=\infty}$ entspricht Anregung aller Ladungsträger im halbleitenden Band 1

Band 0 mit konstanter Ladungsträgerdichte n_0 ist elektronartig. Die Art der Ladungsträger in Band 1 bestimmt das Vorzeichen in (6.6). Hier entspricht '−' elektronartigem Charakter, '+' entspricht lochartigem Charakter.

Der Ausdruck (6.5) kann durch beliebig viele weitere exponentielle Terme erweitert werden, um damit weitere halbleitende Bänder zu erfassen.

$$n = n_0 + A_1 e^{-\frac{\Delta_1}{k_B T}} + A_2 e^{-\frac{\Delta_2}{k_B T}} + \dots \quad (6.7)$$

In Abbildung 6.11 ist ein Fit mit einem exponentiellen Term und ein Fit mit zwei exponentiellen Termen angegeben. Für letzteren Fit lassen sich die experimentellen Daten für $T = 6$ K...96 K hervorragend approximieren. Die extrahierten Energielücken sind:

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= (23.7 \pm 1.2) \text{ meV}, & A_1 &= (1.4 \pm 0.13) 10^9 \text{ m}^{-3} \text{C} \\ \Delta_2 &= (5.3 \pm 0.7) \text{ meV}, & A_2 &= (5.7 \pm 1.3) 10^7 \text{ m}^{-3} \text{C} \\ & & n_0 &= (3.93 \pm 0.04) 10^7 \text{ m}^{-3} \text{C} \end{aligned}$$

Im Inset ist die Summe der Beiträge aller Bänder, wenn die Lücken geschlossen sind, ($n = n_0 + A_1 + A_2$) als horizontale Linie eingetragen. Der Wert schneidet $n(T)$ oberhalb des Phasenübergangs. Die Beträge von n_0, A_1, A_2 sind also in sinnvoller Größenordnung. Die Art der Ladungsträger in den Bändern 1 und 2 geht in die Koeffizienten $A_i = (2 \mp \alpha_i)$ ein. Diese sind positiv, so dass der Charakter der Bänder wohl lochartig ist. Allerdings kann er im Fall $A_i = (2 - \alpha_i) > 0$ auch elektronartig sein.

Die hier ermittelten Lücken sollten auch in ARPES sichtbar sein. Das erwähnte Verschwinden von Sektionen der lochartigen Fermifläche am Z -Punkt in 6.7 könnte ein Hinweis auf ein partiell aufgespaltenes Lochband sein. Weitere Hinweise auf Lücken gab es in den bisher vorliegenden Arpes-Untersuchungen nicht.

6.3.1.2. Auswirkung der Energielücke auf den Widerstand

Die Entstehung von Bandlücken und die damit verbundene Reduzierung der Ladungsträgerdichte n im Leitungsband sollte den Widerstand theoretisch erhöhen.

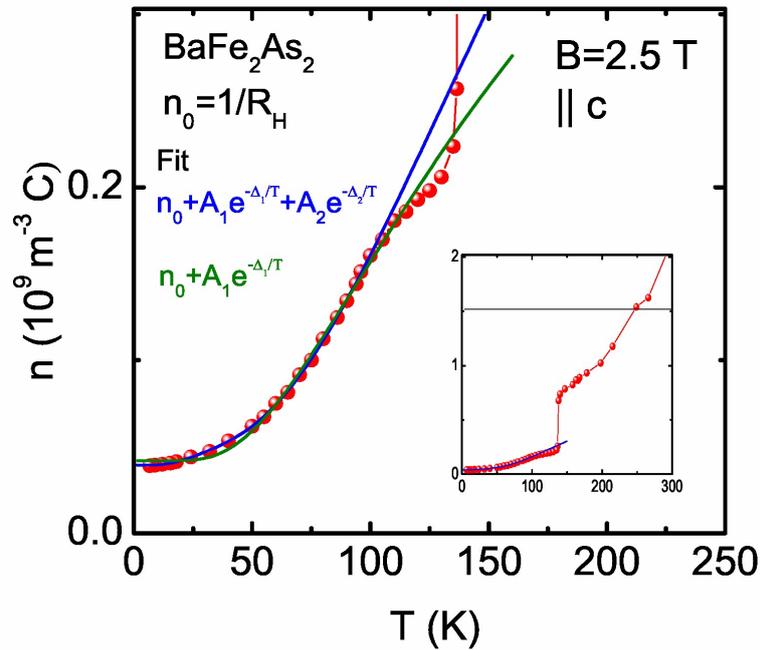


Abbildung 6.11.: Ladungsträgerdichte für BaFe₂As₂. Die grüne Linie ist ein Fit für ein metallisches und ein halbleitendes Band. Die blaue Linie ist ein Fit für ein metallisches und zwei halbleitende Bänder

Für ein Band gilt nach einfachem Drude-Modell:

$$\rho \propto \frac{1}{n}, \tau \quad (6.8)$$

τ mittlere Streuzeit

Der Widerstand sinkt aber unterhalb des Phasenübergangs. Das ist nur erklärbar mit einer Vergrößerung der Streuzeit τ , die den Verlust an Ladungsträgern überkompensiert. Die Streuzeit kann im Ein-Band-Modell mithilfe des longitudinalen $\rho_{xx} = \rho$ und des transversalen Widerstands $\rho_{xy} = R_H B$ bestimmt werden.

$$\omega_c \tau = \frac{\rho_{xy}}{\rho_{xx}}, \quad \text{mit: } \omega_c = \frac{eB}{m^*} \quad (6.9)$$

ω_c Zyklotronfrequenz

In Abbildung 6.10(b) ist die Streuzeit über der Temperatur geplottet. Beim magnetischen/ strukturellen Phasenübergang vergrößert sie sich sprunghaft und steigt mit sinkender Temperatur. Offensichtlich fällt mit dem Übergang in die SDW-Phase ein Streuprozess weg.

6.3.2. Unterdotierte Verbindungen

In Abbildung 6.12 sind die Widerstände für $x = 5\%$ und $x = 7.5\%$ dargestellt. Charakteristisch für diese Proben ist die Unterdrückung der Hochtemperatur-Anomalie im elektrischen Widerstand zu kleineren Temperaturen. In der Ableitung nach der Temperatur lassen sich für die 5%-Probe zwei Knickpunkte bei $T_1 = (76.4 \pm 2)$ K und $T_2 = (62 \pm 2)$ K erkennen. Mit elastischer Neutronenstreuung in diesem Temperaturbereich konnte anhand des magnetischen Bragg-Reflexes $\mathbf{q} = (1/2, 1/2, L)$ magnetische Ordnung bei T_2 nachgewiesen werden. Der Anstieg der Intensität des magnetischen Reflexes fällt mit dem Wendepunkt im Widerstand, welcher das Minimum der Ableitung ist, zusammen [51]. Röntgendiffraktometrie wies einen Phasenübergang zu orthorhombischer Kristallstruktur bei T_1 [51] nach. T_1 entspricht dabei jener Temperatur, die zum Schnittpunkt der Geraden, wie in 6.12 skizziert, gehört. Die Temperaturen T_1, T_2 können daher mit den jeweiligen Phasenübergängen identifiziert werden: $T_1 = T_S$, $T_2 = T_N$. In der 7.5%-Probe sind diese Merkmale nur schwach sichtbar. Vermutlich ist das ordnende Moment zu sehr abgeschwächt. Hier wurde

$$\begin{aligned} T_S &= (49 \pm 2) \text{ K} \\ T_N &= (36 \pm 2) \text{ K} \end{aligned}$$

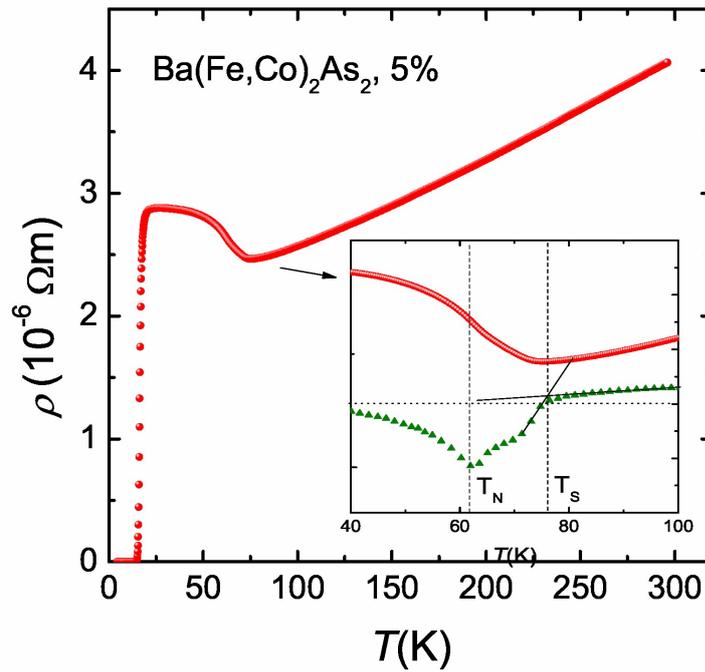
gefunden.

Supraleitung tritt auf bei (16.7 ± 2.1) K (5%) und (24.6 ± 0.7) K (7.5%). Wieder wird gleichzeitig ein magnetischer und supraleitender Grundzustand beobachtet, was die Resultate aus anderen Veröffentlichungen, wie Ni et. al., bestätigt. Im Gegensatz zu den 1111-Pniktiden, wo Koexistenz wohl aufgrund mangelnder Probenqualität beobachtet wurde, scheint sie hier intrinsisch zu sein.

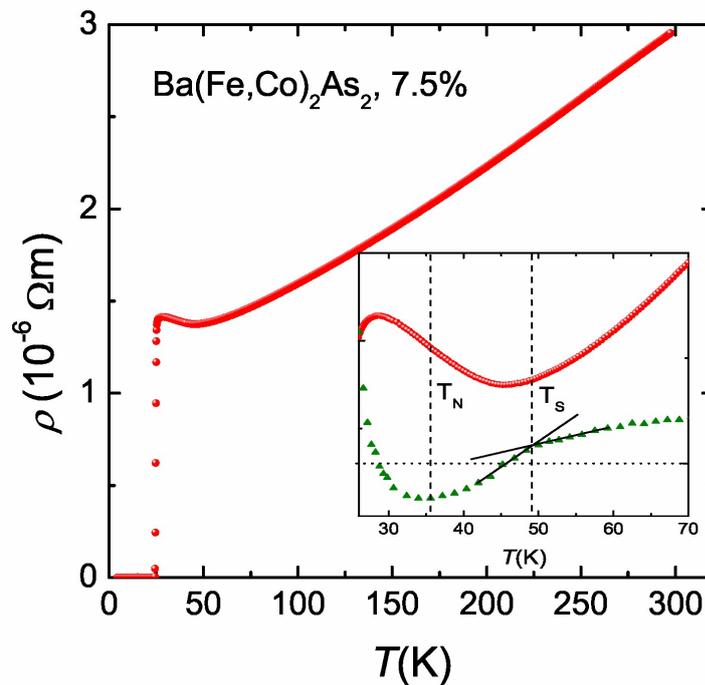
6.3.3. Überdotierte Verbindungen

In Abbildung 6.13(a) sind die Widerstände für 10% und 12.5% dargestellt. Es ist keine Anomalie im Widerstand, verbunden mit dem strukturellen/magnetischen Phasenübergang, sichtbar. Die Proben sind überdotiert. Die Sprungtemperatur $T_c(x)$ sinkt mit zunehmender Dotierung x .

In diesem Zusammenhang soll der supraleitende Phasenübergang näher beleuchtet werden. In Abbildung 6.13(b) wird ρ und χ in der Nähe von T_c für $x = 7.5\%$ aufgezeigt. Hier erkennt man einen scharfen Übergang $\Delta T = 0.7$ K für beide Größen. Der starke Unterschied zwischen fc und zfc -Kurven der Suszeptibilität und die geringe Abweichung von χ_{fc} vom Normalzustand implizieren deutlich, dass Haftzentren für Feldlinien durch, zum Beispiel, nicht supraleitende Ausscheidungen existieren. Ferromagnetische Fremdphasen werden vermutlich auch in 6.5(a) beobachtet, wo bei tiefen Temperaturen die Suszeptibilität gemäß Curie-Weiss-Gesetz $\chi \sim C/(T - T_C)$ anzusteigen scheint. Die hier untersuchten Kristalle der ersten Synthesegeneration für $BaFe_2As_2$ sind aber trotz dieser Qualitätsdefizite reproduzierbar und konsis-



(a)



(b)

Abbildung 6.12.: Elektrischer Widerstand von 5 %-dotiertem (a) und 7.5 %-dotiertem (b) BaFe_2As_2 . Im Inset ist ρ und $d\rho/dT$ (grün) beim magnetischen/strukturellen Phasenübergang dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen die Position von T_N und T_S . T_N wurde dem Minimum von $d\rho/dT$ zugeordnet. T_S ergibt sich als Schnittpunkt der Geradenkonstruktion.

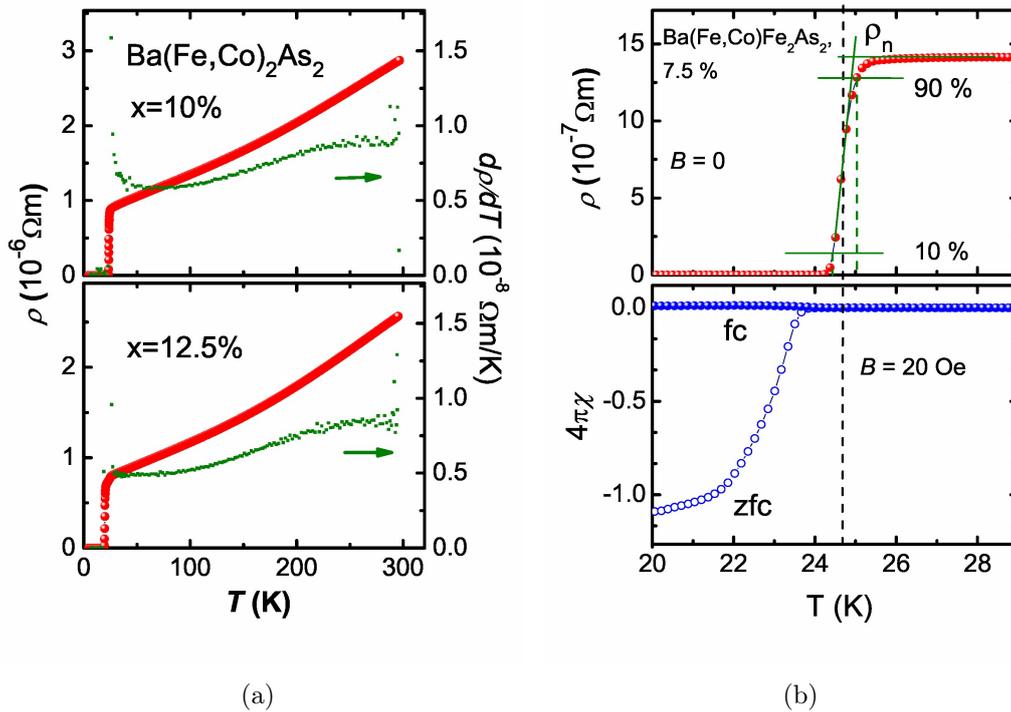


Abbildung 6.13.: (a) Elektrische Widerstände für $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ 10 % (oben) und 12.5 % (unten) dotiert. Die kritischen Temperaturen sind $T_c = (23.8 \pm 0.7)$ K bzw. $T_c = (20.2 \pm 1.4)$ K. (b) $x = 7.5\%$: Widerstand $\rho(T)$ zusammen mit der Geradenkonstruktion zur Bestimmung von T_c nach 90 % – 10 %-Kriterium. Das untere Fenster zeigt die magnetische Suszeptibilität χ für *field cooling* und *zero field cooling* am supraleitenden Phasenübergang. (χ Daten S. Aswartham)

tent bezüglich Widerstands- und Suszeptibilitätsmessungen. Auch sind die Daten in gutem Einklang mit Daten von Ni et. al.

6.3.4. Einfluss der Co-Dotierung auf den elektrischen Widerstand

Der elektrische Transport wird von den FeAs-Ebenen getragen. Durch Ersetzen von Fe durch Co werden diese Ebenen intern dotiert. Eine Auswirkung auf die Transporteigenschaften ist unvermeidlich. Zwei Beobachtungen bestätigen diese Vermutung.

Das Verhalten des elektrischen Widerstandes der 5 %-dotierten Probe in Abbildung 6.12(a) unterscheidet sich wesentlich vom Verhalten von reinem BaFe₂As₂ am magnetischen/strukturellen Phasenübergang. In der Nähe der Ordnungstemperatur T_N steigt der Widerstand mit sinkender Temperatur, im Unterschied zur Beobachtung bei der undotierten Substanz, wo der Widerstand abfällt. Weiterhin kann man den Widerstand für kleinere Cobalt-Konzentrationen, die nicht supraleitend sind (siehe Abbildung 6.3(a)) [1] betrachten. Er erreicht unterhalb T_N schnell ein Maximum und fällt dann wieder mit sinkender Temperatur. Der Restwiderstand ist höher als bei BaFe₂As₂ und wird größer bei höherer Cobalt-Konzentration.

Beide Beobachtungen identifizieren die Cobalt-Atome eindeutig als Streuzentren für die Ladungsträger. Eine quantitative Untersuchung ist nur schwer möglich, da die Fermifläche in der SDW-Phase sehr komplex ist, und Unklarheit besteht, welche Bänder den Transport bestimmen.

Dies ändert sich, wenn man die erste überdotierte Probe (10 %) betrachtet. Die Spindichtewellenformation ist vollkommen unterdrückt, die Bandlücken existieren nicht und die Lochbänder sind vollständig aufgefüllt. Mit dem Ein-Band-Drude-Modell lässt sich ein Ausdruck für die mittlere freie Weglänge l gewinnen.

$$l = \frac{m^* v_F}{e^2 n} \frac{1}{\rho} = \frac{m^* v_F R_H}{e} \frac{1}{\rho} \quad (6.10)$$

v_F Fermigeschwindigkeit

m^* effektive Masse der Elektronen

Der Wert für ρ wird kurz vor dem Übergang zur Supraleitung genommen, um den Restwiderstand ρ_0 möglichst gut zu approximieren. Der Hallkoeffizient R_H wurde der Literatur [52] für die gleiche Konzentration und Temperatur entnommen. Die Fermigeschwindigkeit v_F und effektive Masse m^* liegen in [50] für eine Konzentration von $x = 8\%$ vor.

$$\begin{aligned} \rho &= 0.9 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ m} \\ R_H &= 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1} \\ v_F &= \hbar^{-1} 0.4 \text{ eV } \text{Å} \\ m^* &= 3.5 m_e \end{aligned}$$

Das führt zu einer mittleren freien Weglänge:

$$l \approx 27 \text{ \AA}$$

In einer anderen Veröffentlichung wird mit einem einfachen Fermikugelmodell und mit einem größeren Hallkoeffizient und größeren elektrischen Widerstand $l \approx 81 \text{ \AA}$ erzielt [53].

