

Wärmeleitvermögen von Niob bei kryogenischen Temperaturen

Diplomarbeit
von
Thomas Schilcher
aus Kirchseeon

durchgeführt am
Institut für Angewandte Physik der Universität Regensburg /
Deutschen Elektronen Synchrotron Hamburg
unter Anleitung von Prof. Dr. W. Schoepe und Prof. Dr. P. Schmüser

Februar 1995

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Wärmeleitfähigkeit von Niob bei tiefen Temperaturen	4
2.1	Festkörpertheoretische Grundlagen	5
2.1.1	Elektronen im Kristall	5
2.1.2	Phononen	7
2.2	Elektronische Wärmeleitfähigkeit λ_e^n im normalleitenden Zustand	15
2.3	Elektronische Wärmeleitfähigkeit λ_e^s im supraleitenden Zustand	19
2.4	Phononische Wärmeleitfähigkeit λ_{ph}^n im normalleitenden Zustand	22
2.5	Phononische Wärmeleitfähigkeit λ_{ph}^s im supraleitenden Zustand	27
3	Meßapparatur	29
3.1	Aufbau der Apparatur	29
3.2	Kryotechnischer Aufbau	34
3.3	Meßplatzaufbau	35
3.4	Temperaturmeßsystem	37
3.5	Kontroll- und Steuerprogramm für eine λ -Messung	44
3.6	Meßunsicherheiten	46
3.6.1	Meßungenauigkeit bei der Bestimmung der Leistung P	46
3.6.2	Meßungenauigkeiten bei der Bestimmung der Sensorabstände l	47
3.6.3	Meßungenauigkeit bei der Bestimmung der Querschnittsfläche A	48
3.6.4	Meßungenauigkeit bei der Bestimmung der Temperaturdifferenz ΔT	48
3.6.5	Meßungenauigkeit der Absoluttemperatur	49
3.6.6	Gesamte Meßunsicherheit der Wärmeleitfähigkeit	50
4	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	54
4.1	Wärmeleitfähigkeit von hochreinem Niob für die Herstellung von Hohlraumresonatoren	54
4.2	Parametrisierung der Wärmeleitfähigkeit λ	58
5	Zusammenfassung	72

Kapitel 1

Einleitung

Für die Erforschung der Materie, ihrer Grundbausteine und der fundamentalen Wechselwirkungen zwischen ihnen sind Teilchenbeschleuniger ein unverzichtbares Hilfsmittel. Dabei spielen Elektron-Positron-Beschleuniger eine besonders große Rolle, da die durch sie erzeugten tief inelastischen Stöße von Elektron-Positron-Paaren eine sehr klare Dynamik haben und zur Untersuchung komplexer Teilchenstrukturen sehr gut geeignet sind. In Speicherringen emittieren die sich auf gekrümmten Bahnen bewegenden Elektronen und Positronen elektromagnetische Strahlung, die Synchrotronstrahlung genannt wird. Die abgestrahlte Energie steigt dabei mit der vierten Potenz der Strahlenergie an. Eine technisch und finanziell tragbare Grenze ist bei Strahlenergien von einigen 10 GeV erreicht. Die derzeit größten Elektron-Positron-Beschleuniger sind SLAC (Linearbeschleuniger in Stanford, USA) mit Strahlenergien von ca. 50 GeV und LEP (Speicherring am CERN, Genf, Schweiz) mit Strahlenergien von 60 GeV, die in der letzten Ausbaustufe auf 95 GeV erhöht werden sollen.

Eine Vielzahl von physikalischen Fragen könnte durch Elektron-Positron-Reaktionen im Energiebereich bis zu einigen 100 GeV beantwortet werden, die sich sinnvollerweise nur mit Linearbeschleunigern erreichen lassen. Für deren Realisierung stehen zwei Konzepte zur Verfügung. Die Beschleunigung der Elektronen und Positronen kann mit Hilfe von warmen oder mit supraleitenden Beschleunigungsstrukturen (Kavitäten) vorgenommen werden. Letztere haben im Gegensatz zu warmen Kavitäten mehrere technische Vorteile, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

Eine wesentliche Bedingung für die Realisierung eines supraleitenden Linearbeschleunigers ist allerdings das Erreichen einer hohen Beschleunigungsfeldstärke, damit die Länge der Beschleunigungsstrecke und dadurch die Kosten auf ein tragbares Maß reduziert werden können.

Im Rahmen einer internationalen Kollaboration ist der Bau eines supraleitenden Elektronen-Linearbeschleunigers TESLA (TeV Superconducting Linear Accelerator) mit einer Schwerpunktsenergie von 0.5 TeV und einer maximalen Beschleunigungsfeldstärke von 25 MV/m geplant. Letztere liegt damit um einen Faktor fünf über den heutzutage gebräuchlichen Beschleunigungsfeldstärken von 5 MV/m. Um zu demonstrieren, daß die Bedingungen für die Errichtung einer großen Maschine erfüllt werden können, wird derzeit am Deut-

schen Elektronen Synchrotron ein Test-Linearbeschleuniger TTF (TESLA-Test-Facility) mit einer Strahlenergie von 500 MeV aufgebaut. Die hierfür entwickelten neunzelligen Hohlraumresonatoren (Abb. 1.1) werden aus dem supraleitenden Metall Niob gefertigt, das eine hohe Sprungtemperatur T_c von 9.26 K und ein großes kritisches Magnetfeld H_c von 0.198 T (bei $T = 0$ K) besitzt. Der Betrieb dieser Strukturen ist bei einer Temperatur von 1.9 K vorgesehen.

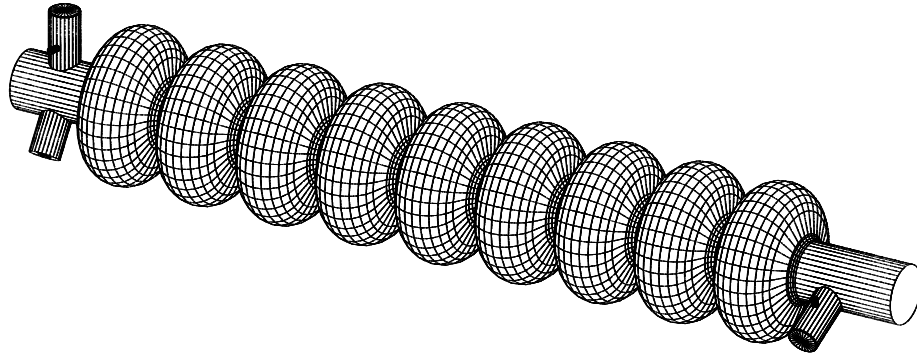


Abb. 1.1: neunzelliger 1.3 GHz TESLA-Hohlraumresonator aus Niob

Die maximal erreichbare Feldstärke in einer Kavität wird im wesentlichen durch Feldemission und durch thermische Zusammenbrüche begrenzt. Die in den Hohlraumresonatoren eingekoppelten elektromagnetischen Hochfrequenzfelder dringen mit einer exponentiell abfallenden Tiefe in das supraleitende Metall ein und erzeugen dort Hochfrequenzverluste. Die so deponierte Energie kann unter Umständen gerade an mikroskopisch kleinen Defekten zu einem starken Temperaturanstieg führen. Breitet sich die lokale Erwärmung rapide zu einem makroskopischen Bereich aus, in dem die Temperatur die kritische Temperatur T_c überschreitet, so wird dort die im Resonator in Form von elektromagnetischen Feldern gespeicherte Energie aufgrund eines wesentlich größeren Oberflächenwiderstandes schlagartig in Wärme umgesetzt. Ein solcher thermischer Zusammenbruch, auch Quench genannt, kann durch eine gute Wärmeleitfähigkeit des Metalls zu höheren Feldstärken hin verschoben werden. Die maximal erreichbare Feldstärke ist direkt proportional zur Wurzel der Wärmeleitfähigkeit [Tückmantel]. Um Beschleunigungsfeldstärken von 25 MV/m zu erreichen, müssen deshalb neben extrem guten Oberflächenbeschaffenheiten die Wärmeleitfähigkeiten der Resonatoren aus Niob vergrößert werden.

Eine Möglichkeit hierzu ist die Verwendung von hochreinem Niob als Ausgangsbasis bei der Herstellung der Kavitäten, eine andere ist das Anwenden von verschiedenen Präparationsmethoden. Hierunter fällt zum einen der Einsatz von Schichtgettermaterialien wie Titan, in das Restgase aus dem Niob-Material vorzugsweise diffundieren. Zum anderen

können durch Rekristallisationsglühprozesse die Mechanismen reduziert werden, die für eine Begrenzung der Wärmeleitfähigkeit verantwortlich sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein vollautomatischer Meßplatz zur Messung der Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich von 1.7 K bis 30 K aufgebaut. Damit können durch Testmessungen die Verfahrensparameter wie Glühzeiten, Glühtemperaturen und Druck im Ofen optimiert werden, so daß die Wärmeleitfähigkeit maximiert wird. Ein vor der Beschreibung der Apparatur angeführtes Kapitel vermittelt eine Einführung in die Theorie der Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen. Es wurden fünf Niob-Proben gemessen, die für das TESLA-Projekt von Bedeutung sind. Die experimentellen Ergebnisse und deren Diskussion sind in Kapitel 4 dargestellt. Darin wird auch der Versuch unternommen, die Wärmeleitfähigkeitskurven zu parametrisieren, um eventuell deren Verlauf allein aus der Kenntnis des Restwiderstandsverhältnisses von Niob und der mittleren Korngröße vorhersagen zu können.

Kapitel 2

Wärmeleitfähigkeit von Niob bei tiefen Temperaturen

Wärmeleitung ist ein Phänomen des Ungleichgewichts und tritt deshalb nur dann auf, wenn ein Temperaturgradient entlang eines Körpers existiert. Dabei wird beobachtet, daß die resultierende Wärmestromdichte dem Temperaturgradienten proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor λ wird definiert als Wärmeleitfähigkeit des entsprechenden Materials, wobei diese im allgemeinen eine Funktion der Temperatur ist.

$$\vec{q} = -\lambda(T) \cdot \vec{\nabla}T \quad (2.1)$$

Der Betrag der Wärmestromdichte \vec{q} ist die Wärmeenergie, die pro Zeit- und Flächeneinheit durch eine zum Temperaturgradienten senkrechte Fläche fließt.

Der Wärmetransport in einem Metall wird durch zwei Mechanismen bewirkt, deren Anteile additiv sind: Wärmeleitung durch Phononen und Wärmeleitung durch Elektronen.

$$\lambda = \lambda_{ph} + \lambda_e \quad (2.2)$$

Die Elektronen in Metallen können näherungsweise als ein Gas von freie, nichtwechselwirkende Fermi-Teilchen aufgefaßt werden, die der Fermi-Dirac-Statistik gehorchen, während die Phononen als Quanten der Gitterschwingung Bosonen sind und der Bose-Einstein-Statistik folgen. Mit diesem einfachen Modell können Abhängigkeiten der Wärmeleitfähigkeit, insbesondere von der Temperatur T , qualitativ erklärt werden. Im Rahmen der klassischen kinetischen Gastheorie wird die Wärmeleitfähigkeit durch

$$\lambda = \frac{1}{3}c_v v l = \frac{1}{3}c_v v^2 \tau \quad (2.3)$$

beschrieben. Hierbei ist c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, v die mittlere Teilchengeschwindigkeit, l die mittlere freie Weglänge zwischen den Wechselwirkungen eines Teilchens und $\tau = l/v$ die zugehörige Relaxationszeit. Im Unterschied zum klassischen atomaren Gas, bei dem die spezifische Wärmekapazität unabhängig von der Temperatur

ist, treten bei den zu behandelnden Elektronen- und Phononengasen deutliche Unterschiede auf. Zum Verständnis der verschiedenen Anteile der Wärmeleitfähigkeit wird im Abschnitt 2.1 das verwendete Festkörpermodell vorgestellt.

Die Wärmeleitfähigkeit eines normalleitenden reinen Metalls wird fast ausschließlich durch Elektronen getragen, so daß demgegenüber der Beitrag der Phononen zu vernachlässigen ist. Dieser muß erst für verunreinigte Metalle, Legierungen und vor allem für supraleitende Materialien betrachtet werden, da hier der elektronische Anteil sehr stark abnehmen kann. Das untersuchte Nebengruppenelement Niob ist ein Supraleiter zweiter Art mit einer Sprungtemperatur T_c von 9.26 K. Es wird deshalb im folgenden eine separate Betrachtung von phononischer und elektronischer Wärmeleitfähigkeit im normal- und supraleitenden Zustand vorgenommen. Die einzelnen Leitfähigkeiten werden je nach Temperaturbereich durch verschieden starke Streumechanismen begrenzt. Der resultierende thermische Widerstand ist definiert als der Kehrwert der Wärmeleitfähigkeit.

$$W := \frac{1}{\lambda} \quad (2.4)$$

Zur Vereinfachung des Problems nimmt man nun an, daß sich die einzelnen Streumechanismen nicht gegenseitig beeinflussen. Daraus resultiert eine einfache Aufsummierung der thermischen Widerstände, die von den einzelnen Streuprozessen A, B, ... stammen.

$$W = W_A + W_B + \dots \quad (2.5)$$

2.1 Festkörpertheoretische Grundlagen

Bei der Diskussion der elektronischen und phononischen Wärmeleitfähigkeiten ist für die Abschätzung einer Temperaturabhängigkeit nach Gl. (2.3) das Verhalten der Größen c_v , v und l maßgebend. Die thermodynamischen Eigenschaften der Elektronen und Phononen werden getrennt behandelt.

2.1.1 Elektronen im Kristall

Sind in einem Kristall die Ausdehnungen der atomaren Wellenfunktionen der höchsten besetzten Energieniveaus groß im Verhältnis zu den Abständen zwischen nächsten Nachbarn, so bewirkt der Überlapp eine Aufspaltung der Energieterme zu quasi-kontinuierlichen Bändern. Die darin enthaltenen Valenzelektronen sind nicht mehr lokalisiert. Für den Fall, daß das oberste Band nur teilweise gefüllt ist, können den Elektronen infinitesimal kleine Energieportionen zugeführt werden.

Eine Vereinfachung besteht in der sogenannten Einelektronennäherung, welche die Elektron-Elektron-Wechselwirkung vernachlässigt und nur von einem durch die restlichen Elektronen und Atomrümpfe erzeugten periodischen Potential ausgeht. Wird selbst dieses noch als null angesetzt, dann ergibt die zu lösende Schrödingergleichung mit z.B. periodischen

Randbedingungen diskrete Energiezustände eines quasifreien Elektrons, die durch

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \text{mit } k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \quad (2.6)$$

beschrieben werden. Die Randbedingungen erzwingen, daß nur diskrete Wellenzahlvektoren \vec{k} zugelassen sind. Die Gesamtzahl der in der Kugel mit Radius $|\vec{k}|$ enthaltenen möglichen Zustände wird Z genannt. Die Zustandsdichte $D(E) = dZ/dE$ wird definiert als die die Anzahl der Zustände dZ im \vec{k} -Raum, die zwischen den Energiewerten $[E(k), E(k) + dE(k)]$ liegen. Für den Fall des freien dreidimensionalen Elektronengases ist dieses Volumen und damit die Anzahl der darin enthaltenen Zustände dZ proportional zu $k^2 dk$. Mit $|\vec{k}| \sim \sqrt{E}$, $dE \sim k dk$ führt dies zu einer Zustandsdichte, die direkt proportional zur Wurzel der Einteilchenenergie ist.

$$D(E) \sim \sqrt{E} \quad (2.7)$$

Im Grundzustand bei $T=0$ K wird die Gesamtzahl der im Kristall vorhandenen Elektronen unter Beachtung des Pauli-Prinzips sukzessive von unten her auf die Energieniveaus verteilt. Die Grenzenergie, die die besetzten von den unbesetzten Zuständen trennt, heißt Fermi-Energie E_F , die zugeordnete Temperatur $T_F = E_F/k_B$ Fermi-Temperatur und die durch $v_F = \sqrt{2E_F/m}$ definierte Geschwindigkeit die Fermi-Geschwindigkeit.

Bei $T > 0$ K gilt für die Verteilung der Elektronen auf die Energiezustände die Fermi-Dirac-Statistik.

$$f_{FD}(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} \quad (2.8)$$

Das chemische Potential μ ist für $T \rightarrow 0$ mit E_F gleichzusetzen. Die Besetzungszahl $N(E, T)$ der Zustände mit Einteilchenenergien E ergibt sich aus dem Produkt von Zustandsdichte und Verteilungsfunktion.

$$N(E, T) = D(E) \cdot f_{FD}(E, T) \quad (2.9)$$

In Abb. 2.1 ist schematisch die Besetzungszahl als Funktion der Energie bei einer bestimmten Temperatur $0 < T \ll T_F$ aufgetragen. Dem gegenübergestellt ist der reale Verlauf der Zustandsdichte $D(E)$ von Niob (Abb. 2.2), die nicht direkt experimentell bestimmt werden kann und deshalb aus Energiebandstrukturen berechnet werden muß.

Die Fermi-Temperatur von Niob liegt bei $6.18 \cdot 10^4$ K, was einer Fermi-Energie von 5.32 eV entspricht. Bei Raumtemperatur können nur Elektronen in einem Bereich $k_B T \approx 0.025$ eV um die Fermi-Energie E_F thermisch angeregt werden, da lediglich ihnen freie Niveaus zugänglich sind. Der Verlauf der Besetzungszahl $N(E, T)$ ist deshalb selbst bei $T \approx 293$ K annähernd so wie bei $T = 0$ K. Ein Gas, dessen mittlere innere Energie pro Teilchen selbst für $T \rightarrow 0$ viel größer als die mittlere innere Energie eines klassischen Gases $U/N = 3/2 k_B T$ ist, nennt man *entartetes Gas*. Das Fermi-Gas mit $U/N = (3/5) E_F$ ist somit ein entartetes Gas. Allen zur Wärmeleitung beitragenden Elektronen kann in guter Näherung die gleiche Geschwindigkeit v_F zugeordnet werden.

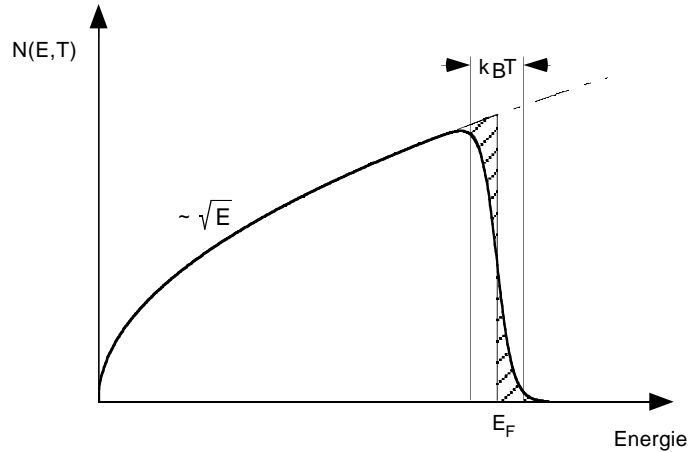


Abb. 2.1: Besetzungszahl des freien dreidimensionalen Elektronengases bei einer Temperatur $0 < T \ll T_F$

Die spezifische Wärmekapazität pro Volumeneinheit ist definiert als die partielle Temperaturableitung der inneren Energie U , bezogen auf das betrachtete Volumen V .

$$c_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.10)$$

Durch Aufsummierung der Einteilchenenergien aller thermisch besetzten Zustände, abzüglich der Energie, die das System bei $T = 0$ K besitzt, erhält man

$$\Delta U(T) = U(T) - U(0) = \int_0^\infty dE D(E) \cdot f_{FD}(E, T) \cdot E - \int_0^{E_F} dE D(E) \cdot E. \quad (2.11)$$

Die ausführliche Rechnung [Ib.Lü. 90] ergibt für die spezifische Wärmekapazität pro Volumeneinheit des freien Elektronengases

$$c_v^e = \frac{\pi^2}{2} n_e k_B \frac{T}{T_F} \sim T \quad \text{für } T \ll T_F. \quad (2.12)$$

Die Größe n_e ist hierin die Elektronendichte im Kristall.

2.1.2 Phononen

Besitzt ein endlicher Kristall N Elementarzellen, die jeweils r Atome enthalten, so hat das gesamte System im Dreidimensionalen $3rN$ Freiheitsgrade der Bewegung. Eine thermische Schwingung der Gitteratome findet um ihre Gleichgewichtslage statt. Bei der Aufstellung der Bewegungsgleichungen wird das Gitterpotential bis zur zweiten Ordnung unter der Annahme kleiner Auslenkungen aus diesen Gleichgewichtslagen entwickelt. Dies wird als harmonische Näherung bezeichnet. Die zweiten Ableitungen des Gitterpotentials nach den Ortskoordinaten, ausgewertet an den Gleichgewichtspositionen, beschreiben

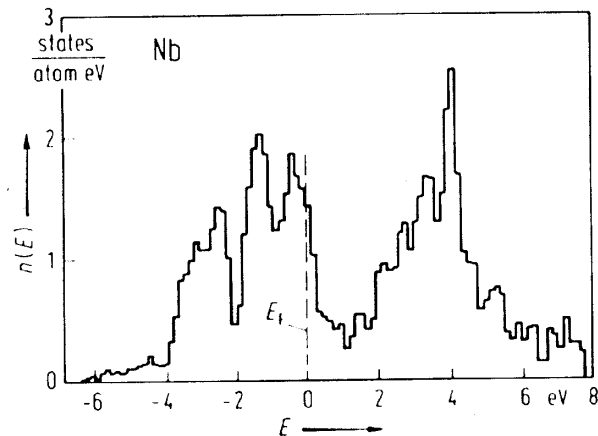


Abb. 2.2: Dichte der Elektronenzustände für das Übergangsmetall Niob [LB 13c]; Zustandsdichte nach der *Plane Wave* Methode berechnet

die Kopplungen der einzelnen Atome untereinander und werden deshalb als Kopplungskonstanten bezeichnet. Anharmonische Kopplungen entstehen durch die Terme höherer Ordnung. Durch einen geeigneten Ansatz läßt sich eine Entkopplung der $3rN$ Differentialgleichungen erreichen. Dieser besteht darin, die Auslenkung eines Atoms aus seiner Gleichgewichtslage als eine Überlagerung von ebenen Wellen darzustellen, die nur an den Gitterpunkten definiert sind. Die Amplituden der ebenen Wellen werden als Normalkoordinaten bezeichnet. Das ursprüngliche Problem reduziert sich dann auf Differentialgleichungen von harmonischen Oszillatoren, die für jeden \vec{k} -Vektor $3r$ unabhängige Lösungen für die Frequenzen $\omega(\vec{k})$ haben. Die Energiequanten der Gitterschwingungen nennt man Phononen, die Abhängigkeit $\omega(\vec{k})$ Dispersionsrelation und die verschiedenen Lösungen für $\omega(\vec{k})$ die Phononenzweige. Ein Kristall mit r Atomen pro Elementarzelle hat somit $3r$ Phononenzweige.

Der Nullpunkt der Energieskala wird so festgesetzt, daß die Nullpunktsenergie der Oszillatoren nicht explizit auftritt. Aufgrund der Diskretheit und Periodizität des Kristallgitters sind die physikalisch relevanten Wellenzahlvektoren ebenfalls diskret und auf die erste Brillouin-Zone beschränkt, in der N \vec{k} -Vektoren liegen. Die erste Brillouin-Zone als Elementarzelle im reziproken Gittervektorraum umfaßt das Volumen, welches durch die mittelsenkrechten Ebenen der Verbindungsgeraden zu den nächsten reziproken Gitterpunkten eingeschlossen wird. Je größer das betrachtete Kristallvolumen ist, d.h. je mehr Atome betrachtet werden, desto dichter liegen die \vec{k} -Vektoren; es wird von einer homogenen, quasikontinuierlichen Verteilung gesprochen.

Durch die harmonische Näherung wird eine vollständige Entkopplung erreicht, d.h. Phononen wechselwirken nicht miteinander. Das birgt aber das Problem in sich, daß in einem idealen Gitter, also in Abwesenheit von Kristalldefekten, Phononen sich ungehindert ausbreiten könnten. Ihre mittlere freie Weglänge wäre unbeschränkt, die Wärmeleitfähigkeit demzufolge unendlich hoch und das Erreichen eines thermischen Gleichge-

wichts unmöglich. Erst durch Berücksichtigung der anharmonischen Kopplungen können Phononen in Wechselwirkung treten, was quantenmechanisch im Rahmen einer Störungstheorie behandelt wird. In Abb. 2.3 sind Prozesse dargestellt, die durch die anharmonischen Terme dritter und vierter Ordnung beschrieben werden. Im weiteren sollen nur die mit größerer Wahrscheinlichkeit auftretenden Drei-Phononen-Prozesse betrachtet werden.

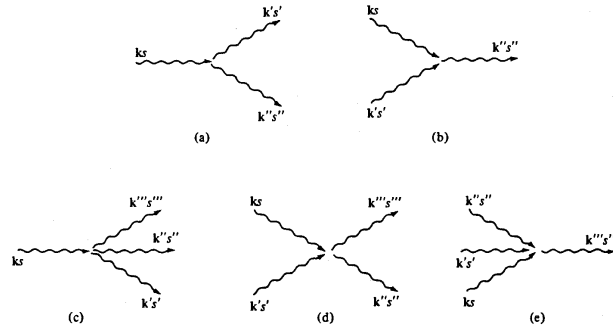


Abb. 2.3: Wechselwirkungen von Phononen des Phononenzweiges s durch Störungstheorie mit anharmonischen Termen des Gitterpotentials [Ashcroft 76]
(a), (b) Drei-Phonon-Prozesse: Erzeugung und Vernichtung eines Phonons
(c), (d), (e) Vier-Phonon-Prozesse

Eine elastische Welle in einem Kristall wird durch Phononen charakterisiert, die sich wie Teilchen verhalten und absorbiert, emittiert oder gestreut werden können. Im Gegensatz zu realen Teilchen besitzen Phononen aber keinen wirklichen Impuls, da sie eine kollektive Anregung des Kristallgitters sind. Sie haben nichts mit dem einzelnen Impuls eines Atoms zu tun haben, sondern mit dem Gesamtimpuls aller Atome, der für einen ruhenden Kristall verschwindet. Dennoch zeigt sich, daß sie einen sogenannten Quasiimpuls oder Kristallimpuls $\hbar\vec{k}$ besitzen, der allerdings nur bis auf einen reziproken Gittervektor \vec{G} genau definiert ist. Für Phononen gilt Energie- und Quasiimpulserhaltung. Letztere wird durch folgende Gleichungen beschrieben.

$$\hbar\vec{k}_1 = \hbar\vec{k}'_1 + \hbar\vec{k}'_2 + \vec{G} \quad (\text{Phononemission}) \quad (2.13)$$

$$\hbar\vec{k}_1 + \hbar\vec{k}_2 = \hbar\vec{k}'_1 + \vec{G} \quad (\text{Phononabsorption}) \quad (2.14)$$

Für Prozesse der Art wie in Abb. 2.3 (b) gibt es dadurch zwei Fälle. Der resultierende \vec{k} -Vektor liegt noch innerhalb der ersten Brillouin-Zone, oder er liegt außerhalb und kann durch Addition eines reziproken Gittervektors in diese zurückgeklappt werden. Der erste Fall wird deshalb als *Normalprozeß* und der zweite als *Umklapp-Prozeß bezeichnet*, da sich hier die Ausbreitungsrichtung der Phononen umkehrt. Diese Umkehrung entspricht einem Wärmewiderstand.

Die Kristallstruktur des untersuchten Elements Niob ist kubisch raumzentriert und enthält ein Atom pro primitiver Elementarzelle ($r=1$). Das zugehörige reziproke Gitter ist kubisch flächenzentriert. Abbildung 2.4 zeigt die Brillouin-Zone von Niob im \vec{k} -Raum und die primitive Elementarzelle. In Abb. 2.5 sind die Dispersionsrelationen von verschiedenen Moden für verschiedene Ausbreitungsrichtungen von \vec{k} dargestellt.

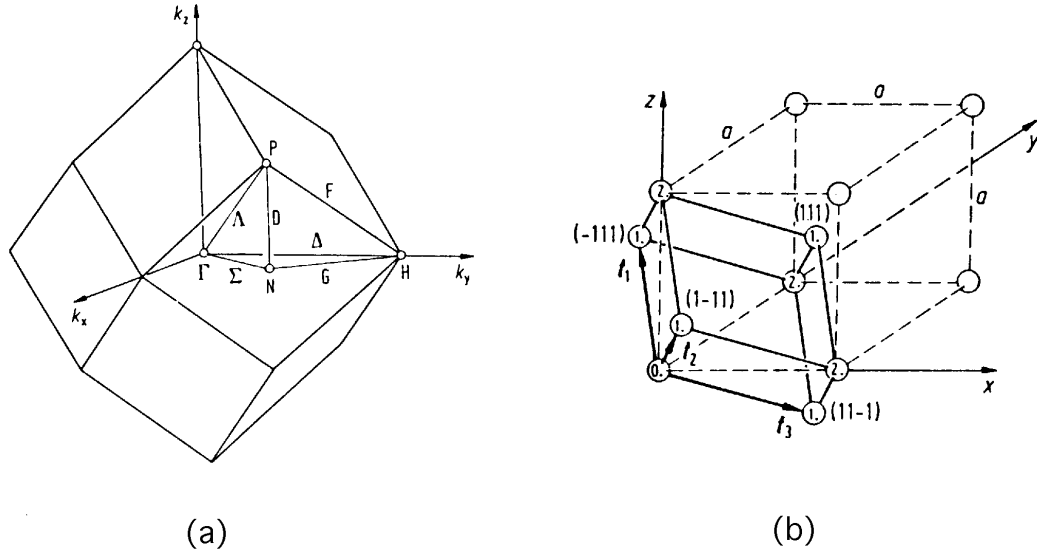


Abb. 2.4: (a) Brillouin-Zone von Niob (kubisch flächenzentriert) mit Punkten hoher Symmetrie (Γ , H , P , N) [LB 13a]
 (b) primitive Elementarzelle des kubisch raumzentrierten Gitters

Vom Zentrum der Brillouin-Zone aus steigen die Frequenzen der drei akustischen Phononzweige linear mit \vec{k} an, wobei die beiden transversalen Zweige entlang der Linie Δ entartet sind. Mit Δ bezeichnet man die Richtung vom reziproken Gitterpunkt Γ nach H . Die gezeigten Dispersionsrelationen wurden bei $T = 296$ K durch inelastische Neutronenstreuung gemessen und ändern sich etwas mit der Temperatur, da die Kopplungskonstanten eine geringe Abhängigkeit von T zeigen.

Analog wie bei den Elektronen kann man eine Zustandsdichte $D(\omega)$ definieren, die die Anzahl der erlaubten Zustände in einem Frequenzintervall angibt, die im \vec{k} -Raum zwischen den Flächen $[\omega(k), \omega(k) + d\omega(k)]$ liegen. Die Zustandsdichte von Niob ist in Abb. 2.6 zu sehen.

