

# Thermodynamische Eigenschaften von K- und Co-substituierten BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>-Supraleitern in magnetischen Feldern

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
der Fakultät für Physik des  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Philipp Burger  
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 28.06.2013

Referent: Prof. Dr. H. v. Löhneysen  
Korreferent: Prof. Dr. J. Schmalian



# Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>  | <b>3</b>  |
| <b>2</b> | <b>Eisen-basierte Supraleiter</b>  | <b>6</b>  |
| 2.1      | Struktur . . . . .   | 7         |
| 2.2      | Magnetismus . . . . .  | 7         |
| 2.3      | Supraleitung . . . . .   | 8         |
| 2.4      | Phasendiagramme . . . . .  | 10        |
| 2.5      | Weitere Details der untersuchten Systeme . . . . .                                     | 12        |
| 2.5.1    | $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ . . . . .                            | 12        |
| 2.5.2    | $\text{KFe}_2\text{As}_2$ . . . . .  | 14        |
| 2.5.3    | $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ . . . . .                         | 16        |
| <b>3</b> | <b>Thermodynamische Grundlagen</b>   | <b>20</b> |
| 3.1      | Beziehungen bei Phasenübergängen . . . . .   | 20        |
| 3.2      | Thermische Ausdehnung . . . . .  | 21        |
| 3.3      | Magnetostriktion . . . . .   | 22        |
| 3.4      | Spezifische Wärme . . . . .  | 23        |
| 3.5      | Druckabhängigkeiten . . . . .  | 23        |
| 3.5.1    | Druckabhängigkeit von $T_c$ . . . . .  | 24        |
| 3.5.2    | Druckabhängigkeit von $H_{c2}$ . . . . .   | 25        |
| 3.5.3    | Druckabhängigkeit von $H_c$ . . . . .  | 25        |
| <b>4</b> | <b>Experimentelles</b>   | <b>26</b> |
| 4.1      | Experimente . . . . .  | 26        |
| 4.1.1    | Kapazitives Dilatometer . . . . .  | 26        |
| 4.1.2    | Physical Property Measurement System (PPMS) . . . . .                                  | 28        |
| 4.2      | Proben . . . . .   | 32        |
| 4.2.1    | $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ . . . . .                         | 32        |
| 4.2.2    | $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ . . . . .                            | 33        |
| 4.2.3    | $\text{KFe}_2\text{As}_2$ . . . . .  | 33        |
| <b>5</b> | <b><math>\text{KFe}_2\text{As}_2</math>: Pauli-Limitierung und Druckabhängigkeiten</b> | <b>35</b> |
| 5.1      | Einleitung . . . . .   | 35        |
| 5.2      | Messergebnisse . . . . .   | 35        |
| 5.2.1    | Spezifische Wärme . . . . .  | 35        |
| 5.2.2    | Magnetisierung . . . . .   | 38        |
| 5.2.3    | Thermische Ausdehnung . . . . .  | 42        |
| 5.2.4    | Magnetostriktion . . . . .   | 46        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 5.3      | Phasendiagramm . . . . .  | 50         |
| 5.4      | Diskussion . . . . .  | 51         |
| 5.4.1    | Pauli-Limitierung . . . . .   | 52         |
| 5.4.2    | Druckabhängigkeiten . . . . .   | 54         |
| 5.5      | Zusammenfassung . . . . .   | 56         |
| <b>6</b> | <b>Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>: Flussliniensmelzen</b>  | <b>57</b>  |
| 6.1      | Einleitung . . . . .  | 57         |
| 6.2      | Messergebnisse . . . . .  | 57         |
| 6.2.1    | Thermische Ausdehnung . . . . .   | 57         |
| 6.2.2    | Spezifische Wärme . . . . .   | 71         |
| 6.2.3    | Magnetisierung . . . . .  | 73         |
| 6.3      | Diskussion . . . . .  | 74         |
| 6.3.1    | Flussliniensmelzübergang . . . . .  | 74         |
| 6.3.2    | Flusslinien-Phasendiagramm . . . . .  | 77         |
| 6.4      | Zusammenfassung . . . . .   | 81         |
| <b>7</b> | <b>Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>: Kreuzungspunkte und Vergleich zwischen<br/>C<sub>p</sub>(H) und α(H)</b> | <b>82</b>  |
| 7.1      | Einleitung . . . . .  | 82         |
| 7.2      | Messergebnisse und Diskussion . . . . .   | 83         |
| 7.2.1    | Spezifische Wärme . . . . .   | 83         |
| 7.2.2    | Thermische Ausdehnung . . . . .   | 89         |
| 7.3      | Zusammenfassung . . . . .   | 109        |
| <b>8</b> | <b>Zusammenfassung</b>  | <b>110</b> |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>   | <b>113</b> |
|          | <b>Danksagung</b>   | <b>127</b> |