Anhand einer einfachen Überlegung lässt sich mit der mittleren freien Weglänge nun der Cobalt-Gehalt zurückbestimmen. Der Strom fließt entlang der Ebenen. Betrachtet man nur eine Ebene aus Eisen mit einem Abstand von $d_{\text{Fe}} = 2.8 \text{ \AA}$ zwischen den Atomen [25], so kann angenommen werden, dass die mittlere freie Weglänge dem mittleren Abstand der Cobalt-Streuzentren entspricht. Weiterhin werde angenommen, dass die Cobalt-Atome sich in einem regelmäßigen hexagonalem Gitter anordnen, wobei die mittlere freie Weglänge der Seitenlänge entspricht. Die Fläche pro Cobalt-Atom ist somit $A_{\text{Co}} = \sqrt{3}/4 \cdot l^2$. Die Fläche pro Eisen ist $A_{\text{Fe}} = d_{\text{Fe}}^2$. Mit dem Verhältnis lässt sich also die Cobalt-Konzentration zurückbestimmen:

$$x_{\text{Co}} = \frac{A_{\text{Fe}}}{A_{\text{Co}}} = 0.025$$

Eine freie Weglänge von $l = 27 \text{ \AA}$ entspricht so einem Cobalt-Gehalt von 2.5 %. Dieser Wert liegt deutlich unter dem tatsächlichen Gehalt von 10 %. Dies wird noch dadurch verstärkt, dass weitere Kristalldefekte und der wirkliche Restwiderstand $\rho(T = 0)$ nicht berücksichtigt wurden. Grob lässt sich also sagen, dass Cobalt eine Streuwahrscheinlichkeit $< 25 \%$ hat. Diese hat offenbar sichtbare Auswirkung auf den Transport. Zur Untersuchung intrinsischer Transporteigenschaften der FeAs-Ebenen sind Cobalt-dotierte Ebenen deshalb nur eingeschränkt verwendbar. Fundamentale Transportgrößen, wie Streulänge l beziehungsweise Streuzeit τ werden durch Cobalt verfälscht.

6.4. Das Phasendiagramm von $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

Die bisherigen Ergebnisse sollen in einem Phasendiagramm zusammengefasst werden. In Abbildung 6.14 sind die Grenzlinien für den strukturellen und magnetischen Phasenübergang, sowie der supraleitende Dom, dargestellt. Unter Dotierung werden die beiden Hochtemperatur-Phasenübergänge unterdrückt. Gleichzeitig spalten sie auf. Supraleitung entsteht bei $x = 4 \%$ und erreicht das maximale T_c bei vollständiger Unterdrückung der magnetischen/orthorhombischen Phase ($x \approx 7.5 \%$). Wie schon im Text angedeutet, wird Supraleitung indirekt durch Elektrondotierung induziert. Zusätzliche Elektronen verschieben die Fermienergie im starren Bandmodell und destabilisieren die Spindichtewellenformation. Die Zerstörung des magnetischen Grundzustandes ist demnach eine notwendige Bedingung für Supraleitung [54]. Diese Aussage wird unterstützt, wenn man Dotierungen mit Nickel betrachtet. Abbildung 6.15 zeigt eine 5 %-dotierte Probe mit $T_c = (21 \pm 0.5) \text{ K}$. Nickel stellt

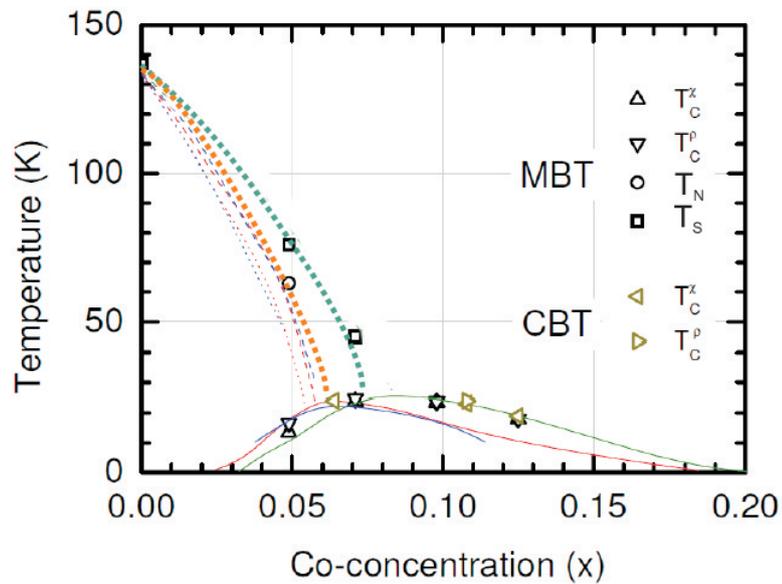


Abbildung 6.14.: Phasendiagramm für $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. Die Punkte entsprechen den aus Widerstandsdaten und Suszeptibilitätsdaten (Daten R. Klingeler, S. Aswartham) abgeleiteten Übergangstemperaturen für strukturellen/magnetischen und supraleitenden Phasenübergang, (Phasendiagramm von S. Singh, nach [23]). Die dünnen Linien (rot, blau, grün) sind Ergebnisse anderer Gruppen [10, 1, 11]. MBT bezieht sich auf Kristalle, hergestellt mit der *self-flux*-Methode (auch modifizierte Bridgman Methode). CBT bezieht sich auf Kristalle nach konventioneller Bridgman-Methode

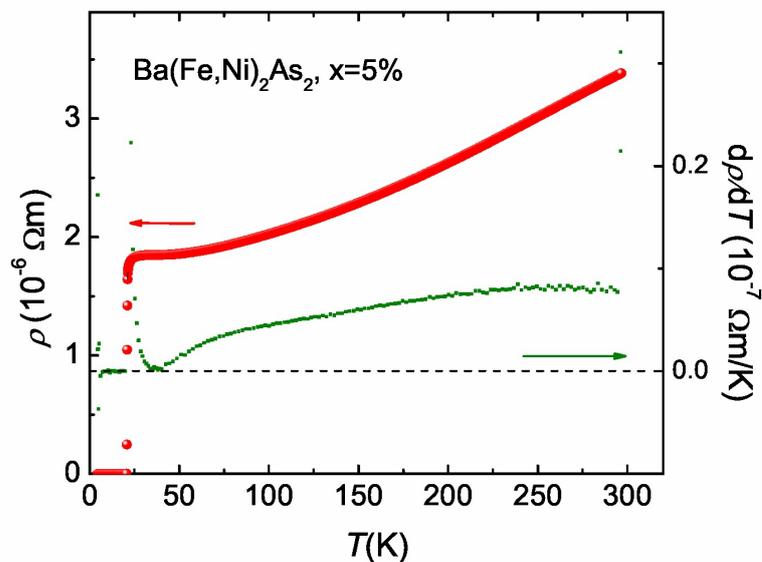


Abbildung 6.15.: $\rho(T)$ für Nickel-dotierte Probe. Die grüne Kurve gibt die Ableitung wider $d\rho/dT$.

zwei zusätzliche Elektronen zur Verfügung. Plottet man das Phasendiagramme für Ni und Co über die Zahl der zusätzlichen Elektronen ($e = n \cdot x$) statt über der Konzentration x , so findet man annähernd Übereinstimmung [54].

Das Phasendiagramm von Ni et. al., welches diesem Kapitel in 6.3(b) vorangestellt wurde, ist als dünne blaue Linie mit eingezeichnet. Der supraleitende Dom überdeckt einen kleineren Dotierungsbereich. Die Sprungtemperaturen der unterdotierten IFW-Proben lassen sich damit noch gut vereinbaren. Starke Abweichungen im T_c liegt aber für überdotierte Proben vor, mit $x > 10\%$. Eine Erklärung wäre zum Beispiel eine inhomogene Cobalt-Verteilung in den Proben von Ni et. al. Die breiten Supraleiter Übergänge in ρ im Inset in Abbildung 6.3(b) deuten dies an. Ein Gradient der Cobalt-Konzentration über der Probe würde einen entsprechenden Gradienten der Sprungtemperaturen implizieren und so den Übergang verbreitern. Man kann $\Delta T_c \approx 3$ K für 11.3% ablesen. Die IFW-Proben haben hingegen relativ scharfe Übergänge mit einer maximalen Breite von $\Delta T_c = 1.4$ K.

6.5. Fazit

Mit dem Widerstandsschnellmessstab wurden fünf Proben mit verschiedenen Cobalt-Konzentrationen anhand des elektrischen Widerstandes über der Temperatur charakterisiert. Der Verlauf $\rho(T)$ in BaFe_2As_2 zeigt einen Sprung bei $T = 137.5$ K, der einem magnetischen und strukturellen Phasenübergang zugeordnet werden kann. Neutron[45]- und Röntgendiffraktometrie [25] identifizierten eine antiferromagnetische Ordnung und eine orthorhombische Kristallstruktur in der Tief-

temperatur-Phase. Dieser Befund ist im Einklang mit der Fermifläche, die eine Spindichtewellen-Ordnung entlang $\mathbf{Q} = (\pi, \pi, 0)$ begünstigt. Weiterhin steigt der Hall-Koeffizient R_H unterhalb T_N betragsmäßig stark an und zeigt so eine Reduzierung der Ladungsträgerdichte $n(T) = |R_H(T)^{-1}|$ an. Aus einem Fit mit einem metallischen Band und zwei halbleitenden Bänder ließen sich die Bandlücken $\Delta_1 = (23.7 \pm 1.2)$ meV, $\Delta_2 = (5.3 \pm 0.7)$ meV bestimmen. Die Bildung von Lücken unterstützt zusätzlich die These der SDW-Formation. Arpes-Messungen [55, 48, 49] in der Tieftemperatur-Phase geben allerdings eine komplexe Restrukturierung der Fermifläche wieder. Komplett aufgespaltene Bänder sind nicht erkennbar. Es werden höchstens Sektionen von Bändern von der Fermifläche entfernt.

Arpes-Daten an Cobalt-dotierten Verbindungen [50] sind allerdings in der Lage die Evolution der Übergangstemperatur des magnetischen Phasenübergangs T_N zu erklären. Durch das Hinzufügen von Elektronen werden die lochartigen und elektronartigen Bänder am Γ , beziehungsweise X -Punkt aufgefüllt, wodurch das ideale Nesting zwischen ihnen zerstört wird. SDW-Ordnung wird so unterdrückt und verschwindet bei vollständiger Besetzung des Lochbandes.

Supraleitung tritt für $x = 5\%$ auf und koexistiert damit neben der magnetischen Ordnung. Bei vollständiger Unterdrückung des magnetischen und strukturellen Phasenübergangs ist die Sprungtemperatur maximal und nimmt mit weiterer Dotierung ab. Die Evolution des magnetischen und strukturellen, sowie des supraleitenden Phasenübergangs ist im Einklang mit den Ergebnissen anderer Gruppen [10, 1, 11]. Der Verlauf des supraleitenden Doms unterscheidet sich allerdings leicht. Die Koexistenz zwischen supraleitendem und magnetischem Grundzustand wird bestätigt. Die 122 Verbindung unterscheiden sich offenbar darin von den 1111 Verbindungen.

Es wurde weiterhin festgestellt, dass die hier untersuchten Proben eine bessere Qualität zu haben scheinen. Diese Vermutung begründet sich auf das Restwiderstandsverhältnis RRR in BaFe_2As_2 , was deutlich größer ist, sowie auf die schmalen supraleitenden Übergänge. Die Qualität lässt sich dennoch weiter verbessern, da die fc und zfc -Suszeptibilitätsdaten nach wie vor auf intrinsische Verunreinigungen hindeuten.

Es wurde aber auch gezeigt, dass mit der Dotierung von Cobalt bewusst Streuzentren in die transporttragenden FeAs-Ebenen eingebracht werden. In $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ist die mittlere freie Weglänge daher limitiert, was zum Beispiel zu einem Anstieg von ρ unterhalb T_N führt. Für Untersuchungen des Transports im Normalzustand ist dieses System daher ungeeignet.

7. Das System $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

Mit dem Austausch des Erdalkalimetalls Barium durch Calcium konnte eine chemisch ähnliche Verbindung CaFe_2As_2 hergestellt werden. Untersuchungen in diesem System fanden in der Literatur bisher fast ausschließlich an der Ausgangssubstanz, unter Änderung der Zustandsvariablen Druck p und magnetische Flussdichte B , statt. In diesem Kapitel soll das Phasendiagramm bezüglich Dotierung mit Cobalt analog $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ behandelt werden.

7.1. Experimentelle Daten zum spezifischen Widerstand und Hall-Effekt im $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

In Abbildung 7.1 ist der spezifische, normierte Widerstand aller Proben der Serie $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ abgebildet. Es lassen sich wieder drei Dotierungsbereiche feststellen. Die Ausgangssubstanz CaFe_2As_2 und die 3.2 %-dotierte Probe sind nicht supraleitend. Die 3.9 %-Probe ist der erste Vertreter des unterdotierten Bereichs. Supraleitung ist hier aber nur durch ein Abknicken der Kurve bei circa 16.5 K erkennbar. Anschließend wird vollständige Supraleitung ($\rho = 0$) und maximales T_c bei 5.1 % und 5.6 % beobachtet. Bis zu diesem Dotierungslevel gibt es jeweils auch eine markante Anomalie in ρ und R_H bei höheren Temperaturen (siehe Abbildung 7.2(a)). Hier wurde mittels Neutronenstreuung ein struktureller, von tetragonaler zu orthorhombischer Symmetrie, und ein magnetischer Phasenübergang nachgewiesen [56]. Der magnetische Phasenübergang resultiert dabei wahrscheinlich wieder aus einer Instabilität bezüglich einer Spindichtewelle-Formation. Dieser Phasenübergang verbreitert sich mit zunehmender Dotierung. Offensichtlich spalten die anfangs gekoppelten strukturellen und magnetischen Phasenübergänge auf. Die aus der Ableitung des Widerstands $d\rho/dT$ ermittelten Werte der Übergangstemperaturen für strukturellen und für magnetischen Phasenübergang T_S , T_N sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Dotierungen mit $x \geq 6.3\%$ gehören zum überdotierten Bereich. Der Hochtemperatur-Phasenübergang ist hier vollständig unterdrückt. Allerdings lässt sich bis zum höchsten gemessenen Dotierungsgrad von 14.6 % eine S-förmige Krümmung der Kurve $\rho(T)$, verbunden mit einem Wendepunkt T_W , feststellen. Dieses Phänomen wurde nicht in der Serie für $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ beobachtet.

Die Sprungtemperatur T_c der Supraleitung nimmt graduell ab. Für $x > 10.5\%$ ist nur noch ein Knick, der das Einsetzen von Supraleitung kennzeichnet, sichtbar. T_c

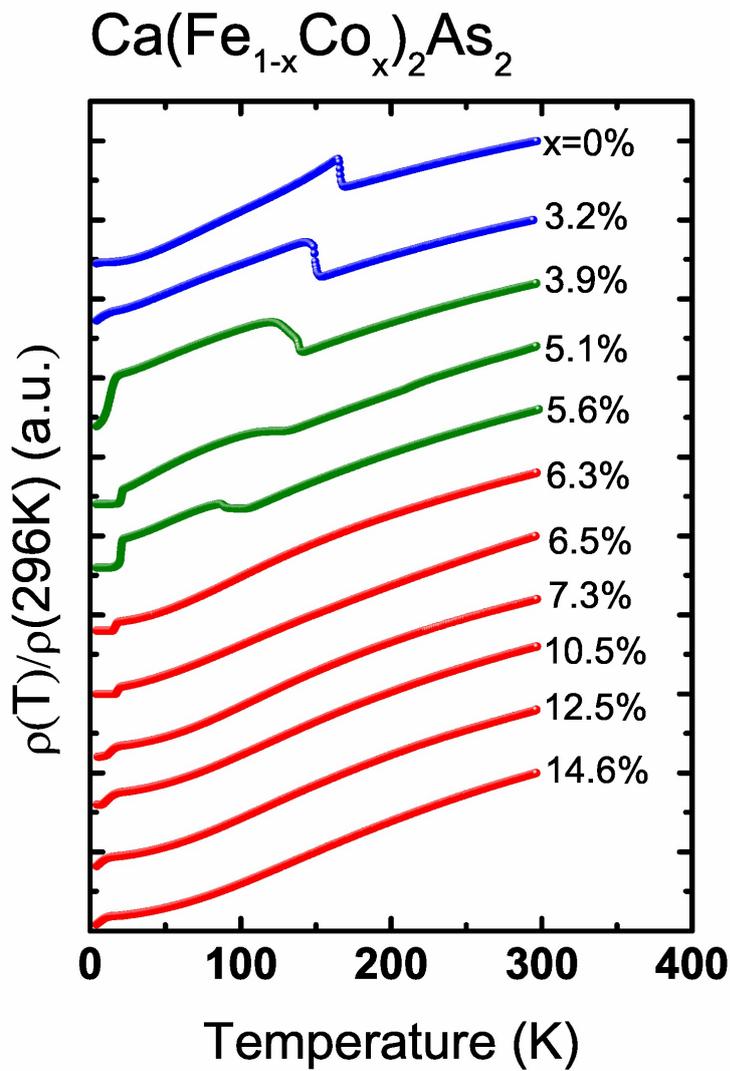


Abbildung 7.1.: Spezifischer Widerstand für alle gemessenen Proben des Systems $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. Die Widerstände sind jeweils mit dem Wert bei Zimmertemperatur normiert und zur besseren Sichtbarkeit gegeneinander verschoben

x (%)	T_S (K)	T_N (K)	$T_S - T_N$ (K)
0	167 ± 2	T_S	-
3.2	149 ± 1	T_S	-
3.9	141.7 ± 2.6	138.8 ± 2.6	2.9
5.1	135.4 ± 1.6	125.8 ± 1.6	9.6
5.6	102.2 ± 2	89 ± 1.6	13.2

Tabelle 7.1.: Evolution der Übergangstemperaturen für magnetischen (T_N) und strukturellen (T_S) Phasenübergang unter Cobalt-Dotierung

wurde aus $\rho(T)$ mittels der 90%-10%-Methode ermittelt. Im Fall von unvollständiger Supraleitung wurde die Einsatztemperatur T_{onset} bestimmt. Diese Werte und der angesprochene Wendepunkt T_W sind in Tabelle 7.2 angegeben.

x (%)	T_c (K)	ΔT_c (K)	T_{onset} (K)	$T_{\text{onset}}(14 \text{ T})$ (K)	$-4\pi\chi_{\text{zfc}}$	T_W (K)
3.9	n.d.	n.d.	16.5 ± 0.8	10	$9.6 \cdot 10^{-3}$	n.d.
5.1	20.3	2.4	21.7 ± 0.3	13.2	0.37	n.d.
5.6	20.3	3	21.2 ± 0.4	n.d.	0.48	n.d.
6.3	16.8	2.7	18.2 ± 0.5	n.d.	0.96	89.7 ± 1.5
6.5	18.6	2.6	19.9 ± 0.4	n.d.	0.88	96 ± 2
7.3	n.d.	n.d.	17.2 ± 0.7	n.d.	0.24	117 ± 3.2
10.5	n.d.	n.d.	16.2 ± 1.2	n.d.	n.d.	117 ± 3.2
12.5	n.d.	n.d.	11.1 ± 0.7	n.d.	$\approx 0.7 \cdot 10^{-2}$	116.5 ± 1.5
14.6	n.d.	n.d.	10.7 ± 0.7	n.d.	n.d.	135.9 ± 1.4

Tabelle 7.2.: Sprungtemperaturen für $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$. Die horizontale Linie trennt unter- und überdotierte Proben. Die T_c 's wurden nach dem 90% - 10%-Kriterium, wenn anwendbar, ermittelt. Der Fehler ist $\Delta T_c = T_{90\% \rho_n} - T_{10\% \rho_n}$. Die Einsatztemperatur T_{onset} wurde aus dem Schnittpunkt der extrapolierten Geraden für ρ_n vor dem Übergang und für $\rho_s(T)$ im Übergang ermittelt. Der Fehler ist ebenfalls graphisch ermittelt. Die Suszeptibilitätsdaten (Daten R. Klingeler) sind das jeweilige Minimum von $\chi(T)$. Bei einem zusätzlichen Abfall durch Zinneyschlüsse ($T_c = 3.7 \text{ K}$) wurde der Punkt davor genommen.