Um die spezifische Wärmekapazität des Kristallgitters angeben zu können, muß zuerst dessen innere thermische Energie berechnet werden. Dazu ist über alle Phononenanregungen zu summieren. Die Energie eines Phonons beträgt $\hbar\omega$. Im thermischen Gleichgewicht kann die mittlere Anzahl von Phononen der Schwingungsmode $\omega(\vec{k})$ nach der

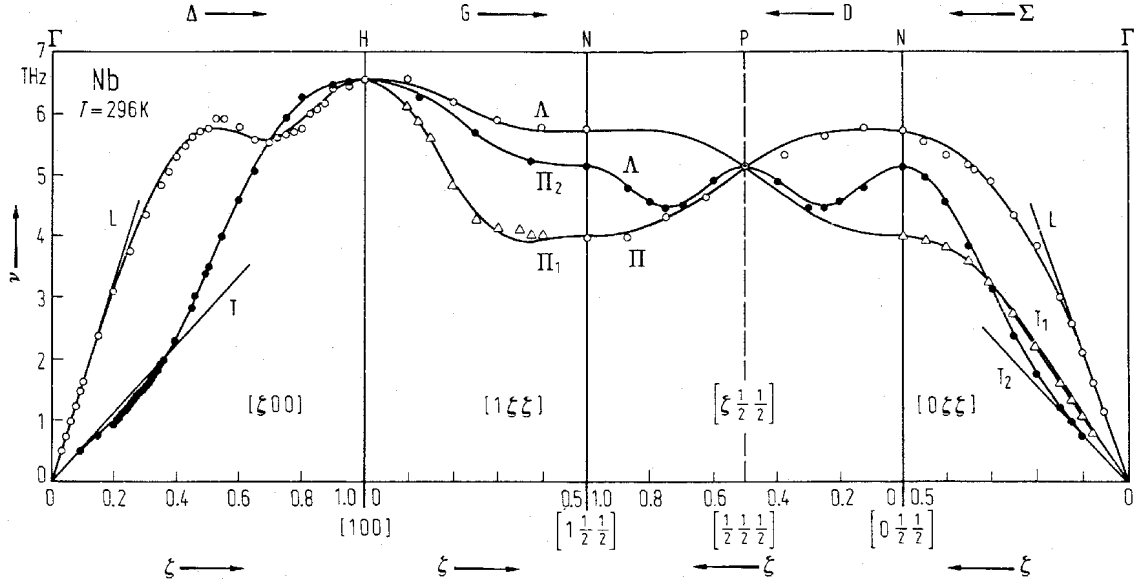


Abb. 2.5: Dispersionsrelation von Niob: akustisch longitudinale (L) und transversale (T) Moden in verschiedenen Richtungen im Wellenzahlvektorraum [LB 13a]

Bose-Einstein-Statistik bestimmt werden [Ib.Lü. 90].

$$f_{BE}(\omega, T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (2.15)$$

$$\langle N(\omega, T) \rangle = D(\omega) \cdot f_{BE}(\omega, T) \quad (2.16)$$

Die innere thermische Energie $U(T)$ des Kristallgitters ergibt sich damit zu

$$U(T) = \int d\omega D(\omega) \cdot f_{BE}(\omega, T) \cdot \hbar\omega, \quad (2.17)$$

woraus durch Differentiation nach T und durch Division mit V die spezifische Wärmekapazität pro Volumeneinheit folgt.

$$c_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{k_B}{V} \int d\omega D(\omega) \cdot \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \cdot e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} \quad (2.18)$$

Die Lösung dieses Integrals setzt eine genaue Kenntnis der Zustandsdichte voraus, wodurch dieses Problem im allgemeinen nur noch numerisch durchführbar ist. Für den qualitativen Verlauf von c_v reicht es jedoch aus, das *Debye-Modell* zugrunde zu legen. Im Debye-Modell wird das Gitter durch ein isotropes, elastisches Medium ersetzt, in dem es nur eine lineare Dispersionsrelation gibt, d.h.

$$\omega = v_s \cdot k, \quad (2.19)$$

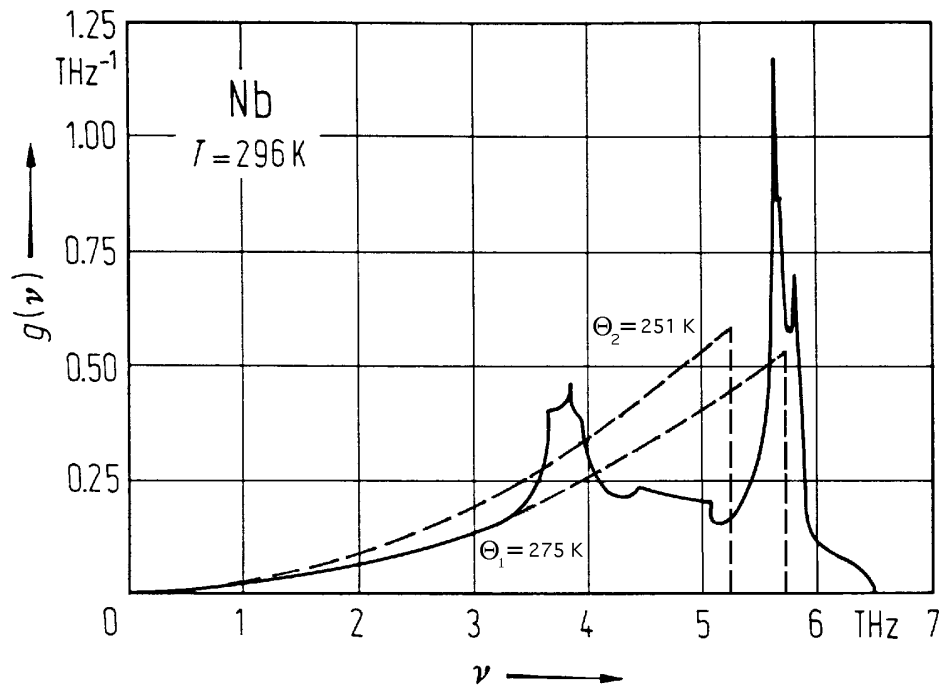


Abb. 2.6: Phononische Zustandsdichte von Niob bei $T=296$ K (ausgezogene Linie) [LB 13a];
 phononische Zustandsdichte von Niob im Debye-Modell für verschiedene Debye-Temperaturen (gestrichelte Linien);
 $g(\nu)$ ist die auf eins normierte Zustandsdichte
 ($g(\nu) = D(2\pi\nu) / (2\pi \int D(2\pi\nu)d\nu)$)

mit der Schallgeschwindigkeit v_s . Damit läßt sich zeigen, daß die Zustandsdichte quadratisch mit der Frequenz ansteigt.

$$D(\omega) \sim \omega^2 \quad (2.20)$$

Da aber ein Kristallgitter kein Kontinuum ist und daher eine kürzeste Wellenlänge existiert, was gleichbedeutend mit einem maximalen Betrag des \vec{k} -Vektors ist, muß die Zustandsdichte bei einer bestimmten Frequenz ω abgeschnitten werden. Im Debye-Modell ersetzt man deshalb die erste Brillouin-Zone durch eine Kugel, die die gleiche Anzahl N von erlaubten \vec{k} -Zuständen enthält. Den damit erhaltenen maximalen Betrag des Wellenvektors wird mit k_D bezeichnet, die zugehörige Frequenz $\omega_D = v_s \cdot k_D$ heißt Debye-Frequenz und $\Theta = \hbar\omega_D/k_B$ die Debye-Temperatur. Der erwähnte Weg, die Debye-Temperatur über die Gesamtzahl der erlaubten Schwingungszustände zu definieren, ist nur eine Möglichkeit, den Wert dieses Parameters Θ zu bestimmen. Eine andere ergibt sich aus der Anpassung der Gl. (2.18) an die gemessene spezifische Wärmekapazität $(c_v)_{Gitter}$ bei verschiedenen

Temperaturen (kalorimetrische Methode).

$$(c_v)_{Debye} \Big|_T = (c_v)_{Gitter} \Big|_T \quad (2.21)$$

Damit wird die Debye-Temperatur zum einen temperaturabhängig und zum anderen definitionsabhängig, was zu einer gewissen Streuung der Werte in der Literatur führt. Das Ergebnis von kalorimetrischen Messungen von Θ ist in Abb. 2.7 gezeigt. Die offenen Kreise stellen Messungen von [Clusius] im Bereich von 10 bis 273 K dar. Die theoretische Berechnung gemäß dem Modell von Born und von Karman ist mit den Daten von [Leupold] für $T < 3$ K verträglich (geschlossene Kreise).

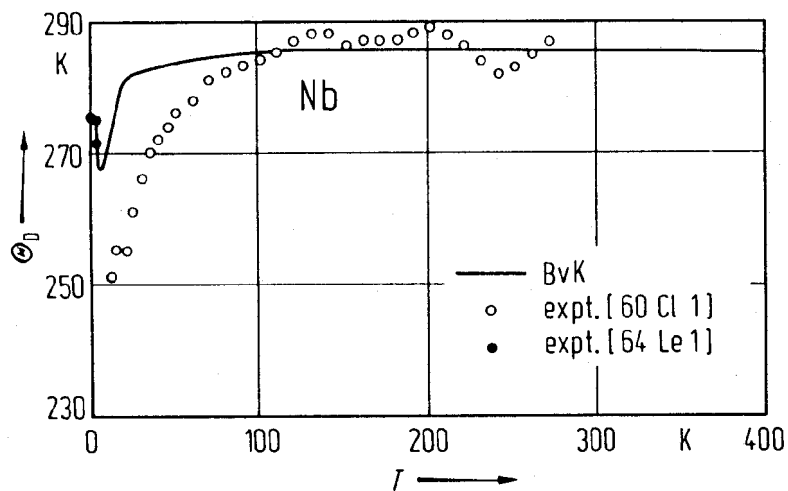


Abb. 2.7: Temperaturabhängigkeit der Debye-Temperatur;
 Kurve: theoretische Modellrechnung (Born von Karman)
 geschlossene und offene Kreise: experimentell bestimmte Debye-Temperaturen aufgrund von Anpassungen an kalorimetrische Messungen

Im folgenden wird für Niob die Debye-Temperatur $\Theta = 275$ K benutzt. Sie beschreibt die durch inelastische Neutronen-Streuung bei $T = 296$ K ermittelte reale phononische Zustandsdichte für Frequenzen $\nu < 3$ THz am besten. Für Wärmeleitfähigkeitsmessungen bis 30 K sind nur Phononen mit Frequenzen $\nu_{Phonon} < 5 (k_B T / h)_{T=30 K} \approx 3$ THz relevant. Die für diesen Frequenzbereich sehr gute Übereinstimmung der realen Zustandsdichte mit der von Debye ($\Theta = 275$ K) rechtfertigt diesen Ansatz, obwohl er nur eine grobe Näherung des gesamten phononischen Spektrums darstellt. Zustände, deren Energien viel größer als die thermische Energie sind, werden nach der Bose-Statistik kaum besetzt, wodurch der genaue Verlauf der Zustandsdichte im oberen Frequenzbereich für die Berechnung der spezifischen Wärme nach Gl. (2.18) nicht mehr entscheidend ist. In Abb. 2.6 sind neben der realen Zustandsdichte von Niob auch noch zwei nach dem Debye-Modell berechneten Zustandsdichten eingezeichnet.

Mit Hilfe der neuen Variablen

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad \text{und} \quad n = \frac{N}{V}$$

und der Debyeschen Zustandsdichte läßt sich damit die spezifische Wärmekapazität nach Gl. (2.18) berechnen.

$$c_v = 9nk_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.22)$$

$$c_v = \int_0^{\omega_D} d\omega \sum_{j=1}^3 3n \frac{\hbar^5}{k_B^4 T^2 \Theta^3} \cdot \frac{\omega^4 e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right)^2} = \sum_{j=1}^3 \int_0^{\omega_D} d\omega c_j(\omega, T) \quad (2.23)$$

$$\text{mit} \quad c_j(\omega, T) = 3n \frac{\hbar^5}{k_B^4 T^2 \Theta^3} \cdot \frac{\omega^4 e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right)^2} = 3n \hbar \frac{T^2}{\Theta^3} \cdot \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (2.24)$$

Die Größe n gibt die Anzahl der Gitteratome pro Einheitsvolumen an. Der Ausdruck $c_j(\omega, T)$ ist die spezifische Wärmekapazität pro Frequenzintervall für den Phononenzweig j , deren Frequenzen im Intervall $[\omega, \omega + d\omega]$ liegen. In Gl. (2.23) wird über die drei akustischen Phononenzweige summiert.

Abschließend soll noch für zwei Grenzfälle die Temperaturabhängigkeit der gesamten Phononenzahl im Kristallgitter im Rahmen des Debye-Modells hergeleitet werden. Die Gesamtzahl der Phononen ergibt sich aus

$$N_{Ph} = \int_0^{\omega_D} d\omega \langle N(\omega, T) \rangle \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} N_{Ph} &= \text{const.} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^2}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \\ &= \text{const.} \cdot T^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} dx \frac{x^2}{e^x - 1} \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} T \ll \Theta: \\ (\text{d.h. } T < \Theta/10) \end{aligned} \quad N_{Ph} \approx \text{const.} \cdot T^3 \int_0^{\infty} dx \frac{x^2}{e^x - 1} \sim T^3 \quad (2.27)$$

$T \gg \Theta:$

$$k_B T \gg k_B \Theta = \hbar\omega_D \geq \hbar\omega$$

Entwicklung von $e^x \approx 1 + x$ im Nenner des Integranden ergibt

$$N_{Ph} \approx \text{const.} \cdot T^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} x dx = \text{const.} \cdot T^3 \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \sim T \quad (2.28)$$

2.2 Elektronische Wärmeleitfähigkeit λ_e^n im normalleitenden Zustand

In einem unendlich ausgedehnten, perfekten Kristall werden Elektronen nicht gestreut. Das ist die Aussage des Blochschen Theorems. Im Rahmen der Einelektronennäherung ist die stationäre Lösung der Schrödinger-Gleichung eine gitterperiodisch modulierte Bloch-welle, die eine ungestörte Ausbreitung der Elektronenwellenfunktion zuläßt [Ashcroft 76]. Lokalisierte Elektronen können durch Wellenpakete beschrieben werden. Die Elektronen-streuung kommt im wesentlichen durch zwei Effekte zustande:

(a): Streuung aufgrund von Abweichung von der strengen Periodizität

Die Periodizität des Gitters kann sowohl durch Kristalldefekte wie Verunreinigungen, Fehlstellen und Versetzungen als auch durch die thermische Bewegung der Gitteratome gestört werden.

(b): Elektron-Elektron-Streuung

In der erwähnten Einelektronennäherung werden Wechselwirkungen zwischen den Elektronen vernachlässigt. Berücksichtigt man aber, daß bei einem Streuprozess die Endzustände der stoßenden Elektronen nach dem Pauli-Prinzip unbesetzt sein müssen, so kommen nur Zustände in Frage, deren Energien in einem Bereich der Größenordnung $k_B T$ um die Fermi-Energie liegen. Daher steht nur der Bruchteil $k_B T / E_F \ll 1$ aller Elektronen für die Streuung zur Verfügung, so daß trotz hoher Elektronendichte dieser Streuprozess vernachlässigt werden kann. Die Modellbeschreibung der Elektronen als ein nichtwechselwirkendes Fermi-Gas ist folglich gerechtfertigt.

Der Wärmewiderstand der Elektronen wird also durch zwei Streumechanismen erzeugt, durch Streuung an Phononen und durch Streuung an Defekten.

$$W_e = W_e^{Phononen} + W_e^{Defekt} \quad (2.29)$$

Die entsprechenden Temperaturabhängigkeiten können mit Hilfe von Gl. (2.4) und Gl. (2.3) ermittelt werden. Die spezifische Wärmekapazität der Elektronen wächst linear mit T , ihre mittlere Geschwindigkeit v kann mit der Fermi-Geschwindigkeit gleichgesetzt und als unabhängig von T betrachtet werden. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen ist im Fall der Elektron-Phonon-Streuung umgekehrt proportional zur Anzahl der Phononen ($l \sim 1/N_{Ph}$), die wiederum bei kleinen Temperaturen ($T < \Theta/10$) proportional zu T^3 ist (Gl. (2.27)). Für Niob mit $\Theta \approx 275$ K gilt dies bis ca. 27 K.

$$(W_e^{Phonon})^{-1} = \frac{1}{3} \underbrace{c_v}_{\sim T} \cdot \underbrace{v_F}_{=const.} \cdot \underbrace{l}_{\sim \frac{1}{T^3}} \sim \frac{1}{T^2} \quad (2.30)$$

$$W_e^{Phonon} = A \cdot T^2 \quad \text{für } T < \frac{\Theta}{10} \quad (2.31)$$

Bei der Streuung an Defekten ist die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Streuprozessen unabhängig von der Temperatur. Somit ergibt sich

$$(W_e^{Defekt})^{-1} \sim \frac{1}{3} \underbrace{c_v}_{\sim T} \cdot \underbrace{v_F}_{=const.} \cdot \underbrace{l}_{=const.} \sim T \quad (2.32)$$

$$W_e^{Defekt} = \frac{B}{T} \quad (2.33)$$

Für den gesamten thermischen Widerstand der Elektronen erhält man damit

$$W_e = W_e^{Phononen} + W_e^{Defekt} = A \cdot T^2 + \frac{B}{T} \quad \text{für } T \leq \frac{\Theta}{10} \quad (2.34)$$

Die Konstante B kann hierbei mit Hilfe des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes

$$\lambda_e \cdot \rho = L_0 \cdot T \quad \text{mit } L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \cdot 10^{-8} \frac{W\Omega}{K^2} \quad (2.35)$$

ausgedrückt werden. Dabei ist ρ der spezifische elektrische Widerstand und L_0 die Lorenzkonstante. Gleichung (2.35) ist allerdings nur dann gültig, wenn der thermische Widerstand durch Streuung an Defekten dominiert, da nur hier die mittleren Relaxationszeiten von thermischer und elektrischer Leitfähigkeit und damit ihre mittleren freien Weglängen gleich sind [Rosenberg 65]. Dies ist aber für sehr reine Metalle und tiefen Temperaturen nicht mehr gewährleistet, was zu einer Temperaturabhängigkeit von L_0 führt. Abbildung 2.8 zeigt die ungefähre Temperaturabhängigkeit von L_0 für verschiedene Reinheitsgrade eines monovalenten Metalls, das nur ein Leitungselektron pro Atom besitzt.

Der spezifische elektrische Widerstand ρ setzt sich aus dem näherungsweise temperaturunabhängigen Restwiderstand ρ_{Rest} und dem Widerstand infolge der Streuung an Phononen $\rho_{Phonon}(T)$ zusammen.

$$\rho(T) = \rho_{Rest} + \rho_{Phonon}(T) \quad (\text{Matthiessen-Regel}) \quad (2.36)$$

Dieser Restwiderstand wird üblicherweise durch das Restwiderstandsverhältnis RRR (residual resistance ratio) ausgedrückt.

$$RRR = \frac{\rho(293K)}{\rho(4.2K)} \approx \frac{\rho(293K)}{\rho_{Rest}} \quad (2.37)$$

Bei Niob ist die direkte Messung des Restwiderstands bei 4.2 K wegen des Übergangs in die supraleitende Phase nicht möglich. Um dieses Problem zu umgehen, sind zwei Methoden gebräuchlich. Das erste Verfahren unterdrückt die Supraleitung durch Einbringen der Probe in ein externes Magnetfeld der Feldstärke $H \geq H_c$. Das zweite Verfahren basiert auf der Messung des spezifischen Widerstandes knapp oberhalb der Sprungtemperatur T_c ($T_c(Nb) \approx 9.26K$). Daraus kann man den Restwiderstand ρ_{Rest} errechnen, indem der temperaturabhängige Widerstand $\rho_{Phonon}(T_c)$ subtrahiert wird. Dieser ist von

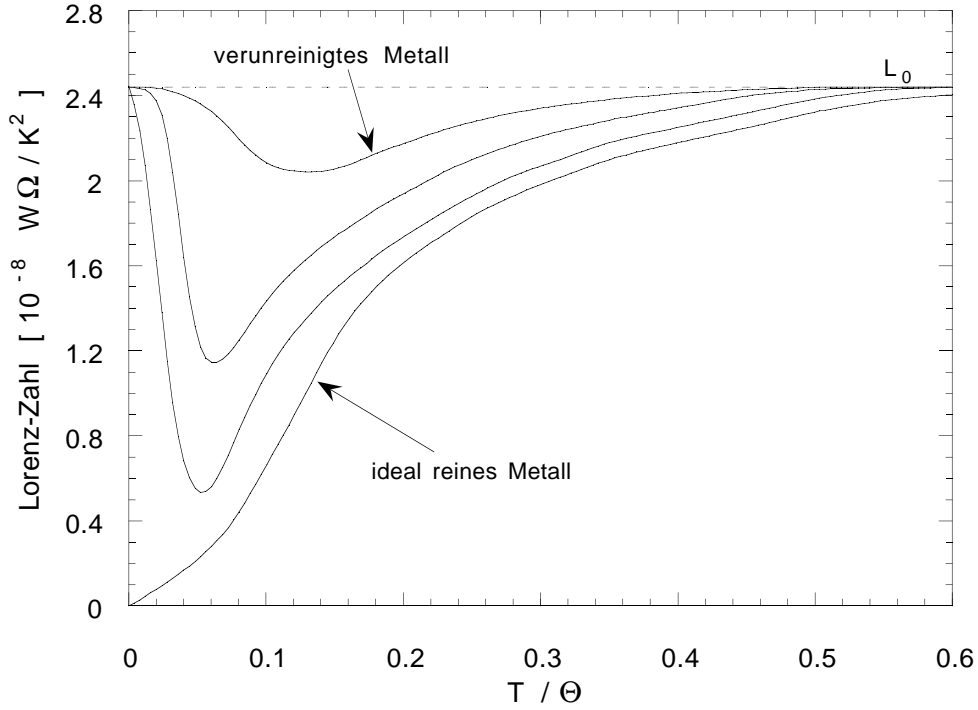


Abb. 2.8: Temperaturabhängigkeit der Lorenz-Zahl in Abhängigkeit vom Reinheitsgrad des monovalenten Metalls

[Berthel] und [Webb] an monokristallinen Niob-Reinstproben gemessen worden. Für die meisten Niob-Proben dominiert im normalleitenden Zustand bei Temperaturen unterhalb 10 K der Restwiderstand [Krafft 83], so daß aus Gl. (2.34), (2.35) und (2.37) folgender Zusammenhang mit der Konstanten B hergestellt werden kann.

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda_e} &= \frac{\rho}{L_0 \cdot T} \approx \frac{\rho_{Rest}}{L_0 \cdot T} = \frac{\rho(293K)}{L_0 \cdot RRR} \cdot \frac{1}{T} \approx \frac{B}{T} \\ B &\approx \frac{\rho(293K)}{L_0 \cdot RRR} \end{aligned} \quad (2.38)$$

Eine quantitative theoretische Beschreibung der Konstanten A in Gl. (2.34) ist nicht so leicht zu erhalten. Berechnungen hierzu wurden u.a. von [Klemens 58], [Rosenberg 65], [Wilson 53] und [Ziman 60] angestellt, deren Ergebnis in der Form

$$A = G \cdot \frac{Z_{eff}^{\frac{2}{3}}}{\Theta^2 \cdot \lambda_{\infty}} \quad (2.39)$$

dargestellt werden kann. Hierin ist Z_{eff} die effektive Anzahl der Leitungselektronen pro Atom, Θ die Debye-Temperatur, λ_{∞} der Grenzwert der elektronischen Wärmeleitfähigkeit für hohe Temperaturen und G ein numerischer Faktor, der davon abhängt, welche

Näherungen zur Herleitung von (2.39) gemacht wurden, und in einem Bereich von 64.8 [Klemens 54] bis 95.3 [Wilson 53] liegt. Die Autoren verweisen aber darauf, daß die gemachten Annahmen die Elektron-Phonon-Streuung im Tieftemperaturbereich zu hoch einschätzen mit der Folge, daß für A kleinere experimentelle Ergebnisse erwartet werden. Nimmt man nun an, daß bei Niob nur das 5s-Elektron als Leitungselektron fungiert ($Z_{eff} = 1$), so ergibt sich mit $\Theta = 275\text{K}$, $\lambda_\infty \approx 60 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ [Cannelli 76] und $G = 64.8$ ein Wert von $A \approx 1,4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{W}\cdot\text{K}}$.

Abbildung 2.9 zeigt den typischen Verlauf des elektronischen thermischen Widerstandes nach Gl. (2.34) als Funktion der Temperatur und die daraus resultierende Wärmeleitfähigkeit für verschiedene Reinheitsgrade.

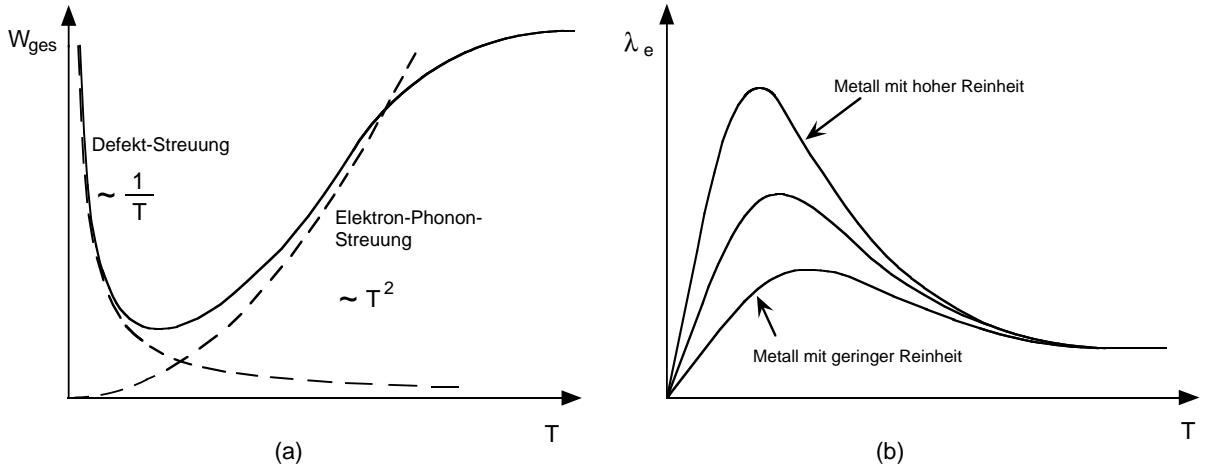


Abb. 2.9: (a) Der elektronische thermische Widerstand als Funktion der Temperatur sowie die Beiträge aufgrund von Elektron-Defekt- und Elektron-Phonon-Streuung. (b) Die elektronische Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur für verschiedene Reinheitsgrade.

Wie in Abb. 2.9 (a) verdeutlicht, strebt der thermische Widerstand für Temperaturen $T \gg \Theta$ einem konstanten Wert zu. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die Anzahl der Phononen im Kristall für diesen Temperaturbereich linear mit T wächst (Gl. (2.28)) und l damit proportional zu $\frac{1}{T}$ ist. Für $T \gg \Theta$ gilt:

$$\begin{aligned} \hbar\omega &\leq \hbar\omega_D = k_B\Theta \ll k_B T \\ N_{Ph} &\sim T, \quad l \sim \frac{1}{N_{Ph}} \sim \frac{1}{T} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Der thermische Widerstand aufgrund der Elektron-Phonon-Streuung wird dadurch temperaturunabhängig, und die Wärmeleitfähigkeit von Niob wird ungefähr konstant.

$$(W_e^{Phonon})^{-1} = \frac{1}{3} \underbrace{c_v}_{\sim T} \cdot \underbrace{v_F}_{=const.} \cdot \underbrace{l}_{\sim \frac{1}{T}} \sim \textit{konstant} \quad \text{für } T \gg \Theta \quad (2.41)$$

Das Maximum der elektronischen Wärmeleitfähigkeit λ_e beträgt

$$(\lambda_e^n)_{max} = \frac{1}{3} \sqrt[3]{\frac{4}{A \cdot B^2}} = \frac{1}{3} \sqrt[3]{\frac{4 \cdot L^2 \cdot RRR^2}{A \cdot \rho^2(293K)}} \sim RRR^{\frac{2}{3}} \quad (2.42)$$

und wird bei einer Temperatur

$$T(\lambda_{max}) = \sqrt[3]{\frac{B}{2A}} = \sqrt[3]{\frac{\rho(293K)}{2 \cdot A \cdot L \cdot RRR}} \quad (2.43)$$

erreicht.