# Kapitel 1

## Einleitung

Mit der erfolgreichen Verflüssigung von Helium an der Universität Leiden im Jahre 1908 [1] wurden Experimente in einem neuen Temperaturbereich nahe des Siedepunkts von Helium (4.2K) möglich. Daraufhin entdeckte Heike Kamerlingh Onnes 1911 Supraleitung in Quecksilber (Hg) mit einer kritischen Übergangstemperatur von  $T_c = 4.1\text{K}$  [2]. Die Entdeckung der Supraleitung führte zu einer Vielzahl wissenschaftlicher Arbeiten auf experimenteller und theoretischer Seite auf diesem Gebiet der Festkörperphysik. Im weiteren Verlauf wurden diverse elementare Supraleiter wie Niob mit einem  $T_c = 9\text{K}$  [3] sowie viele supraleitende Verbindungen gefunden, was zeigte dass Supraleitung in der Natur sehr weit verbreitet ist. Abbildung 1.1 zeigt die Entdeckung einiger Supraleiter seit der ersten Beobachtung von Supraleitung im Jahre 1911 durch Heike Kamerlingh Onnes. 1957 entwickelten J. Bardeen, L.N. Cooper und J.R. Schrieffer [4] eine mikroskopische Theorie (BCS-Theorie) zur Beschreibung der Supraleitung. Dabei wird die Supraleitung von Cooper-Paaren getragen, welche sich durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung bilden [5]. Damit gelang es eine Vielzahl von Supraleitern zu beschreiben und die BCS-Theorie wurde zum Standardmodell der Supraleitung.

1986 entdeckten J.G. Bednorz und K.A. Müller mit einer La-Ba-Cu-O-Verbindung (LBCO), die ein  $T_c \approx 30\text{K}$  [6] aufweist, eine neue Klasse Supraleiter: die Hochtemperatursupraleiter. Das Interesse an diesen Kupratsupraleitern war sehr gross und kurze Zeit später wurde eine kritische Übergangstemperatur von  $T_c = 52\text{K}$  [7] unter hydrostatischem Druck erreicht. Im Anschluss daran konnte die Übergangstemperatur in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) weiter auf eine Temperatur von  $T_c = 93\text{K}$  [8] oberhalb des Siedepunkts von Stickstoff (77K) erhöht werden. Bis zum jetzigen Zeitpunkt halten die Kupratsupraleiter den Weltrekord mit der höchsten kritischen Übergangstemperatur in  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  von  $T_c = 164\text{K}$  bei einem angelegtem Druck von 31GPa [9].

Die Kupratsupraleiter galten über zwei Jahrzehnte als die maßgebenden Hochtemperatursupraleiter bis zur Entdeckung einer neuen Klasse von Hochtemperatursupraleitern: den Eisen-basierten Supraleitern. 2008 entdeckten Kamihara et al. in  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  Supraleitung mit einer kritischen Übergangstemperatur von  $T_c = 26\text{K}$  [10]. Ähnlich wie bei der Entdeckung der Kupratsupraleiter 1986 erreichte man sehr schnell in  $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  eine höhere Übergangstemperatur von  $T_c = 51\text{K}$  [11] bzw.  $T_c = 56\text{K}$  in  $\text{SmFeAsO}_{1-\delta}$  [12] und rasch wuchs wieder das Interesse an der Hochtemperatursupraleitung. Heutzutage bilden die