Neben dem Widerstand wurde für reines und 3.9%-dotiertes CaFe_2As_2 der Hall-Effekt an ausgewählten Temperaturpunkten im magnetischen Feld von 0 T bis 14 T gemessen. Die in diesem Kapitel verwendeten Daten wurden im Fall von CaFe_2As_2 in $B = 2.5 \text{ T}$ aufgenommen und sind in 7.2(a) abgebildet. Für die 3.9%-Probe wurde R_H in Abbildung 7.3(b) in $B = 5 \text{ T}$ gemessen. Die Hall-Konstanten von CaFe_2As_2 und BaFe_2As_2 zeigen eine starke, anomale Feldabhängigkeit, welche im nächsten Kapitel genauer untersucht werden soll. R_H und die abgeleitete Ladungsträgerdich-

te $n = R_{\text{H}}^{-1}$ sollen hier zur Diskussion der elektronischen Struktur von CaFe_2As_2 verwendet werden.

x (%)	$\rho(10\text{ K})$ ($10^{-6}\ \Omega\ \text{m}$)	$\rho(296\text{ K})$ ($10^{-6}\ \Omega\ \text{m}$)	$\frac{\rho(296\text{ K})}{\rho(10\text{ K})}$
0	0.88	3.78	4
3.2	0.68	1.69	2
3.9	0.86	2.13	2
5.1	0.05	1.44	29
5.6	0.21	1.38	7
6.3	0.11	2.59	23
6.5	0.03	1.09	37
7.3	0.15	2.51	17
10.5	0.15	2.32	15
12.5	0.25	3.90	16
14.6	0.18	1.99	11

Tabelle 7.3.: Spezifischer Widerstand bei 10 K und Zimmertemperatur (296 K) für alle Cobalt-Dotierungen $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. Für die supraleitenden Proben wurde der Wert bei 10 K durch lineare Extrapolation gewonnen.

7.2. Die Ausgangssubstanz CaFe_2As_2

Der Widerstand der Ausgangssubstanz (Abb.7.2(a)) CaFe_2As_2 hat metallischen Charakter. Der Anstieg ober- und unterhalb T_{S} kann befriedigend mit einer Geraden angenähert werden. Bei tiefen Temperaturen ist ebenfalls ein Restwiderstandsplateau erkennbar.

Die markante Anomalie bei $T_{\text{S}} = (167 \pm 2)\text{ K}$ zeigt im Unterschied zu BaFe_2As_2 einen Sprung zu höheren Widerständen. Ein Sprung wurde auch im Neutronenstreuexperiment in der Intensität des nuklearen Braggreflex $(4, 0, 0)$ und des magnetischen Bragg-Reflex $(-1, 0, 1)$, normiert mit dem orthorhombischen Volumen, beim Durchgang durch T_{S} festgestellt [56]. Zusätzlich zeigen beide Peaks eine Hysterese beim Kühlen oder Aufwärmen durch diese Temperatur. Der Übergang zeigt demnach stark das Verhalten eines Phasenübergangs erster Ordnung. Abbildung 7.2(b) bestätigt eine Hysterese im elektrischen Widerstand $\rho(T)$, sowie einen ausgeprägten Peak in der spezifischen Wärmekapazität c_p . Nach der Klassifizierung von Phasenübergängen impliziert eine δ -förmige Anomalie in c_p einen Sprung in der Entropie S . Zum Vergleich, ein Peak in c_p wurde auch in BaFe_2As_2 bei $T_2 = 140\text{ K}$ gefunden [25]. Die Amplitude ist dort aber viel kleiner.

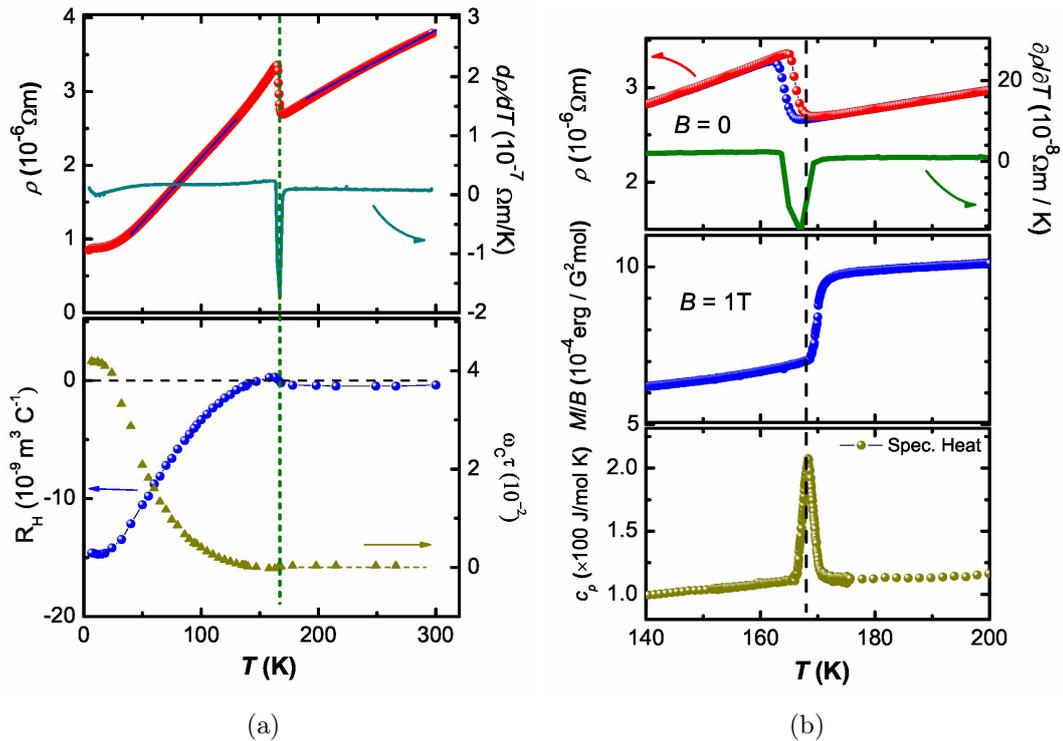


Abbildung 7.2.: (a) Widerstand $\rho(T)$ und Ableitung $d\rho(T)/dT$ für CaFe_2As_2 . Die blauen Linien sind lineare Fits. Unterhalb der Anomalie bei $T_S = 167$ K zeigt der Hall Effekt (gemessen in 2.5 T) eine Abnahme der Ladungsträgerdichte. Dazu ist die Streuzeit $\rho_{xy}/\rho_{xx} = \omega_c \tau$ geplottet (b) Gegenüberstellung der Charakterisierungsgrößen ρ , χ , c_p bei der Anomalie (χ , c_p gemessen von N.Leps). Die blaue Widerstandskurve wurde unter Abkühlung gemessen, die rote Widerstandskurve wurde unter Aufwärmen gemessen

7.2.1. Elektronische Struktur von CaFe_2As_2 , nach Widerstandsdaten

Der näherungsweise lineare Anstieg in $\rho(T)$ im Bereich von 200 K...300 K und 50 K...120 K impliziert einen metallischen Charakter. Das heißt, die Ladungsträgerdichte $n(T)$ bleibt konstant über der Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von Metallen geht nur über die Streuzzeit τ der Elektron-Phonon-Streuung ein [16]:

$$\tau \propto \frac{m}{M} (k_B \Theta_D)^4 k_B T \quad (7.1)$$

m Elektronenmasse

M Ionenmasse (einfache Näherung)

Θ_D Debye-Temperatur

Die Annahme einer konstanten Dichte n steht aber im Widerspruch zum Hall-Effekt (siehe 7.2(a)). Hier ändert sich R_H stark unterhalb T_N , was eine nicht-konstante Ladungsdichte nach $n = R_H^{-1}(T)$ bedeutet. Dennoch soll mithilfe der Anstiege in beiden angesprochenen Temperaturbereichen die Ladungsträgerdichten in paramagnetischer und SDW-Phase ausgewertet werden. Da $\rho \propto 1/n, 1/\tau$ gilt und da sich die Kristallstruktur in tetragonaler und orthorhombischer Phase sich nicht wesentlich unterscheidet, sollte der Betrag des Anstiegs im Wesentlichen durch die Ladungsträgerdichte ($1/n_i \propto a_i$) bestimmt werden. Die aus Fits ermittelten Anstiege sind:

$$\begin{aligned} a_1 &= (8.36 \pm 0.02) 10^{-9} \Omega\text{m/K} \quad 200 \text{ K...300 K} \\ a_2 &= (1.73 \pm 0.0003) 10^{-8} \Omega\text{m/K} \quad 50 \text{ K...120 K} \end{aligned}$$

Das Verhältnis der Ladungsträgerdichten ist damit:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{a_2}{a_1} \approx 2 \quad (7.2)$$

Das heißt, mit dem Übergang in die orthorhombische/ magnetische Phase wird die Ladungsträgerdichte der metallischen Bänder um die Hälfte reduziert. Grund kann wieder die Bildung von Lücken durch die Spindichtewellenformation sein. Bildet sich die magnetische Ordnung und damit die Lücke sprunghaft aus, so würde die plötzliche Reduzierung der Ladungsträger den Sprung im Widerstand bei T_S bewirken. In Abbildung 7.2(a) ist die Streuzzeit $\omega_c \tau$, abgeleitet aus dem Quotienten ρ_{xy}/ρ_{xx} , dargestellt. Am magnetischen Phasenübergang bleibt sie näherungsweise konstant. Im Unterschied zu BaFe_2As_2 wird der Verlust an Ladungsträgern durch eine Vergrößerung der Streuzzeit τ demnach nicht kompensiert.

7.2.2. Elektronische Struktur von CaFe_2As_2 , nach Hall-Effekt

Mit einem Fit der Ladungsträgerdichte, dem Reziproken der Hall-Konstante, sollen wieder etwaige Lücken extrahiert werden. Die Ladungsträgerdichte $n = -R_H(T)^{-1}$ kann wieder mit einem exponentiellen Ansatz

$$n(T) = n_0 + A_1 e^{-\frac{\Delta_1}{k_B T}} + A_2 e^{-\frac{\Delta_2}{k_B T}} \quad (7.3)$$

bei tiefen Temperaturen (6.7 K...75 K) gefittet werden:

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= (27 \pm 7) \text{ meV}, & A_1 &= (2.5 \pm 1.7) 10^9 \text{ m}^{-3}\text{C} \\ \Delta_2 &= (9 \pm 2) \text{ meV}, & A_2 &= (1.8 \pm 1.3) 10^8 \text{ m}^{-3}\text{C} \\ & & n_0 &= (6.81 \pm 0.04) 10^7 \text{ m}^{-3}\text{C} \end{aligned}$$

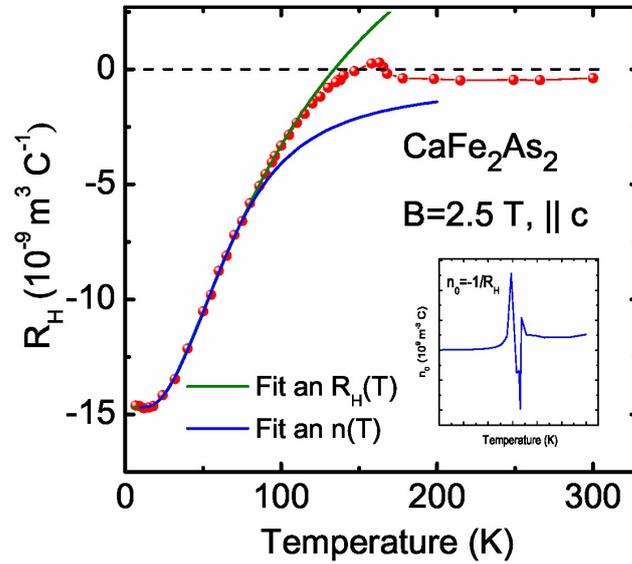
Hier ist n_0 die Restladungsdichte bei tiefen Temperaturen, die einen konstanten Hall-Koeffizient $(-1)R_0 = n_0^{-1}$ zwischen 6.7 K...16 K widerspiegelt. Die Natur dieser Ladungsträger ist also metallisch. Der Fit bezüglich der exponentiellen Terme ist allerdings relativ willkürlich. Bei Ausdehnung des Fitbereichs bis 115 K vergrößern sich die Lücken auf 14.3 meV, 71.2 meV. Die Koeffizienten A_1, A_2 werden sehr viel größer als n_0 , was der Annahme der Dominanz metallischer Ladungsträger n_0 widerspricht. Darüber hinaus approximiert dieser Fit $n(T)$ nur bei tiefen Temperaturen wirklich gut (siehe 7.3(a)). Grund für die schlechte Annäherung ist der Vorzeichenwechsel im Hall-Koeffizient R_H . Entsprechend Formel (7.5) können sich Beiträge von Loch- und Elektronbänder kompensieren ($R_H = 0$). Die Ladungsträgerdichte n als Kehrwert divergiert an diesem Punkt und spiegelt in keiner Weise die wirklichen Verhältnisse wider. Der Fit muss also direkt an R_H erfolgen. Bei tiefen Temperaturen sollen die Beiträge des halbleitenden Bandes vernachlässigbar gegen das metallische Band sein $x = \sigma_1/\sigma_0 \ll 1$. Der Koeffizient R_H , entwickelt bis zur ersten Ordnung, ergibt:

$$\begin{aligned} R_H &= \frac{\mu_0 \sigma_0 + \mu_1 \sigma_1}{(\sigma_0 + \sigma_1)^2} = \frac{\mu_0}{\sigma_0} \frac{1 + \frac{\mu_1}{\mu_0} x}{(1 + x)^2} \\ &\approx R_0 \left(1 + \frac{\mu_1}{\mu_0} x\right) = R_0 \left(1 + \frac{\mu_1}{\mu_0} \frac{\sigma_1}{\sigma_0}\right) = R_0 + A_1 e^{-\frac{\Delta_1}{k_B T}} \end{aligned} \quad (7.4)$$

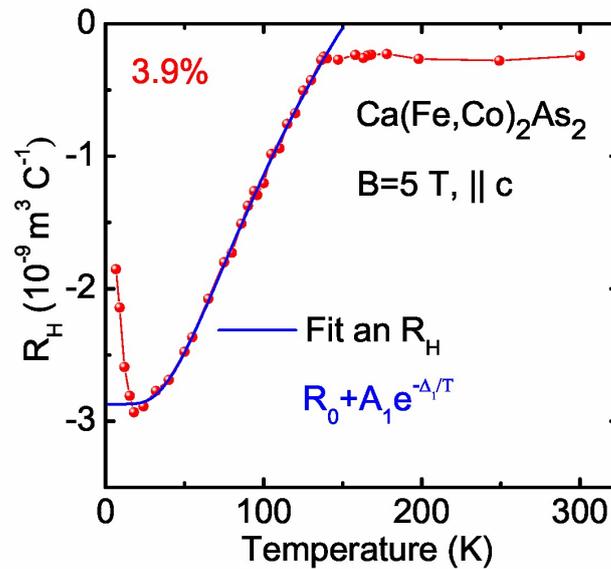
Diesmal lässt sich die Kurve zwischen 6.7 K und 70 K mit einem exponentiellen Term annähern:

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= (8.7 \pm 0.08) \text{ meV}, & A_1 &= (3.1 \pm 0.03) 10^{-8} \text{ m}^3\text{C}^{-1} \\ & & R_0 &= (-1.47 \pm 0.003) 10^{-8} \text{ m}^3\text{C}^{-1} \end{aligned}$$

Beide Fits, einmal an $n = R_H^{-1}$ und direkt an R_H sind in Abbildung 7.3 dargestellt. Man sieht, dass dieser Fit mit einem halbleitenden Band besser R_H bei hohen Tem-



(a)



(b)

Abbildung 7.3.: (a) Hall-Koeffizient für CaFe_2As_2 in Abhängigkeit von der Temperatur. Die grüne Kurve ist ein Fit, der für tiefe Temperaturen direkt an R_H gemacht wurde. Die blaue Kurve ist ein Fit an $n = -R_H$. Das kleine Fenster gibt die Ladungsträgerdichte wieder $n = -R_H^{-1}$. (b) R_H und direkter Fit (blau) für $\text{Ca}(\text{Fe,Co})_2\text{As}_2$, $x = 3.9\%$

peraturen annähert und auch den Vorzeichenwechsel reproduziert. R_0 entspricht wieder der metallischen, elektronartigen Restladungsträgerdichte n_0 bei tiefen Temperaturen. R_0 und A_1 haben unterschiedliches Vorzeichen. Das halbleitende Band hat demnach lochartigen Charakter.

7.2.2.1. Vergleich mit Arpes- und Widerstandsmessungen

Die Bandstruktur in 7.4 in der Nähe der Fermienergie ε_F kann das Transportverhalten nur beschränkt beschreiben. In der tetragonalen Phase bei hohen Temperaturen (siehe 7.4(c)) zeigt die Fermifläche $\parallel k_z$ wieder zweidimensionales Verhalten mit nahezu zylinderförmigen Loch- und Elektronstrukturen. In der orthorhombischen Phase wird die Struktur komplexer. Am Γ -Punkt liegen nun drei Lochbänder α , β , γ vor (siehe 7.4(a)). Das Elektronband bei X bleibt unverändert. Das α -Band ist stark dispersiv in k_z -Richtung. Für einen signifikanten Bereich um $k_z = 16\pi/c$ verschwindet es völlig unterhalb der Fermikante (Arpes-Daten nach [57]). Anzeichen von Energielücken sind nicht zu erkennen.

Unverstanden ist auch der metallische Charakter im Widerstand. Die signifikante Wichtung des halbleitenden Bandes relativ zum metallischen Band $A_1/|R_0| \approx 2$ und die kleine Lücke Δ_1 würden einen nennenswerten Beitrag zur Leitfähigkeit bei Temperaturen oberhalb $T = 100 \text{ K}$ bedeuten. Erklärung für die gegenteilige Beobachtung wäre der nicht berücksichtigte Beitrag von metallischen, lochartigen Bändern zur Leitfähigkeit σ , die aber nach Gleichung (7.5) im Hall-Effekt kompensiert werden. R_p und R_n haben unterschiedliches Vorzeichen.

$$R_H = \frac{R_n \sigma_n^2 + R_p \sigma_p^2}{(\sigma_n + \sigma_p)^2} \quad (7.5)$$

Das Verhältnis der Ladungsträgerdichten bei hohen Temperaturen $n_{\text{hT}} = |R_H(200\text{K})^{-1}| \approx 2.1 \cdot 10^9 \text{ m}^{-3}\text{C}$ und tiefen Temperaturen $n_0 = |R_0^{-1}| \approx 6.8 \cdot 10^7 \text{ m}^{-3}\text{C}$ ist $n_{\text{hT}}/n_0 \approx 31$. Dies widerspricht der Abschätzung, die mit dem Verhältnis der Anstiege des Widerstandes in beiden Phasen gemacht wurde. Offensichtlich lassen sich die Beiträge der lochartigen Bänder zum Verhalten von ρ nicht vernachlässigen. Diese etwas qualitative und grobe Erklärung mit dem Zwei-Band-Modell wird klarer, wenn man den Hall-Effekt in der 3.9 %-dotierten Probe betrachtet.