2.3 Elektronische Wärmeleitfähigkeit λ_e^s im supraleitenden Zustand

Beim Übergang in die supraleitende Phase zeigt sich, daß die elektronische Wärmeleitfähigkeit stets geringer als im normalleitenden Zustand ist. Die Normalleitung kann auch für $T < T_c$ durch Anlegen eines Magnetfelds erreicht werden, dessen Magnetfeldstärke H größer als die für die Supraleitung maximal zulässige kritische Magnetfeldstärke H_c ist. Eine qualitative und anschauliche Erklärung wird durch das Zweiflüssigkeitsmodell gegeben, das durch zwei gut gemischte Flüssigkeiten aus Elektronen im normalleitenden und aus Cooperpaaren im supraleitenden Zustand charakterisiert wird. Wärmetransport durch Elektronen findet dadurch statt, indem diese durch Aufnahme von thermischer Energie in einen angeregten Zustand gelangen und somit zur Wärmeleitung beitragen. Da aber der supraleitende Zustand durch eine Energielücke von den normalleitenden Zuständen getrennt ist, kann keine thermische Anregung der Cooperpaare stattfinden. Sie werden durch jegliche Energiezuführung von $\Delta E \geq 2\Delta(T)$ aufgebrochen. Mit abnehmender Temperatur gehen immer mehr Elektronen in den sogenannten BCS-Grundzustand über und scheiden damit für die Wärmeleitung aus. Deshalb nimmt diese stärker ab als sie es im normalleitenden Zustand täte. Bardeen, Rickayzen und Tewordt [BRT 59] berechneten unter Berücksichtigung der Streuung der Elektronen im normalleitenden Zustand an Defekten das Verhältnis der elektronischen Wärmeleitfähigkeit im supraleitenden zu der im normalleitenden Zustand.

$$\frac{\lambda_e^s}{\lambda_e^n} = \frac{1}{2F_1(0)} \cdot \left(2F_1(-y) + 2y \ln(1 + e^{-y}) + \frac{y^2}{1 + e^y} \right) \quad (2.44)$$

$$\text{mit } F_n(-y) = \int_0^\infty \frac{z^n}{1 + e^{z+y}} dz$$

$$\text{und } y = \frac{\Delta(T)}{k_B T} \quad ; \quad \Delta(T) : \text{Lückenenergie}$$

Etwas später erweiterten Kadanoff und Martin [KM 61] diese Theorie, indem sie noch zusätzlich die Streuung an Phononen berücksichtigten. Sie berechneten dies mit Hilfe von

zeitabhängigen Korrelationsfunktionen für angeregte Quasi-Teilchen (Elektronen) über dem BCS-Grundzustand. Damit erhielten sie für das Verhältnis λ_e^s/λ_e^n den Ausdruck

$$\frac{\lambda_e^s}{\lambda_e^n} = \frac{6}{\pi^2} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^2 \left(\frac{1}{e^{E/2} + e^{-E/2}} \right)^2 \cdot \frac{1 + \frac{W_e^{Phonon}}{W_e^{Defekt}}}{\frac{\epsilon}{E} + \frac{W_e^{Phonon}}{W_e^{Defekt}}} \quad (2.45)$$

$$\text{mit } E = \sqrt{\epsilon^2 + \left(\frac{\Delta(T)}{k_B T} \right)^2}.$$

Mit den Wärmewiderständen W_e^{Phonon} und W_e^{Defekt} aus Gl. (2.31) bzw. (2.33) ergibt sich

$$\frac{W_e^{Phonon}}{W_e^{Defekt}} = \frac{A \cdot T^3}{B} = \frac{A \cdot T_c^3}{B} \cdot \left(\frac{T}{T_c} \right)^3. \quad (2.46)$$

Man definiert nun einen Parameter

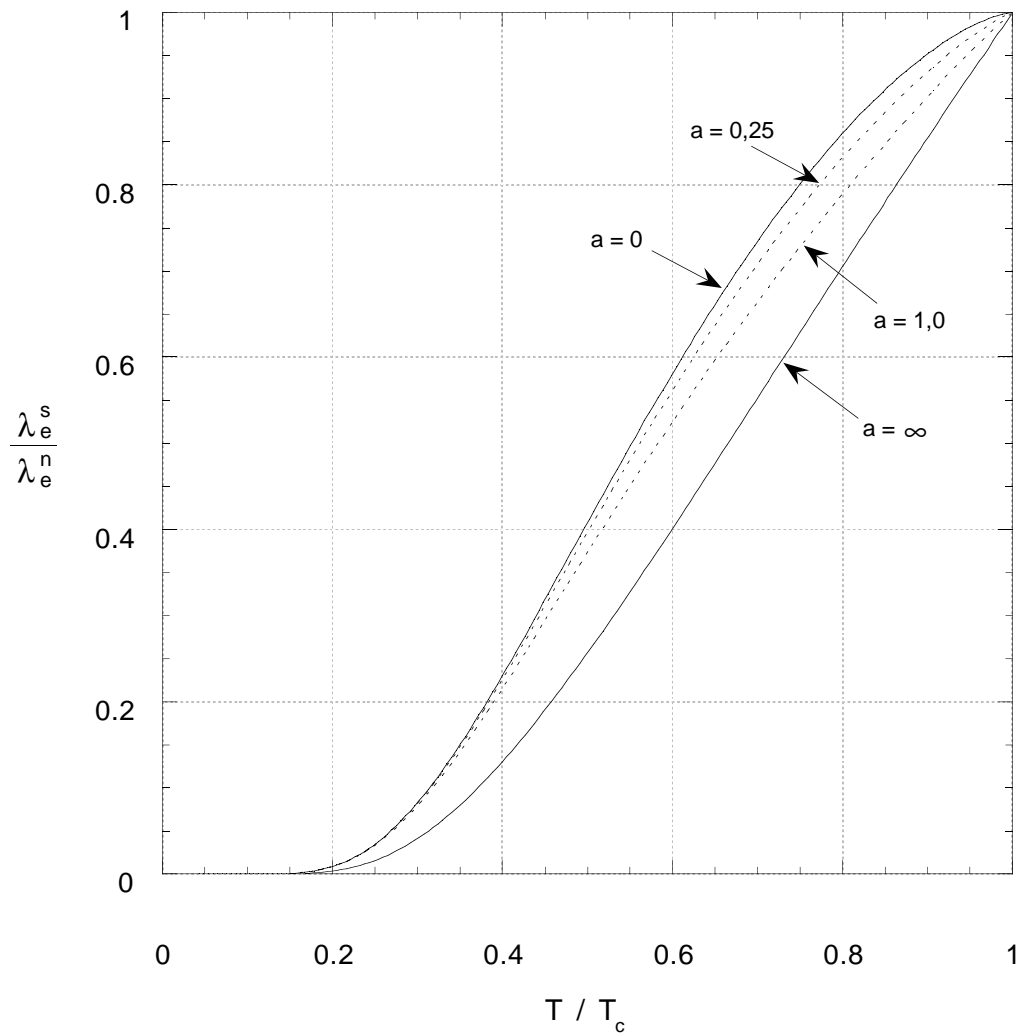
$$a = \frac{W_e^{Phonon}}{W_e^{Defekt}} \Big|_{T=T_c} = \frac{A \cdot T_c^3}{B}, \quad (2.47)$$

wobei a das Verhältnis des elektronischen Wärmewiderstandes aufgrund von Elektron-Phonon-Streuung zu dem durch Defekt-Streuung bei der Sprungtemperatur T_c verursachten mißt. Damit läßt sich Gl. (2.45) durch einen einzigen Parameter a ausdrücken.

$$\frac{\lambda_e^s}{\lambda_e^n} = \frac{6}{\pi^2} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^2 \left(\frac{1}{e^{E/2} + e^{-E/2}} \right)^2 \cdot \frac{1 + a \cdot \left(\frac{T}{T_c} \right)^3}{\frac{\epsilon}{E} + a \cdot \left(\frac{T}{T_c} \right)^3} \quad (2.48)$$

$$\text{mit } E = \sqrt{\epsilon^2 + \left(\frac{\Delta(T)}{k_B T} \right)^2}$$

Für $a = 0$, d.h. nur Streuung an Defekten, geht (2.48) in (2.44) über. In der nachfolgenden Abbildung ist für verschiedene Werte des Parameters a das Verhältnis λ_e^s/λ_e^n als Funktion der reduzierten Temperatur aufgetragen.



- a = 0 : nur Streuung an Störstellen (Defekte,
Verunreinigungen etc.)
(identisch mit BRT)
- a = 0,25; a = 1,0 : Streuung an Störstellen und an Phononen
- a = ∞ : nur Streuung an Phononen

Abb. 2.10: Verhältnis der elektronischen Wärmeleitfähigkeiten im supraleitenden und normalleitenden Zustand (nach Kadanoff und Martin und Bardeen, Rickayzen, Tewordt)

2.4 Phononische Wärmeleitfähigkeit λ_{ph}^n im normalleitenden Zustand

Die Berechnung der phononischen Wärmeleitfähigkeit ist im allgemeinen schwieriger als der elektronischen durchzuführen, da die Phononengeschwindigkeit und die Effektivität der einzelnen Streumechanismen von der Frequenz der Phononen abhängt. Eine Relaxationszeit muß deshalb für jede Mode separat definiert werden. Die aus ihr resultierenden Beiträge zur gesamten Wärmeleitfähigkeit werden summiert. Gleichung (2.3) ist deshalb für einen isotropen Kristall zu erweitern.

$$\lambda_{ph} = \frac{1}{3} \sum_j \int c_j(\omega, T) v_j^2(\omega) \tau_j(\omega) d\omega \quad (2.49)$$

$$\text{mit } \frac{1}{\tau_j(\omega)} = \sum_{\text{Streuprozesse}} \frac{1}{\tau_{ij}(\omega)} \quad (2.50)$$

Die Summation erfolgt über die einzelnen Phononenzweige, $c_j(\omega, T)d\omega$ ist der Beitrag der entsprechenden Moden zur spezifischen Wärmekapazität, deren Frequenzen im Intervall $[\omega, \omega + d\omega]$ liegen (Gl. (2.24)), $v_j(\omega)$ die Phononengruppengeschwindigkeit und $\tau_j(\omega)$ die Relaxationszeit für Phononen der Frequenz ω . Diese ergibt sich durch Summieren über die einzelnen Streuprozesse, was einer Addition der thermischen Widerstände entspricht. Da es von der Temperatur abhängt, welche Phononenmoden angeregt sind, werden für verschiedene Temperaturbereiche verschiedene Abhängigkeiten bezüglich T auftreten, je nachdem welcher Streumechanismus dominiert. Die wichtigsten sind hierbei:

- Grenzflächen- oder Korngrenzen-Streuung ($\frac{1}{\tau_g} = const.$)
- Phonon-Elektron-Streuung ($\frac{1}{\tau_e} \sim \omega$)
- Streuung an Liniendefekten ($\frac{1}{\tau_l} \sim \omega$)
- Streuung an Punktdefekten (Fehlstellen, Zwischengitteratome, Verunreinigungen) ($\frac{1}{\tau_p} \sim \omega^4$)
- Phonon-Phonon-Streuung (Umklapp-Prozesse) ($\frac{1}{\tau_{Ph}} = h(\omega, T)$)

In Klammern wurden die von [Klemens 58] berechneten Abhängigkeiten der einzelnen Relaxationszeiten von der Frequenz ω angegeben, was für die Phonon-Phonon-Streuung nicht in einer geschlossenen Form möglich ist. Deshalb wird an dieser Stelle eine Funktion $h(\omega, T)$ eingeführt. Es soll nun eine explizite Darstellung des Integranden in Gl. (2.49) hergeleitet werden.

Die spezifische Wärmekapazität $c_j(\omega, T)$ läßt sich im Debye-Modell nach Gl. (2.24) darstellen.

$$c_j(\omega, T) = 3n \frac{\hbar^5}{k_B^4 T^2 \Theta^3} \cdot \frac{\omega^4 e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right)^2} = 3n \hbar \frac{T^2}{\Theta^3} \cdot \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (2.51)$$

Nun definiert man noch die inversen Relaxationszeiten der einzelnen Streuprozesse auf die neue Integrationsvariable $x = (\hbar\omega)/(k_B T)$ um.

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_g} &= \text{const.} \\ \frac{1}{\tau_e} \sim \omega &\sim \frac{\hbar\omega}{k_B T} \cdot T = x \cdot T \\ \frac{1}{\tau_l} \sim \omega &\sim \frac{\hbar\omega}{k_B T} \cdot T = x \cdot T \\ \frac{1}{\tau_p} \sim \omega^4 &\sim \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^4 \cdot T^4 = x^4 \cdot T^4 \\ \frac{1}{\tau_{Ph}} &= h(x, T) \end{aligned}$$

Damit läßt sich Gl. (2.50) schreiben als

$$\frac{1}{\tau_j(\omega)} = \frac{1}{\tau_j(x)} = b_1 + b_2 \cdot x \cdot T + b_3 \cdot x \cdot T + b_4 \cdot x^4 \cdot T^4 + h(x, T). \quad (2.52)$$

Unter der Annahme, daß $v_j(\omega) = v_s = \text{konstant}$ ist (Debye-Modell), erhält man somit aus Gl. (2.49), Gl. (2.51) und (2.52) [Kes 74]:

$$\lambda_{ph}^n = \frac{1}{3} \cdot 9n k_B v_s^2 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^4 e^x (e^x - 1)^{-2}}{b_1 + b_2 \cdot x \cdot T + b_3 \cdot x \cdot T + b_4 \cdot x^4 \cdot T^4 + h(x, T)} dx \quad \text{für } T \ll \Theta \quad (2.53)$$

Die obere Integrationsgrenze kann für den Fall $T \ll \Theta$ ohne großen Fehler ins Unendliche gelegt werden. Damit steckt die Temperaturabhängigkeit des Integrals nur noch im Nenner. Gleichzeitig ist für diesen Temperaturbereich die Annahme einer konstanten Phononengeschwindigkeit gerechtfertigt. Je nachdem welcher Streumechanismus dominiert, wird sich ein charakteristischer Verlauf bezüglich T einstellen. Diese fünf Fälle sollen nun gesondert diskutiert werden.

Fall (a): Grenzflächen- und Korngrenzenstreuung

Für $T \rightarrow 0$ dominiert die Grenzflächenstreuung, d.h. der b_1 -Term im Nenner

von Gl. (2.53) ist dominant gegenüber allen anderen und kann aus dem Integral herausgezogen werden. Mit Hilfe des Ausdrucks für c_v (Gl. (2.22) für $T \ll \Theta$)

$$c_v = 9nk_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx}_{=\frac{4\pi^4}{15}} \quad (2.54)$$

und mit der Annahme, daß die mittlere freie Weglänge mit dem Korndurchmesser l_g gleichgesetzt werden kann ($l_g = v_s \tau_g = \frac{v_s}{b_1}$), erhält man wieder

$$\begin{aligned} \lambda_{ph}^n &\approx \frac{1}{3} \underbrace{c_v}_{\sim T^3} \cdot \underbrace{v_s}_{=const.} \cdot \underbrace{l_g}_{=const.} \cdot \\ \lambda_{ph}^n &\sim l_g \cdot T^3 \quad (\text{Grenzflächenstreuung}) \end{aligned} \quad (2.55)$$

Unter Einführung des theoretischen Ausdrucks für v_s nach dem Debye-Modell [Makinson 38]

$$v_s = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\omega_D}{k_D} = \frac{k_B \Theta}{h} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot a, \quad (2.56)$$

wobei a die Gitterkonstante ist, ergibt sich λ_{ph}^n zu

$$\lambda_{ph}^n = (W_g)^{-1} = \left(\frac{12\pi^4}{15}\right) \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{nk_B^2}{h\Theta^2} \cdot a \cdot l_g \cdot T^3. \quad (2.57)$$

Ein größerer Korndurchmesser l_g entspricht einer Vergrößerung der mittleren freien Weglänge und führt damit zu einer höheren Wärmeleitfähigkeit.

Fall (b): Phonon-Elektron-Streuung

Mit steigender Temperatur spielt die Phonon-Elektron-Streuung eine immer größer werdende Rolle. Unter Vernachlässigung aller anderen Terme außer des $b_2 x T$ -Terms im Nenner von Gl. (2.53) bekommt man

$$\lambda_{ph}^n \approx \frac{1}{3} 9nk_B v_s^2 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \frac{1}{b_2 T} \int_0^\infty \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = const. \cdot T^2 \quad (2.58)$$

$$\lambda_{ph}^n \sim T^2 \quad (\text{Phonon-Elektron-Streuung}) \quad (2.59)$$

Fall (c): Streuung an Liniendefekten

Die gleiche Temperaturabhängigkeit gilt für die Streuung der Phononen an Linienversetzungen, deren thermischer Widerstand sich nur in der Größe von dem der Phonon-Elektron-Streuung unterscheidet ($b_3 x T$ -Term).

$$\lambda_{ph}^n \sim T^2 \quad (\text{Streuung an Liniendefekten}) \quad (2.60)$$

Fall (d): *Punktdefektstreuung*

Bei weiter steigender Temperatur werden immer mehr Phononen mit höheren Frequenzen, d.h. mit immer kleiner werdenden Wellenlängen angeregt, so daß diese in die Größenordnung von Punktdefekten kommen und für Phononen 'sichtbar' werden. Diese Streuung ist analog der Rayleigh-Streuung in der Optik. Der dazugehörige thermische Widerstand charakterisiert den Temperaturverlauf von λ_{ph}^n . Eine Abschätzung mit Gl (2.53) zieht für diesen Fall folgende Temperaturabhängigkeit der phononischen Wärmeleitfähigkeit nach sich.

$$\begin{aligned}\lambda_{ph}^n &\sim T^3 \cdot \frac{1}{T^4} = \frac{1}{T} \\ \lambda_{ph}^n &\sim \frac{1}{T} \quad (\text{Punktdefektstreuung})\end{aligned}\quad (2.61)$$

Ähnliche Berechnungen von [Callaway 59] führten auf eine etwas andere Abhängigkeit.

$$\lambda_{ph}^n \sim \frac{1}{T^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{Punktdefektstreuung}) \quad (2.62)$$

Fall (e): *Phonon-Phonon-Streuung*

Bei der Definition von Drei-Phononen-Prozessen wurde erwähnt, daß nur Umklapp-Prozesse zum thermischen Widerstand beitragen, da sie die Richtung des lokalen Wärmeflusses im Gegensatz zu Normalprozessen umkehren. Für eine sehr grobe Abschätzung der Temperaturabhängigkeit dieses Streuprozesses kann man wieder auf die Gleichung $\lambda = 1/3 c_v \cdot v \cdot l$ zurückgreifen. Damit Umklapp-Prozesse merklich in Erscheinung treten, müssen die \vec{k} -Vektoren der Phononen betragsmäßig halb so groß wie der maximal mögliche Wellenzahlvektor innerhalb der ersten Brillouin-Zone sein. Erst dann wird ihr Summenvektor außerhalb dieser Zone liegen und durch einen reziproken Gittervektor zurückgeklappt werden. Im Debye-Modell heißt das, daß $\vec{k} \approx 1/2 \vec{k}_D$ sein muß und damit $\hbar\omega \approx 1/2 k_B \Theta$. Die thermische Besetzungswahrscheinlichkeit für Phononen dieser Energie ergibt sich zu

$$f_{BE}(\omega, T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \approx \frac{1}{e^{\frac{\Theta}{2T}} - 1} .$$

Die mittlere freie Weglänge für Phonon-Phonon-Stöße dieser Art beträgt

$$l \sim \frac{1}{f_{BE}(\omega, T)} \sim \left(e^{\frac{\Theta}{2T}} - 1 \right) \sim e^{\frac{\Theta}{2T}} \quad \text{für } T < \Theta .$$

Damit erhält man

$$\begin{aligned}\lambda_{ph}^n &\approx \frac{1}{3} \underbrace{c_v}_{\sim T^3} \cdot \underbrace{v_s}_{=const.} \cdot \underbrace{l_{Ph}}_{\sim \exp(\Theta/2T)} \\ \lambda_{ph}^n &\sim T^3 \cdot e^{\frac{\Theta}{2T}} \quad \text{für } T < \Theta .\end{aligned}\quad (2.63)$$

Experimentelle Daten weisen dieses Verhalten im allgemeinen mit etwas anderen Abhängigkeiten auf, so daß diese grobe Abschätzung leicht modifiziert werden muß.

$$\lambda_{ph}^n \sim T^{3-m} \cdot e^{\frac{\Theta}{gT}} \quad \text{für } T < \Theta \quad (2.64)$$

Hierbei sind m und g numerische Konstanten.

Für $T \gg \Theta$ nimmt die Anzahl der Phononen im Kristall mit ausreichender Energie für Umklapp-Prozesse nach Gl. (2.28) linear mit T zu.

$$\lambda_{ph}^n \approx \frac{1}{3} \underbrace{c_v}_{=con.st.} \cdot \underbrace{v_s}_{=con.st.} \cdot \underbrace{l_{Ph}}_{\sim \frac{1}{T}}$$

$$\lambda_{ph}^n \sim \frac{1}{T} \quad \text{für } T \gg \Theta \quad (2.65)$$

Zusammenfassend können diese Abhängigkeiten in einem Diagramm schematisch dargestellt werden. In einem sehr reinen, perfekten, elektrisch nichtleitenden Kristall wird die Wärmeleitfähigkeit fast ausschließlich durch Grenzflächenstreuung und Umklapp-Prozesse bestimmt. Das Einsetzen dieser Prozesse führt zu einem sehr scharfen Maximum von λ_{ph}^n , wie es in Abb. 2.11 skizziert ist. Dieser Phononenpeak ist allerdings sehr empfindlich auf Verunreinigungen, Defekte und Elektronstreuung, so daß in realen Metallen diese Streumechanismen die Temperaturabhängigkeit bestimmen und den exponentiellen Phononenpeak unterdrücken.

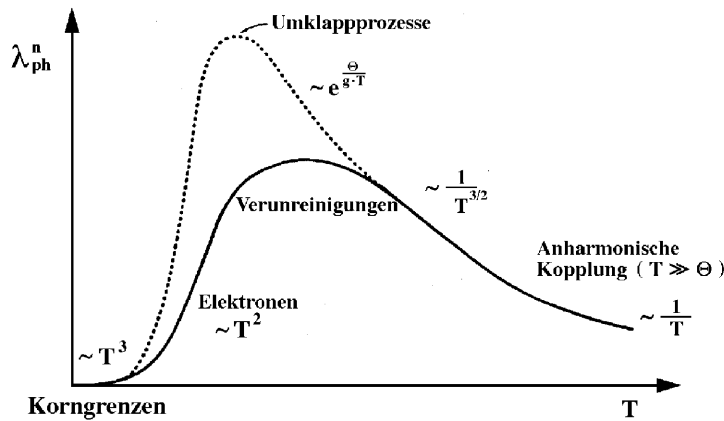


Abb. 2.11: Phononische Wärmeleitfähigkeit im normalleitenden Zustand als Funktion der Temperatur, inklusive der Proportionalitäten aufgrund der dominanten Streumechanismen.

gepunktete Linie: Wärmeleitfähigkeit eines idealen Isolators

ausgezogene Linie: Wärmeleitfähigkeit eines realen Metalls

2.5 Phononische Wärmeleitfähigkeit λ_{ph}^s im supraleitenden Zustand

Der Übergang eines Metalls in den supraleitenden Zustand hat auch auf die phononische Wärmeleitfähigkeit einen entscheidenden Einfluß, da hiervon ein Streumechanismus wesentlich betroffen ist, nämlich die Phonon-Elektron-Streuung.

Wenn mit fallender Temperatur immer mehr Elektronen in den BCS-Grundzustand übergehen und somit nicht mehr als Streuzentren für die Phononen wirken, wird der thermische Widerstand aufgrund dieses Streumechanismus stark sinken. Bardeen, Rickayzen und Tewordt führen eine in x monoton fallende Funktion $g(x, T)$ vor dem $(b_3 x T)$ -Term ein, die diesem Sachverhalt Rechnung trägt. Die Phonon-Phonon-Streuung wird vernachlässigt.

$$\lambda_{ph}^s = \frac{1}{3} \cdot 9nk_B v_s^2 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^4 e^x (e^x - 1)^{-2}}{b_1 + b_2 \cdot x \cdot T + g(x, T) \cdot b_3 \cdot x \cdot T + b_4 \cdot x^4 \cdot T^4} dx \quad (2.66)$$

Sie betrachteten vielmehr den Fall, daß die Phononen nur an Elektronen gestreut werden, der $(g(x, T)b_3 x T)$ -Term also dominiert. Die Funktion $g(x, T)$ kann für $2k_B T < \Delta(T)$ als $g(x, T) = \exp(\Delta(T)/k_B T) \cdot \tilde{g}(x, T)$ geschrieben werden. Setzt man dies in Gl. (2.66) ein, so ergibt sich die phononische Wärmeleitfähigkeit λ_{ph}^s zu

$$\lambda_{ph}^s = \frac{1}{3.6} \cdot \lambda_{ph}^n \cdot e^y \cdot I(y) \quad \text{mit } y = \frac{\Delta(T)}{k_B T}. \quad (2.67)$$

Die hierin vorkommende Integralfunktion $I(y)$ ist für $T/T_c < 0.7$ nur sehr schwach von der Temperatur abhängig und in der Größenordnung von 7. Eine genauere Tabellierung von $I(y)$ ist in [Wasserbäch 77] zu finden. Ersetzt man nun noch λ_{ph}^n mit Hilfe von Gl. (2.58), so läßt sich die Temperaturabhängigkeit der phononischen Wärmeleitfähigkeit im supraleitenden Zustand schreiben als

$$\lambda_{ph}^s = (W_{ph}^s)^{-1} = p \cdot T^2 \cdot e^{\frac{\Delta(T)}{k_B T}} \quad (2.68)$$

Die Konstante p wird aus Anpassungen an Messungen bestimmt. Das berechnete Verhältnis von $\lambda_{ph}^s/\lambda_{ph}^n$ ist in Abb. 2.12 dargestellt.

Der exponentielle Anstieg von $\lambda_{ph}^s/\lambda_{ph}^n$ ist mit sinkender Temperatur aber nur solange gültig, bis der thermische Widerstand der Grenzflächenstreuung die gleiche Größenordnung bekommt und von hierab die Temperaturabhängigkeit weiter bestimmt. Bei dieser Temperatur wird dann ein Maximum der Wärmeleitfähigkeit erreicht.

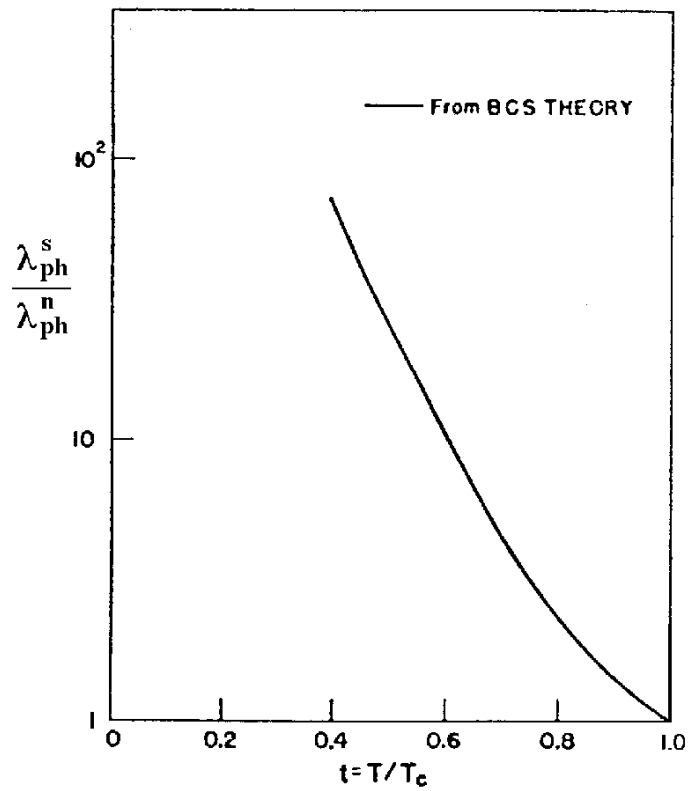


Abb. 2.12: Verhältnis der phononischen Wärmeleitfähigkeit im supraleitenden zu der im normalleitenden Zustand (nach Bardeen, Rickayzen, Tewordt [BRT])

Kapitel 3

Meßapparatur

Die experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit erfolgt nach der stationären Meßmethode, die auf dem Fourierschen Ansatz

$$P = \dot{Q} = -\lambda(T) \cdot A \cdot \frac{dT}{dx} \iff \lambda(T) = -\frac{P}{A} \cdot \frac{dx}{dT} \quad (3.1)$$

basiert. Dabei wird eine stabförmige Probe einseitig an eine Wärmesenke angekoppelt, während ein am anderen Ende angebrachter elektrischer Heizer einen Wärmestrom durch die Probe erzeugt. Die eingebrachte Heizleistung ist mit dem Wärmestrom gleichzusetzen. Das sich entlang der Probe einstellende Temperaturgefälle wird durch zwei Temperatursensoren bestimmt. Aus der Heizleistung, dem Probenquerschnitt und dem Temperaturgradient läßt sich die Wärmeleitfähigkeit λ berechnen. Da dies eine temperaturabhängige Materialgröße ist, erhält man bei Messung von $\Delta T = T_2 - T_1$ nur die mittlere Wärmeleitfähigkeit.

$$\bar{\lambda}(\bar{T}) = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \lambda(T) dT \quad ; \quad T_1 < T_2 \quad (3.2)$$

Falls $\lambda(T)$ im Temperaturintervall $[T_1, T_2]$ als konstant angesehen werden kann, reduziert sich Gl. (3.1) zu

$$\bar{\lambda}(\bar{T}) = \frac{P}{A} \cdot \left| \frac{l}{\Delta T} \right|. \quad (3.3)$$

Dabei ist \bar{T} die mittlere Temperatur der Probe, die durch $\bar{T} = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$ bestimmt wird.

3.1 Aufbau der Apparatur

Eine Skizze der Apparatur ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Um Konvektionsverluste zu vermeiden, befindet sich die Probe in einem Isoliervakuum von ca. 10^{-6} mbar, das während einer Messung von einer Turbomolekularpumpe permanent aufrechterhalten wird.

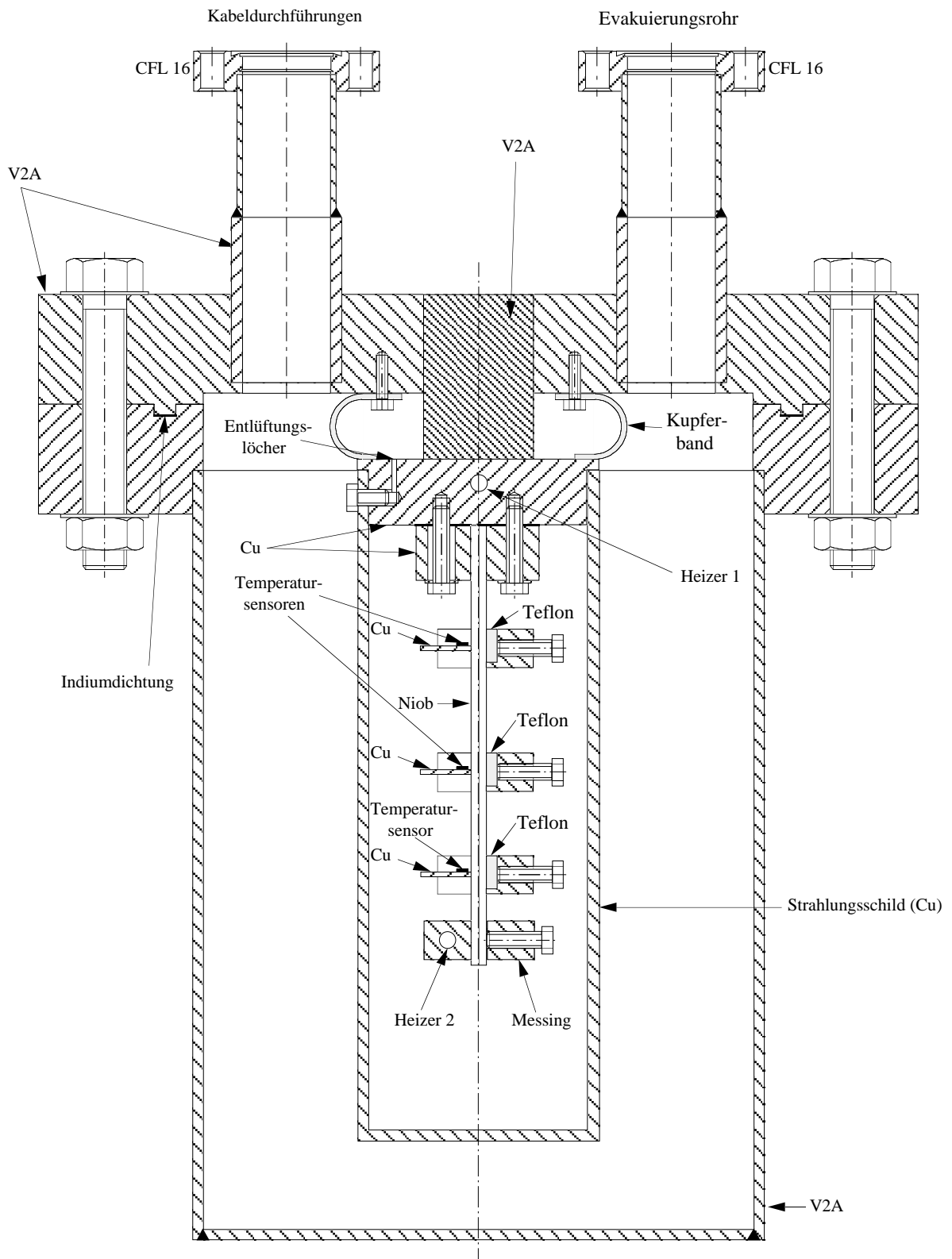


Abb. 3.1: Querschnitt der Meßapparatur, die ins Heliumbad eingetaucht wird.