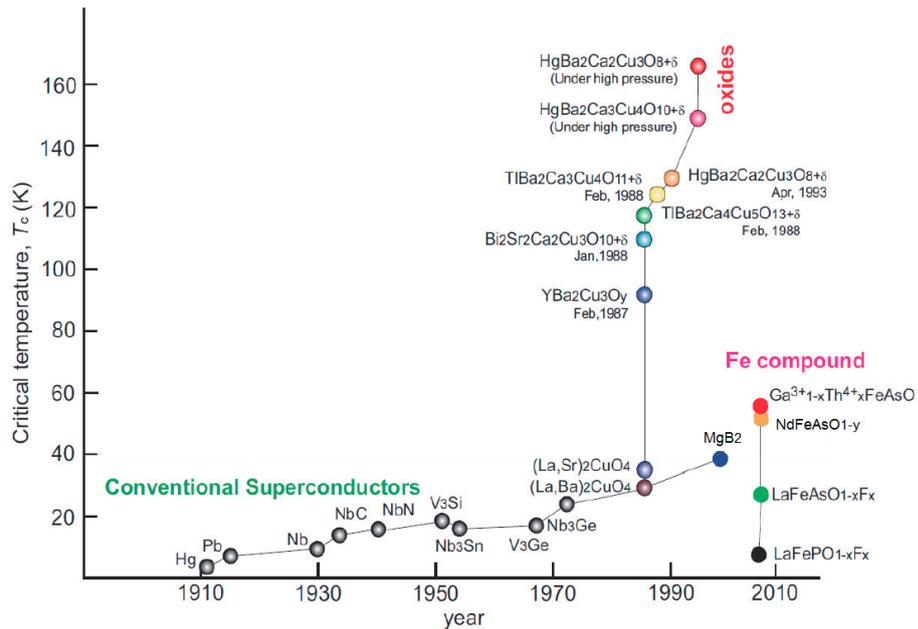


Abbildung 1.1: Die kritische supraleitende Übergangstemperatur  $T_c$  einiger bekannter Supraleiter aufgetragen über dem jeweiligen Entdeckungsjahr [13, 14].

Eisen-basierten Supraleiter, aufgrund ihrer Vielfalt an elektronischen, magnetischen und strukturellen Eigenschaften, einen wichtigen Gegenstand intensiver Forschung auf der ganzen Welt. Dabei gibt es jedoch viele offene Fragen wie den (Cooper-)Paarungsmechanismus, die Symmetrie des supraleitenden Ordnungsparameters sowie die Beziehung zwischen Magnetismus und Supraleitung.

In dieser Arbeit wurde der supraleitende Übergang in verschiedenen Systemen der Eisen-basierten Supraleiter mittels thermodynamischer Messmethoden, wie thermischer Ausdehnung, spezifischer Wärme, Magnetisierung und Magnetostriktion untersucht. Dabei stand die thermische Ausdehnung im Mittelpunkt. Aufgrund der großen Druckabhängigkeiten physikalischer Eigenschaften der Eisen-basierten Supraleiter ist der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  eine interessante Messgröße. Weiterhin konnten aus den thermodynamischen Messungen für die verschiedenen untersuchten Systeme dieser Arbeit  $\text{KFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  und  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  eine Vielfalt an unterschiedlichen Effekten beobachtet werden:

- Druckabhängigkeiten
- Pauli-Limitierung
- Flusslinienschmelzen
- Kreuzungspunkte
- Verhalten von  $C_p(H)$  und  $\alpha(H)$

Die Arbeit gliedert sich dabei wie folgt:

In Kapitel **2** werden die Eisen-basierten Supraleiter und die in dieser Arbeit untersuchten Systeme hinsichtlich der Struktur, des Magnetismus und der Supraleitung allgemein vorgestellt. Im Anschluss werden weitere Details zu den drei untersuchten Systemen gegeben. Dabei wird auf die elektronische Struktur, die Supraleitung sowie das Wechselspiel zwischen Magnetismus und Supraleitung eingegangen.

Grundlegende Beziehungen bei Phasenübergängen werden in Kapitel **3** erläutert und verwendete Messgrößen wie thermische Ausdehnung, Magnetostriktion und spezifische Wärme vorgestellt. Daraufhin werden Druckabhängigkeiten diverser Größen von Supraleitern, die sich mittels den vorher vorgestellten Messgrößen bestimmen lassen, beschrieben.