7.2.2.2. Vergleich mit Hallkoeffizient von $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$, 3.9 %

Zunächst soll die Hall-Konstante R_H , wie oben erklärt, direkt gefittet werden. In 7.3(a) ist der Hall-Koeffizient mit gefitteter Kurve abgebildet. Die Fit-Parameter

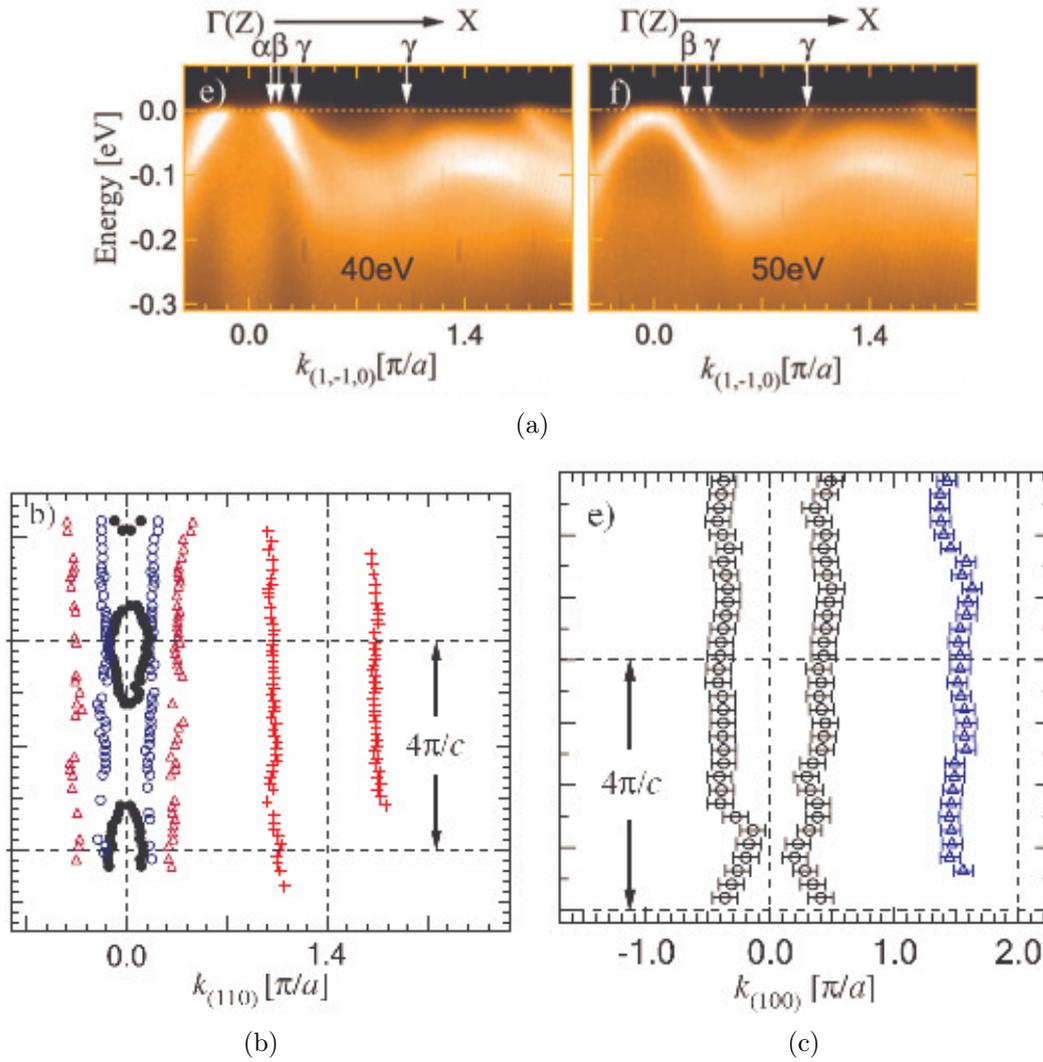


Abbildung 7.4.: (a) Bandstruktur von CaFe_2As_2 entlang $X \rightarrow \Gamma$ in der orthorhombischen Phase bei $T = 12$ K. Die Photonenergien $h\nu = 40, 50$ eV entsprechen $k_z = 14\pi/c, 15\pi/c$; (b) k_z -Dispersion der Fermiwellenzahlen k_F für die drei lochartigen Hüllen α, β, γ bei $\Gamma(Z)$ und der elektronartigen Zylinder (rot) bei X in der orthorhombischen Phase bei $T = 40$ K. Das innere Band α zeigt starke Dispersion und verschwindet unter die Fermienergie für einen beträchtliches Intervall von k_z ; (c) k_z Dispersion von k_F für Elektron- und Lochbänder in der tetragonalen Phase bei $T = 200$ K (alle Bilder und Zahlen wurden aus [57] entnommen)

Probe	$n_{\text{hT}} = R_{\text{H}}^{-1}(200 \text{ K}) $ (10^{28} e m^{-3})	$n_0 = R_0^{-1} $ (10^{28} e m^{-3})
CaFe_2As_2	1.31	0.0424
$\text{Ca}(\text{Fe,Co})_2\text{As}_2$	2.5	0.22

Tabelle 7.4.: Hochtemperatur- und Tieftemperatur-Ladungsträgerdichten $n_{\text{hT}} = |R_{\text{H}}^{-1}(200 \text{ K})|$, $n_0 = |R_0^{-1}|$ für $\text{Ca}(\text{Fe,Co})_2\text{As}_2$ 0%, 3.9%-dotiert

lauten:

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= (12 \pm 0.4) \text{ meV}, & A_1 &= (7.7 \pm 0.24) \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1} \\ & & R_0 &= (-2.87 \pm 0.02) \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1} \end{aligned}$$

Die metallische Ladungsträgerdichte bei tiefen Temperaturen ist folglich wieder $n_0 = |R_0^{-1}| = 3.5 \cdot 10^8 \text{ m}^{-3} \text{ C} = 2.2 \cdot 10^{27} \text{ e m}^{-3}$. Die Gesamtladungsdichte bei hohen Temperaturen ist $n_{\text{hT}} = n(200 \text{ K}) = |R_{\text{H}}^{-1}| = 4.0 \cdot 10^9 \text{ m}^{-3} \text{ C} = 2.5 \cdot 10^{28} \text{ e m}^{-3}$.

Diese Hochtemperatur- und Tieftemperatur-Ladungsträgerdichten (n_{hT}, n_0) für beide Proben von Ca122, rein und 3.9%-dotiert sind nochmal in Tabelle 7.4 zusammengefasst.

Es soll nun diskutiert werden, ob der Anstieg der Ladungsträgerdichten in der 3.9%-dotierten Probe im Vergleich zu CaFe_2As_2 allein durch die Dotierung mit Cobalt, welches ein Valenzelektron zur Verfügung stellt, erklärt werden kann. Zu erwarten sind bei vier Eisenatomen pro Einheitszelle der Größe $V_{\text{uc}} = 3.91 \text{ \AA} \times 3.91 \text{ \AA} \times 11.67 \text{ \AA}$ [58] und einem prozentualen Cobalt-Gehalt von 3.9%

$$n_{\text{Co}} = 0.039 \cdot 4e/V_{\text{uc}} = 0.0873 \cdot 10^{28} \text{ e m}^{-3} = 1.4 \cdot 10^8 \text{ m}^{-3} \text{ C}$$

zusätzliche Elektronen pro Volumen. Dieser Wert ist aber viel zu klein, als dass er zum Beispiel den größeren Wert in der Hochtemperatur-Ladungsträgerdichte n_{hT} mittels $n_{3.9\%} = n_{0\%} + n_{\text{Co}}$ erklären könnte. Das hier zugrunde gelegte Ein-Band-Modell ist also nicht anwendbar.

Das Zwei-Band-Modell nach (7.5) bezieht die Lochbänder mit ein. In CaFe_2As_2 kann von Ladungsneutralität ausgegangen werden, so dass gilt $p = n$. Der Hall Koeffizient lässt sich so umschreiben in:

$$|R_{\text{H}, 0\%}(200 \text{ K})| = \frac{1}{n} (A_0 - B_0) \quad \text{mit: } A_0 = \frac{\sigma_n^2}{(\sigma_n + \sigma_p)^2} \quad B_0 = \frac{\sigma_p^2}{(\sigma_n + \sigma_p)^2} \quad (7.6)$$

Die Koeffizienten A_0, B_0 müssen folglich die Nebenbedingung $\sqrt{A_0} + \sqrt{B_0} = 1$ erfüllen. Weiterhin gilt

$$\sqrt{\frac{A_0}{B_0}} = \frac{\sigma_n}{\sigma_p} \quad (7.7)$$

Da R_{H} bei hohen Temperaturen negativ ist, obwohl Ladungsneutralität herrscht, muss der Koeffizient des Elektronenterms A_0 dominieren. Das kann nach $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_n}$ durch eine größere Streuzeit τ oder kleinere effektiven Masse m_n der Fall sein.

Bei der 3.9 %-Probe kann der gleiche Ansatz im Zwei-Band-Modell, wie in (7.6) gewählt werden. Allerdings gilt die Ladungsneutralität durch das Einbringen von zusätzlichen Elektronen nicht mehr. Die Elektronendichte $n_{3.9\%} = n + n_{\text{Co}}$ wird durch die Cobalt-Elektronen erhöht. Die Lochdichte wird reduziert $p = n - y$. Die Lochbänder werden durch die zusätzliche Elektronen aufgefüllt, so dass deren Fermiflächen schrumpfen. Der Ansatz lautet folglich:

$$|R_{\text{H}, 3.9\%}(200 \text{ K})| = \frac{1}{n + n_{\text{Co}}}A_1 - \frac{1}{n - y}B_1 \quad (7.8)$$

$$\sqrt{A_1} + \sqrt{B_1} = 1$$

Durch die Zunahme an elektronartigen Ladungsträgern gilt auch $A_1 > A_0$, da die Leitfähigkeit σ_n zunimmt. Entsprechend gilt für die Koeffizienten des Lochbeitrages $B_1 < B_0$, da die Leitfähigkeit σ_p abnimmt. Beide Gleichungen (7.6), (7.8) sind unterbestimmt und können das Problem nicht eindeutig lösen. Man kann aber n, y für alle möglichen Koeffizientenpaare $(A_0, B_0), (A_1, B_1)$ berechnen. Nimmt man weiter an, dass $n_{\text{Co}} \approx y$ gilt, so lässt sich mit den oben gemachten Randbedingungen der Wert n auf den Bereich $(0.26 - 0.35) \cdot 10^{28} \text{ e m}^{-3}$ einschränken. Zum Beispiel erhält man für

$$\begin{array}{lll} A_0 = 0.378, & B_0 = 0.1484 & \rightarrow n = 0.3 \cdot 10^{28} \text{ e m}^{-3} \\ A_1 = 0.4, & B_1 = 0.135, & y = 0.087 \cdot 10^{28} \text{ e m}^{-3} \end{array}$$

Das Verhältnis der Leitfähigkeiten ist hier:

$$\sqrt{\frac{A_0}{B_0}} = \frac{\sigma_n}{\sigma_p}|_{0\%} = 1.6$$

$$\sqrt{\frac{A_1}{B_1}} = \frac{\sigma_n}{\sigma_p}|_{3.9\%} = 1.7$$

Der Wert für CaFe_2As_2 ist vergleichbar mit dem Wert, der für BaFe_2As_2 gefunden wurde (≈ 1.67) [52]. Das Zwei-Band-Modell ist im Gegensatz zum Ein-Band-Modell also in der Lage die Veränderung in der Ladungsträgerdichte durch Dotierung bei hohen Temperaturen zu erklären. Erwähnenswert ist auch, dass die reale Dichte für CaFe_2As_2 mit $n = 0.3 \cdot 10^{28} \text{ e m}^{-3}$ abgeschätzt wurde, was deutlich kleiner ist als der Wert $1.31 \cdot 10^{28} \text{ e m}^{-3}$ nach Ein-Band-Modell.

Am Phasenübergang T_{N} wechselt R_{H} das Vorzeichen. Vermutlich geht ein erheblicher Anteil von Elektronen durch die Entstehung einer Lücke verloren, die in dem Fit nicht erfasst wurde. Die Dichte bei tiefen Temperaturen ist entsprechend stark auf $|R_{\text{H}}^{-1}(6.7 \text{ K})| = 0.0424 \cdot 10^{28} \text{ e m}^{-3}$ reduziert. Der wirkliche Wert ist sogar noch kleiner, da der Kehrwert von R_{H} immer ein oberes Limit für die Ladungsträgerdichte

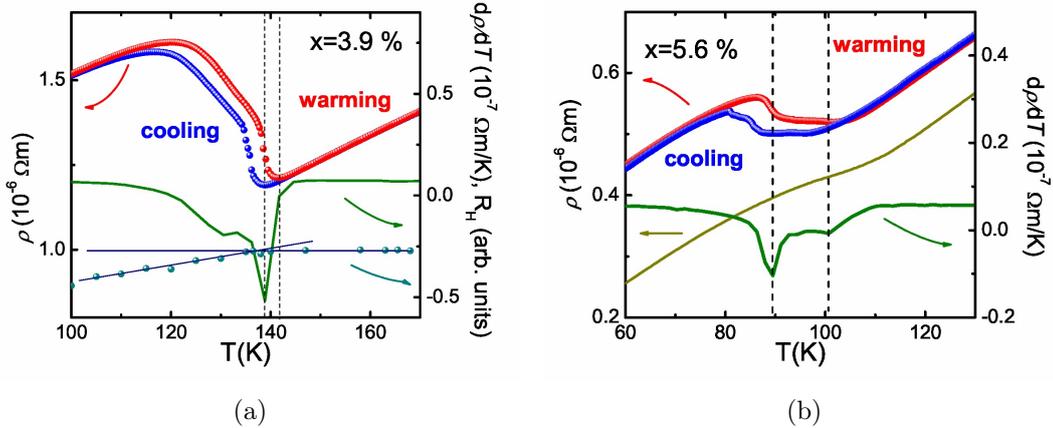


Abbildung 7.5.: (a) Detaillierte Darstellung von ρ für die 3.9%-Probe, gemessen für Aufwärmen (rot) und Abkühlen (blau). Beide Kurve sind durch latente Wärme gegeneinander verschoben. Die wirkliche Kurve liegt dazwischen. $d\rho/dT$ (grün) bezieht sich auch auf die Aufwärmkurve. R_H (türkis) ist auch gezeigt. (b) ρ -Abkühlkurve und Aufwärmkurve mit Ableitung für die 5.6%-Probe. Zusätzlich ist ρ (beige) für ein anderes Stück der gleichen Synthese abgebildet. Die gestrichelten Linien zeigen die Position der Übergangstemperaturen T_N und T_S an.

angibt.

7.3. Unterdotierte Proben

($x = 3.2\%$, 3.9% , 5.1% , 5.6%)

7.3.1. Evolution des strukturellen/magnetischen Phasenübergangs

Die unterdotierten Proben von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ haben ebenfalls eine Anomalie im elektrischen Widerstand (siehe 7.7), deren Form sich mit zunehmender Dotierung ändert. Für die 3.2%-dotierte Probe befindet sich der Phasenübergang bei $T = (149 \pm 1.2) \text{ K}$. Für die etwas größere Dotierung von 3.9% ist in Abbildung 7.5(a) der Bereich des Phasenübergangs vergrößert abgebildet. Hier lassen sich zwei verschiedene Verläufe erkennen. Zunächst steigt der Widerstand ab einer Temperatur von ungefähr $T = 141.7 \text{ K}$ stark an. Dieser Temperatur kann der strukturelle Phasenübergang zugeordnet werden. Das Anwachsen des Widerstandes könnte durch Streuung an den sich bildenden Domänen erklärt werden. Bei circa $T = 138 \text{ K}$ knickt der Anstieg ab. Ab diesem Punkt ändert sich auch die Hall-Konstante deutlich. Im Bild ist dieser Punkt bei etwas niedrigerer Temperatur. Der Hall-Effekt wurde allerdings bei stationären Temperatur gemessen, ρ bei driftender Temperatur. Dieses Abknicken kann mit dem magnetischen Phasenübergang identifiziert werden. Die sich bildende SDW-Lücke würde die Änderung in R_H erklären. Der wei-

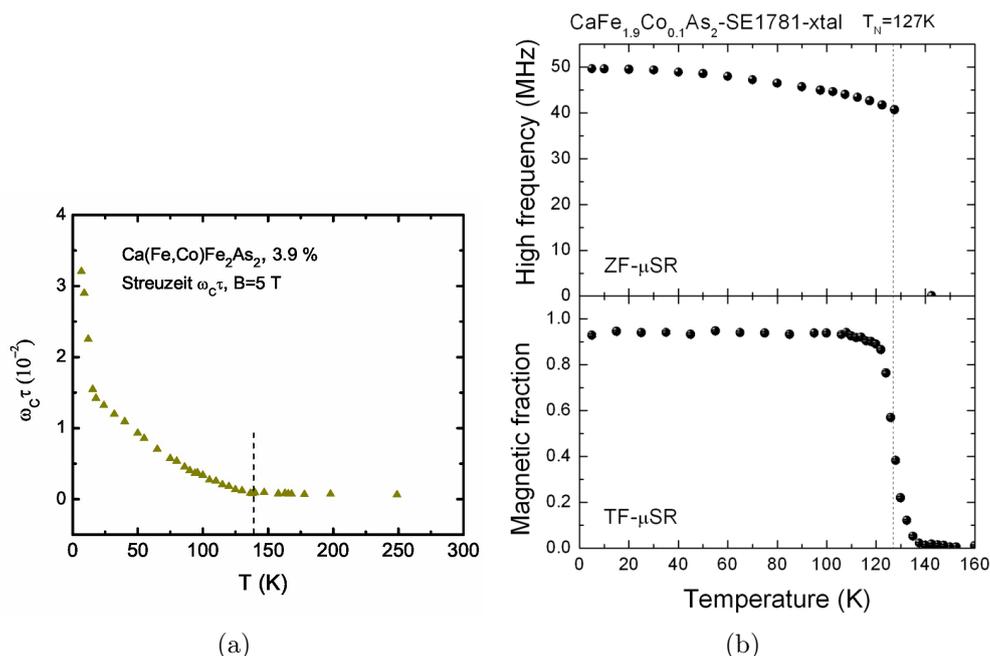


Abbildung 7.6.: (a) zeigt die Streuzeit für Ca122, 3.9%-dotiert. Am magnetischen Phasenübergang (gestrichelte Linie) bei circa 139 K zeigt sich kaum eine Änderung. (b) μSr -Messungen an 3.9%-Ca122. Im oberen Fenster ist die Präzessionsfrequenz der Myon-Spins über Temperatur im Nullfeld angezeigt. Das untere Fenster zeigt den magnetischen Volumenanteil über der Temperatur (Messung von [12])

tere, flachere Anstieg in $\rho(T)$ mit lokalem Maximum bei 120 K könnte damit erklärt werden, dass allmählich alle orthorhombischen Domänen magnetisch ordnen und so der Widerstand kontinuierlich mit sinkender Temperatur steigt. Eine Analyse mit μSr in Abbildung 7.6(b) für eine Probe der gleichen Synthese ergab ein Anwachsen des magnetischen Volumenanteils unterhalb $T = 135$ K über einen Bereich von 15 K [12]. Die Daten aus ρ und μSr bestätigen also einander.