Die Niob-Probe wird zwischen zwei Kupferbacken eingeklemmt, die thermisch gut leitend mit einer Kupferplatte verschraubt sind. Diese ist auf einen Edelstahlzylinder gelötet, der wiederum in einen modifizierten CF 100 - Flansch eingeschweißt ist. Die Modifikation besteht darin, daß anstatt der standardmäßigen Kupferdichtung eine Nut eingefräst wurde, die die Verwendung einer Indiumdichtung erlaubt. Damit sollen eventuell auftretende Dichtigkeitsprobleme durch häufiges Öffnen und Schließen der Flanschverbindung schon im Vorfeld ausgeräumt werden. Ein Heizer H2 am unteren Ende der Probe erzeugt den Temperaturgradienten entlang der Niob-Probe. Er besteht aus einem Kupfer-Zylinder, um den mit Hilfe einer Schelle eine Heizfolie befestigt ist. Durch die großflächige und symmetrische Anordnung des Heizers wird eine schnelle und gleichmäßige Erwärmung des Zylinders sichergestellt. Die Temperaturdifferenz ΔT wird mit kalibrierten Dünnschicht-Widerstandstemperatursensoren CERNOX der Fa. Lake Shore bestimmt. Diese sind auf schraubbaren Kupferhalterungen mittels des gut wärmeleitenden Klebers DELTA BOND 152 fixiert. Abbildung 3.2 zeigt die Halterung im Detail.

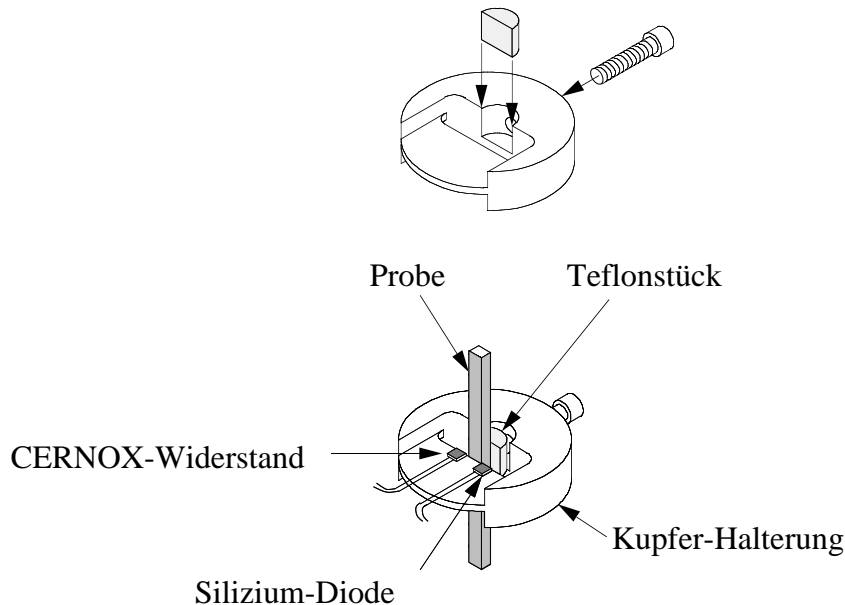


Abb. 3.2: Skizze der Temperaturhalter

Ein 1 mm starkes Kupferblech wird einseitig gegen die Probe gepreßt. Über seine Stirnfläche kann ein lokales thermisches Gleichgewicht zwischen der Sensorhalterung und dem Probenabschnitt erfolgen. Den Gegendruck erzeugt eine Edelstahlschraube, die durch ein Teflon-Zwischenstück thermisch von der Probe entkoppelt ist. Somit kann die Temperaturmessung mit einer Ortsgenauigkeit von etwa 1 mm bestimmt werden. Auf jedem Halter ist nahe der Anpressfläche jeweils ein CERNOX-Widerstand und eine Silizium-Diode aufgeklebt. Sie sitzen möglichst nahe an der Probe, lassen jedoch so viel Platz, daß die Kante, an der das Kupferblech gegen die Probe gedrückt wird, problemlos mittels eines

Nivelliergerätes angepeilt werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, den Abstand der Sensoren genauer als mit mechanischen Meßmethoden zu bestimmen. Die Verwendung von zwei Sensoren hatte verschiedene Gründe. Zum einen sollte ein Vergleich der Leistungsfähigkeit der CERNOX-Widerstände und Silizium-Dioden erfolgen, zum anderen sollte die Möglichkeit offengelassen werden, die Apparatur noch für höhere Temperaturbereiche als nur bis 30 K zu verwenden. Da die Widerstände lediglich bis 40 K kalibriert sind und hier sowieso schon eine extrem flache dR/dT -Kurve besitzen, müßte ein anderer Sensortyp diese Aufgabe übernehmen. Silizium-Dioden erschienen hier als sinnvoll.

Ein weiterer elektrischer Heizer H1 ist in die Kupferplatte eingelassen, mit dem die Gesamttemperatur der Probe eingestellt werden kann. Das Strahlungsschild befindet sich in gutem thermischen Kontakt mit der Kupferplatte. Seine Temperatur weicht nur wenig von der Temperatur der Probe und der Sensorhalterungen ab, so daß Strahlungsverluste selbst im oberen Meßbereich der Apparatur bei $T=30$ K vernachlässigt werden können. Die Hauptaufgabe des aus Kupfer bestehenden Strahlungsschildes ist die Abschirmung der durch das Pumprohr einfallenden Wärmestrahlung.

Ein generelles Problem bei der Konstruktion war der relativ große Meßbereich von 1.7 K bis 30 K, der bei hochreinem Niob zu Wärmeleitfähigkeitsänderungen über drei Zehnerpotenzen hinweg führen kann. Um im gesamten Temperaturbereich eine Temperaturdifferenz von ca. 100 mK auf der Probe aufrechterhalten zu können, benötigt man eine variierbare thermische Ankopplung an das Flüssig-Helium-Bad. Während für den oberen Meßbereich von 15 K bis 30 K ein Wärmewiderstand zwischen Heliumbad und Heizer 1 zur Begrenzung des Wärmestroms unbedingt erforderlich ist, muß für $T < 3$ K eine sehr gute thermische Ankopplung gewährleistet sein. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurden parallel zum zentralen Edelstahlzylinder Kupferbänder angebracht, die mittels Kupferschrauben fest mit dem oberen Flansch verankert werden können. Der Vorteil dieser variablen thermischen Ankopplung an das Heliumbad ist der universelle Einsatz der Apparatur für verschiedene angestrebte Temperaturmeßbereiche. Es zeigt sich, daß ohne Verwendung der Kupferbänder der erste λ -Wert bei einer Temperatur von durchschnittlich 0.6 K über der des Bades gemessen werden konnte. Dies rührte daher, daß der von Heizer 2 erzeugte Wärmestrom zum Aufbau des Temperaturgradienten entlang der Probe die Gesamttemperatur um den oben genannten Wert anhob. Andererseits konnte diese problemlos mit einer Heizleistung in H1 von nur 0.5 W bis auf 30 K angehoben werden, während bei einer Messung mit Kupferbändern bei gleicher Heizleistung lediglich 14 K erreicht wurden.

Alle Heizer und Sensoren wurden in Vierdrahttechnik angeschlossen. Hierbei wird die am Widerstand abfallende Spannung durch ein gesondertes Leitungspaar direkt gemessen, um einen Fehler durch den Spannungsabfall in den stromführenden Zuleitungen auszuschließen. Als Leitungen bis zur Durchführung im oberen Flansch werden ausschließlich (\emptyset 0.1 mm)-Manganin-Drähte verwendet, um Wärmeleitungsverluste so gering wie möglich zu halten. Theoretische Abschätzungen zeigen, daß selbst bei Verwendung dieses schlecht wärmeleitenden Materials die Zuleitungen nicht direkt vom Sensorhalter ins Heliumbad geführt

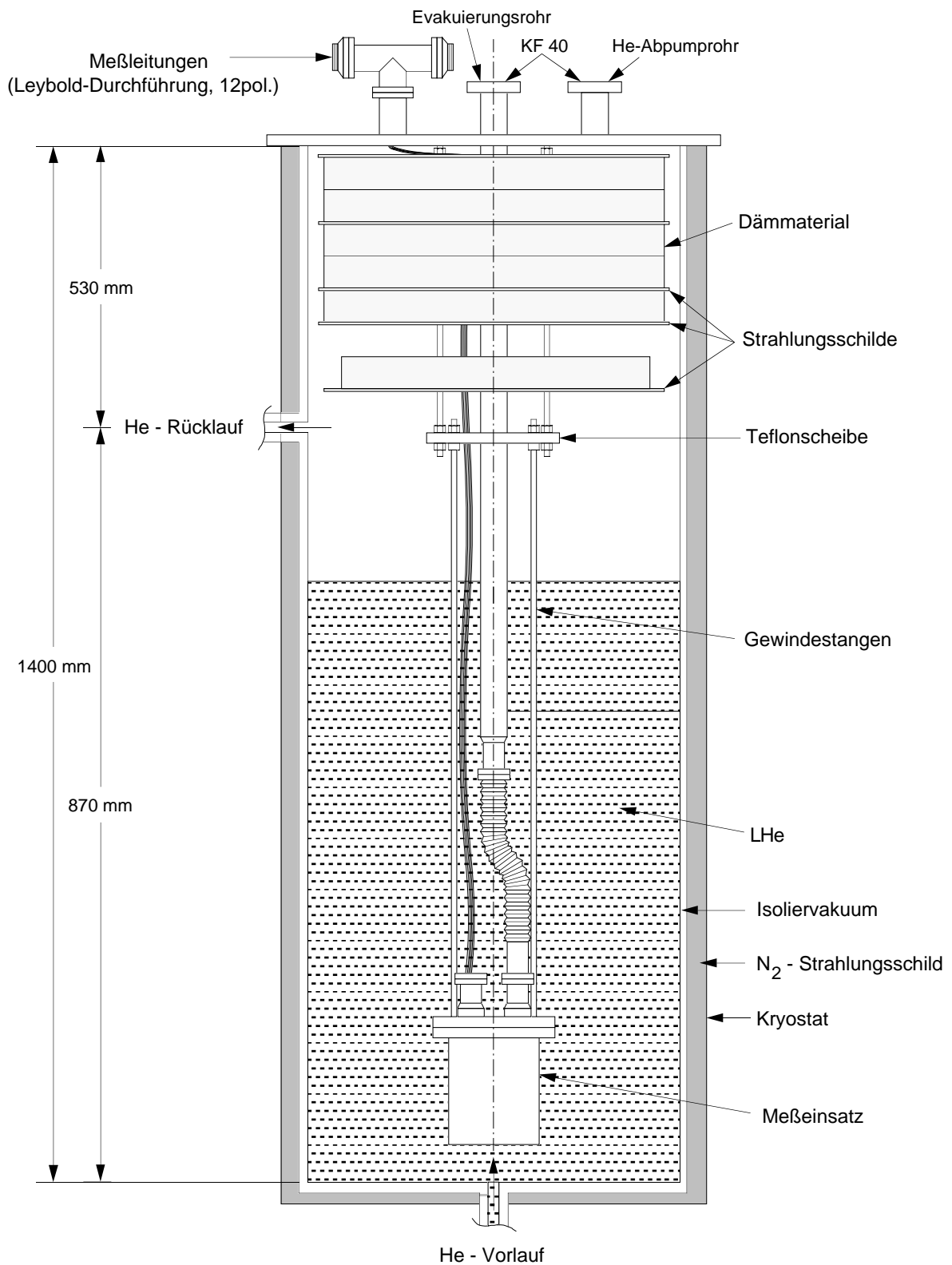


Abb. 3.3: Schnitt durch den Kryostaten mit eingesetzter Meßapparatur

werden dürfen. Bei Proben mit schlechterer Wärmeleitfähigkeit kann der Wärmestrom durch die Manganin-Drähte mehrere Prozent des Wärmestroms durch die Probe betragen. Deshalb war es unerlässlich, alle Meßdrähte an die Kupferplatte thermisch anzukoppeln, in der sich Heizer 1 befindet. Da diese nahezu dieselbe Temperatur wie die Probe besitzt, kann der Wärmestrom, der durch die elektrischen Zuleitungen auf die Probe gelangt, vernachlässigt werden. Die Apparatur ist für Proben bis zu maximalen Abmessungen von $4 \times 6 \text{ mm}^2$ ausgelegt.

3.2 Kryotechnischer Aufbau

Die Apparatur ist in einen 45 l - Kryostaten eingebaut, der an einer Heliumverflüssigungsanlage angeschlossen ist. Der Meßeinsatz hängt an drei Gewindestangen, die wiederum über eine Teflonscheibe zur Verringerung der Wärmeverluste am Kryostatendeckel befestigt sind. Der genauere Aufbau ist in Abb. 3.3 dargestellt.

Im 4.2 K - Betrieb wurde zuerst das abdampfende Helium über den Helium-Rücklauf in den Kompressor-Saugkreis der Verflüssigungsanlage zurückgespeist. Dies hatte den großen Nachteil zur Folge, daß kein ungestörter Meßbetrieb unabhängig von der Kryoanlage möglich war. Auftretende Druckänderungen über dem Heliumbad führen in Abhängigkeit vom Dampfdruck zu Temperaturänderungen des flüssigen Heliums, wie in Abb. 3.4 gezeigt.

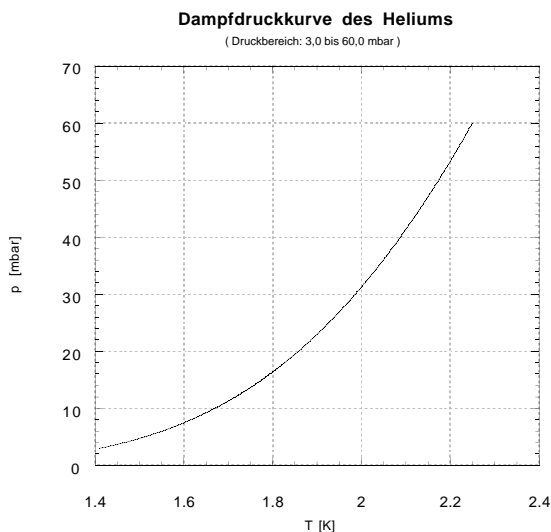


Abb. 3.4: Dampfdruckkurve des Heliums im Bereich 3 bis 60 mbar; Änderungen des Dampfdruckes führen zu einer Änderung der Temperatur des flüssigen Heliums

Erst eine eigens installierte Abgasleitung zu einem Ballon erbrachte die erforderliche Druckstabilität, welche nunmehr lediglich vom Luftdruck abhängt. Temperaturen bis zu 1.5 K können durch Abpumpen des Heliumbades bis auf ca. 5 mbar durch entsprechend leistungsstarke Kryopumpen (Drehschieber- und Rootspumpen) erreicht werden. Dabei sinkt der Heliumstand bis auf die Hälfte seiner Anfangshöhe ab, was aber immer noch Meßzeiten von ca. 14 Stunden gewährleistet. Die stationären Verluste des Kryostaten sind füllstandabhängig und betragen im unteren Bereich ungefähr 2 W.

3.3 Meßplatzaufbau

Da Wärmeleitfähigkeitsmessungen sehr zeitaufwendig sind, war ein wesentliches Ziel der Aufbau eines rechnergesteuerten Meßplatzes (Abb. 3.5).

Ein Macintosh Quadra 950 übernimmt dabei sämtliche Kontroll- und Steuerfunktionen. Die Kommunikation mit den diversen Geräten erfolgt ausschließlich über einen IEEE-Bus. Alle relevanten Spannungswerte werden von dem Digitalvoltmeter (DVM) PREMA 6001 mit eingebautem 10-Kanal-Multiplexer gemessen. Eine programmierbare Steuerspannungsquelle (Typ NGPS der Fa. Rohde & Schwarz) versorgt sowohl Heizer 1 als auch Heizer 2. Über in diesen Stromkreis eingebaute Shunt-Widerstände kann die jeweilige Stromstärke bestimmt werden. Die an den beiden Heizern abfallende Spannung wird direkt abgegriffen, so daß damit und mit den Spannungsabfällen an den Shuntwiderständen die eingebrachte elektrische Leistung berechnet werden kann. Um bei der Widerstandsmessung der CERNOX-Sensoren Meßfehler durch Thermo- und Kontaktspannungen zu eliminieren, wurde eine zwischen $2.5 \mu\text{A}$ und $5 \mu\text{A}$ umschaltbare Konstantstromquelle mit einer Chopperschaltung versehen, die den Strom mit einer Frequenz von ca. 80 Hz umpolt. Eine genauere Beschreibung hiervon erfolgt im Abschnitt 3.4. In der derzeitigen Ausbauphase des Meßplatzes steht nur eine solche Chopperschaltung zur Verfügung, so daß mit Hilfe eines Multiplexers nur jeweils der zu messende Temperatursensor durchgeschaltet wird. Ein Nachteil hierbei ist, daß beim Umschalten auf die verschiedenen CERNOX-Widerstände ein Einschwingverhalten der Chopperschaltung auftritt. Testreihen mit verschiedenen Wartezeiten bis zur Spannungsstabilisierung ergaben, daß die Einschwingphase nach ca. 0.5 s so gut wie abgeklungen ist. Die Wartezeit nach dem Umschalten wurde deshalb auf 1 s gesetzt.

Drei separate Konstantstromquellen versorgen die Silizium-Dioden mit dem empfohlenen Betriebsstrom von $10 \mu\text{A}$. Durch IEEE-steuerbare Relais (Switch-Box, Hewlett Packard 3488A) können diese unabhängig an- und abgeschaltet werden. Der Spannungsabfall an den Dioden in Vorwärtsrichtung wird direkt mit der Vierdrahtmethode mit dem DVM gemessen. Während einer laufenden Messung kann über einen supraleitenden Nb_3Sn -Draht jederzeit der Helium-Flüssigkeitsstand abgefragt werden. Eine piezoresistive Drucksonde überwacht ständig den Heliumdruck über der Flüssigkeit und kann ebenfalls per Rechner ausgelesen werden.

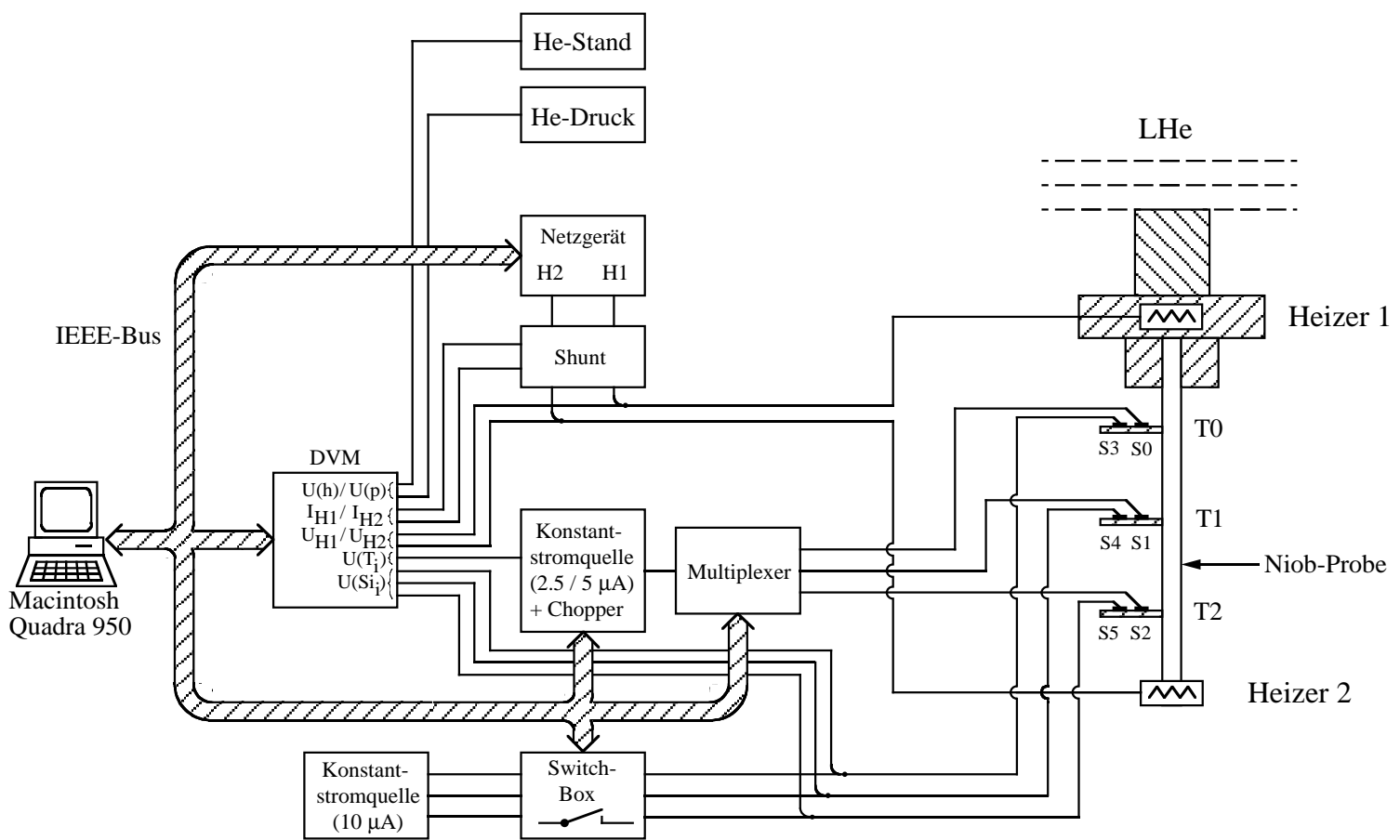


Abb. 3.5: Aufbau des rechnergesteuerten Meßplatzes zur Messung von Wärmeleitfähigkeiten

Es soll an dieser Stelle gleich erwähnt werden, daß diese Sonde mit einem Meßbereich von 0 bis 2 bar nur eine absolute Genauigkeit von ± 2 mbar besitzt. Aus Abb. 3.4 wird ersichtlich, daß dies im Druckbereich von einigen mbar nicht ausreicht, um die CERNOX-Widerstände auf mK genau zu recalibrieren. Bei 4.25 K hingegen ($\hat{=}$ 1040 mbar) ist es möglich, mit diesem Drucksensor die Absoluttemperatur auf ± 2 mK festzulegen. Beachtet werden muß lediglich noch eine Temperaturdifferenz zwischen Helium-Gas und He-Flüssigkeit an der Stelle, wo die Sensoren ans Bad angekoppelt sind, die sich aufgrund des hydrostatischen Druckes ergibt. Dadurch konnte festgestellt werden, daß bei jedem Abkühlzyklus die Sensoren bei $T_{LHe} = 4.25$ K besser als auf 10 mK mit den Werten übereinstimmten, die bei der Widerstandsmessung aus den Kalibrationskurven resultierten.

Bei allen verwendeten Leitungen außerhalb des Kryostaten handelt es sich um einfach-, teilweise doppeltgeschirmte Kabel, die so geerdet sind, daß keine Brummschleifen entstehen können. Trotzdem ist der gesamte Aufbau nur bedingt vor Hochfrequenzstrahlungseinflüssen geschützt. Ein benachbartes Klystron verursachte z.B. im Pulsbetrieb, bei dem alle 5 s ein 20 ms langer Hochfrequenzpuls von 1.5 MW bei $f = 1.3$ GHz abgegeben wurde, so große Störungen, daß der Meßbetrieb nicht mit geforderter Genauigkeit durchgeführt werden konnte.

Mit einer an den Pumpstand angeschlossenen Pirany-Druckmeßröhre ist es möglich, die Güte des Isoliervakuums in der Apparatur zu überwachen. Ein zusätzlich angebrachter Heliumleckdetektor gibt sowohl visuell als auch akustisch darüber Auskunft, ob eine der Flanschverbindungen oder Stromdurchführungen undicht geworden ist. Gerade letztere bedürfen einer ständigen Kontrolle, da diese immer etwas kritische Punkte sind.

3.4 Temperaturmeßsystem

Wärmeleitfähigkeitsmessungen von Niob sollen im Temperaturbereich von 1.7 K bis 30 K durchzuführen sein. Ein Meßfehler bei der Temperaturdifferenzbestimmung entlang der Probe geht, wie später noch ausführlicher gezeigt wird, linear in den Gesamtfehler ein. Unter diesen Aspekten gab es folgende Anforderungen an die Sensoren.

- Die angestrebte Temperaturdifferenz ΔT von 100 mK soll genauer als 1 mK ermittelt werden.
- Eine gute Reproduzierbarkeit der Absoluttemperatur ist notwendig, um die gemessenen Wärmeleitfähigkeitswerte der richtigen Temperatur T zuordnen zu können.
- Die Selbstheizung der Sensoren muß möglichst gering gehalten werden.
- Die Magnetfeldabhängigkeit der Sensoren muß gering sein, damit noch die Möglichkeit besteht, die Apparatur mit einem supraleitenden Magneten zur Erzeugung von Feldstärken $H \geq H_c(\text{Nb}) = 0.198$ T (bei $T=0$ K) zu ergänzen.

Sensor-Typ	Anwendungsbereich [K]	Reproduzierbarkeit (\pm Werte)	Sensitivität (typische Werte)	Genauigkeit (\pm Werte)	Temp.-fehler $\Delta T/T$ [%] im Magnetfeld $B = 2.5$ T
Silizium-Diode	1.4 bis 300	10 mK bei 4.2 K	30 mV/K bei 4.2 K	20 mK bei $T < 10$ K 50 mK für $10 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$	-9
GaAlAs-Diode	1.4 bis 300	10 mK bei 4.2 K	180 mV/K bei 4.2 K 100 mV/K bei 20 K	50 mK	3.8
Kohlenstoff-Glas-Widerstand	1.4 bis 325	0.75 mK bei 4.2 K	706.6 Ω/K bei 4.2 K 0.092 Ω/K bei 100 K	5 mK bei $T < 10$ K 20 mK bei 20 K	-0.5
Germanium-Widerstand (GR 200 Serie)	0.05 bis 100	0.5 mK bei 4.2 K	66.8 Ω/K bei 1.4 K 595 Ω/K bei 4.2 K	5 mK bei $T < 10$ K 15 mK bei 20 K	-8
CERNOX (CX 1030)	1.4 bis 40	3 mK bei 4.2 K	123 Ω/K bei 4.2 K 5.7 Ω/K bei 20 K	5 mK bei $T < 10$ K 25 mK für $10 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$	0.5

Tabelle 3.1: Sensorenvergleichstabelle von [Lake Shore]

Diese Bedingungen sind für das angegebene Temperaturintervall nur sehr schwierig mit einem Sensortypus zu erreichen, da sich die erforderliche Empfindlichkeit der Sensoren nur auf einen kleineren Bereich beschränkt. Aus diesem Grund wurden letztendlich zwei Sensoren auf einen Halter aufgebracht, zum einen CERNOX-Dünnschichtwiderstände (Fa. Lake Shore) und zum anderen Silizium-Dioden SMDT (Southampton Miniature Silicon Diode Temperature Sensor, Institut of Cryogenics, University of Southampton). Die Parameter verschiedener Sensoren sind in Tab. 3.1 aufgeführt. Abbildung 3.6 zeigt die Empfindlichkeiten als Funktion der Temperatur.

Die Silizium-Dioden weisen zwar eine sehr große Empfindlichkeit auf, haben aber eine deutlich schlechtere Reproduzierbarkeit als die Widerstandssensoren. Hinzu kommt noch eine wesentlich größere joulesche Erwärmung, da bei dem empfohlenen Konstantstrom von $10 \mu\text{A}$ und einer Vorwärtsspannung von 1.1 V bei $T=30$ K bis 1.8 V bei $T=2$ K Leistungen in der Größenordnung von 10^{-5} W umgesetzt werden. Das ist um einen Faktor 1000 mehr als bei den Widerstandssensoren, deren Leistungsaufnahme im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-9} W liegt. Der Effekt der Selbstheizung war sehr gravierend. Um ihn sichtbar zu machen, wurde in einer Testmessung bei abgeschaltetem Heizer 2 der Gesamtprobenheizer 1 schrittweise in der Leistung gesteigert. Da die Niobprobe nur einseitig thermisch an Hei-

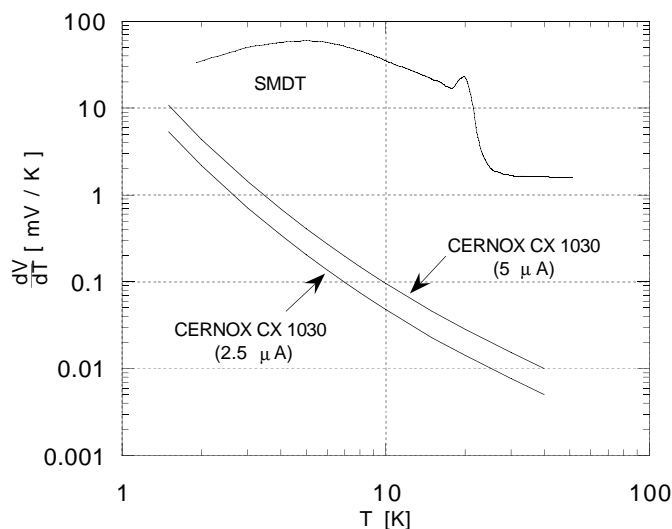


Abb. 3.6: Empfindlichkeit der verwendeten Sensoren als Funktion der Temperatur

zer 1 angebunden ist, muß sie folglich eine einheitliche Temperatur annehmen. Dadurch war es möglich, die Abweichung der einzelnen Sensoren voneinander über das gesamte Temperaturintervall anzugeben. Diese Prozedur wird als relative Kalibrationsmessung bezeichnet und dient nicht einer AbsolutwertEinstufung, sondern lediglich als Korrektur bei der späteren Bestimmung des ΔT .

Gerade im Bereich um 4 K konnte stets eine sehr gute Übereinstimmung der CERNOX-Sensoren untereinander festgestellt werden. Als nächstes wurden die Silizium-Dioden mit in den Meßablauf einbezogen, worauf die Selbstheizung deutlich in Erscheinung trat. Da die Diskrepanzen zwischen den ausgelesenen Temperaturen der Widerstände und der Si-Dioden teilweise bis zu 150 mK betragen und nun selbst die Temperaturen unter den Widerständen um 50 bis 100 mK abwichen, wurde im weiteren auf die Silizium-Dioden verzichtet, um den Fehler in der Absoluttemperaturbestimmung so gering wie möglich zu halten.