Im folgenden Kapitel **4** wird der experimentelle Aufbau des verwendeten kapazitiven Dilatometers sowie ein kurzer Überblick über das „Physical Property Measurement System“ von *Quantum Design*, mit dem die spezifische Wärme und die Magnetisierung gemessen wurde, gegeben. Als letzter Punkt dieses Kapitels wird auf die Proben und deren Herstellung eingegangen. Zusätzlich sind die Wachstumsparameter von einigen verwendeten Proben in tabellarischer Form gegeben.

In Kapitel **5** wird das erste untersuchte System  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  mit Messungen der thermischen Ausdehnung, spezifischen Wärme, Magnetisierung und Magnetostriktion vorgestellt. Hierbei wurde mittels Messungen der Magnetisierung, thermischen Ausdehnung und Magnetostriktion ein Pauli-Limitierungsverhalten im Magnetfeld bezüglich  $H \parallel ab$  gefunden. Weiterhin wurden aus den gemessenen Größen Druckabhängigkeiten berechnet, welche belegen, dass eine enge Beziehung zwischen Druck und Dotierung, wie sie in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  gefunden wurde, in diesem System nicht vorliegt.

$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  wurde in Kapitel **6** untersucht. Es ergaben sich spitzenartige Anomalien in den Aufheizkurven der thermischen Ausdehnung. Diese erinnerten stark an Anomalien in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , die durch das Schmelzen des Flussliniengitters entstehen. Daraufhin wurden einige Proben zur weiteren Untersuchung nach Hong Kong in die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rolf Lortz geschickt, wo ein Flusslinienschmelzübergang in der spezifischen Wärme beobachtet werden konnte.

Kapitel **7** behandelt das letzte der drei untersuchten Systeme:  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ . Bei tiefen Temperaturen zeigten die Messungen der spezifischen Wärme für alle Dotierungen eine verbleibende elektronische Zustandsdichte  $\gamma_r$ . Unterdotierte und optimal dotierte Proben zeigten einen linearen  $\gamma_r(H)$ -Verlauf, wie er für eine  $s$ -Wellen-Symmetrie des supraleitenden Ordnungsparameters erwartet wird. Eine leicht unterdotierte Probe zeigte einen ungewöhnlichen Verlauf  $\gamma_r(H)$ , wobei Ähnlichkeiten zu  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  zu beobachten waren. Weiterhin konnte  $\gamma_r(H)$  einer überdotierten Probe mittels eines Potenzgesetzes beschrieben werden, wobei der Exponent auf mehrere Energielücken in diesem System hinweist. Zudem wurde ein direkter Vergleich des Einflusses des magnetischen Feldes auf die Anomalien in der spezifischen Wärme sowie der thermischen Ausdehnung durchgeführt und gezeigt, dass das Magnetfeld einen unterschiedlichen Einfluss auf die beiden Anomalien hat. Zuletzt wurden Kreuzungspunkte in Messungen der thermischen Ausdehnung bei angelegtem Magnetfeld gefunden, deren Interpretation aufgrund der komplexen Einflüsse von Druck und Magnetfeld auf die Entropie sich jedoch als schwierig erweist.

Zum Schluss wird die vorliegende Arbeit in Kapitel **8** zusammengefasst.

## Kapitel 2

# Eisen-basierte Supraleiter

Hochtemperatursupraleitung ist bis heute ein viel diskutiertes Thema mit vielen bisher ungelösten offenen Fragen. Die Kuprat-Supraleiter standen dabei über mehrere Jahrzehnte im Mittelpunkt der Forschung [15]. Noch bis heute sind sie Teil der Forschung, wobei auch hier noch viele Fragen ungeklärt sind, wie beispielsweise die Frage nach dem (Cooper-)Paarungsmechanismus, der „Pseudogap“-Phase und dem Verhalten bei Dotierung. Im Jahr 2008 wurde eine weitere Klasse der Hochtemperatursupraleiter auf Fe-Basis entdeckt. In  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  wurde Supraleitung mit einer Übergangstemperatur von  $T_c = 26\text{K}$  nachgewiesen [10]. Mittels Substitution von La durch Nd ( $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ) konnte die Übergangstemperatur in der folgenden Zeit auf über 50K gesteigert werden [11]. Die Übergangstemperaturen konnten bis heute geringfügig erhöht werden und liegen bei 55K bzw. bei 56K in  $\text{SmFeAsO}_{1-\delta}$  und  $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$  [12, 16].