Für höhere Cobalt-Konzentrationen wird der Phasenübergang stärker unterdrückt. Die Übergangstemperatur liegt tiefer und die Anomalie im Widerstand verläuft flacher (siehe 7.5(b)). Dies hängt wieder mit der Destabilisierung der Spindichtewelle, und der einhergehenden Reduzierung der Energielücke und des ordnenden magnetischen Momentes, zusammen. Für 3.9%-Dotierung wurde eine Energielücke von $\Delta = 12$ meV aus dem Fit an R_H im vorangegangenen Abschnitt ermittelt, welche größer als bei CaFe_2As_2 ($\Delta = 8.7$ meV) ist. Dieses Resultat widerspricht den gemachten Ableitungen und kann seinen Ursprung in der Multiband-Struktur der Fermifläche haben. Statt einer Energielücke könnte in Wahrheit eine kleine und große Energielücke vorliegen, ähnlich wie es bei BaFe_2As_2 der Fall ist.

Abbildung 7.5 zeigt, wie die (vermutlichen) Übergangstemperaturen für orthorhombische T_S und SDW-Phase T_N ermittelt wurden. In Tabelle 7.1 werden sie angegeben.

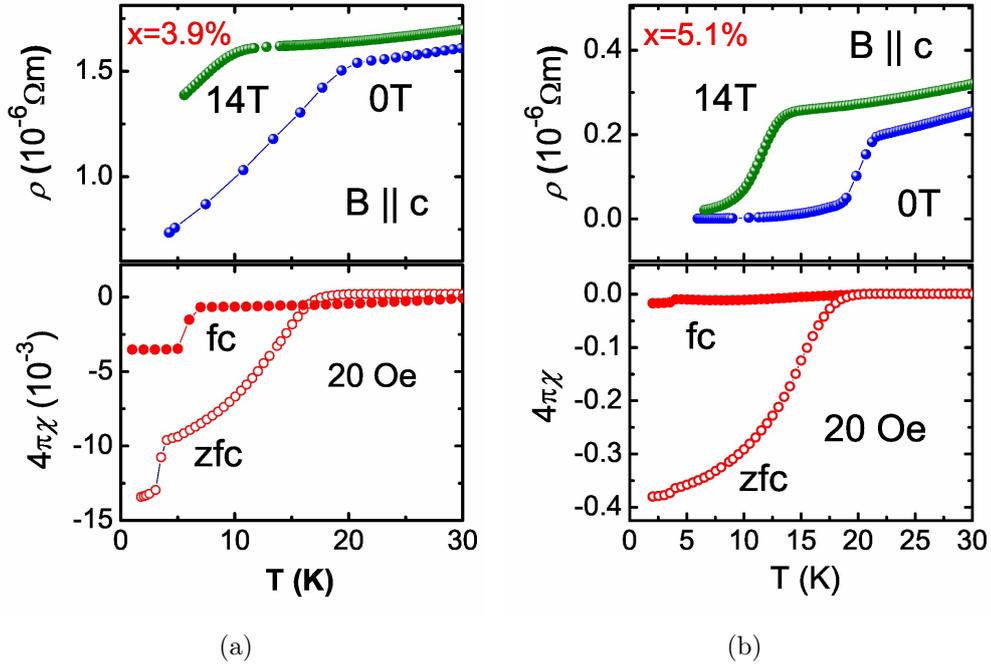


Abbildung 7.7.: (a) $\rho(0\text{ T})$, $\rho(14\text{ T})$ und χ_{fc} , χ_{zfc} am Supraleiter-Phasenübergang für die 3.9 %-Probe. (b) Ebenso für die 5.1 %-Probe (χ_{fc} , χ_{zfc} Daten R. Klingeler)

7.3.2. Evolution des supraleitenden Übergangs

Die Probe mit 3.9 % Cobalt offenbart noch ein weiteres Merkmal im Widerstand (siehe 7.1). Bei circa 16.4 K fällt der Widerstand rapide ab. Die Probe wird hier partiell supraleitend, was mit der Unterdrückung im magnetischen Feld und der Detektion eines diamagnetischen Signals in der DC-Suszeptibilität bestätigt wird. Dieses Phänomen wurde in $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ [1, 11] nicht beobachtet, jedoch in $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ [42]. Die 5.1 %-Probe wird komplett supraleitend mit einer kritischen Temperatur von $T_c = (20.3 \pm 2.4)$ K. Beide Kompositionen zeigen eine starke Verschiebung des Einsetzens der Supraleitung im Magnetfeld von $B = 14\text{ T}, \parallel c$ (siehe 7.7 (a)-(b)). Ungleich zu $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ und anderen Dotierungen wie $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ und $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Ni})_2\text{As}_2$ [59], zeigen diese Proben zusätzlich einen signifikanten Magnetwiderstand im Normalzustand. Die Kurve vor der Sprungtemperatur wird mehr abgeflacht. Die starke Unterdrückung der Supraleitung kann auf eine kleine Cooperpaardichte zurückgeführt werden. Auch die *zero-field-cooling*-Suszeptibilität mit $|\chi_{zfc}| < 0.4$ deutet darauf hin, dass Supraleitung nur auf einen kleinen Volumenbereich begrenzt ist.

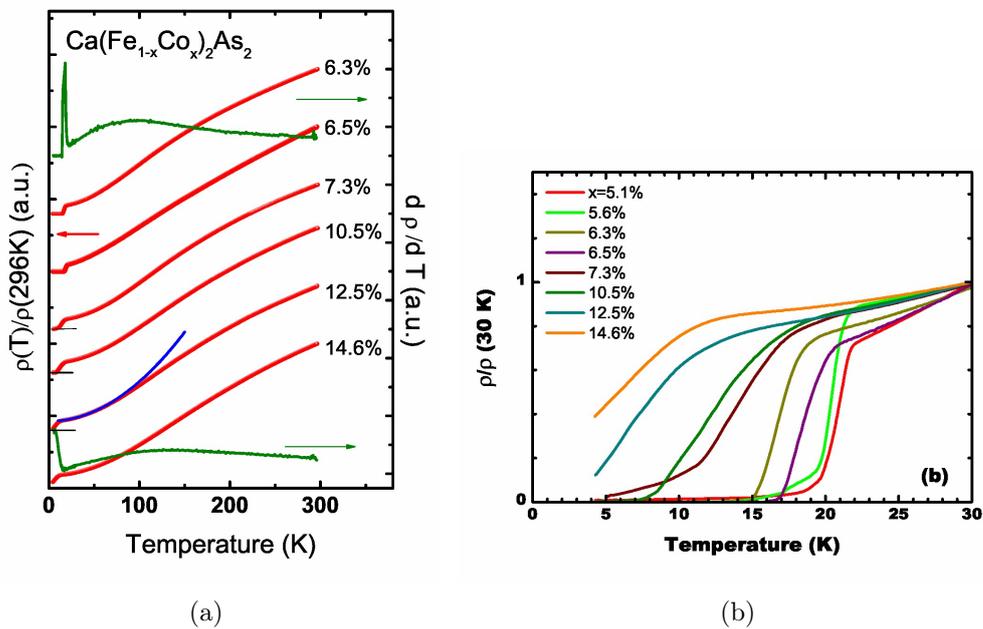


Abbildung 7.8.: (a) Elektrischer Widerstand $\rho(T)$ für überdotierte (partiell) supraleitenden Proben. Für die 6.3 % und 14.6 %-dotierte Probe wurde repräsentativ die Ableitung $d\rho/dT$ eingetragen. Für 12.5 % wurde ein Fit $\rho = \rho_0 + A \cdot T^2$ im Bereich $T < 60$ K eingetragen. (b) Auf $\rho(30\text{ K})$ normierte Proben bei der Sprungtemperatur. Mit zunehmender Dotierung verschieben sich die Kurven zu kleineren Temperaturen.

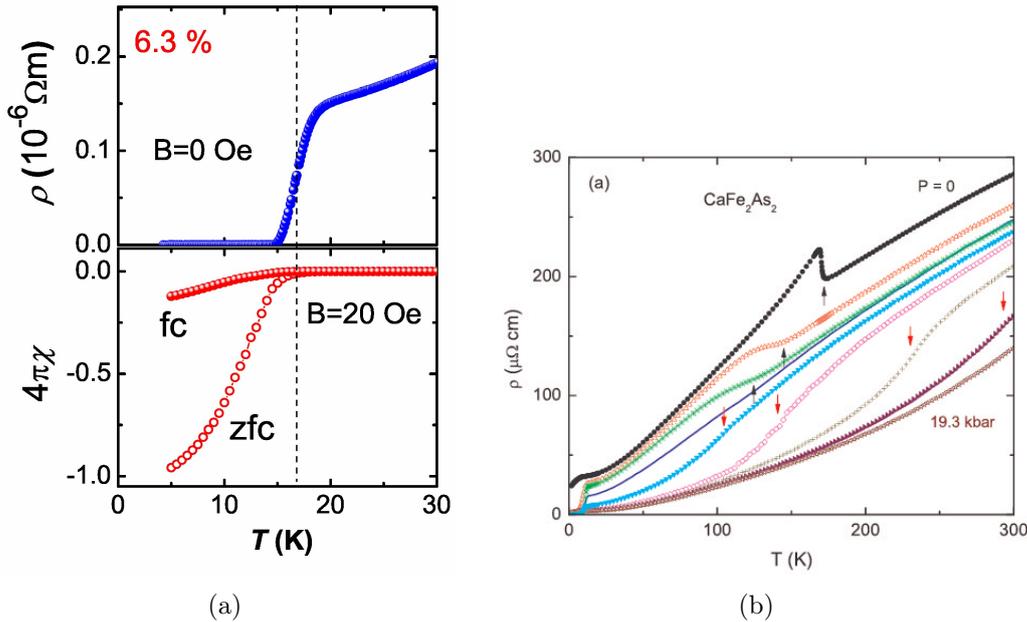


Abbildung 7.9.: (a) ρ und χ_{zfc} , χ_{fc} (Daten R. Klingeler) am supraleitenden Phasenübergang für die 6.3 %-Probe. (b) $\rho_{ab}(T)$ unter Drücken $p = 0, 0.23, 0.35, 0.51, 0.55, 0.86, 1.27, 1.68, 1.93$ GPa (aus [13])

7.4. Überdotierte Proben

In 7.8 sind die spezifischen normierten Widerstände der überdotierten Proben gegeneinander verschoben dargestellt. Der absolute spezifische Widerstand ist für alle Proben in der gleiche Größenordnung und liegt bei ungefähr $(2 \dots 2.5) \cdot 10^{-6} \Omega m$. Der strukturelle/magnetische Phasenübergang ist komplett unterdrückt. Vollständige Supraleitung ist auf einen schmalen Dotierungsbereich von ungefähr 5...10 % begrenzt. Allerdings zeigt die 7.3 %-Verbindung keine vollständige Supraleitung, die 10.5 % dagegen schon. In der Tabelle 7.2 sind die Sprungtemperaturen der einzelnen Verbindungen aufgelistet. Ab dem Dotierungslevel von 5 % nimmt die Sprungtemperatur kontinuierlich ab (siehe Abbildung 7.8), allerdings mit einer Ausnahme: $T_c(6.3\%) < T_c(6.5\%)$. Betrachtet man aber die DC-Suszeptibilität für die 6.3 %-Probe (Abbildung 7.9(a)), so stellt man fast 100 % supraleitenden Volumenanteil fest, was der maximale beobachtete Wert in dieser Serie ist. Dies widerspricht den Beobachtungen in $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ und $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, wo optimales T_c mit 100 %-Volumenanteil zusammenfällt, im Fall von La1111 sogar mit dem Maximum der Superfluiditätsdichte [38]. Der Grund für diese Diskrepanz zwischen maximalem T_c und maximalem supraleitenden Volumenanteil ist unklar. Es kann angenommen werden, dass die Supraleitung bei $x_{\text{Co}} = 5.1\%$ nur in Stromfäden getragen wird. Die leichte Unterdrückung im Magnetfeld unterstützt diese Vermutung. Auch steigt der Volumenanteil χ_{zfc} in der nächsten Dotierung 5.6 % ohne nennenswerte Änderung von T_c . Die optimale Dotierung ist also zwischen 5.6 % und 6.3 % zu erwarten.

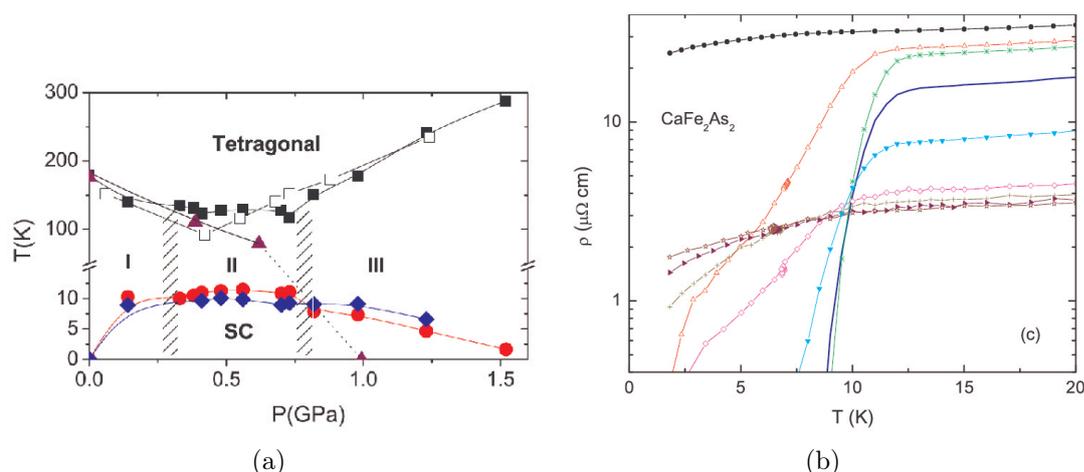
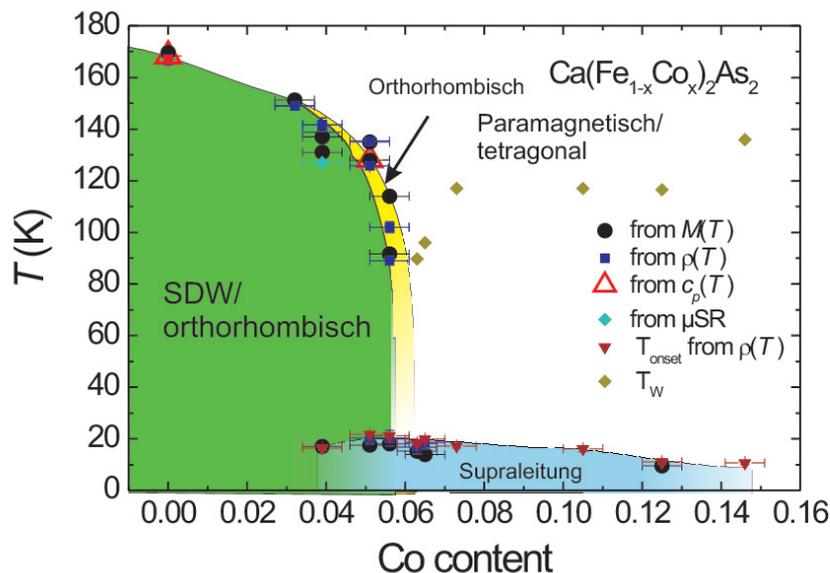


Abbildung 7.10.: (a) Temperatur-Druck-Phasendiagramm für CaFe_2As_2 . Quadrate bezeichnen strukturellen Phasenübergang, Dreiecke SDW-Phasenübergang. Kreise und Raute grenzen den supraleitenden Dom ab. (aus [60]). (b) Widerstand $\rho(T)$ aus Abbildung 7.9(b) in logarithmischer Skalierung bei Einsetzen der Supraleitung (aus [13])

7.5. Vergleich mit Widerstandsmessungen unter Druck

In der Literatur wurde bisher keine ausgiebige Studie über ein elektronisches Phasendiagramm bezüglich Co-Dotierung veröffentlicht. Es fand aber eine ausführlich Untersuchungen des Transportes an der Ausgangssubstanz CaFe_2As_2 unter Druck statt [13, 60, 61, 62, 63]. In Abbildung 7.9(b) ist der druckabhängige Widerstand $\rho(T)$ für verschiedene Drücke bis zu $p = 2$ GPa abgebildet. Der strukturelle/magnetische Phasenübergang wird mit zunehmenden Drücken zu kleineren Temperaturen verschoben und verschwindet bei 0.51 GPa. Ab diesem Druck, angedeutet mit roten Pfeilen, erscheint eine neue Anomalie, bei welcher der Widerstand deutlich abfällt. Dieser Anomalie konnte mithilfe von Neutronendiffraktion eine neue strukturelle Phase zugeordnet werden [64]. Die Symmetrie ist hier tetragonal, aber mit einer um 9.5 % reduzierten c -Gitterkonstanten (kollabierte tetragonale Phase) [62]. Magnetische Ordnung ist in dieser Phase nicht vorhanden. Die Übergangstemperatur T_{s2} steigt mit zunehmenden Druck. Identifiziert man diese Anomalie mit einem Wendepunkt in $\rho(T)$, so kann man ähnliches Verhalten in den Cobalt-dotierten Proben beobachten. Für alle überdotierten Proben in 7.8(a) sieht man, dass bei tiefen Temperaturen der Widerstand mit einem $\rho_0 + A \cdot T^2$ Gesetz ansteigt und bei höheren Temperaturen abflacht. Die Temperatur T_W des damit verbundenen Wendepunkts ist für jede Cobalt Konzentration in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Die T_W steigt ebenfalls mit zunehmender Dotierung, allerdings nicht streng monoton. In den Messungen unter Druck wurden bei T_{s2} Hysteresen von bis zu 30 K zwischen Aufwärmen und Abkühlen festgestellt [13]. Bei den Co-dotierten Proben wurde keine Hysterese bei T_W festgestellt. Allerdings ist die Wendepunkt-Anomalie hier sehr



(a)

Abbildung 7.11.: Phasendiagramm bezüglich Cobalt-Dotierung CaFe_2As_2 . $M(T)$ und C_p Daten R. Klingeler. μSr Daten aus [12].

stark verbreitert und schwach erkennbar.

Der supraleitende Phasenübergang in Bild 7.10(b) unter Druck ähnelt ebenfalls den Übergängen, die von den Cobalt-Proben bekannt sind. Er ist breit und bei einigen Proben ist nur ein Abknicken erkennbar. Das Temperatur-Druck-Phasendiagramm für CaFe_2As_2 in 7.10(a) zeigt, dass Supraleitung auch in der kollabierten tetragonalen Phase (cT) im Druckbereich III existiert. Im intermediären Druckbereich II (0.4 – 1 GPa) koexistiert orthorhombische und cT-Phase [65]. Es ist aber noch nicht klar, ob Supraleitung auf die nichtmagnetische cT-Phase beschränkt ist, was die These der Koexistenz von Magnetismus und Supraleitung abschwächen würde. Die starke Ähnlichkeit im Verhalten der Transporteigenschaften unter Druck und unter Dotierung lässt schließlich vermuten, dass weniger das Induzieren von Elektronen durch Cobalt, als vielmehr der interne chemische Druck durch das Einbringen von Cobalt entscheidend für das Entstehen von Supraleitung sein könnte.