CERNOX-Dünnfilmwiderstände besitzen wie Kohlewiderstände einen negativen Widerstands-Temperaturkoeffizienten. Die Fa. Lake Shore Cryotronics liefert sie mit einer Kalibrationstabelle, die im Intervall von 1.4 bis 40 K ungefähr 45 Kalibrationspunkte aufweist. Die Zuordnung von gemessenem Widerstand R und Temperatur T basiert auf der Anwendung von Ausgleichskurven an die Kalibrationswerte. Vom Hersteller werden hierfür Chebychev-Polynome 6. und 7. Ordnung für verschiedene Temperaturbereiche empfohlen. T ergibt sich somit aus

$$T(x) = \sum_{i=0}^n a_i \cdot t_i(x), \quad (3.4)$$

wobei

$$t_i(x) = \cos(i \cdot \arccos(x)) \quad (3.5)$$

die Chebychev-Polynome und a_i die entsprechenden Chebychev-Koeffizienten sind. Die Größe x ist eine normalisierte Variable, die mit

$$x = \frac{(Z - ZL) - (ZU - Z)}{(ZU - ZL)} \quad \text{und} \quad Z = \log_{10} R \quad (3.6)$$

definiert ist. ZL (lower limit) und ZU (upper limit) stellen hierbei die oberen und unteren Grenzen der Variablen Z im Interpolationsbereich von Gl. (3.4) dar. Die Abweichungen zwischen den gemessenen Temperaturen und der durch die Gl. (3.4) ermittelten liegen innerhalb den von Lake Shore angegebenen Genauigkeitsgrenzen der Kalibration (3.2).

Sensor-Typ	Silizium-Diode		CERNOX	
Temperatur [K]	typ	max	typ	max
1.0	12 mK	20 mK	4 mK	5 mK
10	12 mK	20 mK	4 mK	8 mK
20	15 mK	25 mK	8 mK	20 mK
30	25 mK	45 mK	12 mK	30 mK

Tabelle 3.2: Kalibrationsgenauigkeit von der Fa. Lake Shore;
 typ: typischer Fehler der Kalibration
 max: größtmöglicher Fehler der Kalibration

Die Langzeitstabilität wird im Bereich von 1.0 K bis 100 K mit ± 25 mK beziffert. In Abbildung 3.7 ist der charakteristische Widerstandsverlauf der CERNOX-Sensoren und die temperaturabhängige Vorwärtsspannung der Silizium-Dioden als Funktion der Temperatur aufgetragen.

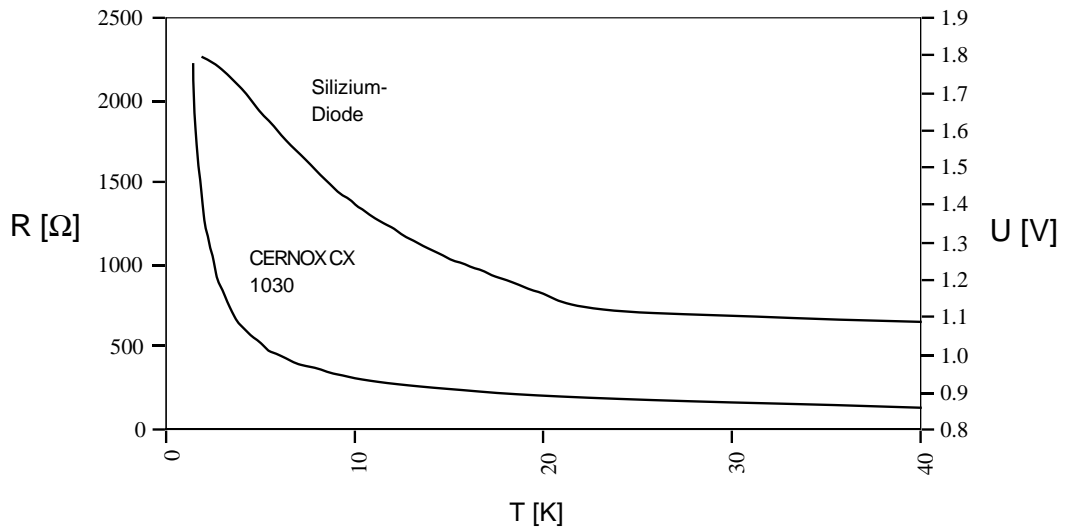


Abb. 3.7: Sensorencharakteristik als Funktion der Temperatur

Die Widerstandsbestimmung basiert wie schon erwähnt auf einer Wechselspannungstechnik mit Hilfe einer Chopperschaltung. Abbildung 3.8 zeigt die genaue Wirkungsweise.

In dieser schematischen Skizze werden die Thermospannungen als eigene Spannungsquellen $\Delta U = U_{Thermo}$ angedeutet. Der eingebaute Präzisionsverstärker verstärkt sowohl den zu messenden Spannungsabfall U_0 am Widerstand, der bei einigen mV liegt, als auch die Thermospannungen um einen Faktor 100. Der anschließende Umpoler sorgt dafür, daß an den Punkten A und B vorzeichenmäßig immer die gleiche Spannung anliegt. Dadurch wird die stromrichtungsunabhängige Thermospannung zwischen zwei Schaltvorgängen jeweils zum Nutzsignal U_0 addiert bzw. von diesem subtrahiert. Das eingezeichnete U - t -Diagramm verdeutlicht diesen Sachverhalt. Ein nachgeschaltetes Tiefpaßfilter (Besselfilter 5. Ordnung), dessen Grenzfrequenz f_{Gr} viel kleiner als die Chopperfrequenz f_{Chopp} ist, mittelt die an den Punkten A und B anliegende stufenförmige Spannung zu \bar{U} . Durch einen weiteren eingebauten Operationsverstärker wird die Spannung nochmal verdoppelt. Der Grund hierfür war lediglich, daß damit bei $I_k = 5\mu\text{A}$ und mit einem Gesamtverstärkungsfaktor von $A=200$ der einfache Zusammenhang zwischen Widerstand in Ω und Ausgangsspannung U_R in V gilt.

$$U_R = 200 \cdot U_0 = 200 \cdot (R \cdot I_k) = R \frac{\text{mV}}{\Omega} \quad (3.7)$$

Das heißt, daß 1 mV Spannungsabfall einem Widerstand von 1 Ω entspricht. Die Kompensation der Thermospannung hat zur Folge, daß bei der Weiterverarbeitung des verstärkten Sensorsignals alle hier auftretenden Thermospannungen gegenüber dem Nutzsignal zu vernachlässigen sind. Die Schaltung wurde anhand von mehreren Präzisionswiderständen (Toleranz: $\pm 0.01\%$) geeicht und auf Linearität der Widerstandsauslese überprüft.

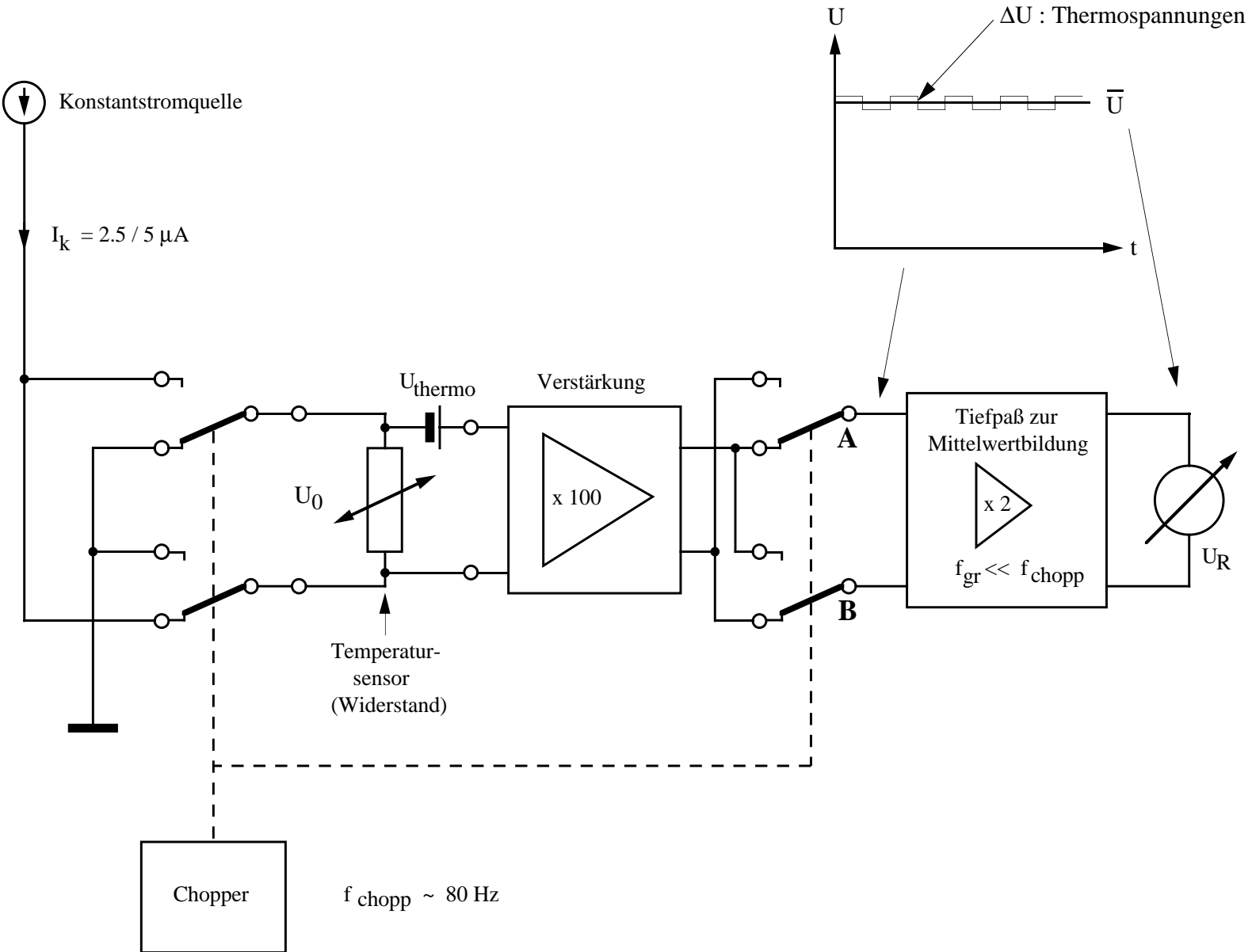


Abb. 3.8: Wirkungsweise der Chopperschaltung zur Bestimmung der Widerstands-
werte der Temperatursensoren

Bei Tieftemperaturmessungen ist die joulische Erwärmung der Sensoren zu beachten. Eine eingebrachte Wärmemenge kann aufgrund der kleinen spezifischen Wärmekapazität ($c_V \sim T^3$) zu einem merklichen Temperaturanstieg führen.

$$\Delta T = \frac{\Delta Q}{c_V \cdot m} \sim \frac{\Delta Q}{T^3} \quad (3.8)$$

Bei Raumtemperatur hingegen ist $c_V \approx \text{konstant}$ (Dulong-Petitsches Gesetz) und um mehr als einen Faktor 1000 größer als z.B. bei $T=5$ K [Kittel 89], so daß hier das gleiche ΔQ zu einem vernachlässigbaren ΔT führt. Die Kalibration der Widerstandsmessung, insbesondere die Umschaltung von $2.5 \mu\text{A}$ auf $5 \mu\text{A}$, wird deshalb bei Raumtemperatur mit den oben erwähnten Widerständen (Toleranz: $\pm 0.01 \%$) durchgeführt. Damit ist sichergestellt, daß bei beiden Konstantstromstärken jeweils genau der gleiche Widerstandswert angezeigt wird. Die CERNOX-Sensoren nehmen im Bereich 1.5 K bis 30 K Werte von ca. 2000Ω bis 200Ω an. Die dadurch eingebrachte Heizleistung $P_J = R \cdot I_k^2$ liegt bei $I_k = 5 \mu\text{A}$ zwischen $5 \cdot 10^{-9}$ W und $5 \cdot 10^{-8}$ W. Eine Halbierung des Konstantstroms, also eine Viertelung der joulischen Heizleistung, führte, wie in Abb. 3.9 zu sehen ist, zu einem Temperaturabfall von einigen mK. Die Sprünge rühren daher, daß nur ca. alle 30 s die Sensoren ausgelesen werden. Wie erwartet verschwindet dieser Effekt mit steigenden Temperaturen. Bei den Wärmeleitfähigkeitsmessungen wird unterhalb 5 K der Konstantstrom auf $2.5 \mu\text{A}$ und oberhalb auf $5 \mu\text{A}$ umgeschaltet, um die Sensorempfindlichkeit zu steigern.

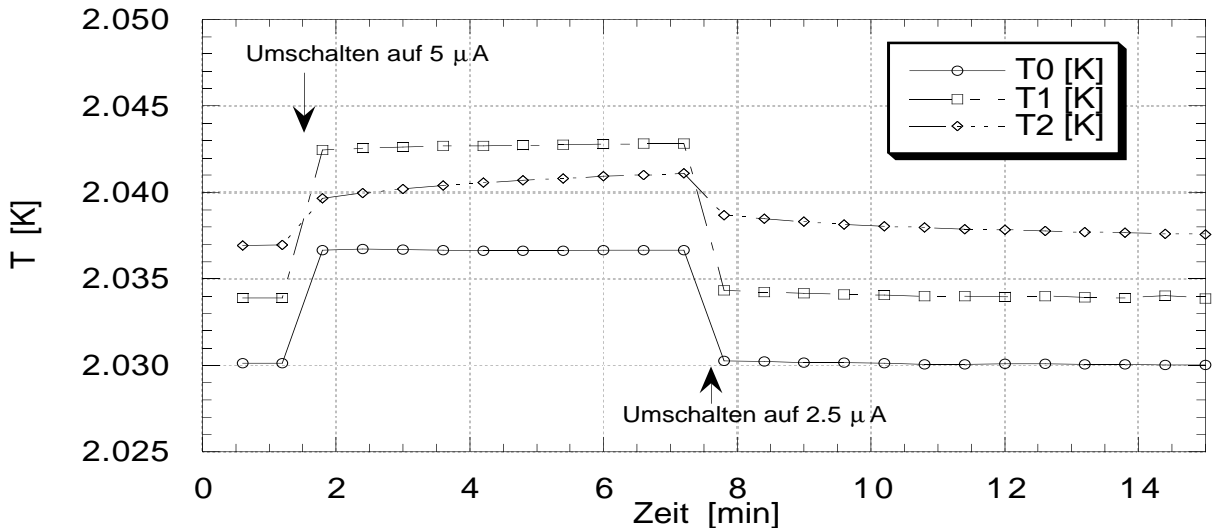


Abb. 3.9: Einfluß der verschiedenen Konstantstromstärken auf die joulische Erwärmung der Widerstandssensoren

3.5 Kontroll- und Steuerprogramm für eine λ -Messung

Ein Computer führt sämtliche Kontroll- und Steuerungsfunktionen während einer Wärmeleitfähigkeitsmessung aus. Hierzu wurde ein vollautomatisches Meßprogramm unter Benutzung der graphischen Programmiersprache *LabVIEW* (National Instruments) entworfen. Ein stark vereinfachtes Flußdiagramm hiervon ist in Abb. 3.10 zu sehen. Zu Beginn einer Meßreihe werden drei Dateien angelegt. In einer werden alle laufend erfaßten Meßwerte abgespeichert, um nachträglich die zeitliche Entwicklung bis zum Erreichen des stationären Temperaturzustandes kontrollieren zu können. In die zweite Datei werden nur die für die λ -Bestimmung relevanten Daten bei Temperaturstabilität eingetragen. Die dritte Datei wird die Werte einer Kalibrationsmessung enthalten. Darunter versteht man, wie im letzten Abschnitt erläutert wurde, die Messung der Temperaturabweichung der Sensoren bei abgeschaltetem Heizer 2. Desweiteren wird das zu messende Temperaturintervall und die Schrittweite, mit der dieses abgetastet werden soll, festgelegt. Außerdem kann an dieser Stelle festgelegt werden, nach wievielen λ -Meßpunkten eine erneute Überprüfung der Temperaturabweichungen der Sensoren voneinander zu erfolgen hat. Hierzu ist Heizer 2 abzuschalten. Diese Abweichungen sind langsam veränderliche Funktionen von T , wodurch es ausreicht, die oben beschriebene Kalibrationsmessung erst wieder nach zwei ermittelten λ -Meßpunkten durchzuführen. Somit kann die Meßzeit wesentlich verkürzt und alle erforderlichen Korrekturen bei der Temperaturdifferenzbestimmung anhand dieser Daten interpoliert werden.

Im Hauptprogramm wird, je nachdem ob eine Kalibrationsmessung oder die Bestimmung eines λ -Wertes erfolgen soll, der Heizer 2 abgeschaltet oder so geregelt, daß sich die geforderte Temperaturdifferenz von 100 mK zwischen den beiden äußeren Sensoren einstellt. In den darauffolgenden Unterprogrammen werden die im Flußdiagramm angegebenen Meßgrößen sequentiell abgefragt. Dieser Zyklus wird solange wiederholt, bis sich sämtliche Temperaturen in einer stationären Phase befinden. Erst dann können die relevanten Werte in die entsprechenden Dateien abgespeichert werden, bevor die Heizleistung von Heizer 1 weiter erhöht, oder bei Erreichen der oberen Temperaturbereichsgrenze das Programm verlassen wird. Nach Beendigung der Messung berechnet ein Auswerteprogramm aus diesen Daten, aus dem Abstand der Sensoren und aus dem Querschnitt der Probe die Wärmeleitfähigkeit des untersuchten Materials. Jeder λ -Wert wird dabei der Absoluttemperatur T zugeordnet, die sich aus dem arithmetischen Mittelwert der Temperaturen der beiden Sensoren ergibt.

Die Gesamtdauer einer Messung hängt sowohl von der Schrittweite als auch vom Temperaturintervall ab, in der die Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden soll. Ohne Störeinflüsse wie z. B. Druckinstabilitäten dauerte es bei einer Gesamttemperatursteigerung von ca. 0.25 K ungefähr 12 bis 25 Minuten, bis sich erneut ein stationärer Zustand bei den Temperaturen eingestellt hat. Dabei kommt es sehr stark auf die Absoluttemperatur T an, da alle Halterungen Wärmekapazitäten besitzen, die proportional zu T^3 zunehmen und

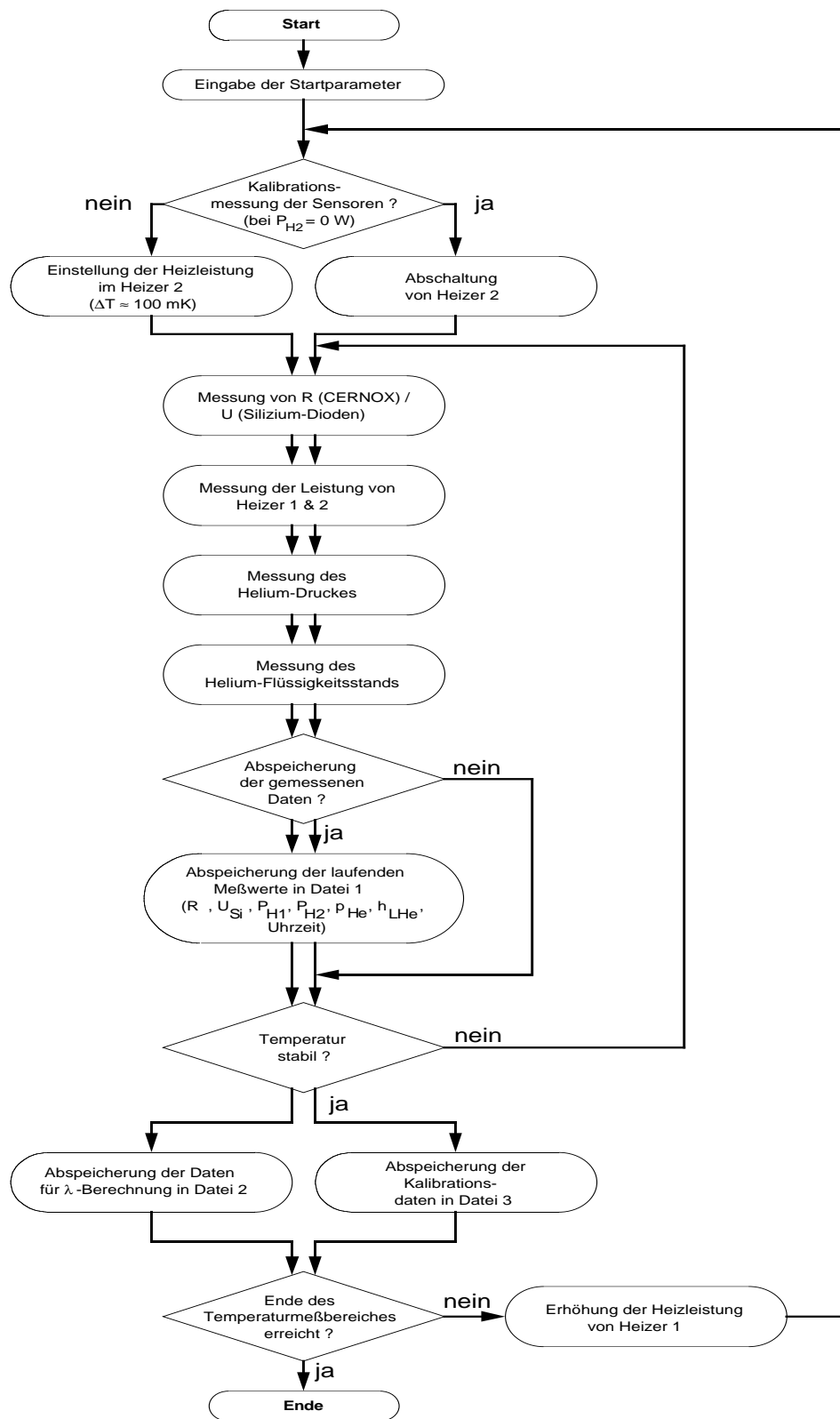


Abb. 3.10: Flußdiagramm des Meßprogramms zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

somit die Aufheizphase verlängern. Für die gemessenen Proben wurden die Temperaturschritte so gewählt, daß erstens die gesamte Meßzeit zwischen 20 und 24 Stunden lag und zweitens die Abtastung unterhalb 5 K detaillierter erfolgte.

3.6 Meßunsicherheiten

Für die Abschätzung der Meßunsicherheiten müssen sämtliche Größen, die direkt für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit maßgebend sind, auf ihre Genauigkeit hin untersucht werden. Ausgehend von Gl. (3.3) bekommt man für den Größtwert des Fehlers

$$\left| \frac{\delta \bar{\lambda}}{\bar{\lambda}} \right| = \left| \frac{\delta P}{P} \right| + \left| \frac{\delta l}{l} \right| + \left| \frac{\delta A}{A} \right| + \left| \frac{\delta(\Delta T)}{\Delta T} \right| \quad (3.9)$$

3.6.1 Meßungengenauigkeit bei der Bestimmung der Leistung P

Bei der Ermittlung der Leistung sind grundsätzlich zwei Dinge zu beachten. Eine Meßunsicherheit entsteht bei der Bestimmung der im Heizer 2 umgesetzten elektrischen Leistung P , eine weitere daher, daß der daraus resultierende Wärmestrom nicht vollständig über die Probe abfließt, sondern auch über die Meßleitungen der Sensoren.

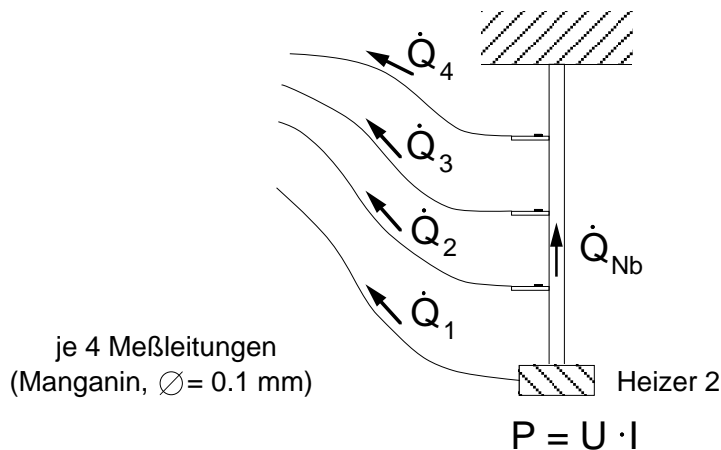


Abb. 3.11: Wärmestrom entlang der Probe und Meßleitungen

$$P = \dot{Q}_{Nb} + \sum_i \dot{Q}_i \quad (3.10)$$

$$= \dot{Q}_{Nb} + \dot{Q}_L \quad (3.11)$$

Durch die thermische Ankopplung der Leitungen an das Temperaturniveau des Heizers 1 ist die entstehende Temperaturdifferenz nicht größer als 0.3 K, so daß selbst bei den sehr kleinen Wärmeströmen \dot{Q}_{Nb} im Niob von einigen 10^{-5} W bei $T=1.7$ K der prozentuale Fehler \dot{Q}_L/P kleiner als 0.3 % ist. Bei höheren Temperaturen ist hingegen \dot{Q}_L gegenüber \dot{Q}_{Nb} völlig zu vernachlässigen. Die Ungenauigkeit bei der Messung von Strom und Spannung an Heizer 2 beträgt mit dem verwendeten DVM maximal 0.004 %. Die joulsche Erwärmung in den CERNOX-Widerständen verursacht selbst bei 1.7 K einen maximalen Fehler von 0.05 %. Die Heizleistung in den Manganindrähten mit einem Widerstand von wenigen Ohm ist dagegen zu vernachlässigen.

$$\left| \frac{\Delta P}{P} \right| \leq 0.3\% \quad \text{für kleine } T \quad (3.12)$$

3.6.2 Meßungenauigkeiten bei der Bestimmung der Sensorabstände I

Um eine größtmögliche Genauigkeit bei der Ermittlung der Sensorabstände zu erzielen, werden diese optisch mittels eines Nivelliergeräts gemessen. In der Praxis hat man dabei als Referenzmaß die obere Kupferkante des Temperaturhalters anzupeilen, wo diese auf die Probe gepresst wird. Unter Berücksichtigung der Dicke des Kupferbleches (ca. 1 mm) kann man damit den mittleren Abstand der Sensoren berechnen. Obwohl die Genauigkeit des Nivelliergerätes bei $\pm 5/100$ mm liegt, ist zu berücksichtigen, daß die Temperatur integral über die Andruckfläche gemessen wird. Je nach Anpressdruck und daraus resultierenden verschiedenen Wärmeübergangswiderständen kann der effektive Abstand der Sensoren gegenüber dem gemessenen um ± 0.3 mm schwanken. Das ergibt mit einem $l_{20} \approx 45$ mm zwischen Sensor 2 und 0 bzw. mit einem $l_{10} \approx 25$ mm zwischen Sensor 1 und 0 einen maximalen Fehler von

$$\left| \frac{\delta l}{l_{20}} \right| \leq 0.7\% \quad \text{und} \quad \left| \frac{\delta l}{l_{10}} \right| \leq 1.2\% \quad (3.13)$$

Der Fehler, der dadurch entsteht, daß der Abstand bei Raumtemperatur gemessen wird und die Probe sich bei Abkühlung zusammenzieht, kann dagegen vernachlässigt werden. Dies sieht man sehr leicht an einer Abschätzung mit dem linearen Ausdehnungskoeffizienten bei Raumtemperatur, für den

$$\alpha(T) \leq \alpha(293\text{K}) = 7.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad \text{für } T \leq 293\text{K} \quad [\text{Ashcroft 76}] \quad (3.14)$$

gilt. Dies ergibt

$$\delta l = \alpha_{lin} \cdot l \cdot \Delta T_R < 0.1 \text{ mm} \quad , \quad \Delta T_R \approx 291 \text{ K} \quad (3.15)$$

3.6.3 Meßungenauigkeit bei der Bestimmung der Querschnittsfläche A

Ein großes Problem stellt hierbei die Ungleichmäßigkeit der Querschnittsfläche A dar, da die Proben aus Blechen ausgeschnitten und größtenteils nicht mehr nachbearbeitet werden, um die Wärmeleitfähigkeit nicht durch zu starke Erwärmung und Gefügeveränderungen zu beeinflussen. Sowohl Breite als auch Höhe werden deshalb an mehreren Stellen entlang der Probe mit Hilfe eines 3D-Meßsystems mit Kugelkopfabtaster ermittelt. Unter der Annahme, daß es sich um eine Rechtecksfläche handelt, was in der Praxis nicht hundertprozentig erfüllt ist, kann damit ein Querschnittsprofil mit dem entsprechenden mittleren Querschnitt \bar{A} berechnet werden. Es ist deshalb leicht einzusehen, daß gerade bei sehr kleinen Proben mit sehr kleinem A der relative Fehler einige Prozent betragen kann. Die untersuchten Proben besitzen Querschnitte von 2.3 bis zu 5.5 mm². Unter Berücksichtigung der Genauigkeit des Meßsystems muß die dadurch entstehende maximale Unsicherheit zu

$$\left| \frac{\delta A}{\bar{A}} \right| \leq 5\%$$

abgeschätzt werden.

3.6.4 Meßungenauigkeit bei der Bestimmung der Temperaturdifferenz ΔT

Bei einer angestrebten Temperaturdifferenz ΔT zwischen Sensor 2 und 0 von ca. 100 mK bedeutet eine Fehlmessung der Temperaturdifferenz von nur 1 mK bereits einen relativen Fehler $\delta(\Delta T)/\Delta T$ von 1 %. Deshalb wurde zunächst versucht, ΔT besser als 1 mK zu messen. Es zeigte sich jedoch ziemlich schnell, daß dies mit nur einem Sensortyp über das große Temperaturintervall von 1.5 K bis 30 K kaum zu erreichen ist. Wie in Kapitel 3.4 schon erwähnt, sollten Silizium-Dioden mit ihrer großen Empfindlichkeit gerade bei 20 K (Abb. 3.6) die Temperaturdifferenzmessung übernehmen. Aufgrund der starken Selbsterwärmung wurde darauf jedoch verzichtet und stattdessen eine etwas schlechtere Auflösung der CERNOX-Sensoren im oberen Temperaturbereich in Kauf genommen. Mit δT_s wird die kleinste noch nachzuweisende Temperaturänderung des Widerstandssensors bezeichnet, was auch unter dem Namen Temperaturauflösung bekannt ist. Abbildung 3.12 zeigt die Temperaturauflösung δT_s der CERNOX-Sensoren als Funktion der Absoluttemperatur.