Das Bemerkenswerte bei Eisen-basierten Supraleitern ist, dass sie trotz des magnetischen Eisens supraleitend werden. In klassischen Supraleitern gilt Magnetismus normalerweise als schädlich für die Supraleitung. Zudem können die vergleichsweise hohen Übergangstemperaturen im Gegensatz zu den konventionellen Supraleitern nicht allein durch die Elektron-Phonon-Kopplung beschrieben werden. Weitere Fragen, die sich hieraus für diese Materialien ergeben, sind die Symmetrie des supraleitenden Ordnungsparameters sowie das Wechselspiel zwischen Magnetismus und Supraleitung.

Insgesamt wurde Supraleitung in einigen weiteren Fe-Verbindungen beobachtet, welche sich in fünf verschiedene Gruppen unterteilen lassen (“11”, “111”, “122”, “1111” und “32522”). Die Kristallstrukturen der verschiedenen Gruppen sind in Abbildung 2.1 (a) zu sehen [17, 18]. Bei allen Gruppen finden sich Eisenarsenid- bzw. Eisenselenid-Ebenen. Diese bestehen aus As- bzw. Se-Atomen, welche tetraedrisch um die Eisenatome angeordnet sind. Die Eisenatome selbst sitzen dabei auf einem quadratischen Gitter, welches in Abbildung 2.1 (b) als schwarze gestrichelte Linie dargestellt ist. Diese Struktur erinnert an die der Kuprat-Supraleiter, welche aus Kupferoxidschichten anstelle von Eisenarsenidebenen bestehen [19]. Für Übersichtsartikel über Eisen-basierte Supraleiter sei auf die Referenzen [17, 18, 20, 21, 22] verwiesen. Die hier vorgelegte Arbeit beschäftigt sich mit der häufig untersuchten 122-Gruppe, insbesondere mit dem Ausgangsmaterial  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  und Substitutionen durch K und Co.

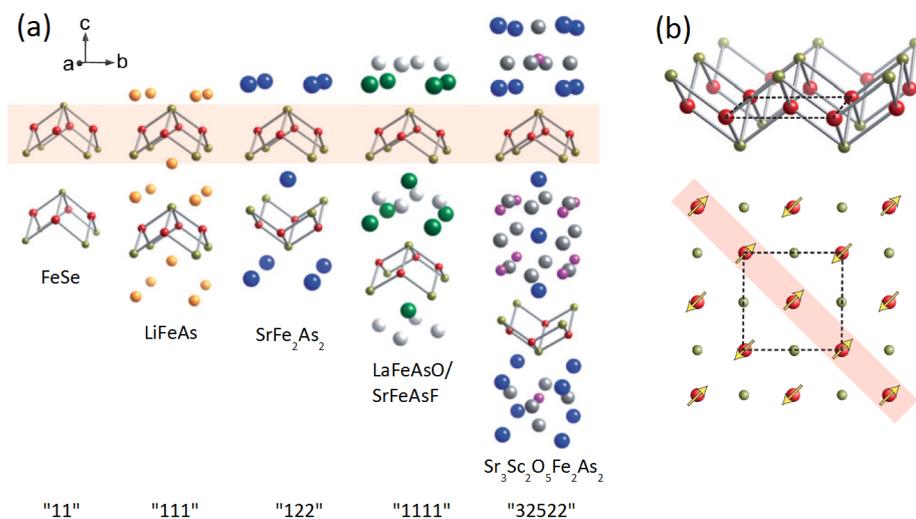


Abbildung 2.1: (a) Gruppen der Eisen-basierten Supraleiter. (b) Eisenarsenidebenen (obere Abbildung) mit magnetischer Struktur der Eisenatome (rot, untere Abbildung) [17].