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

Mithilfe der Daten aus Tabellen 7.1 und 7.2 lässt sich ein Temperatur-Dotierungs-Phasendiagramm für $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ zeichnen (siehe Abb. 7.11). Man erkennt wieder die Unterdrückung von magnetischen und strukturellen Phasenübergang mit zunehmender Dotierung. Ab circa 3.2 % spalten diese auf. Der Gradient der Phasenlinie nimmt stark zu, so dass bereits bei circa 6 % vollständiges Verschwinden der

orthorhombischen und der SDW-Phase zu erwarten ist. Die starke Abhängigkeit der intrinsischen Eigenschaften von der Cobalt-Konzentration im intermediären Bereich von 5 % – 6 % führt dazu, dass schon kleine Inhomogenitäten der Cobaltkonzentration in der Probe die Ausprägung der Anomalie abschwächen. Ein weiteres Stück vom 5.6 %-Batch (siehe 7.5(b)) zeigte nur einen ganz schwachen Knick bei $\rho(T)$. Das erklärt auch die Diskrepanz zwischen den Datenpunkten T_N, T_S , die einmal aus ρ und einmal aus $M(T)$ ermittelt wurde. ρ und $M(T)$ wurden an unterschiedlichen Stücken des gleichen Batches gemessen. Beide Stücke besitzen nicht exakt die gleichen intrinsischen Eigenschaften. Bei der 3.9 %-Probe scheint x_{Co} verschoben zu sein, da deren Punkte außerhalb der Phasenlinie liegen.

Der supraleitende Dom ist entsprechend den Einsatztemperaturen T_{onset} (orange Dreiecke) bestimmt. Vollständige Supraleitung ($\rho = 0$, blaue Quadrate) findet nur in einem relativ schmalen Bereich statt. Die Koexistenz zwischen Supraleitung und Magnetismus wird bei kleinen Dotierungen 4 % – 6 % wieder beobachtet. Auf der überdotierten Seite des Doms wurde bei Dotierungen zwischen 11 % und 14.6 % nur ein Abknicken von ρ bei tiefen Temperaturen beobachtet. Man kann daher vermuten, dass die Supraleitung nicht im gesamten Volumen, sondern in nur Stromfäden stattfindet. Eine Untersuchung des oberen kritischen Feldes würde aussagekräftiger sein.

7.7. Fazit

Die Ausgangslage im System $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ war anders als bei $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. Für dieses System lag keine vollständige Untersuchung des Phasendiagramms bezüglich Cobalt-Dotierung vor. In dieser Arbeit wurden Dotierungen im Bereich von $x = 0\%$ bis 14.6 % anhand des Widerstands über der Temperatur untersucht. Dabei wurden die Erkenntnisse aus dem ähnlichen System $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ausgenutzt, um die Temperaturen des magnetischen und strukturelle Phasenübergangs T_N, T_S zu bestimmen. Zusammen mit den Suszeptibilitätsdaten (von R. Klingeler) konnte so ein erstes Phasendiagramm erstellt werden.

Der Hall-Effekt wurde an reinem und 3.9 %-dotiertem CaFe_2As_2 gemessen. Der Hall-Koeffizient und der Widerstand in CaFe_2As_2 zeigen beim strukturellen/magnetischen Phasenübergang wie bei BaFe_2As_2 einen Sprung. Es konnte in der SDW-Phase eine Bandlücke Δ für beide Proben bestimmt werden ($\Delta_{0\%} = (8.7 \pm 0.08)$ meV, $\Delta_{3.9\%} = (12 \pm 0.4)$ meV). Das halbleitende Band hat hier jeweils lochartigen Charakter. Die Änderung in der Ladungsträgerdichte $n_{\text{hT}}(T) = |R_{\text{H}}(T)|^{-1}$ für die 3.9 %-Probe im Vergleich zur reinen Probe konnte erfolgreich im Zwei-Band-Modell erklärt werden. Dabei wurde angenommen, dass die zusätzlichen Valenzelektronen von den hinzugefügten Cobalt-Atomen komplett als freie Ladungsträger zur Verfügung stehen. Außerdem wurde Kompensation von Löchern und Elektronen $n = p$ in CaFe_2As_2 vorausgesetzt. Um die Gültigkeit dieser Annahmen und Rechnung zu überprüfen, wäre es interessant den Hall-Effekt auch an weiteren Cobalt-Konzentrationen zu messen.

Im Vergleich zu Ba122 zeigt das Widerstandsverhalten $\rho(T)$ aber auch einige interessante qualitative Unterschiede. Am strukturellen/magnetischen Phasenübergang vergrößert sich der Widerstand bei CaFe_2As_2 , während er bei BaFe_2As_2 abfällt. Eine Betrachtung der Streuzzeit τ ergab, dass sie bei CaFe_2As_2 nahezu konstant bleibt. Hingegen vergrößert sie sich schlagartig unterhalb T_N in BaFe_2As_2 und kann so den Verlust an Ladungsträgern kompensieren.

Unterschiede gibt es auch bezüglich des supraleitenden Phasenübergangs. Für kleine Dotierungen $x < 4\%$ und große Dotierungen $x > 10.5\%$ äußert sich die Supraleitung nur im Abknicken des Widerstandes bei tiefen Temperaturen. Der Widerstand verschwindet nicht völlig. Allgemein ist der Übergangsbereich im Vergleich zu BaFe_2As_2 stark verbreitert. Zudem fallen maximale Sprungtemperatur und 100 % supraleitender Volumenanteil nicht zusammen. Alle drei Phänomene sind wahrscheinlich auf die Qualität der Proben zurückzuführen. Die Synthese wurde mithilfe von Zinnfluss durchgeführt, der das Produkt durch die Einlagerung von Zinn beeinträchtigen könnte. Auch ist der Fehler in der Bestimmung der Cobalt-Konzentration signifikant, so dass man nicht von einer homogenen Konzentration ausgehen sollte.

Weiterhin wurde im Unterschied zu BaFe_2As_2 bei allen überdotierten Proben eine S-förmige Kurve $\rho(T)$ mit einem Wendepunkt T_W beobachtet. Gleiches Verhalten wurde in der Literatur [13] in CaFe_2As_2 bei Drücken oberhalb $p > 0.51$ GPa beobachtet und konnte dem Übergang zu einer kollabierten tetragonalen Phase zugeordnet werden [62]. Ob die gleiche strukturelle Phase auch in den Cobalt-dotierten Proben existiert, können nur zukünftige Strukturuntersuchungen klären.

7. Das System $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

8. Anomaler Hall-Effekt und Magnetwiderstand in AE122, AE=Ca, Ba

In den vorangegangenen Kapiteln wurde der Hall-Effekt für BaFe_2As_2 und für $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ 0 %, 3.9 % angegeben und diskutiert. Diese Daten wurden bei einem kleinem magnetischen Feld ($B = 2.5$ T bzw. 5 T) aufgenommen, um das System so wenig wie möglich im Grundzustand zu stören. Im Ein-Band-Modell für metallische Leiter ist der Hall-Koeffizient konstant $R_{\text{H}} = -1/(ne)$. Das heißt, unabhängig von der gewählten Flussdichte B sollte man das gleiche Messergebnis erhalten. Daher wurde zusätzlich B kontinuierlich von 0 T bis 14 T durchgefahen und das Hall-Signal gemessen. Tatsächlich zeigt der transversale Widerstand ρ_{xy} und damit R_{H} aber eine starke, anomale Magnetfeldabhängigkeit, die nun im Folgenden präsentiert und diskutiert werden soll. In diesem Zusammenhang soll auch noch einmal auf die Messungen des longitudinalen Magnetwiderstands ρ_{xx} in zwei Proben aus der $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ -Serie näher eingegangen werden.

8.1. Magnetfeldabhängigkeit von R_{H} , ρ_{xy}

Wie in Abbildung 8.1(a) ersichtlich, ändert sich der Verlauf der Hall-Konstante $R_{\text{H}}(T)$ für BaFe_2As_2 signifikant, wenn das angelegte magnetische Feld verändert wird. Oberhalb $T_{\text{N}} = 137$ K liegt offenbar normaler, metallischer Hall-Effekt vor. Unterhalb T_{N} verkleinert sich R_{H} betragsmäßig mit zunehmender Feldstärke, wobei die größte Änderung bei tiefen Temperaturen passiert. Bei $B = 14$ T bildet sich ein lokales Maximum bei $T = 100$ K aus.

Eine Magnetfeldabhängigkeit von R_{H} beobachtet man auch für CaFe_2As_2 und 3.9%- $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ (siehe 8.2). Allerdings ist hier der Effekt schwächer und nur bei tiefen Temperaturen sichtbar.

Die experimentell direkt bestimmte Größe, der transversale Widerstand,

$$\rho_{xy} = E_y/J_x = R_{\text{H}}B$$

ist in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei stationären Temperaturen in 8.1(b) für BaFe_2As_2 und in 8.3(b) für CaFe_2As_2 abgebildet. Die für ein Metall zu erwartende lineare Skalierung von ρ_{xy} mit B ist deutlich verletzt. Wieder ist der Effekt am deutlichsten in BaFe_2As_2 sichtbar. Im Temperaturbereich von 100 K...70 K scheint der

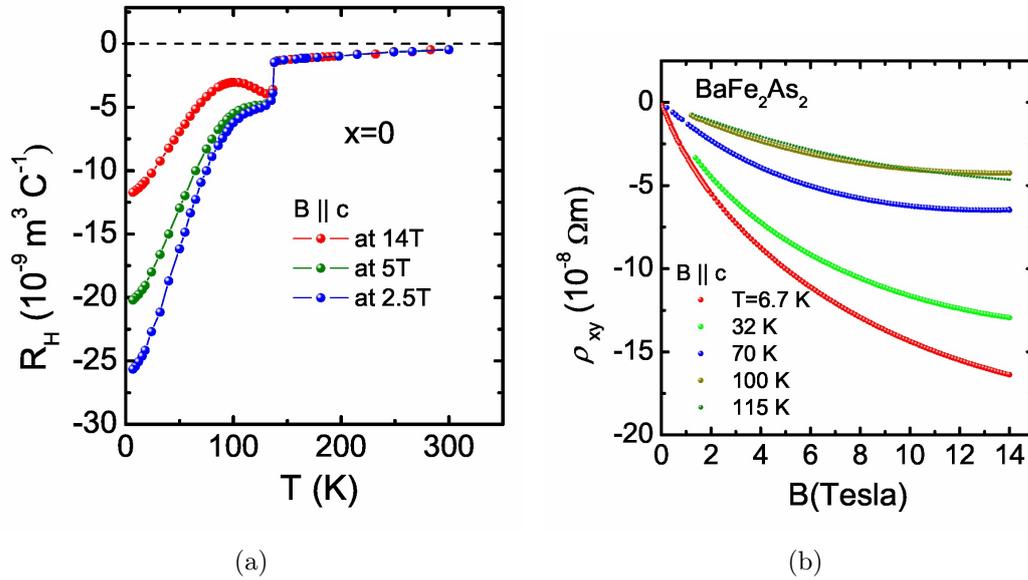


Abbildung 8.1.: (a) Temperaturabhängigkeit von R_H in verschiedenen Magnetfeldern für BaFe_2As_2 . (b) Transversaler Widerstand ρ_{xy} im Abhängigkeit vom Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen. 100 K entsprechen dabei dem lokalem Maximum in der Kurve $R_H(14 \text{ T})$ in (a).

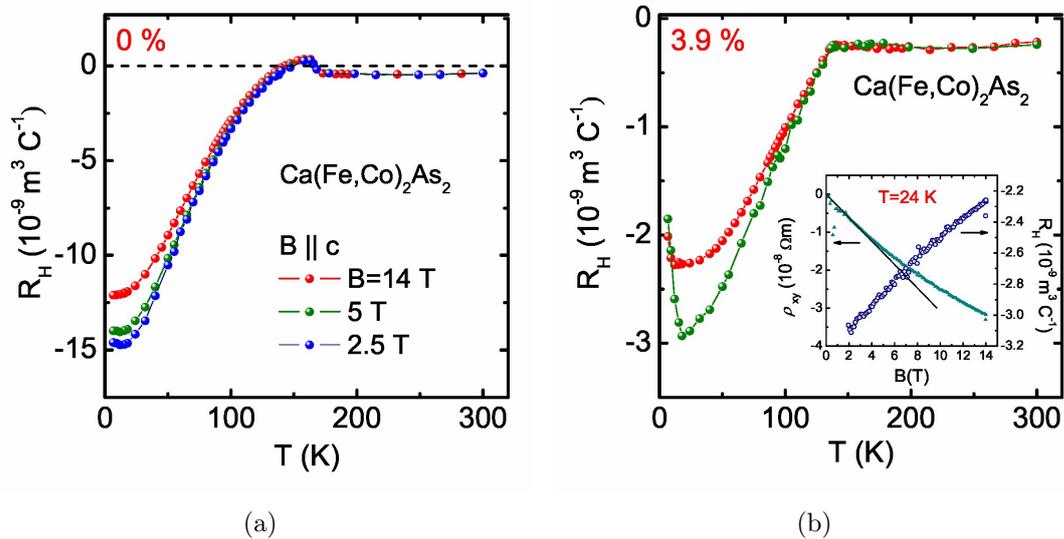


Abbildung 8.2.: (a) Temperaturabhängigkeit von R_H in verschiedenen Magnetfeldern für CaFe_2As_2 . (b) $R_H(T)$ für $\text{Ca}122\text{-}3.9\%$ bei 14 T, 5 T. Der Inset zeigt ρ_{xy} , R_H über B bei $T = 24 \text{ K}$

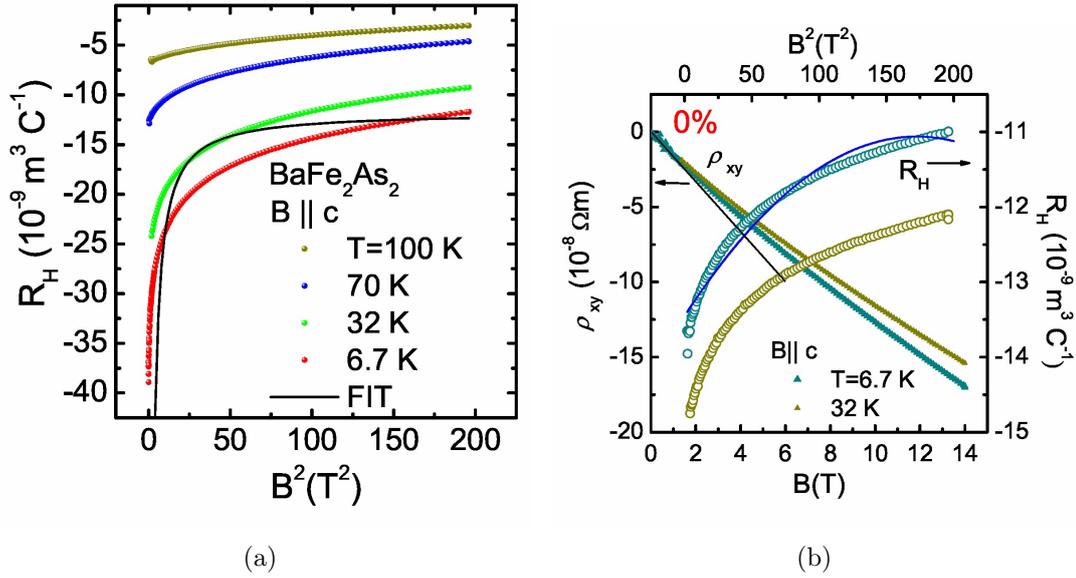


Abbildung 8.3.: (a) Hall-Konstante $R_H(B^2)$ für BaFe_2As_2 aufgetragen über B^2 bei verschiedenen Temperaturen. An die rote Kurve ($T = 6.7 \text{ K}$) wurde ein Fit $R_H(x = B^2) = \frac{b+c \cdot x}{a+x}$, entsprechend der Magnetfeldabhängigkeit im Zwei-Band-Modell, vorgenommen. (b) Transversaler Widerstand $\rho_{xy}(B)$ und Hall-Koeffizient $R_H(B^2)$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld für CaFe_2As_2 . ρ_{xy} bezieht sich auf die untere Abszisse, die mit B skaliert. $R_H(B^2)$ bezieht sich auf die obere Abszisse, die mit B^2 skaliert. Die blaue Linie ist ein Fit gemäß $R_H(x = B^2) = A_0 + A_1x + A_2x^2$

transversale Widerstand zu sättigen. Bei tieferen Temperaturen ist eine Sättigung nur wenig sichtbar.

8.2. Diskussion

Bisher wurde der Hall-Effekt nur im Rahmen des Ein-Band-Modells diskutiert. Mit dem Wissen der vorangegangenen Kapitel und der Bandstruktur, das loch- und elektronartige Bänder vorhersagt, ist das Zwei-Band-Modell besser geeignet, um die Daten zu erklären.

$$R_H(B) = \frac{\sigma_n \mu_n + \sigma_p \mu_p + (\sigma_n \mu_n \mu_p^2 + \sigma_p \mu_p \mu_n^2) B^2}{(\sigma_n + \sigma_p)^2 + (\sigma_n \mu_p + \sigma_p \mu_n)^2 B^2} \quad (8.1)$$

σ_n, μ_n elektronartiges Band

σ_p, μ_p lochartiges Band

Dieses Modell liefert eine direkte Feldabhängigkeit der Hall-Konstante. Die Diskussion der experimentellen Daten mit diesem Ausdruck wäre leichter, wenn sich der B -Term im Nenner vernachlässigen ließe. Folgende Bedingung muss dafür erfüllt

Probe	T (K)	$R_H(T)$ ($10^{-9} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1}$)	$\rho(T)$ ($10^{-7} \Omega \text{ m}$)	α (T^{-2})
BaFe ₂ As ₂	6.7	-25.7	6.7	$1.5 \cdot 10^{-3}$
CaFe ₂ As ₂	6.7	-14.1	8.7	$2.6 \cdot 10^{-4}$
Ca(Fe,Co) ₂ As ₂ 3.9 %	24	-3	9.3	10^{-5}

Tabelle 8.1.: Abschätzung des Parameters α gemäß Gleichung 8.5

werden:

$$\alpha = \frac{(\sigma_n \mu_p + \sigma_p \mu_n)^2}{(\sigma_n + \sigma_p)^2} \ll 1 \quad (8.2)$$

Man kann diesen Term abschätzen unter der Annahme $\sigma_n = \sigma_p = \sigma$. Weiterhin gilt

$$\begin{aligned} \mu_n &= R_n \sigma_n \\ \mu_p &= R_p \sigma_p \\ \rho &= \frac{1}{\sigma_p + \sigma_n} \approx \frac{1}{2\sigma} \end{aligned} \quad (8.3)$$

Es folgt:

$$\alpha = \frac{(\sigma_n \mu_p + \sigma_p \mu_n)^2}{(\sigma_n + \sigma_p)^2} \approx \frac{1}{16\rho^2} (R_p - R_n)^2 \quad (8.4)$$

Der Faktor $1/16(R_p - R_n)^2$ kann durch den gemessenen Hall-Koeffizient R_H abgeschätzt werden. Er wird maximal bei tiefen Temperaturen. Mit der resultierenden Formel

$$\alpha = \frac{R_H^2}{\rho^2} \quad (8.5)$$

kann Koeffizient α nun so bei tiefen Temperaturen für die drei Proben ausgewertet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

Für beide Ca122-Proben sind diese Werte sehr viel kleiner 1 und rechtfertigen die Vernachlässigung des B^2 -Terms im Nenner von R_H . Für BaFe₂As₂ kann der Beitrag aber schon beträchtlich werden. In 8.3(a) wurde $R_H(B^2)$ bei $T = 6.7 \text{ K}$ entsprechend dem analytischen Ausdruck nach Gleichung (8.1) $R_H = \frac{R_H(0) + \beta x}{1 + \alpha x}$ gefittet. Obwohl der prinzipielle Verlauf simuliert werden kann, ist die Übereinstimmung sehr schlecht.