Die Kurven ergeben sich unter Berücksichtigung des Verstärkungsfaktors $A = 200$ und einer in diesem Größenbereich kleinsten noch meßbaren Spannungsdifferenz δU von 10^{-5} V aus der Formel

$$\delta T_s = \frac{1}{\frac{dU}{dT}} \cdot \delta U \quad (3.16)$$

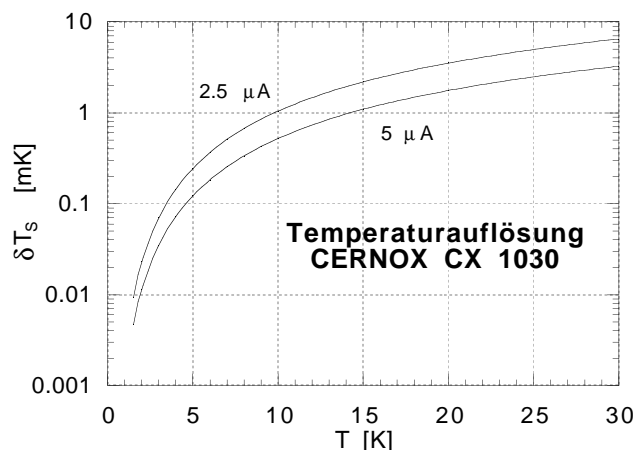


Abb. 3.12: Temperaturaufloesung der CERNOX-Widerstandssensoren als Funktion von T für verschiedene Konstantstromstärken

$$\frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT}(A \cdot R \cdot I) = A \cdot I \cdot \frac{dR}{dT} \quad (3.17)$$

$$\Rightarrow \delta T_s = \frac{\delta U}{A \cdot I \cdot \frac{dR}{dT}} \quad (3.18)$$

Es wird angenommen, daß die Meßgenauigkeit $\delta(\Delta T)$ bei der Bestimmung der Temperaturdifferenz in der Größenordnung von der Temperaturaufloesung δT_s der Sensoren liegt. Dieser möglichen Auflösung werden aber noch Temperaturfluktuationen aufgrund kleiner Druckänderungen über dem Heliumbad überlagert, so daß die größte Unsicherheit bei der Bestimmung von ΔT im unteren Temperaturbereich daher rührt und mit ± 1 mK abgeschätzt wird. Addiert man nun diese Unsicherheit zu denen in Abbildung 3.12, so erhält man eine obere Grenze der Meßgenauigkeit von ΔT in Abhängigkeit der Gesamttemperatur.

$$\delta(\Delta T) \approx \delta T_s + 1 \text{ mK} \quad (3.19)$$

In Abb. 3.13 ist der relative Fehler der Temperaturdifferenzmessung in Abhängigkeit der Temperatur T für die beiden Konstantstromstärken aufgetragen.

3.6.5 Meßgenauigkeit der Absoluttemperatur

Jeder Wärmeleitfähigkeitswert ist einer Absoluttemperatur T zuzuordnen. In der derzeitigen Ausbauphase des Meßstandes ist es noch nicht möglich, die Sensoren anhand der Heliumdampfdruckkurve in ausreichender Genauigkeit nachzukalibrieren, und außerdem muß noch mit einer einzigen Chopperschaltung mit Multiplexer vorliebgenommen werden. Da durch geringfügig verschiedene Kapazitäten und Widerstände in den Zuleitungen ein Gleichspannungsniveau an der Chopperschaltung entsteht, das zwar durch einen Regler

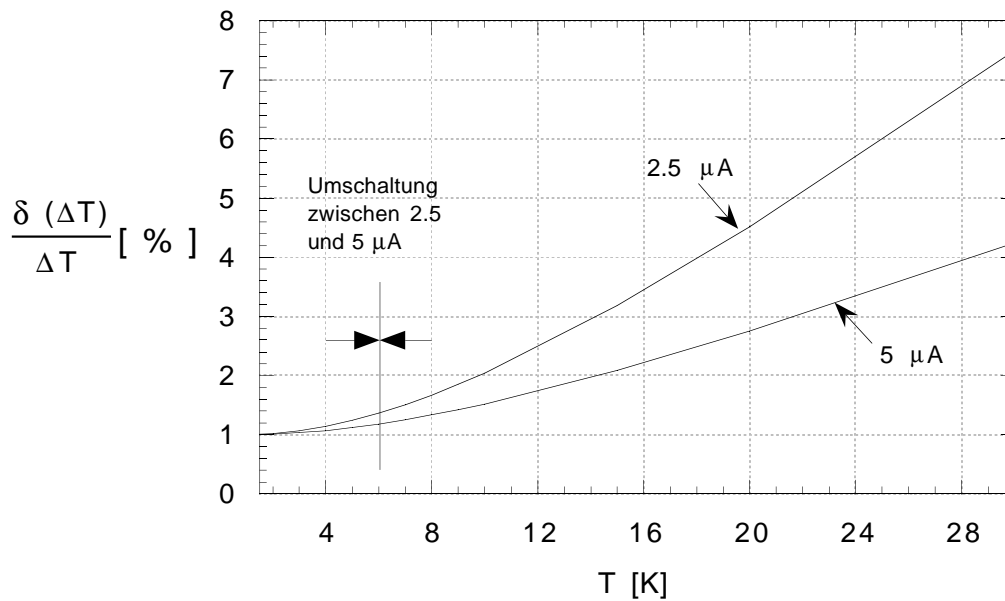


Abb. 3.13: Meßgenauigkeit von ΔT als Funktion der Gesamttemperatur T

kompensiert werden kann, ist aber eine optimale Einstellung nur für einen Sensor zu erreichen. Dadurch wird dem Nutzsignal eine Offsetspannung ΔU_{Off} überlagert, das zu einer Abweichung bei der Absolutwertbestimmung der Sensorwiderstände führt. Nach Gl. (3.18) wirkt sich diese dort am störendsten aus, wo die Widerstandskennlinie dR/dT flach wird, also gerade bei höheren Temperaturen.

Der gesamte maximale Fehler bei der Absolutwertbestimmung wird zu 40 mK abgeschätzt.

3.6.6 Gesamte Meßunsicherheit der Wärmeleitfähigkeit

Für den maximalen relativen Gesamtfehler ist eine Unterscheidung zwischen zufälligen und systematischen Fehlern zu treffen. Bei den letzteren sind die Fehler gemeint, die als Skalierungsgröße systematisch in alle λ -Meßpunkte eingehen.

zufällige Fehler:

- Unsicherheit bei der Bestimmung von ΔT
- Unsicherheit bei der Absoluttemperaturbestimmung
- Unsicherheit bei der Wärmestrommessung \dot{Q}_{Nb}

systematische Fehler:

- Unsicherheit bei der Querschnittsbestimmung der Probe
- Unsicherheit bei der Sensorabstandsbestimmung

Damit folgt aus Gl. (3.9)

$$\left| \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \right| = \delta_{\text{sys}t} + \delta_{\text{z}uf}$$

mit

$$\begin{aligned}\delta_{\text{sys}t} &= \left| \frac{\Delta l}{l} \right| + \left| \frac{\Delta A}{A} \right| \\ \delta_{\text{z}uf} &= \left| \frac{\Delta P}{P} \right| + \left| \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} \right|.\end{aligned}$$

Für $\delta_{\text{sys}t}$ erhält man

$$\delta_{\text{sys}t} \leq 5.7\% \quad (\text{Sensor 2 und 0}).$$

$\delta_{\text{z}uf}$ ist hingegen von der jeweiligen Temperatur T abhängig.

$$\begin{aligned}\delta_{\text{z}uf} &\leq 1.3\% && \text{für } T \leq 4\text{K} \\ \delta_{\text{z}uf} &\leq 4\% && \text{für } T \approx 30\text{K}\end{aligned}$$

Ein Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten, die einmal mit Hilfe von Sensor 2 und 0 und das anderemal mit Sensor 1 und 0 gemessen wurden, zeigt, daß diese im Rahmen der Meßgenauigkeiten sehr gut übereinstimmen.

Ebenso wurde die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse verifiziert (Abb. 3.15). Die Messungen dazu fanden in einem Abstand von einem Monat statt, ohne jedoch die Probe auszubauen. Damit entfallen Meßunsicherheiten durch Sensorabstands- und Querschnittsbestimmung. Auch dieses Resultat liegt innerhalb des Erwartungsbereichs.

Abschließend soll noch anhand einer Probe die gesamten Meßunsicherheiten auf die Wärmeleitfähigkeit graphisch dargestellt werden (Abb. 3.16), um sich die Größe des möglichen Meßfehlers in den dargestellten Wärmeleitfähigkeitskurven in Kap. 4 vor Augen zu führen.

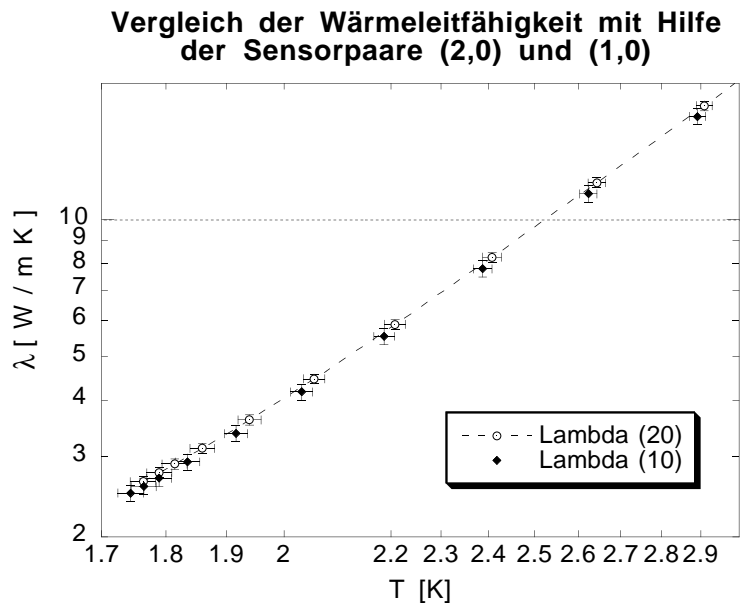


Abb. 3.14: Vergleich der Wärmeleitfähigkeitsmessung unter Verwendung der Sensorpaare (2,0) und (1,0)

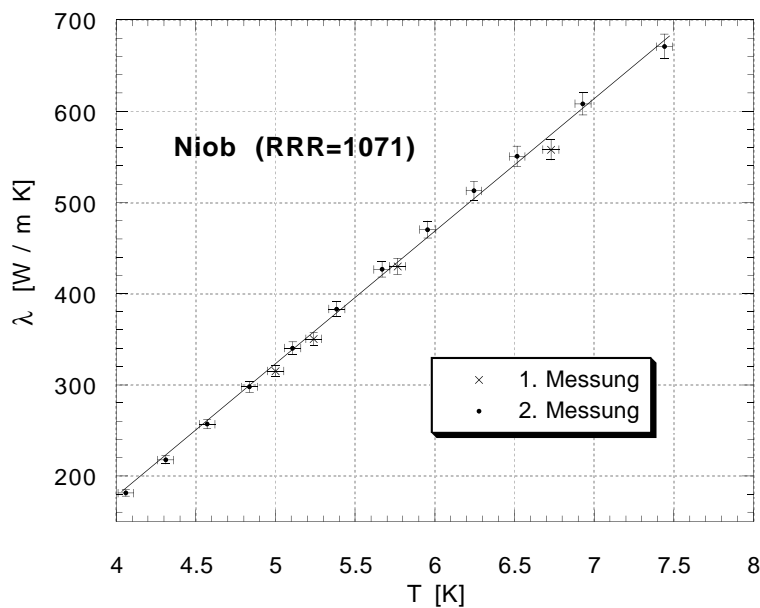


Abb. 3.15: Reproduzierbarkeit der Wärmeleitfähigkeitsmessung anhand zweier zeitlich versetzter Messungen; Meßunsicherheit aufgrund von Ungenauigkeiten in der Leistungs-, Temperaturdifferenz- und Absoluttemperaturbestimmung

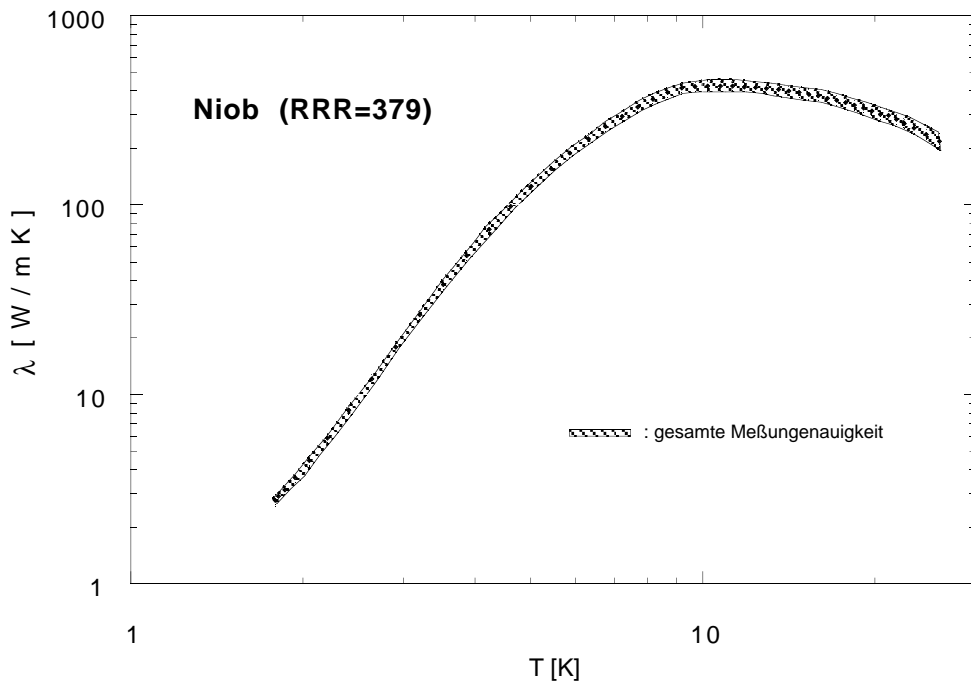


Abb. 3.16: Gesamte Meßunsicherheit der Wärmeleitfähigkeit; die eingezeichneten Grenzen geben die Bandbreite des möglichen Gesamtfehlers an

Kapitel 4

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

4.1 Wärmeleitfähigkeit von hochreinem Niob für die Herstellung von Hohlraumresonatoren

Für die Fertigung von Hohlraumresonatoren (Kavitäten) für die TESLA-Test-Facility werden Niob-Bleche verwendet, die die Firma Heraeus liefert. Die Herstellung dieser Bleche geschieht dort durch ein Elektronenstrahl-Schmelzverfahren mit anschließenden weiteren Glühvorgängen. Der Druck im Ofen variiert von $2 \cdot 10^{-6}$ bis $7 \cdot 10^{-6}$ mbar. Heraeus ist mit dem beschriebenen Verfahren in der Lage, Bleche mit einem RRR von 300 bis 400 zu liefern.

Alle gemessenen Proben sind aus diesen Blechen ausgeschnitten, die aber verschiedenen Behandlungsmethoden unterzogen wurden. Eine genauere Kenntnis hierüber ist für die spätere Diskussion der Meßergebnisse unerlässlich. Die Proben werden daher im folgenden einzeln beschrieben.

Probe 1 : Nb ($RRR = 307$)

Probe 2 : Nb ($RRR = 379$)

Beide Proben entstammen einer Lieferung von Blechen, aus denen die ersten sechs Kavitäten für den TTF-Linearbeschleuniger gefertigt wurden. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Proben besteht darin, daß die erste mit einem RRR von 307 vor dem letzten Glühprozeß ($T \approx 770^\circ\text{C}$, 1 Stunde) aus dem Blech ausgeschnitten und in dieser Form mit in den Ofen gelegt wurde, während das Ausschneiden der zweiten Niob-Probe ($RRR = 379$) erst nach dieser letzten Glühung stattfand. Der deutliche Unterschied des RRR 's weist darauf hin, daß bei Probe 1 im Ofen mehr Restgase in das Material diffundiert sind als bei Probe 2. Der Grund hierfür liegt am größeren Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bei Probe 1

während der Glühung. Stichprobenartige Aufnahmen von Schlißbildern ergaben Korngrößen im Bereich von 25 - 50 μm .

Probe 3 : Nb ($RRR = 1071$)

Das Ausgangsmaterial dieser Probe war ein Blech mit einem RRR von ca. 400, das dann in Cornell (University) 4 Stunden lang bei einer Temperatur von 1400 $^{\circ}\text{C}$ und einem Druck im Ofen von ca. 10^{-7} mbar titanisiert wurde. Die Dicke der Titanschicht beträgt zwischen 80 und 100 μm und wurde nicht wieder abgebeizt. Der durch diese Behandlung verursachte Rekristallisationsprozeß hatte ein Wachsen der Körner zur Folge, deren Größe jetzt von einigen 100 μm bis hin zu mm reicht.

Probe 4 : Nb ($RRR = 244$)

Bei dieser Probe handelt es sich um einen Streifen aus einer Schweißnaht. Das von der Fa. Dornier durchgeführte Elektronenstrahl-Schweißen fand bei einem relativ großen Druck von ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mbar statt. Dadurch gelangten Verunreinigungen mit in das Niob-Material, was in einer Reduktion des anfänglichen RRR 's von ungefähr 400 auf 244 sichtbar wird.

Probe 5 : Nb ($RRR = 650$)

Die letzte Probe stammt ebenfalls aus einer Schweißnaht, die nach dem gleichen Verfahren wie Probe 4 entstanden ist. Diese Schweißung wurde bei einem Druck von $3.6 \cdot 10^{-5}$ mbar von der Fa. ACCEL durchgeführt und anschließend 6 Stunden bei einer Temperatur von 1400 $^{\circ}\text{C}$ und einem Druck im Ofen von 10^{-6} bis 10^{-7} mbar titanisiert. Eine von der Fa. ACCEL vorgenommene RRR -Messung ergab nach dieser Behandlung einen Wert von 757, im Gegensatz zu dem am DESY gemessenen von 650.

In Abb. 4.1 sind die Wärmeleitfähigkeitskurven der Proben 1 bis 3 und in Abb. 4.2 die der beiden Schweißnähte (Proben 4 und 5) eingezeichnet.

Bei der Probe 1 ($RRR = 307$), Probe 3 ($RRR = 1071$) und Probe 4 ($RRR = 244$) macht sich der phononische Anteil der Wärmeleitfähigkeit unterhalb 3 K durch ein Abknicken der Kurve bemerkbar, obwohl kein ausgeprägtes Maximum erscheint. Von besonderem Interesse ist der Vergleich der beiden Niob-Proben 1 und 2, welche sich nur in der Reihenfolge von Glühen und Ausschneiden aus dem Blech unterscheiden. Obwohl die Probe 1 ein deutlich schlechteres Restwiderstandsverhältnis als Probe 2 besitzt, liegt die thermische Leitfähigkeit unterhalb von 3 K höher als die von Probe 2. Die Schlußfolgerung daraus ist, daß beim Ausschneiden des Niob-Streifens die Periodizität der Kristallstruktur in Form von Liniendefekten gestört wird, wodurch sich die mittlere freie Weglänge von Phononen verkleinert. Bei sehr kleinen Probenabmessungen macht der Bereich, in dem diese Defekte lokalisiert sind, einen großen Teil des Gesamtvolumens aus, so daß die Bearbeitung der Probe einen entscheidenden Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit hat. Durch Glühen der Probe 1 nach dem Ausschneiden konnten Defekte wieder ausheilen. Dadurch steigt λ_{ph}^s wieder an.

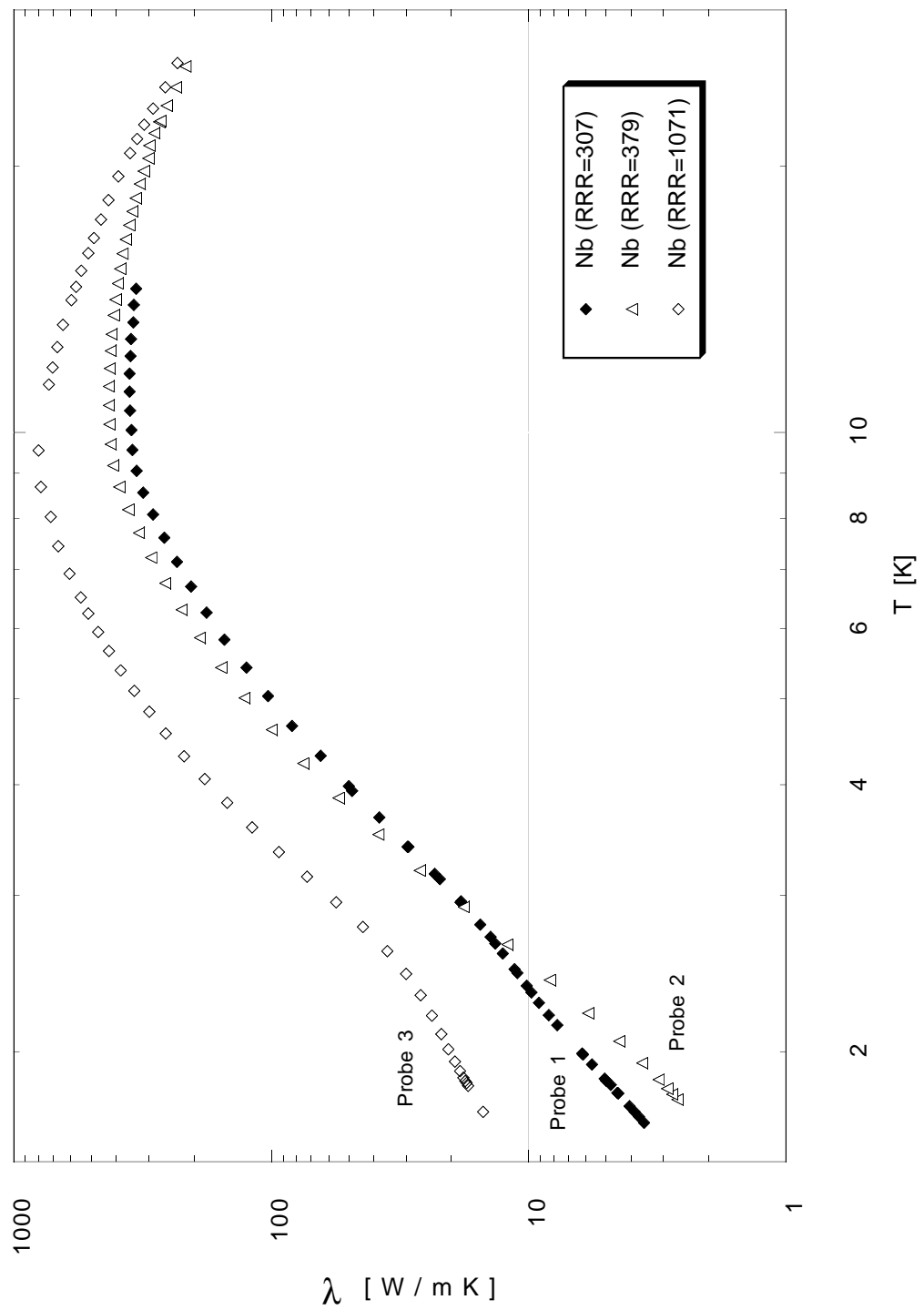


Abb. 4.1: Wärmeleitfähigkeitskurven von Niob;
 Probe 1 ($RRR = 307$): aus dem Blech ausgeschnitten, dann geblüht
 Probe 2 ($RRR = 379$): geblüht, dann aus dem Blech ausgeschnitten;
 Probe 3 ($RRR = 1071$): geblüht und 4 Stunden bei 1400 °C titanisiert

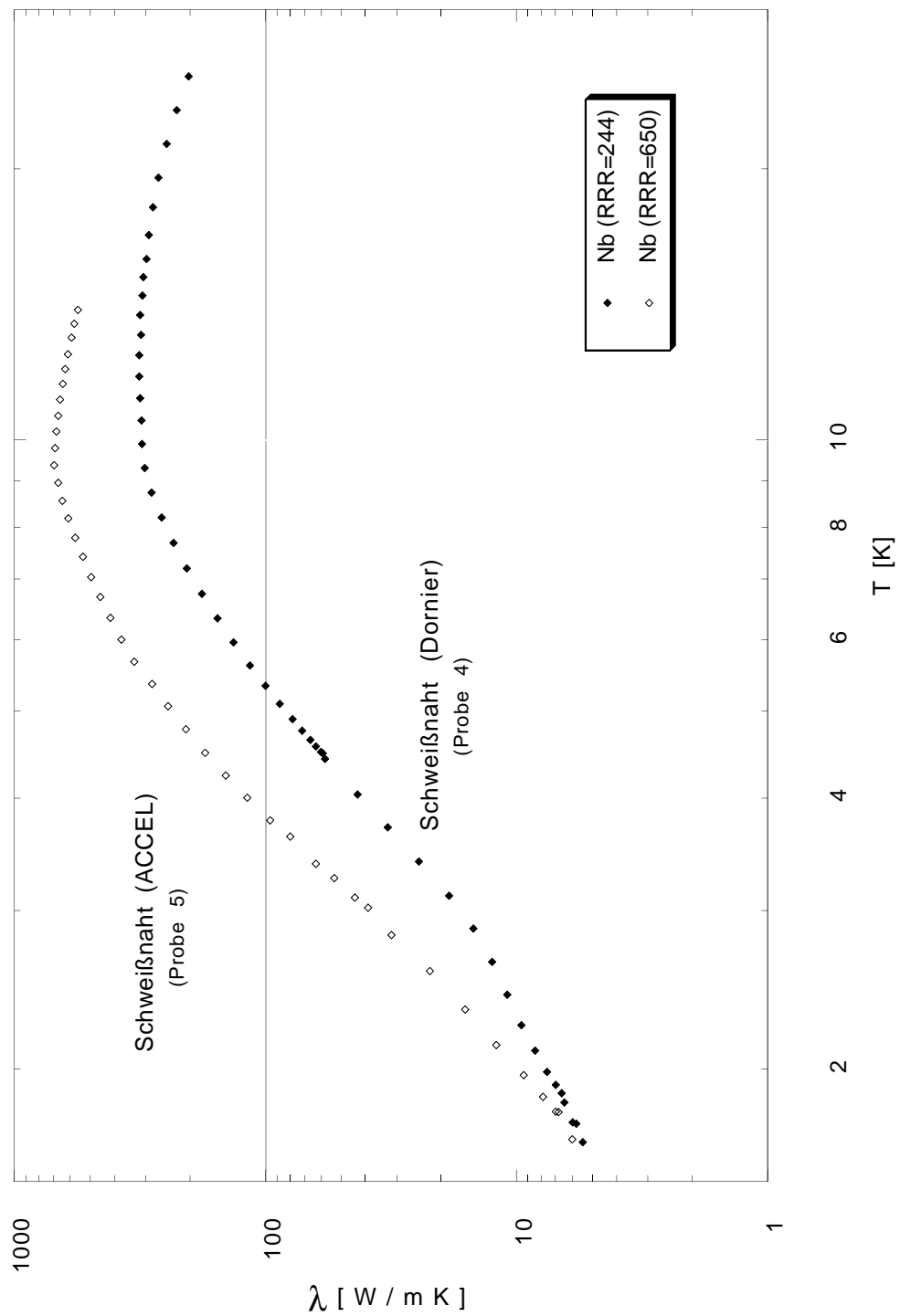


Abb. 4.2: Wärmeleitfähigkeitskurven von Niob-Schweißnähten;
 Probe 4 ($RRR = 244$): Schweißung bei $p = 1 \cdot 10^{-3}$ mbar;
 Probe 5 ($RRR = 650$): Schweißung bei $p = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar bis $p = 1 \cdot 10^{-7}$ mbar, 4 Stunden bei 1400 °C

Für die Einschätzung der Wärmeleitfähigkeit λ bei 4.2 K aus dem Restwiderstandsverhältnis RRR ist die Faustformel

$$RRR = C \cdot \lambda|_{4.2 \text{ K}} \quad (4.1)$$

oft sehr nützlich. Die Größenordnung des auftretenden Proportionalitätsfaktors C soll kurz hergeleitet werden.

Mit Hilfe des Wiedemann-Franz-Gesetzes (Gl. (2.35)), des Verhältnisses $\alpha = \lambda_e^s / \lambda_e^n$ und des Ausdrucks $\rho \approx \rho(293 \text{ K}) / RRR$ läßt sich λ schreiben als

$$\lambda \approx \lambda_e^s = \alpha \cdot \lambda_e^n = \alpha \cdot \frac{L_0 \cdot T}{\rho} \approx \alpha \cdot \frac{L_0 \cdot T \cdot RRR}{\rho(293 \text{ K})} \quad (4.2)$$

$$\iff RRR \approx \frac{\rho(293 \text{ K})}{\alpha \cdot L_0 \cdot T} \cdot \lambda = C \cdot \lambda \quad (4.3)$$

Für den speziellen Zusammenhang von RRR und λ bei $T = 4.2 \text{ K}$ hängt der so definierte Proportionalitätsfaktor C vom Verhältnisfaktor α ab. Wie aus Abb. 2.10 ersichtlich ist, kann dieser bei $T/T_c = (4.2 \text{ K}) / (9.26 \text{ K}) \approx 0.45$ zwischen 0.2 (d.h. $a = \infty$) und 0.35 (d.h. $a = 0$) liegen. Ersterer ist gültig, falls nur Streuung an Phononen betrachtet wird (ideales Kristallgitter), zweiterer falls ausschließlich Streuung an Defekten stattfindet. Damit liegt C im Bereich von $C \approx 4$ ($\alpha = 0.35$) bis $C \approx 7$ ($\alpha = 0.2$). Je weniger Defekte die Probe aufweist, desto näher liegt der Faktor am Wert 7. Die für die Proben gemessenen Proportionalitätsfaktoren C sind in Tab. 4.1 zusammengestellt. Für die

Nb RRR	307	379	1071	244	650
C	5.18	5.17	5.31	4.94	4.65
$\lambda(4.2 \text{ K})$ [W/(mK)]	59.2	73.2	202	49.4	140

Tabelle 4.1: Proportionalitätsfaktoren C zwischen RRR und $\lambda|_{4.2 \text{ K}}$

Probe Nb ($RRR = 650$) ergibt sich mit dem von ACCEL gemessenem RRR ein Faktor $C = 5.41$.

4.2 Parametrisierung der Wärmeleitfähigkeit λ

In diesem Abschnitt wird untersucht, inwieweit die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten mit den in Kap. 2 vorgestellten theoretischen Modellen beschrieben werden können.