Für die Ca122-Proben ist der Faktor α klein genug, so dass der Feldterm im Nenner vernachlässigt werden kann. Man erwartet also durch die Vereinfachung für R_H quadratische Abhängigkeit:

$$R_H(B) = R_H(0) + \beta \cdot B^2 + O(B^4) \quad (8.6)$$

Im R_H - B^2 -Diagramm in Abbildung 8.3(b) ist kein lineares Verhalten erkennbar. Die Kurve bleibt bis zu hohen Feldstärken gekrümmt. Selbst ein Fit mit einem zusätzlichen B^4 Term bringt nicht die gewünschte Annäherung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl für CaFe_2As_2 , als auch für BaFe_2As_2 das Zwei-Band-Modell keine befriedigende Erklärung für den anomalen Hall-Effekt liefert. Selbst eine Diskussion über die Nichtlinearität durch den α -Term im Nenner von R_H ist offenbar nicht ausreichend.

8.2.1. Magnetwiderstand in Ca122

Anomales Transportverhalten beschränkt sich nicht nur auf den transversalen Widerstand, sondern auch auf den longitudinalen Widerstand ρ_{xx} . In 8.4(a) sieht man unterhalb T_N ein Anwachsen des Magnetwiderstands $\rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(0)$ mit sinkender Temperatur. Dies ist vereinbar mit KOHLER's-Regel in Metallen, die eine Skalierung des relativen Magnetwiderstands $\Delta\rho_{xx}(B)/\rho(0)$ mit $B/\rho(0)$ besagt. Bei tiefen Temperaturen, und damit und auch kleinerem Widerstand $\rho(0)$, ist der Magnetwiderstand somit am stärksten. Vergleicht man jedoch die Feldabhängigkeit des Magnetwiderstands für $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ 5.1 % bei verschiedenen Temperaturen in KOHLER-Achsenkalierung (siehe 8.4(b)), so unterscheidet sich der funktionelle Zusammenhang der Kurven deutlich für verschiedene Temperaturen. Die KOHLER-Regel wird gebrochen, was wieder auf eine Multiband-Struktur zurückgeführt werden kann [66].

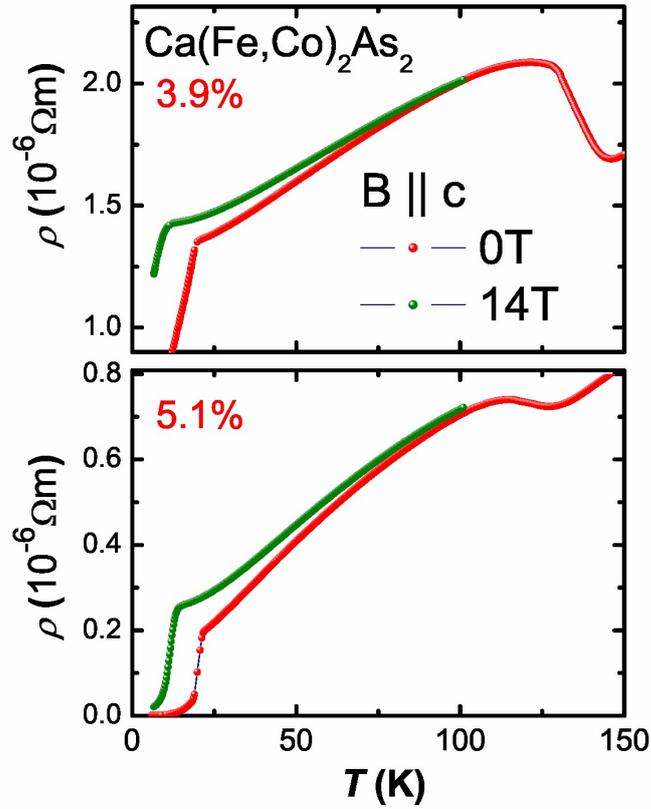
Im Zwei-Band-Modell ist der exakte Ausdruck für den Magnetwiderstand [16]:

$$\frac{\Delta\rho_{xx}}{\rho_{xx}(0)} = \frac{\sigma_n\sigma_p(\mu_n - \mu_p)^2 B^2}{(\sigma_n + \sigma_p)^2 + (\sigma_n\mu_p + \sigma_p\mu_n)^2 B^2} \quad (8.7)$$

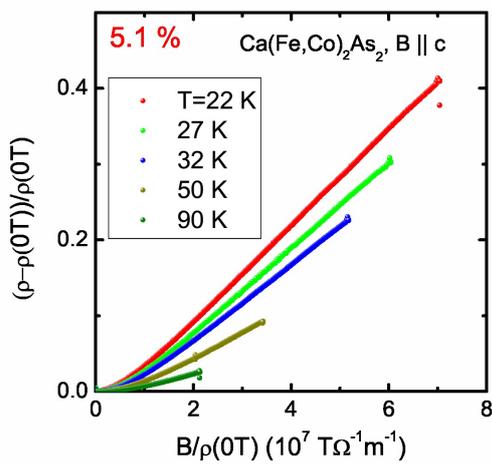
Im Nenner tritt wieder der gleiche Term α wie in Gleichung 8.1 auf. Für kleine Felder kann er vernachlässigt werden, so dass der Magnetwiderstand mit B^2 skalieren sollte. Für 3.9 %-Ca122 (Figur 8.4(c)) und 5.1 %-Ca122 (Figur 8.4(b)) ist aber bei hohen Magnetfeldern deutlich ein linearer Anstieg erkennbar. Das Verhalten von $\Delta\rho(B)$ ist somit ebenfalls im Zwei-Band-Modell nicht erklärbar.

8.3. Fazit

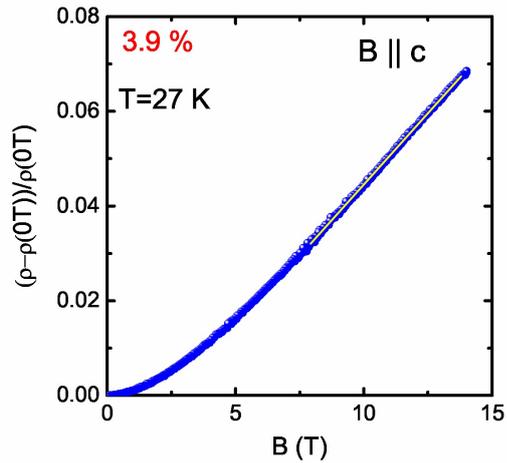
In diesem Kapitel wurde die Magnetfeldabhängigkeit des transversalen Widerstands $\rho_{xy}(B)$ und des Hall-Koeffizienten $R_H(B)$ in der orthorhombischen/ SDW-Phase für BaFe_2As_2 , CaFe_2As_2 (0 % und 3.9 %) diskutiert. Die Hall-Konstante zeigt eine ungewöhnlich starke Abhängigkeit, die weder im Ein-Band-Modell noch im Zwei-Band-Modell bei kleinen Feldern verständlich ist, da beide Modelle einen konstanten Hall-Koeffizient vorhersagen. Selbst Fits mit dem exakten $R_H(B)$ -Term nach Zwei-Band-Modell, der eine Funktion von B^2 ist, sind erfolglos. Das gleiche Problem ergibt sich bei der Diskussion des Magnetwiderstands in CaFe_2As_2 , 3.9 % und 5.1 %, der eine ungewöhnliche lineare Skalierung mit dem magnetischen Feld zeigt.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 8.4.: (a) $\rho(T)$ in 0 T und 14 T für Ca122, 3.9 % (oben) und 5.1 % (unten). (b) Feldabhängiger Magnetwiderstand für die 5.1 %-dotierte Probe bei verschiedenen Temperaturen. Achsenskalierung entsprechend KOHLER-Regel. (c) Feldabhängiger Magnetwiderstand für die 3.9 %-Ca122-Probe bei $T = 27$ K

Dieser Verlauf ist ebenfalls im Zwei-Band-Modell unverstanden, da man hier eine quadratische Skalierung mit B erwartet.

Ein Erklärungsansatz wäre, dass der Koeffizient $\frac{\sigma_n \sigma_p (\mu_n - \mu_p)^2}{(\sigma_n + \sigma_p)^2}$ wie $1/B$ skaliert und somit insgesamt einen B^1 -Anstieg erzeugt. Die Parameter $n(B)$ oder $\tau(B)$ wären also feldabhängig. Das lässt sich jedoch nicht untersuchen, da die Größen σ und μ immer gemischt sowohl in $\Delta\rho_{xx}(B)$, als auch in $R_H(B)$ auftreten.

Relativ sicher kann dieses anomale Verhalten im Hall-Effekt und im Magnetwiderstand den FeAs-Ebenen zugeordnet werden, da es auch in anderen Pniktiden beobachtet wurde, etwa in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [67], $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x = 0, 0.18$) [66], $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.04, 0.4$) [68] und $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [69]. In den ersten drei Veröffentlichungen wurde ρ_{xy} erfolgreich gemäß

$$\rho_{xy} = R_H(0)B + \beta \cdot B^3 \quad (8.8)$$

gefittet. Das widerspricht allerdings den Ergebnissen in dieser Arbeit. Die Nichtlinearitäten sind dort auch nur schwach sichtbar. Als Ursache für den signifikanten Magnetwiderstand wird in [66] die Streuung an den Spinnmomenten diskutiert. Eine Verbindung zur magnetischen Ordnung scheint plausibel, da die Effekte nur innerhalb der SDW-Phase stattfinden.

Zur weiteren detaillierten Untersuchung dieses Phänomens sind weitere ergänzende Experimente, wie die Messung des Magnetwiderstands in BaFe_2As_2 und CaFe_2As_2 und der Magnetisierung $M(H)$ in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke H in Arbeit.

9. Zusammenfassung

In dieser Diplomarbeit wurden die Transporteigenschaften von Einkristallen der 122-Eisen-Arsenid-Supraleiter untersucht. Zur Beschleunigung der Widerstandsmessung im Temperaturbereich von 4 K bis 300 K wurde im Vorfeld ein Widerstandsschnellmessstab konstruiert. Dieser arbeitet zuverlässig und kann zurzeit zwei Proben simultan im Temperaturdrift unter Abkühlung sowie unter Aufwärmen messen. Eine Erweiterung auf AC-Messungen könnte mit der Verwendung eines Lock-In-Verstärkers erreicht werden.

Eine elektrische Widerstand von fünf verschiedenen Proben der Serie $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ offenbarte eine hohe Qualität der Proben. Weiterhin konnte mit den abgeleiteten Übergangstemperaturen T_N , T_S , T_c Details des bekannten Phasendiagramms [1], wie die Koexistenz zwischen Supraleitung und Magnetismus, verifiziert werden. Die elektronische Struktur ist unter anderem anhand veröffentlichter Arpes-Messungen [55, 48, 49] der Bandstruktur bekannt. Die hier präsentierte Messung des Hall-Effekts konnte dennoch weitere Details hinzufügen. Zwei Bandlücken $\Delta_1 = (23.7 \pm 1.2)$ meV, $\Delta_2 = (5.3 \pm 0.7)$ meV in der SDW-Phase wurden extrahiert, die in den Arpes Daten offensichtlich verborgen sind.

Weiterhin wurde der spezifische Widerstand über der Temperatur für eine ausführliche Probenserie von $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ bestimmt. Anhand der Übergangstemperaturen T_N , T_S , T_c konnte so ein erstes Phasendiagramm präsentiert werden. Zusammen mit den Messungen des Hallkoeffizienten R_H über der Temperatur bei CaFe_2As_2 , rein und 3.9% dotiert, konnte so die elektronische Struktur skizziert werden. Der Hall-Koeffizient offenbart wieder ein Bandlücke in der SDW-Phase von $\Delta_{0\%} = (8.7 \pm 0.08)$ meV, beziehungsweise $\Delta_{3.9\%} = (12 \pm 0.4)$ meV. Der Transport in der paramagnetischen Hochtemperatur-Phase konnte befriedigend im Zwei-Band-Modell beschrieben werden. Es wurde aber auch Unterschiede im Verhalten des Widerstands, wie der Sprung in ρ in der Ausgangssubstanz CaFe_2As_2 und der Wendepunkt in den überdotierten Verbindungen, festgestellt. Diese Abweichungen sind noch unverstanden und lassen so eine allgemeine Beschreibung der elektronische Eigenschaften der 122-Verbindungen nicht zu.

Im letzten Kapitel wurde die Magnetfeldabhängigkeit des transversalen Widerstands und des Hall-Effekts für BaFe_2As_2 und CaFe_2As_2 , 0% und 3.9% in der SDW-Phase diskutiert. Das beobachtete anomale Verhalten lässt sich eindeutig nicht im Zwei-Band-Modell deuten. Dieser Effekt wurde dabei, verglichen mit anderen Publikationen [67, 66, 68, 69], am stärksten hier in BaFe_2As_2 beobachtet. Die offensichtliche Feldabhängigkeit der elektronischen Struktur ist völlig unverstanden und könnte als Ausgangspunkt für weitere Forschung zu den Pniktiden dienen.

A. Anhang

A.1. Spezifischer Widerstand von $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ und $(\text{Ba},\text{Na})\text{Fe}_2\text{As}_2$

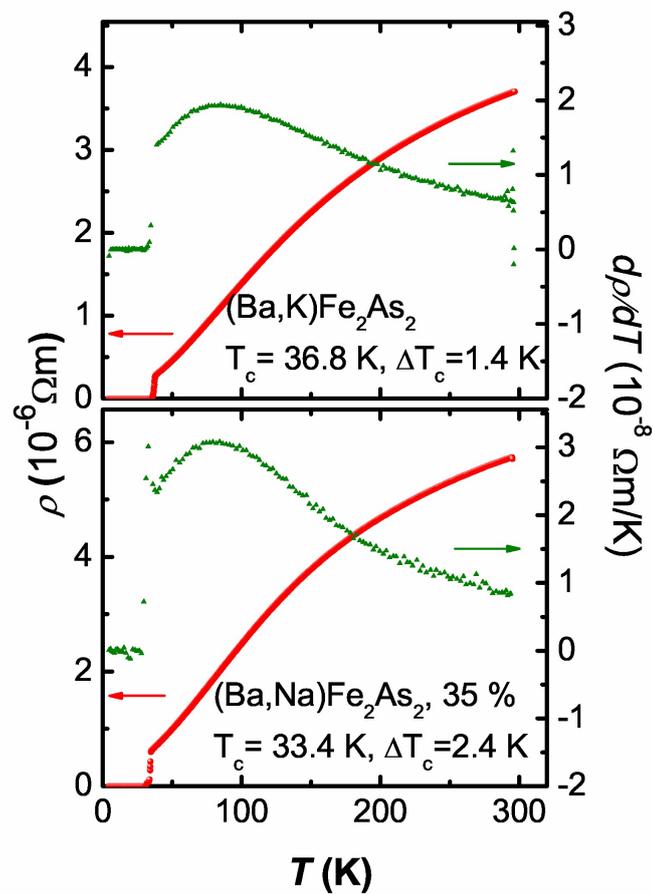


Abbildung A.1.: Spezifischer Widerstand von einkristallinem $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ und $(\text{Ba},\text{Na})\text{Fe}_2\text{As}_2$. $d\rho/dT$ ist als grüne Kurve ebenfalls mit angegeben.

A.2. Spezifischer Widerstand von $(\text{Ba,Eu})(\text{Fe,Co})_2\text{As}_2$

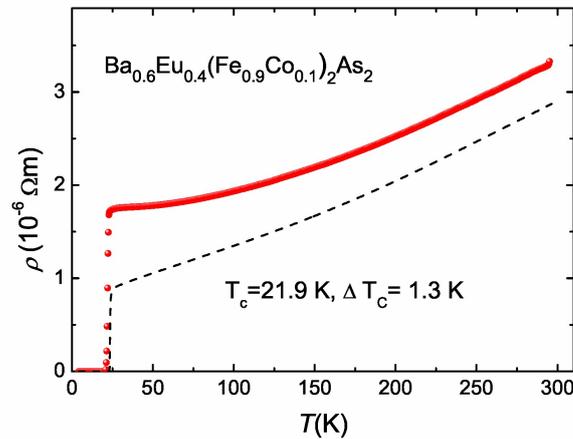


Abbildung A.2.: Spezifischer Widerstand von einkristallinem $(\text{Ba,Eu})(\text{Fe,Co})_2\text{As}_2$. Die schwarze gestrichelte Kurve gibt den Widerstand für gleichen Co- Gehalt, aber gänzlich ohne Europium, wieder.