In der Arbeit von [Kes 74] wird der Einfluß der verschiedenen Streumechanismen auf die phononische Wärmeleitfähigkeit untersucht. Es stellt sich heraus, daß für Temperaturen

unterhalb 10 K nur Grenzflächenstreuung und Phonon-Elektron-Streuung von Bedeutung sind. Für die thermische Leitfähigkeit von Niob wird deshalb nach Gl. (2.34) und Gl. (2.66) folgender Ansatz gemacht.

$$T \geq T_c: \quad \lambda = \lambda_e^n = \left(A \cdot T^2 + \frac{B}{T} \right)^{-1} = \left(A \cdot T^2 + \frac{\rho(293 \text{ K})}{L_0 \cdot RRR} \cdot \frac{1}{T} \right)^{-1} \quad (4.4)$$

$$T < T_c: \quad \lambda = \lambda_e^s + \lambda_{ph}^s \quad (4.5)$$

$$\text{mit } \lambda_e^s = \alpha \cdot \lambda_e^n \quad ; \quad \alpha = \left(\frac{\lambda_e^s}{\lambda_e^n} \right) \quad (\text{nach Abb. 2.10}) \quad (4.6)$$

$$\text{und } \lambda_{ph}^s = \frac{1}{3} \cdot 9nk_B v_s^2 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^4 e^x (e^x - 1)^{-2}}{b_1 + g(x, T) \cdot b_3 \cdot x \cdot T} dx \quad (4.7)$$

Für Niob gilt:

Gitterabstand (Länge der kubisch raumzentrierten Elementarzelle): $a = 3.29 \text{ \AA}$

Anzahl der Atome pro Volumeneinheit: $n = 2.78 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$

$\rho(293 \text{ K}) = 14.58 \cdot 10^{-6} \text{ \Omega cm}$

Debye-Temperatur: $\Theta = 275 \text{ K}$

Phononengeschwindigkeit: $v_s = \frac{k_B \Theta}{h} \cdot \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \cdot a = 3.04 \cdot 10^3 \frac{\text{m}}{\text{s}}$

$b_1 = \frac{v_s}{l_g}$; mit Korngröße l_g von einigen μm bis mm folgt: $10^5 \frac{1}{\text{s}} < b_1 < 10^7 \frac{1}{\text{s}}$

$b_3 \approx 2 \cdot 10^9 \text{ (K} \cdot \text{s)}^{-1}$ (nach Messungen von [Kes 74])

Das Anpassen von Gl. (4.7) an gemessene Kurven ist in der Praxis nur schwer durchzuführen. Deshalb versuchte [Bonin], die Frequenzabhängigkeit der Phonon-Elektron-Streuung dadurch zu umgehen, indem er annahm, daß nur Phononen einer Frequenz ω_0 maßgeblich an der Streuung beteiligt sind. Mit $x_0 = (\hbar\omega_0)/(k_B T)$ läßt sich der Nenner in Gl. (4.7) aus dem Integral herausziehen, und man erhält

$$\lambda_{ph}^s = \frac{1}{3} \cdot 9nk_B \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \cdot v_s^2 \cdot \frac{1}{b_1 + g(x_0, T) \cdot b_3 \cdot x_0 \cdot T}$$

$$\lambda_{ph}^s = \frac{1}{3} c_v \cdot v_s^2 \cdot \left(\frac{1}{\tau_g} + \frac{1}{\tau_e} \right)^{-1} \quad (4.8)$$

$$\text{mit } b_1 = \frac{1}{\tau_g} \quad ; \quad g(x_0, T) \cdot b_3 \cdot x_0 \cdot T = \frac{1}{\tau_e} \quad . \quad (4.9)$$

Gleichung (4.8) ist gleichbedeutend mit einer Addition der Wärmewiderstände.

$$W_{ph}^s = W_g + W_e \quad (4.10)$$

$$\text{mit } W_g^{-1} = \frac{1}{3} c_v v_s^2 \tau_g \quad (4.11)$$

$$\text{und } W_e^{-1} = \frac{1}{3} c_v v_s^2 \tau_e \quad (4.12)$$

Für die Wärmewiderstände durch Korngrenzenstreuung (W_g) und durch Phonon-Elektron-Streuung (W_e) wurden in Kap. 2.4 und 2.5 die entsprechenden Ausdrücke (Gl. (2.57), Gl. (2.68)) hergeleitet.

$$(W_g)^{-1} = \left(\frac{12\pi^4}{15}\right) \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{nk_B^2}{h\Theta^2} \cdot a \cdot l_g \cdot T^3 = a_1 \cdot l_g \cdot T^3 \quad (4.13)$$

$$\text{mit } a_1 = 4.37 \cdot 10^3 \text{ W}/(\text{K}^4 \text{m}^2) \quad (4.14)$$

$$(W_{ph}^s)^{-1} = p \cdot T^2 \cdot e^{\frac{\Delta(T)}{k_B T}} = \frac{T^2}{a_2} \cdot e^{\frac{\Delta(T)}{k_B T}}; \text{ mit } p = \frac{1}{a_2} \quad (4.15)$$

$$(W_{ph}^s)^{-1} \approx \frac{T^2}{a_2} \cdot e^{\frac{\Delta(0)}{k_B T}} \quad \text{für } T < 3 \text{ K} \quad (4.16)$$

Zusammenfassend erhält man für die Wärmeleitfähigkeit in den durchgeführten Näherungen:

$$T \geq T_c: \quad \lambda = \lambda_e^n = \left(A \cdot T^2 + \frac{\rho(293 \text{ K})}{L_0 \cdot RRR} \cdot \frac{1}{T} \right)^{-1} \quad (4.17)$$

$$3 \text{ K} < T < T_c: \quad \lambda = \lambda_e^s = \alpha \cdot \lambda_e^n \quad (4.18)$$

$$T < 3 \text{ K}: \quad \lambda = \alpha \cdot \lambda_e^n + \lambda_{ph}^s \quad (4.19)$$

$$\text{mit } (\lambda_{ph}^s)^{-1} = W_{ph}^s = \frac{1}{a_1 \cdot l_g \cdot T^3} + \frac{a_2}{T^2} \cdot e^{-\frac{\Delta(0)}{k_B T}} \quad (4.20)$$

$$\text{und } \frac{\Delta(0)}{k_B T} = \frac{\Delta(0)}{k_B T_c} \cdot \frac{T_c}{T} = a_3 \cdot \frac{T_c}{T} \quad ; \quad a_3 = \frac{\Delta(0)}{k_B T_c} \quad (4.21)$$

[Bonin] versuchte mit diesem Ansatz und der Kenntnis des RRR und der Korngröße, die Parameter A , L_0 , a_1 , a_2 und a_3 zu bestimmen. Hierzu legte er eine Datenbank über sämtliche gemessenen Wärmeleitfähigkeiten von Niob an. Die beste Parametrisierung ergab sich für folgende Werte:

$$\begin{aligned} A &= 7.52 \cdot 10^{-7} \text{ [m}/(\text{W} \cdot \text{K})] \\ L_0 &= 2.046 \cdot 10^{-8} \text{ [W}\Omega/\text{K}^2] \\ a_1 &= 4.34 \cdot 10^3 \text{ [W}/(\text{K}^4 \cdot \text{m}^2)] \\ a_2 &= 234 \text{ [W} \cdot \text{K}/\text{m}] \\ a_3 &= 1.53 \end{aligned}$$

Der experimentelle Wert von a_3 für Niob ergibt 1.95 und weicht leicht von dem oben angeführten ab [Kes 74], während der Parameter a_1 sehr gut mit dem theoretisch zu erwartenden Wert übereinstimmt.

Zur Ermittlung der Parameter A und $L_0 = \rho(293 \text{ K})/(B \cdot RRR)$ für die gemessenen Proben wird für $T > 10 \text{ K}$ die Größe T/λ gegen T^3 aufgetragen (Abb. 4.3). Die Steigung der Geraden ergibt A und der Achsenabschnitt den Wert von B . Aus Gl. (4.4) erhält man

$$\frac{T}{\lambda} = A \cdot T^3 + B. \quad (4.22)$$

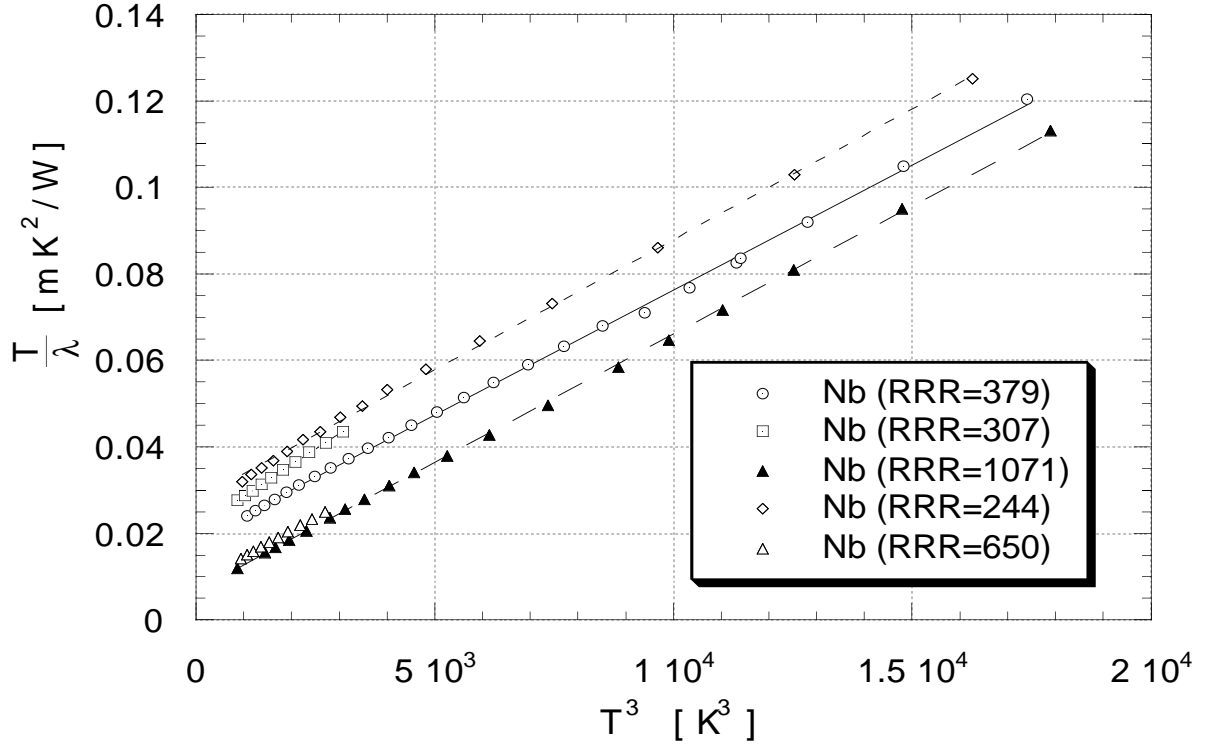


Abb. 4.3: Ermittlung der Parameter A und B zur Parametrisierung der Wärmeleitfähigkeit für $T > 10 \text{ K}$

Mit den hieraus gewonnenen Parametern A und B kann der durch Gl. (2.47) definierte Parameter a berechnet werden. Je größer dieser ist, desto kleiner ist der Wärmewiderstand aufgrund von Elektron-Defekt-Streuung. Die für die gemessenen Proben ermittelten Parameterwerte sind in Tab. 4.2 zusammengefaßt. Bei der Probe Nb ($RRR = 650$) ist zu bemerken, daß sie mit Abstand den kleinsten Querschnitt mit 2.3 mm^2 hatte und somit der relative Fehler $\delta A/A$ hier am größten ist. Da außerdem die von ACCEL durchgeführte RRR -Messung eine Abweichung von 16% von der am DESY vorgenommenen ergab, wird den Werten für A und L_0 dieser Probe im weiteren keine größere Bedeutung zugeschrieben. In der letzten Spalte von Tab. 4.2 sind die entsprechenden Parameter für die Probe 5 unter Zugrundelegung eines RRR von 757 eingetragen.

Unterhalb der Sprungtemperatur T_c kann nun mit Hilfe der Verhältniszahlen $\alpha = \lambda_e^s/\lambda_e^n$ für die verschiedenen Parameter a die elektronische Wärmeleitfähigkeit im supraleiten-

Nb <i>RRR</i>	307	379	1071	244	650	757
A [10^{-6} m/(W K)]	7.22	5.77	5.91	6.20	6.05	6.05
B [$\text{m K}^2/\text{W}$]	0.0214	0.0185	0.0068	0.0272	0.0086	0.0086
L_0 [10^{-8} W Ω/K^2]	2.22	2.45	2.00	2.20	2.61	2.23
a	0.27	0.25	0.69	0.18	0.56	0.56

Tabelle 4.2: Parameter der gemessenen Proben

den Zustand ermittelt werden (Gl. (4.18)). Unterhalb von 3 K tritt der phononische Anteil mit sinkender Temperatur immer stärker in Erscheinung. Durch Subtraktion der berechneten elektronischen Wärmeleitfähigkeit λ_e^s von der gemessenen erhält man die Wärmeleitfähigkeit durch Phononen λ_{ph}^s .

$$\lambda_{ph}^s = \lambda - \lambda_e^s \quad (4.23)$$

Das Resultat zeigt das nun deutlich sichtbare Maximum der phononischen Wärmeleitfähigkeit, das in Abb. 4.4 dargestellt ist. In Abb. 4.5 sind für die Probe Nb ($RRR = 1071$) die einzelnen Beiträge λ_{ph}^s und λ_e^s zu λ eingezeichnet. Die Absolutwerte sind jedoch mit Vorsicht zu genießen, da die phononische Wärmeleitfähigkeit aus einer Differenzbildung hervorgeht, bei der der Subtrahend durch eine theoretische Berechnung bestimmt wird, basierend auf Daten oberhalb 10 K. In diesem Temperaturbereich liegt der mögliche Gesamtfehler von λ zwischen 7 % und 10 %.

Eine unzureichende Kenntnis der Korngröße l_g gibt einer Bestimmung der Parameterwerte a_1 , a_2 und a_3 durch Anpassung der Kurven in Abb. 4.4 nach Gl. (4.19) keine physikalische Relevanz. Stattdessen wird mit den von [Bonin] ermittelten Werten die phononische Wärmeleitfähigkeit gefittet. Die Korngröße wird dabei so bestimmt, daß sich die kleinste Summe der Fehlerquadrate zwischen parametrisierter Kurve und gemessenen Werten ergibt. Zur Beschreibung des elektronischen Anteils λ_e^s werden allerdings die auf Tab. 4.2 basierenden Mittelwerte benutzt:

Parameter für den durchgeführten Fit:

$$\begin{aligned} A &= 6.2 \cdot 10^{-6} \text{ [m/(W} \cdot \text{K)]} \\ L_0 &= 2.2 \cdot 10^{-8} \text{ [W}\Omega\text{/K}^2\text{]} \\ a_1 &= 4.34 \cdot 10^3 \text{ [W/(K}^4\text{} \cdot \text{m}^2\text{)]} \\ a_2 &= 234 \text{ [W} \cdot \text{K/m]} \\ a_3 &= 1.53 \end{aligned}$$

Ein mit diesen Parametern durchgeführter Fit liefert die in Abb. 4.6 bis 4.17 dargestellten Ergebnisse. Unter jeder Abbildung ist der erhaltene mittlere Korndurchmesser und der relative Fehler zwischen gemessenen und parametrisierten Wärmeleitfähigkeitswerten aufgetragen. Die Angabe des realen Korndurchmessers basiert entweder auf Schlifffbildaufnahmen von ähnlichen Proben oder auf Spezifikationsangaben des Herstellers Fa. Heraeus. Lediglich für die Probe 3 (Nb ($RRR = 1071$)) wurde zusätzlich ein individueller Fit eingezeichnet, bei dem die Größe a_3 als noch zu bestimmender Parameter mit angepaßt wurde. Dies soll verdeutlichen, welche Auswirkungen kleine Änderungen eines globalen Parameters auf die Parametrisierung der Wärmeleitfähigkeit haben. Für die Probe 5 wurde in Abb. 4.16 der Fit mit dem von der Fa. ACCEL gemessenen RRR wiederholt. Die nun gute Übereinstimmung läßt vermuten, daß der bei DESY gemessene Wert des RRR dieser Probe mit einem großen Fehler behaftet ist.

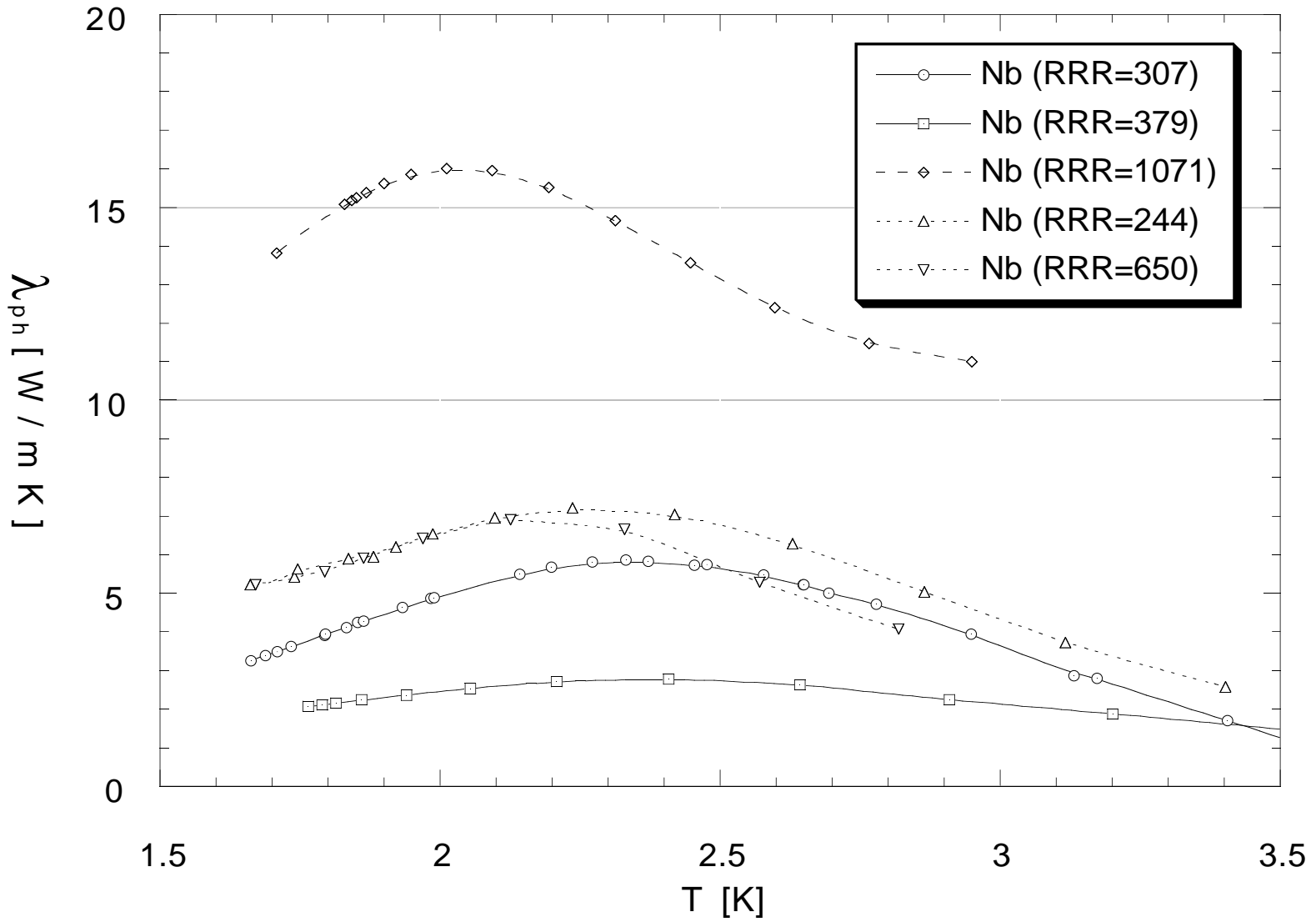


Abb. 4.4: Phononische Wärmeleitfähigkeit von Niob

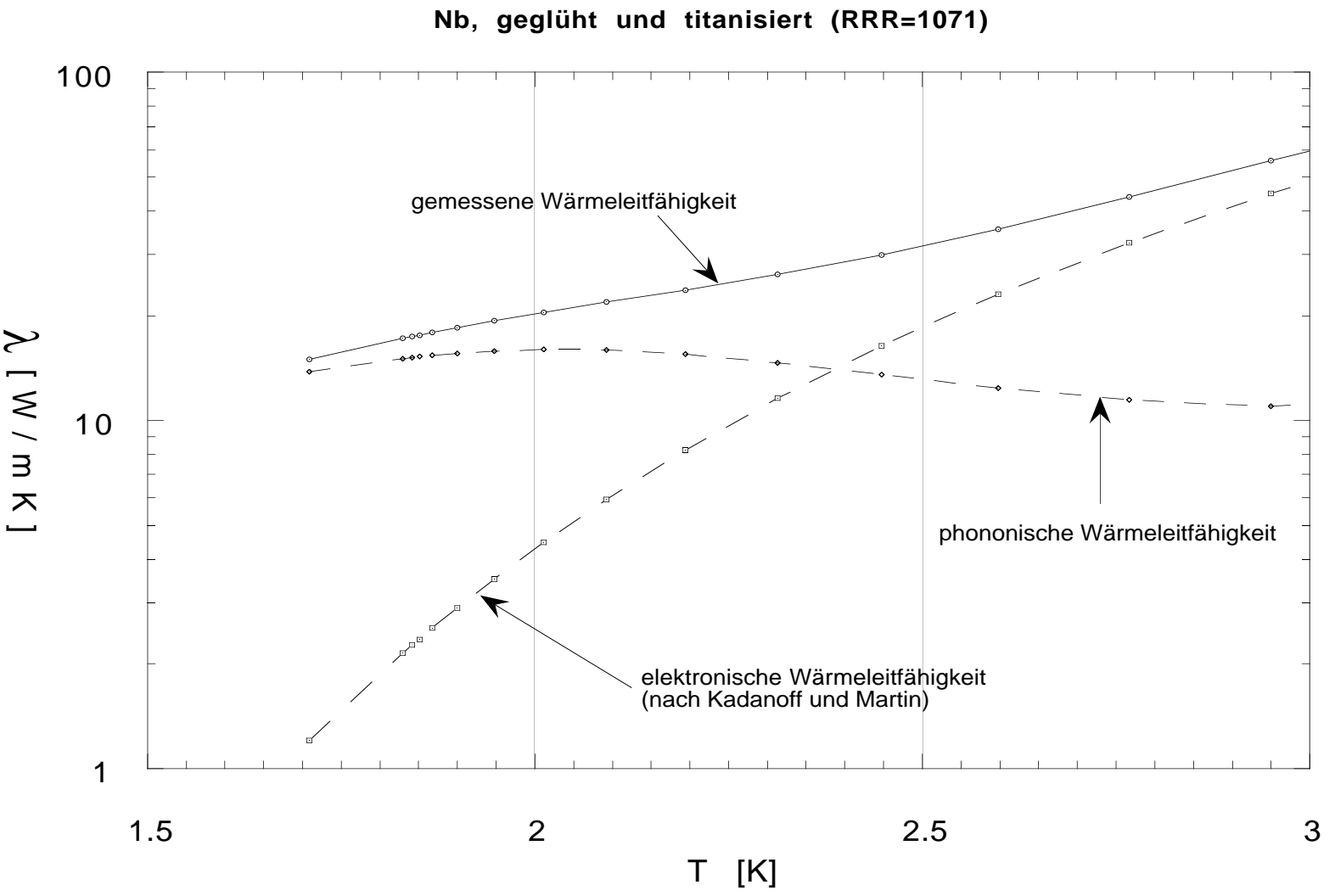


Abb. 4.5: Wärmeleitfähigkeit von Niob ($RRR = 1071$), zerlegt nach phononischen und elektronischen Anteil

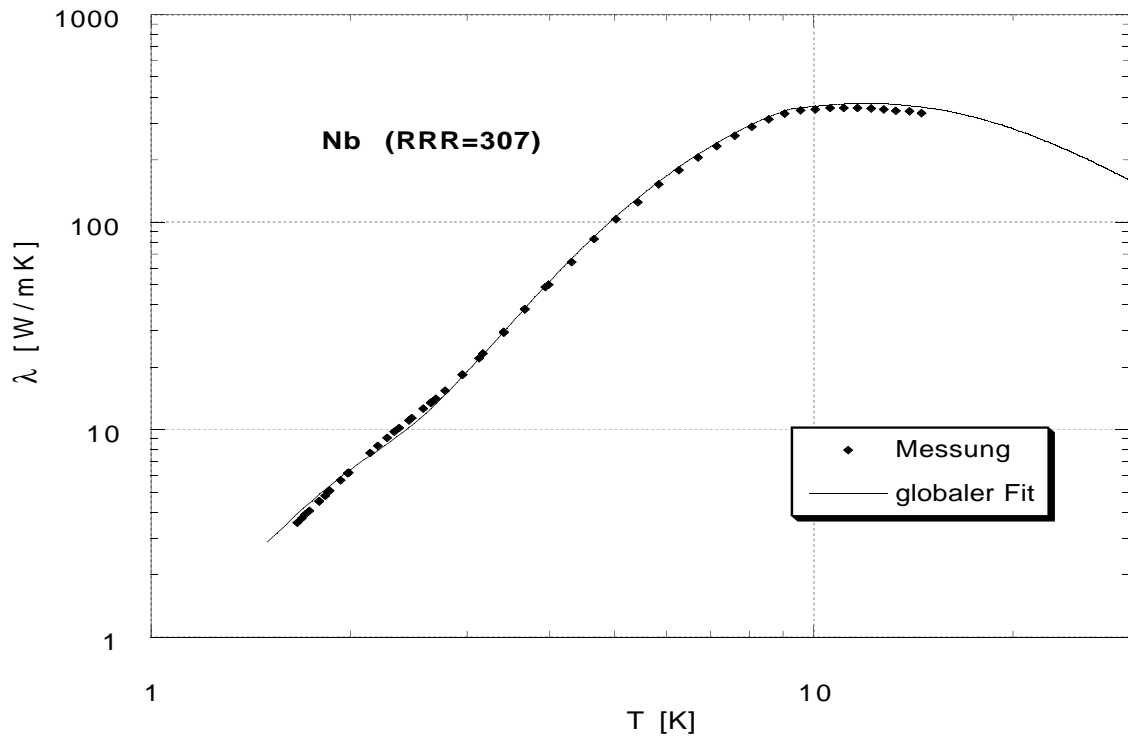


Abb. 4.6: Wärmeleitfähigkeit von Niob ($RRR = 307$); durchgezogene Linie: Fit mit globalen Parametern; durch Fitten erhaltener Korndurchmesser: $l_g \approx 190 \mu\text{m}$ geschätzter realer Korndurchmesser: unbekannt

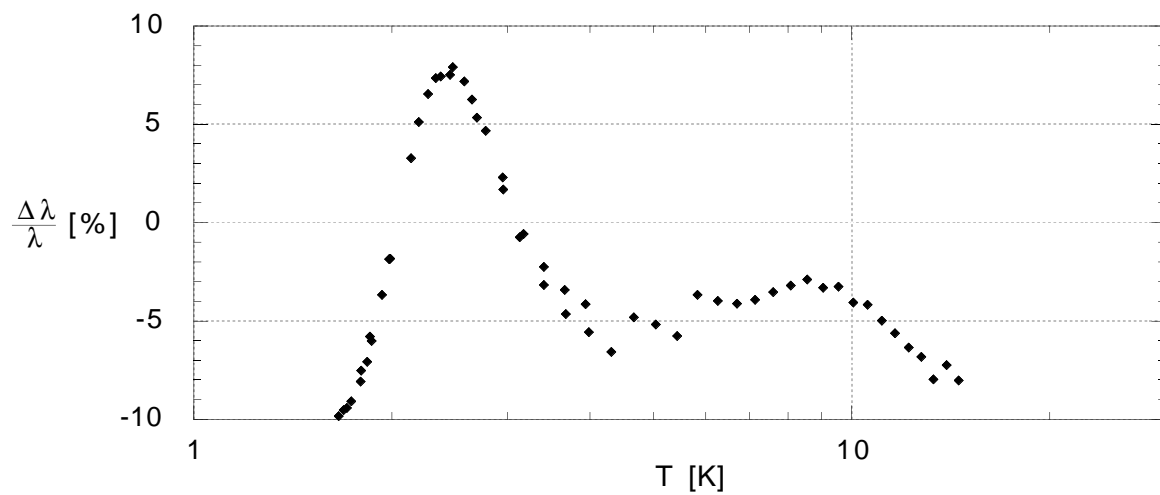


Abb. 4.7: relative Abweichung zwischen gemessener und gefitteter Wärmeleitfähigkeit von Niob ($RRR = 307$)

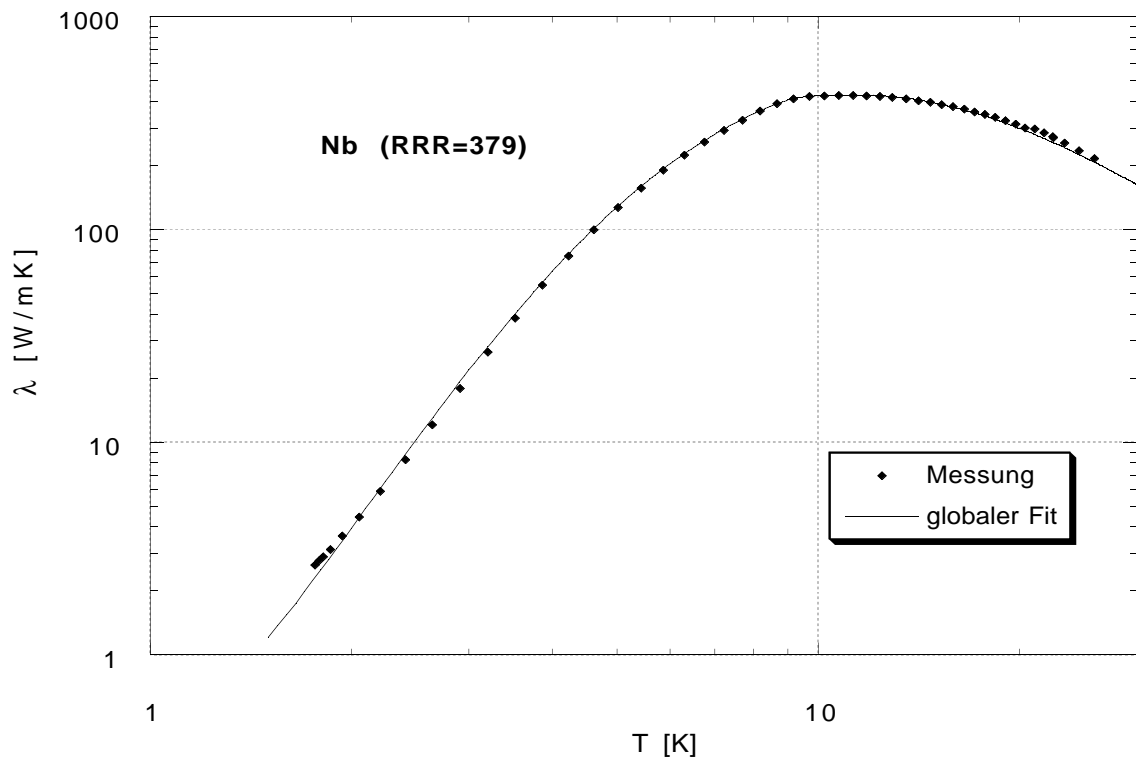


Abb. 4.8: Wärmeleitfähigkeit von Niob ($RRR = 379$);
 durchgezogene Linie: Fit mit globalen Parametern
 durch Fitten erhaltener Korndurchmesser: $l_g \approx 75 \mu\text{m}$
 geschätzter realer Korndurchmesser: $l_g \approx 25$ bis $50 \mu\text{m}$

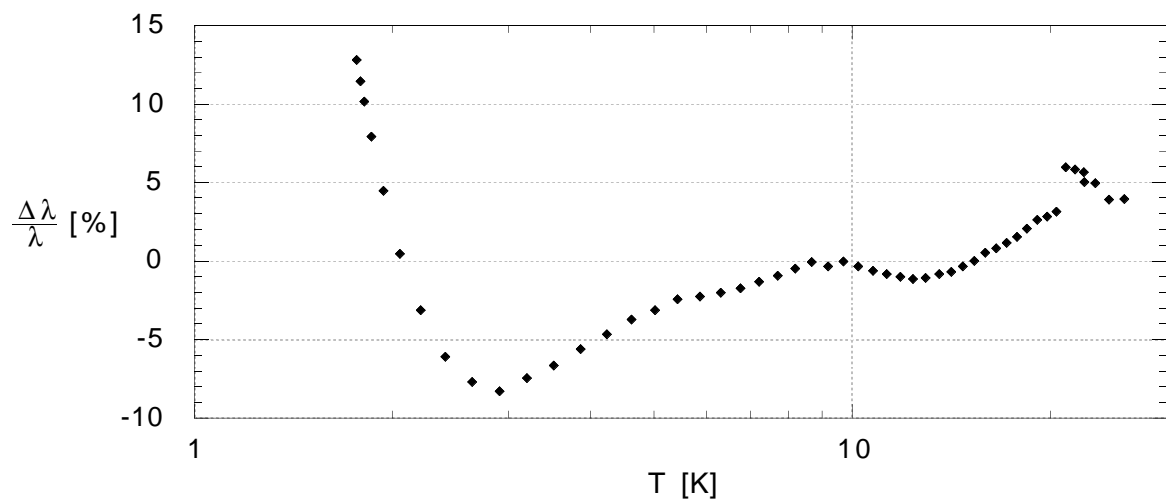


Abb. 4.9: relative Abweichung zwischen gemessener und gefitteter Wärmeleitfähigkeit von Niob ($RRR = 379$)

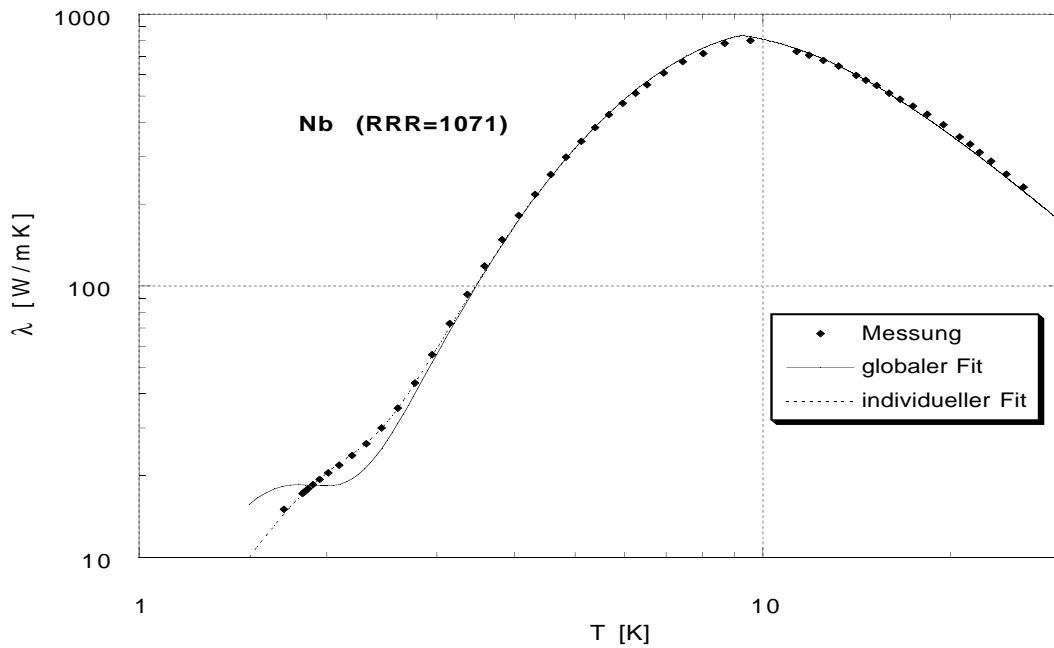


Abb. 4.10: Wärmeleitfähigkeit von Niob ($RRR = 1071$) mit gefitteten Funktionen; durchgezogene Linie: Fit mit globalen Parametern; gestrichelte Linie: Fit mit individuell angepaßten Parametern für den phononischen Anteil durch Fitten (mit globalen Parametern) erhaltener Korndurchmesser: $l_g \approx 1200 \mu\text{m}$ individueller Fit: $a_3 = 1.72$; $l_g \approx 670 \mu\text{m}$ geschätzter realer Korndurchmesser: $l_g \approx$ einige $100 \mu\text{m}$ bis zu einigen mm

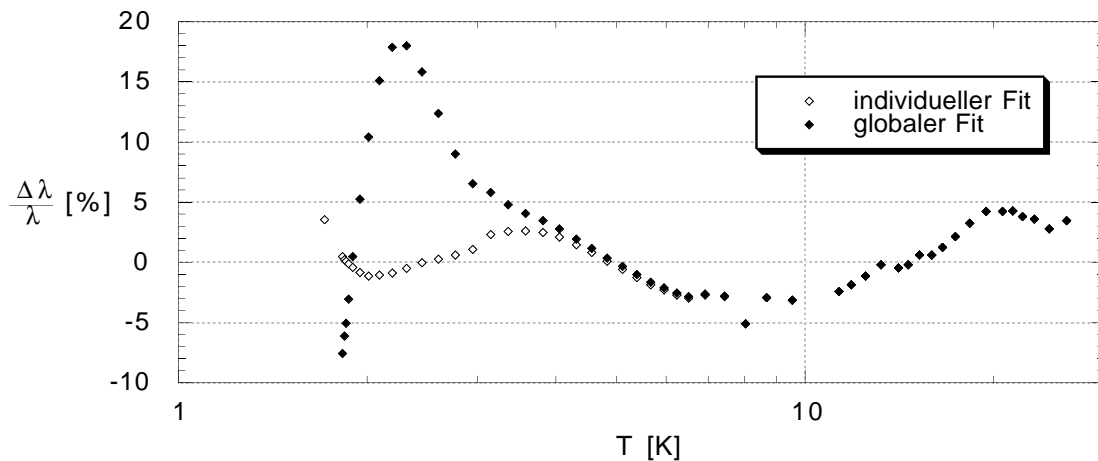


Abb. 4.11: relative Abweichung zwischen gemessener und gefitteter Wärmeleitfähigkeit von Niob ($RRR = 1071$)

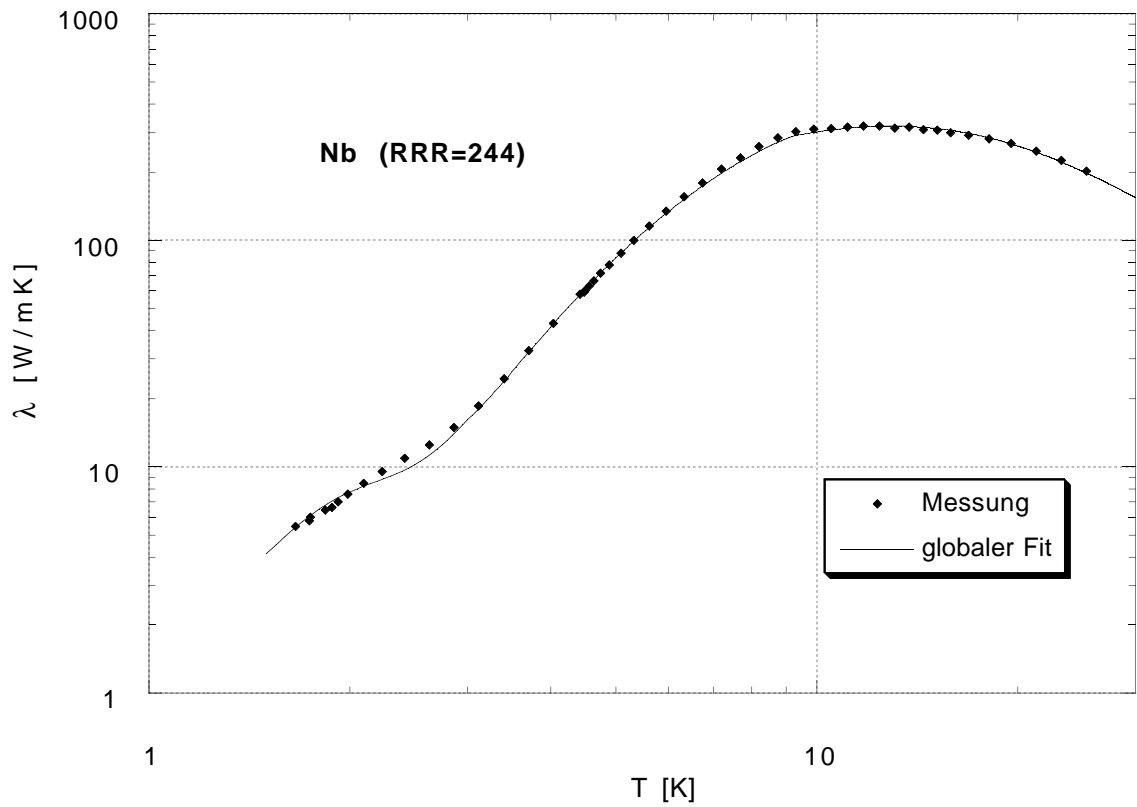


Abb. 4.12: Wärmeleitfähigkeit von Niob ($RRR = 244$, Schweißnaht); durchgezogene Linie: Fit mit globalen Parametern; durch Fitten erhaltener Korndurchmesser: $l_g \approx 285 \mu\text{m}$ geschätzter realer Korndurchmesser: $l_g \approx$ einige $100 \mu\text{m}$ bis 2 mm

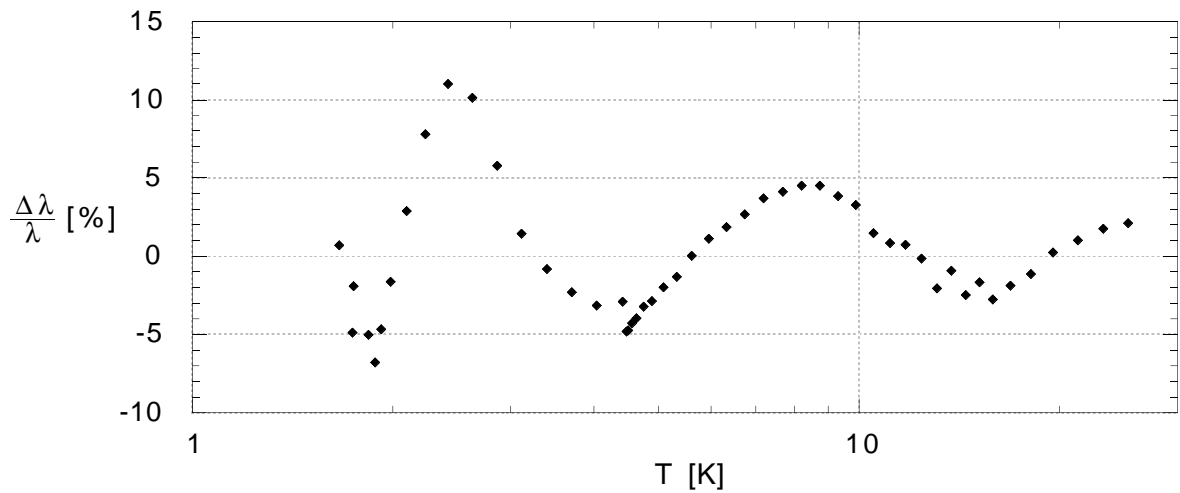


Abb. 4.13: relative Abweichung zwischen gemessener und gefitteter Wärmeleitfähigkeit von Niob ($RRR = 244$)

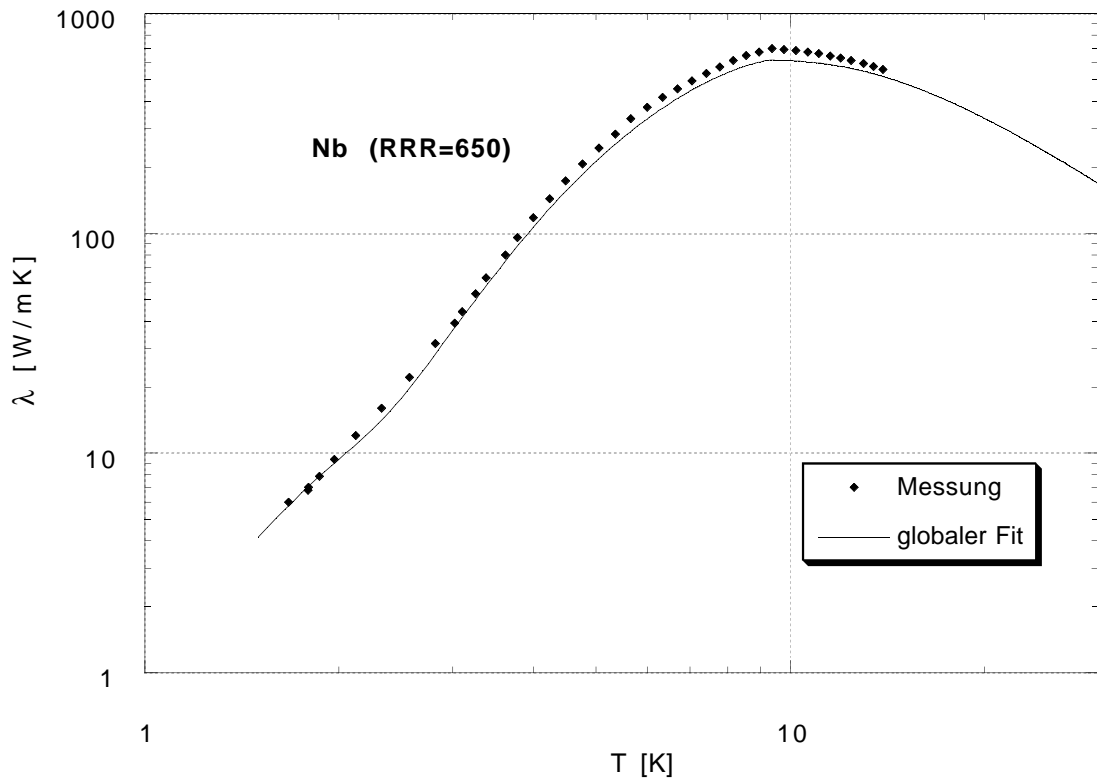


Abb. 4.14: Wärmeleitfähigkeit von Niob ($RRR = 650$);
 durchgezogene Linie: Fit mit globalen Parametern;
 durch Fitten erhaltener Korndurchmesser: $l_g \approx 275 \mu\text{m}$
 geschätzter realer Korndurchmesser: unbekannt

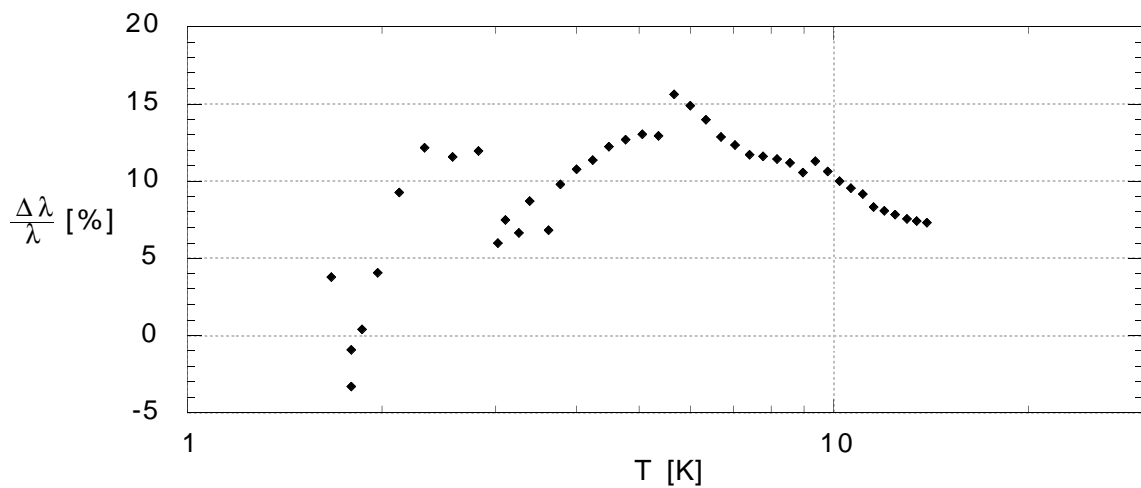


Abb. 4.15: relative Abweichung zwischen gemessener und gefitteter Wärmeleitfähigkeit von Niob ($RRR = 650$)

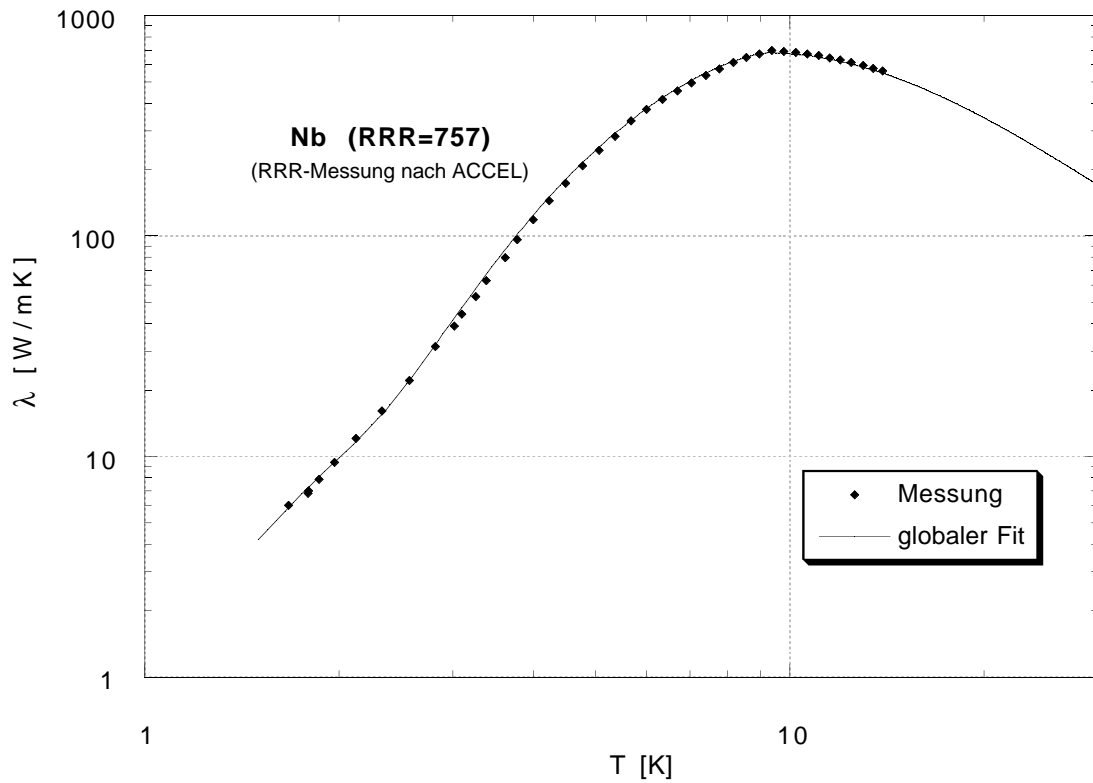


Abb. 4.16: Wärmeleitfähigkeit von Niob-Probe 5; durchgezogene Linie: Fit mit globalen Parametern und $RRR = 757$; durch Fitten erhaltener Korndurchmesser: $l_g \approx 275 \mu\text{m}$ geschätzter realer Korndurchmesser: unbekannt

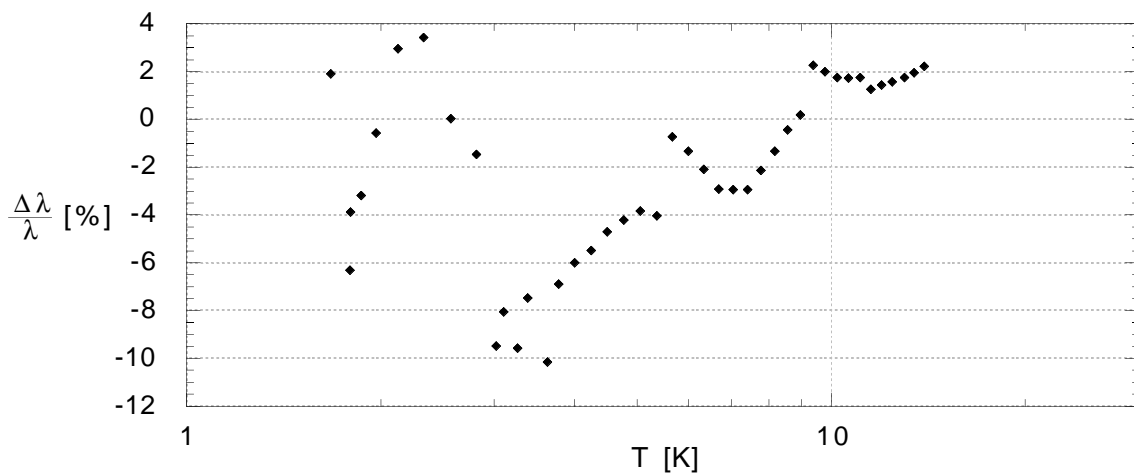


Abb. 4.17: relative Abweichung zwischen gemessener und gefitteter Wärmeleitfähigkeit von Niob-Probe 5

Kapitel 5

Zusammenfassung

Das Ziel, supraleitende Hohlraumresonatoren mit maximal erreichbaren Beschleunigungsfeldstärken von $E_{max} \geq 25$ MV/m zu fertigen, kann nur dann erreicht werden, wenn die beiden größten limitierenden Faktoren Feldemission und thermischer Zusammenbruch unterhalb von E_{max} in ausreichendem Maße eliminiert werden können. Die zur Vermeidung von Quenchen erforderliche Steigerung der Wärmeleitfähigkeit von Niob wird durch verschiedene Verfahren realisiert. Eine für die Optimierung der Verfahrensparameter notwendige Meßapparatur zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich 1.7 K bis 30 K wurde aufgebaut, kalibriert und in Betrieb genommen. Es wird hierbei eine stationäre Meßmethode angewendet, bei der ein konstanter Wärmestrom entlang einer Probe einen Temperaturgradienten erzeugt. Die Messung der Temperaturdifferenz erfolgt mit Hilfe von Dünnschicht-Widerstandssensoren, deren Widerstandswert zur Eliminierung von Thermospannungen in Wechsellspannungstechnik bestimmt wird. Die Zuordnung von Widerstand und Temperatur wird durch Fitkurven an Kalibrationsstützwerten bewerkstelligt. Ein vollautomatisches Meßprogramm überwacht und steuert den ca. 24 stündigen Meßvorgang. Eine Erweiterung der Elektronik zur Widerstandsbestimmung der Temperatursensoren und der Einbau eines Präzisionsdruckaufnehmers für den Druckbereich bis 60 mbar zur Nachkalibrierung der Sensoren kann die erzielte Genauigkeit noch weiter steigern. Diese ist von der Absoluttemperatur abhängig und liegt bei 1.7 K bei 7 %, während sie bei Temperaturen von 30 K bis auf 10% zunimmt. Die größten Unsicherheiten bei der Absolutwertbestimmung der Wärmeleitfähigkeit entstehen durch die Messung der kleinen Probenquerschnitte und werden mit bis zu 5% beziffert.

Fünf gemessene Niob-Proben, die aus der laufenden Kavitätenherstellung stammen, geben Aufschluß über die Auswirkungen von Bearbeitungsmethoden und Hochtemperaturbehandlungen unter Einsatz des Schichtgettermaterials Titan. Der phononische Anteil der Wärmeleitfähigkeit tritt unterhalb von 3 K mit fallender Temperatur immer stärker in Erscheinung und erreicht im Bereich von 2 bis 2.5 K ein Maximum. Es zeigt sich, daß dieser Anteil sehr stark von der mittleren Korngröße abhängt und sehr empfindlich auf die mechanische Bearbeitung des Metalls Niob reagiert. Proben, die bei einem Rekristallisationsprozeß zusätzlich noch mit Titan bedampft wurden, ergaben einen deutlichen Anstieg der gesamten thermischen Leitfähigkeit.

Eine Parametrisierung der Wärmeleitfähigkeit, basierend auf grundlegenden, vereinfachten Festkörpermodellen, stellt den Versuch dar, die gemessenen Kurven allein durch die Kenntnis des Restwiderstandsverhältnisses und der mittleren Korngröße zu beschreiben. Die in dieser Arbeit durchgeführte Vorgehensweise läßt die Korngröße als Parameter für den Fit zu. Der so erhaltene Wert wird mit den wahren Korngrößen verglichen, sofern diese bekannt sind. Oberhalb von 3 K kann eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messung und Vorhersage auf besser als 15% beobachtet werden. Die Parameter stammen dabei aber zum Teil aus den anhand der fünf Proben durchgeführten Messungen. Unter Berücksichtigung des Meßfehlers der Wärmeleitfähigkeitsmessung und des Meßfehlers bei der Bestimmung des Restwiderstandsverhältnisses liegt dies im Toleranzbereich. Lediglich unterhalb von 3 K gibt es Abweichungen bis zu 20%. Die vereinfachten, theoretischen Annahmen zur Beschreibung des phononischen Anteils können den Verlauf der Kurve nur bedingt richtig wiedergeben. In der Praxis tritt die Schwierigkeit auf, die richtige mittlere Korngröße vorherzusagen, die die beste Parametrisierung liefert. Verlässliche Werte der Wärmeleitfähigkeit kann nur eine Messung liefern.

Literaturverzeichnis

- [Ashcroft 76] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College, (1976)
- [BCS 57] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, Theory of Superconductivity, Phys. Rev. **108**, 1175, (1957)
- [Berthel] K.-H. Berthel, Beiträge zur Supraleitung, Elektronenstruktur und zum elektrischen Widerstand von hochreinem Niob, Dissertation, TU Dresden, (1976)
- [BRT 59] J. Bardeen, G. Rickayzen, L. Tewordt, Theory of the Thermal Conductivity of Superconductors, Phys. Rev. **113**, 982, (1959)
- [Bonin] B. Bonin, DAPNIA/SEA, C.E. Saclay, private Mitteilung, (1994)
- [Callaway 59] J. Callaway, Phys.Rev. **113**, 1046, (1959)
- [Cannelli 76] G. Cannelli und G.B. Cannelli, J. Appl. Phys. **47**, 17, (1976)
- [Clusius] K. Clusius, P. Franzosini, U. Piesbergen, Z. Naturforschung **15 a**, (1960), 728
- [Ib.Lü. 90] H. Ibach, H. Lüth, Festkörperphysik, Springer-Verlag, 3. Aufl., (1990)
- [KM 61] L.P. Kadanoff, P.C. Martin, Theory of Many-Particle Systems. II. Superconductivity, Phys. Rev. **124**, 670, (1961)
- [Kittel 89] Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg Verlag, München, 8. Aufl., (1989)
- [Kes 74] P.H. Kes, J.G.A. Rolfes, D. de Klerk, Thermal Conductivity of Niobium in the Purely Superconducting and Normal States, J. Low Temp. Phys. **17**, 341, (1974)
- [Klemens 54] P.G. Klemens, Aust. J. Phys. **7**, 68, (1954)
- [Klemens 58] P.G. Klemens, Solid State Physics **7**, 1, (1958)
- [Krafft 83] K.R. Krafft, PhD Thesis, Cornell University, USA, (1983)
- [Lake Shore] Lake Shore Cryotronics Inc.
- [LB 13a] Landolt-Börnstein, New Series III, **13a**, Metals: Phonon States, 96, (1981)

- [LB 13c] Landolt-Börnstein, New Series III, **13c**, Metals: Electron States and Fermi Surfaces, 235, (1984)
- [Leupold] H.A. Leupold, H.A. Boorse, Phys. Rev. **134**, (1964), A1322
- [Makinson 38] R.E.B. Makinson, The Thermal Conductivity Of Metals, Proc. Cambridge Phil. Soc. **34**, 474, (1938)
- [Mendelssohn 61] K. Mendelssohn, H.M. Rosenberg, Solid State Physics **12**, 223, (1961)
- [Rosenberg 65] H.M. Rosenberg, Low Temperature Solid State Physics, Oxford University Press, (1965)
- [TESLA] TESLA-COLLABORATION, A Proposal to Construct and Test Prototype Superconducting RF Structures for Linear Colliders, TESLA 93-01, DESY Print, (March 1993)
- [Tückmantel] J. Tückmantel, Internal Report, CERN/EF/RF 84-6, (1984)
- [Wasserbäch 77] W. Wasserbäch, Low-Temperature Thermal Conductivity of Pure and Impure Niobium and Tantalum Single Crystals, Phys. Stat. Sol. (b) **84**, 205, (1977)
- [Wasserbäch 78] W. Wasserbäch, Low-temperature thermal conductivity of plastically deformed niobium single crystals, Phil. Mag. A **38**, 401, (1978)
- [Webb] G.W. Webb, Low-Temperature Electrical Resistivity of Pure Niobium, Phys. Rev. **181** (3), (1969), 1127
- [Wilson 53] A.H. Wilson, The Theory of Metals, 2nd ed., Cambridge University Press, (1953)
- [Ziman 60] J.M. Ziman, Electrons and Phonons, Oxford University Press, London, (1960)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Professor Dr. W. Schoepe bedanken, der es mir ermöglicht hat, diese externe Diplomarbeit am Deutschen Elektronen Synchrotron anzufertigen.

Mein Dank gilt auch Herrn Professor Dr. P. Schmüser, dessen wissenschaftliche Diskussionen und die ständige Bereitschaft dazu wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Meinem Betreuer Herrn Dr. D. Proch als Leiter der Gruppe Maschinen-Hochfrequenz danke ich für das in mich gesetzte Vertrauen und für die tatkräftige Unterstützung bei vorgebrachten Anliegen und Problemen.

Weiterhin möchte ich allen Mitgliedern der Gruppe MHF danken, die immer ein offenes Ohr für meine Fragen hatten. Insbesondere danke ich Herrn J. Lund-Nielsen, der mir beim Aufbau der Elektronik mit Rat und Tat beiseite gestanden hat.

Der gleiche Dank gilt auch allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt, vor allem Herrn H. Ostwald, der stets mit großem Einsatz bei der Fertigung von Bauteilen und an der Lösung von mechanischen Problemen beteiligt war.

Für die gute Zusammenarbeit möchte ich mich bei der gesamten Kryo-Mannschaft bedanken, mit deren Hilfe ich bei laufenden Messungen auch nachts rechnen konnte.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. H. Weise, der mir in den vergangenen Monaten immer wieder moralische Unterstützung gegeben hat.

Desweiteren danke ich allen Kollegen der Kaffeerrunde, die zu einer guten Arbeitsatmosphäre beigetragen und mir bei so manchem Problem geholfen haben.

Für die Korrektur des Skripts möchte ich mich bei Frau S. Arnoldt und ganz besonders bei Herrn H. Zink bedanken, der immer sehr wertvolle Beiträge lieferte.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die Diplomarbeit selbständig angefertigt und keine Hilfsmittel außer denen in der Arbeit angegebenen benutzt habe.

Regensburg, im Februar 1995