A.3. Spezifischer Widerstand von $\text{Gd}(\text{O,F})\text{FeAs}$

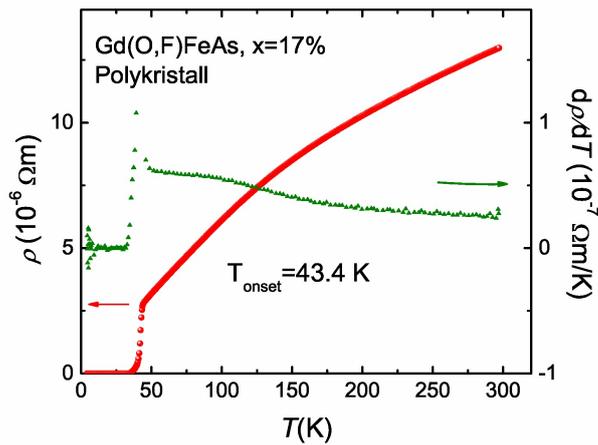


Abbildung A.3.: Spezifischer Widerstand von polykristallinem $\text{Gd}(\text{O,F})\text{FeAs}$ (mit $d\rho/dT$)

A.4. Spezifischer Widerstand von $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ und LiFeAs

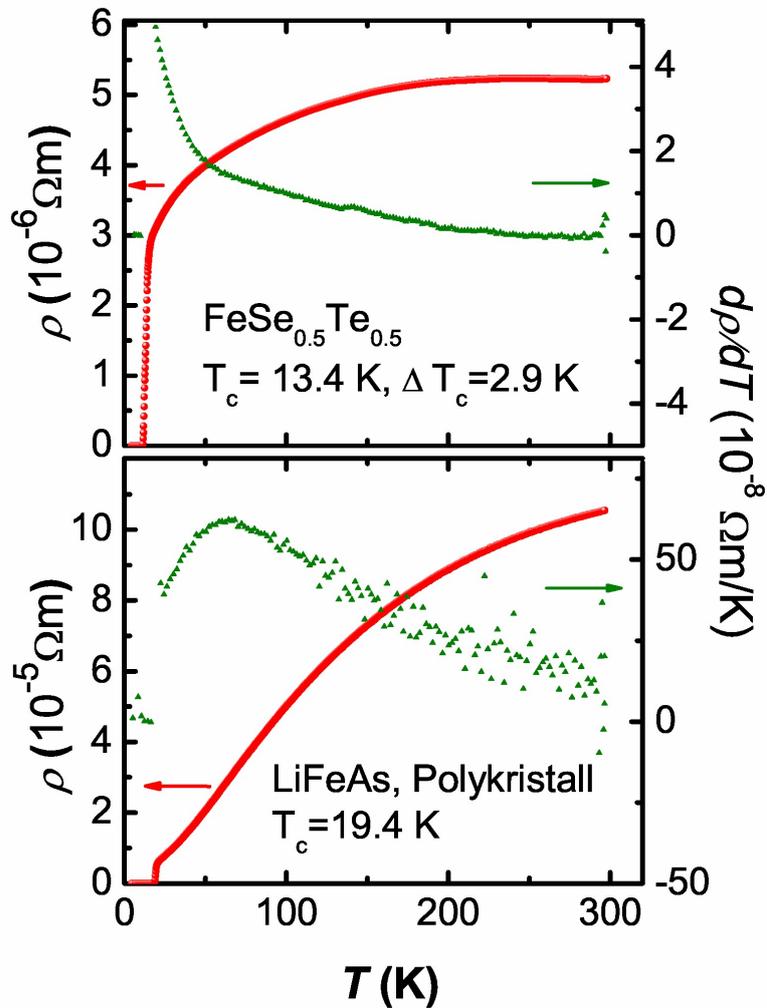


Abbildung A.4.: Spezifischer Widerstand von einkristallinem $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ (oben) und polykristallinem LiFeAs

A.5. Wärmeleitfähigkeit κ und Thermokraft S für $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, $x = 5\%$

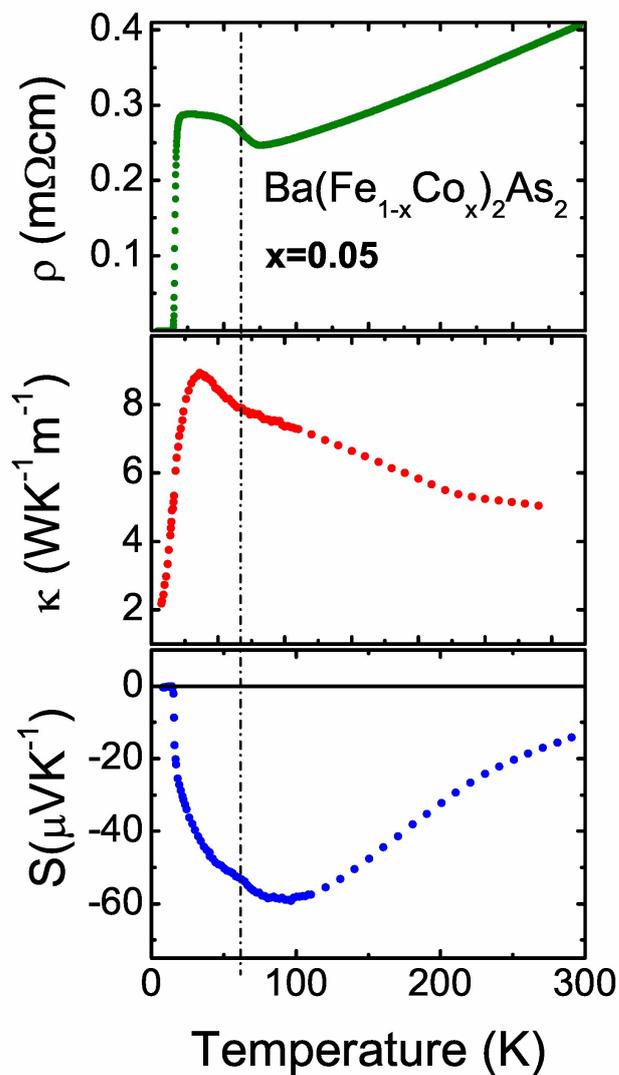


Abbildung A.5.: Die Wärmeleitfähigkeit κ (mittleres Fenster) und die Thermokraft (unteres Fenster) für BaFe_2As_2 , 5% dotiert. Beide Kurven zeigen Anomalien, wie der spezifische Widerstand $\rho(T)$, am magnetischen/strukturellen Phasenübergang

Literaturverzeichnis

- [1] N. Ni, M. E. Tillman, J.-Q. Yan, A. Kracher, S. T. Hannahs, S. L. Bud'ko und P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **78**, 214515 (2008).
- [2] P. Mueller und A. V. Ustinov, *The Physics of Superconductors - Introduction to Fundamentals and Applications*, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 1997.
- [3] W. Buckel und R. Kleiner, *Supraleitung - Grundlagen und Anwendung*, Jgg. 6, Wiley- VCH- Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
- [4] J. G. Bednorz und K. A. Mueller, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **64**, 189 (1986).
- [5] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano und H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [6] G. Wu, Y. L. Xie, H. Chen, M. Zhong, R. H. Liu, B. C. Shi, Q. J. Li, X. F. Wang, T. Wu, Y. J. Yan, J. J. Ying und X. H. Chen, *ArXiv e-prints* (2008).
- [7] A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. J. Singh und D. Mandrus, *Physical Review Letters* **101**, 117004 (2008).
- [8] J. H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, P. C. W. Chu und A. M. Guloy, *Phys. Rev. B* **78**, 060505 (2008).
- [9] F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan und M.-K. Wu, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **105**, 14262 (2008).
- [10] C. Lester, J.-H. Chu, J. G. Analytis, S. C. Capelli, A. S. Erickson, C. L. Condon, M. F. Toney, I. R. Fisher und S. M. Hayden, *Phys. Rev. B* **79**, 144523 (2009).
- [11] J.-H. Chu, J. G. Analytis, C. Kucharczyk und I. R. Fisher, *Phys. Rev. B* **79**, 014506 (2009).
- [12] H. Luetkens, Z. Shermadini, H. Kühne, H.-H. Klauss, R. Khasanov und A. Amato, *μ Sr on $CaFe_{1.9}Co_{0.1}As_2$ -SE1781-xtal GPS 2009*.
- [13] M. S. Torikachvili, S. L. Bud'ko, N. Ni und P. C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 057006 (2008).

- [14] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik.*, Jgg. 7, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [15] R. G. Chambers, *Electrons in Metals and Semiconductors*, Chapman and Hall.
- [16] G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [17] D. J. Singh und M.-H. Du, Phys. Rev. Lett. **100**, 237003 (2008).
- [18] C. P. Poole, H. A. Farach und R. J. Creswick, *Superconductivity*, Academic Press, Inc, 1995.
- [19] S. Aswartham, *Persönliche Mitteilung*.
- [20] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 7. Viel-Teilchen-Theorie.*, Springer Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [21] P. Fazekas, *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1999.
- [22] Keithley Instruments, Inc., Cleveland, Ohio, U.S.A., *Model 7168 Scanner Card. Instruction Manual*, 1991.
- [23] S. Aswartham, C. Nacke, G. Friemel, N. Leps, S. Wurmehl, C. Hess, R. Klingeler, G. Behr, B. Büchner und S. Singh*, to be published (2010).
- [24] L. Harnagea, *Persönliche Mitteilungen*.
- [25] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes und R. Pöttgen, Physical Review B **78**, 020503 (2008).
- [26] Keithley, *2182 Nanovoltmeter and 6221 Current source Specifications.*, Keithley Instruments Inc.
- [27] LakeShore, *Model 211 Temperature Monitor. User's Manual*, Lake Shore Cryotronics, Inc.
- [28] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya und H. Hosono, Journal of the American Chemical Society **128**, 10012 (2006).
- [29] R. Zhi-An, L. Wei, Y. Jie, Y. Wei, S. Xiao-Li, Zheng-Cai, C. Guang-Can, D. Xiao-Li, S. Li-Ling, Z. Fang und Z. Zhong-Xian, Chinese Physics Letters **25**, 2215 (2008).
- [30] G. F. Chen, Z. Li, D. Wu, G. Li, W. Z. Hu, J. Dong, P. Zheng, J. L. Luo und N. L. Wang, Phys. Rev. Lett. **100**, 247002 (2008).

- [31] C. de la Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Li, W. Ratcliff, II, J. L. Zarestky, H. A. Mook, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang und P. Dai, *NATURE* **453**, 899 (2008).
- [32] S. Lebègue, *Phys. Rev. B* **75**, 035110 (2007).
- [33] X. H. Chen, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen und D. F. Fang, *Nature* **453**, 761 (2008).
- [34] T. Nomura, S. W. Kim, Y. Kamihara, M. Hirano, P. V. Sushko, K. Kato, M. Takata, A. L. Shluger und H. Hosono, *Superconductor Science and Technology* **21**, 125028 (2008).
- [35] J. Dong, H. J. Zhang, G. Xu, Z. Li, G. Li, W. Z. Hu, D. Wu, G. F. Chen, X. Dai, J. L. Luo, Z. Fang und N. L. Wang, *EPL (Europhysics Letters)* **83**, 27006 (6pp) (2008).
- [36] A. Kondrat, J. E. Hamann-Borrero, N. Leps, M. Kosmala, O. Schumann, A. Köhler, J. Werner, G. Behr, M. Braden, R. Klingeler, B. Büchner und C. Hess, *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* **70**, 461 (2009).
- [37] H.-H. Klauss, H. Luetkens, R. Klingeler, C. Hess, F. J. Litterst, M. Kraken, M. M. Korshunov, I. Eremin, S.-L. Drechsler, R. Khasanov, A. Amato, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner und B. Büchner, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 077005 (2008).
- [38] H. Luetkens, H.-H. Klauss, M. Kraken, F. J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, M. Kosmala, O. J. Schumann, M. Braden, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner und B. Buechner, *Nat Mater* **8**, 305 (2009).
- [39] A. J. Drew, C. Niedermayer, P. J. Baker, F. L. Pratt, S. J. Blundell, T. Lancaster, R. H. Liu, G. Wu, X. H. Chen, I. Watanabe, V. K. Malik, A. Dubroka, M. Rossle, K. W. Kim, C. Baines und C. Bernhard, *Nat Mater* **8**, 310 (2009).
- [40] J. E. Hamann Borrero et. al., Veröffentlichung in Vorbereitung. (2010).
- [41] K. Ahilan, F. L. Ning, T. Imai, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales und D. Mandrus, *Phys. Rev. B* **79**, 214520 (2009).
- [42] A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, C. Geibel und H. Rosner, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 207004 (2008).
- [43] M. Rotter, M. Tegel und D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107006 (2008).
- [44] Y. Qi, Z. Gao, L. Wang, D. Wang, X. Zhang und Y. Ma, *New Journal of Physics* **10**, 123003 (6pp) (2008).

- [45] Q. Huang, Y. Qiu, W. Bao, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, T. Wu, G. Wu und X. H. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 257003 (2008).
- [46] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **78**, 094511 (2008).
- [47] S. D. Wilson, Z. Yamani, C. R. Rotundu, B. Freelon, E. Bourret-Courchesne und R. J. Birgeneau, *Phys. Rev. B* **79**, 184519 (2009).
- [48] M. Yi, D. H. Lu, J. G. Analytis, J.-H. Chu, S.-K. Mo, R.-H. He, M. Hashimoto, R. G. Moore, I. I. Mazin, D. J. Singh, Z. Hussain, I. R. Fisher und Z.-X. Shen, *Phys. Rev. B* **80**, 174510 (2009).
- [49] T. Kondo, R. M. Fernandes, R. Khasanov, C. Liu, A. D. Palczewski, N. Ni, M. Shi, A. Bostwick, E. Rotenberg, J. Schmalian, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield und A. Kaminski, *Phys. Rev. B* **81**, 060507 (2010).
- [50] V. Brouet, M. Marsi, B. Mansart, A. Nicolaou, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, F. Rullier-Albenque, A. Forget und D. Colson, *Phys. Rev. B* **80**, 165115 (2009).
- [51] D. K. Pratt, W. Tian, A. Kreyssig, J. L. Zarestky, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman und R. J. McQueeney, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 087001 (2009).
- [52] L. Fang, H. Luo, P. Cheng, Z. Wang, Y. Jia, G. Mu, B. Shen, I. I. Mazin, L. Shan, C. Ren und H.-H. Wen, *Phys. Rev. B* **80**, 140508 (2009).
- [53] Y. Yin, M. Zech, T. L. Williams, X. F. Wang, G. Wu, X. H. Chen und J. E. Hoffman, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 097002 (2009).
- [54] P. C. Canfield, S. L. Bud'ko, N. Ni, J. Q. Yan und A. Kracher, *Phys. Rev. B* **80**, 060501 (2009).
- [55] L. X. Yang, Y. Zhang, H. W. Ou, J. F. Zhao, D. W. Shen, B. Zhou, J. Wei, F. Chen, M. Xu, C. He, Y. Chen, Z. D. Wang, X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, X. H. Chen, M. Arita, K. Shimada, M. Taniguchi, Z. Y. Lu, T. Xiang und D. L. Feng, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 107002 (2009).
- [56] A. I. Goldman, D. N. Argyriou, B. Ouladdiaf, T. Chatterji, A. Kreyssig, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield und R. J. McQueeney, *Phys. Rev. B* **78**, 100506 (2008).
- [57] C. Liu, T. Kondo, N. Ni, A. D. Palczewski, A. Bostwick, G. D. Samolyuk, R. Khasanov, M. Shi, E. Rotenberg, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield und A. Kaminski, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 167004 (2009).
- [58] N. Ni, S. Nandi, A. Kreyssig, A. I. Goldman, E. D. Mun, S. L. Bud'ko und P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **78**, 014523 (2008).

- [59] D. L. Sun, Y. Liu und C. T. Lin, Phys. Rev. B **80**, 144515 (2009).
- [60] H. Lee, E. Park, T. Park, V. A. Sidorov, F. Ronning, E. D. Bauer und J. D. Thompson, Phys. Rev. B **80**, 024519 (2009).
- [61] M. S. Torikachvili, S. L. Bud'ko, N. Ni, P. C. Canfield und S. T. Hannahs, Phys. Rev. B **80**, 014521 (2009).
- [62] A. Kreyssig, M. A. Green, Y. Lee, G. D. Samolyuk, P. Zajdel, J. W. Lynn, S. L. Bud'ko, M. S. Torikachvili, N. Ni, S. Nandi, J. B. Leão, S. J. Poulton, D. N. Argyriou, B. N. Harmon, R. J. McQueeney, P. C. Canfield und A. I. Goldman, Phys. Rev. B **78**, 184517 (2008).
- [63] T. Goko, A. A. Aczel, E. Baggio-Saitovitch, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. P. Carlo, G. F. Chen, P. Dai, A. C. Hamann, W. Z. Hu, H. Kageyama, G. M. Luke, J. L. Luo, B. Nachumi, N. Ni, D. Reznik, D. R. Sanchez-Candela, A. T. Savici, K. J. Sikes, N. L. Wang, C. R. Wiebe, T. J. Williams, T. Yamamoto, W. Yu und Y. J. Uemura, Phys. Rev. B **80**, 024508 (2009).
- [64] W. Yu, A. A. Aczel, T. J. Williams, S. L. Bud'ko, N. Ni, P. C. Canfield und G. M. Luke, Phys. Rev. B **79**, 020511 (2009).
- [65] A. I. Goldman, A. Kreyssig, K. Prokeš, D. K. Pratt, D. N. Argyriou, J. W. Lynn, S. Nandi, S. A. J. Kimber, Y. Chen, Y. B. Lee, G. Samolyuk, J. B. Leão, S. J. Poulton, S. L. Bud'ko, N. Ni, P. C. Canfield, B. N. Harmon und R. J. McQueeney, Phys. Rev. B **79**, 024513 (2009).
- [66] P. Cheng, H. Yang, Y. Jia, L. Fang, X. Zhu, G. Mu und H.-H. Wen, Phys. Rev. B **78**, 134508 (2008).
- [67] S. C. Riggs, R. D. McDonald, J. B. Kemper, Z. Stegen, G. S. Boebinger, F. F. Balakirev, Y. Kohama, A. Migliori, H. Chen, R. H. Liu und X. H. Chen, Journal of Physics: Condensed Matter **21**, 412201 (5pp) (2009).
- [68] H. Luo, P. Cheng, Z. Wang, H. Yang, Y. Jia, L. Fang, C. Ren, L. Shan und H. Wen, Physica C: Superconductivity **469**, 477 (2009).
- [69] A. Kondrat, *Unpublizierte Hall- Effekt Daten zu $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. Korrespondenz.*

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meinen wissenschaftlichen Betreuern bedanken. Mein Dank gilt Prof. Dr. Büchner, der mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Diplomarbeit am Institut für Festkörperforschung, IFW Dresden, anzufertigen. Ich habe das exzellente wissenschaftliche Personal und die hervorragende technische Ausstattung sehr zu schätzen gelernt.

Weiterhin danke ich meinem Betreuer Dr. Christian Heß, der mir die Gelegenheit gegeben hat, an dem hochaktuellen Feld der eisenbasierten Supraleiter zu forschen. Der wissenschaftliche Austausch war, unter anderem durch die Vielzahl an Pniktid-Treffen und Gruppenseminaren, sehr gewinnbringend.

Ich danke Agnieszka Kondrat und Nikolai Hlubek für die technische Unterstützung im Labor und für die Einführung in das ABC der Probenkontaktierung.

Ich danke Martin Philipp für die erfolgreiche Zusammenarbeit am Aufbau des Widerstandsschnellmessstabs. Falk Herold und Danny Baumann möchte ich für ihren wichtigen Beitrag an der technischen Realisierung dieses Projektes danken. Falk und alle Mitarbeiter der Werkstatt waren darüber hinaus immer sehr hilfreich, wenn es um die Fertigung kleinerer Bauteile ging.

Mein weiterer Dank gilt Saicharan Aswartham, Dr. Luminita Harnagea, Claudia Nacke, Dr. Sabine Wurmehl, Jochen Werner, Andreia Popa, Michael Schulze und Dr. Günter Behr, die mich stets mit frischen Kristallen versorgt haben. Weiterhin war der wissenschaftliche Dialog wesentlich für das Verständnis meiner Widerstandsdaten.

Mein Dank geht auch an alle weiteren Personen, mit denen ich korrespondiert habe: Dr. Surjeet Singh, Norman Leps, Mahmoud Abdel-Hafez, Dr. Ulrike Stockert und Dr. Rüdiger Klingeler.

Ich danke Prof. Dr. Klauß, der sich als Gutachter für diese Diplomarbeit zur Verfügung gestellt hat.

In diesem Zusammenhang möchte ich auch Dirk Bombor und Martin Bauch für das Korrekturlesen danken. Die technischen Diskussionen in den letzten Wochen meiner Diplomzeit waren sehr interessant.

Einen großen Dank möchte ich meinen Eltern aussprechen. Sie haben mich auf dem langen Weg durch das Studium begleitet und alle meine Entscheidungen unterstützt. Sie haben die Voraussetzungen geschaffen, die mir eine sehr gute Ausbildung erlaubten und so das Entstehen dieser Diplomarbeit überhaupt erst ermöglichten.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Gerd Friemel

Dresden, 18.Mai 2010