## 2.1 Struktur

Unter den Eisen-basierten Supraleitern steht die 122-Gruppe stark im Fokus der aktuellen Forschung, da in dieser Gruppe Kristalle von sehr guter Qualität erhältlich sind. Die kristallographische Struktur der  $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ -Verbindungen ( $A=\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ) entspricht einer  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Struktur der Raumgruppe  $I4/mmm$ , in welcher Supraleitung zuerst im Schwer-Fermion-System  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  entdeckt wurde [23]. Wie andere Verbindungen aus anderen Gruppen besitzt  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  eine Schichtstruktur, welche in Abbildung 2.1 (a) zu sehen ist. Die gestapelten Eisenarsenidebenen werden dabei durch Ba-Atome getrennt. Die Gitterparameter der tetragonalen Einheitszelle von  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  betragen für die zwei kristallographischen Achsen  $a = 3.9625\text{\AA}$  und  $c = 13.0168\text{\AA}$ [24]. Dabei weist das undotierte Ausgangsmaterial  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  einen magneto-strukturellen Phasenübergang bei  $T \approx 140\text{K}$  von der tetragonalen, paramagnetischen Phase der Raumgruppe  $I4/mmm$  zu einer orthorhombischen, antiferromagnetischen Phase der Raumgruppe  $Fmmm$  auf [24, 25]. Für die Gitterparameter in der orthorhombischen Einheitszelle von  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  bei 20K findet sich  $a = 5.6146\text{\AA}$ ,  $b = 5.5742\text{\AA}$  und  $c = 12.9453\text{\AA}$ [24].

## 2.2 Magnetismus

Die magnetische Struktur von  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  ist in Abbildung 2.1 (b) in Form von Pfeilen dargestellt. Die magnetischen Momente des Eisens ordnen sich streifenförmig im antiferromagnetischen Zustand (AFM) zu einer Spin-Dichte-Welle (SDW). Entlang der  $a$ -Achse sind die magnetischen Momente antiferromagnetisch orientiert, wohingegen sie in Richtung der kürzeren  $b$ -Achse ferromagnetisch angeordnet sind (siehe Abbildung 2.1 (b)). Das geordnete magnetische

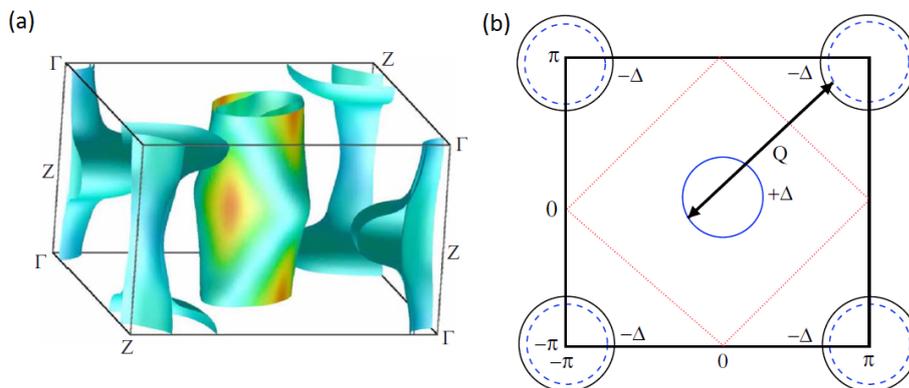


Abbildung 2.2: (a) Berechnete Fermifläche von BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [26]. (b) Schematische Fermifläche für Eisen-basierte Supraleiter mit Nesting-Vektor  $\mathbf{Q}$  [27, 28].

Moment beträgt  $0.87\mu_B$  pro Eisenatom bei 5K [25]. Ein solch kleiner Wert ist oft ein Zeichen für itineranten Magnetismus anstatt eines lokalen Magnetismus [18]. Die antiferromagnetische Struktur der Spin-Dichte-Welle kommt durch die Fermi-Fläche zustande, welche in Abbildung 2.2 (a) abgebildet ist. Sie besteht dabei aus (fast) zylindrischen Elektron- und Loch-Fermiflächen, welche um den  $M$ - bzw. um den  $\Gamma$ -Punkt orientiert sind. Dabei ist es entscheidend, dass sich die beiden Elektron- und Loch-Fermiflächen durch einen Nesting-Vektor  $\mathbf{Q}_{AFM}(\pi, \pi)$  ineinander überführen lassen. Damit können Elektronen mit einem Impuls  $\mathbf{q}$  in einen anderen Zustand mit Impuls  $\mathbf{q} + \mathbf{Q}_{AFM}$  gleicher Energie gestreut werden. Dies ist in Abbildung 2.2 (b) schematisch dargestellt.

## 2.3 Supraleitung

Supraleitung in den Eisen-basierten Supraleitern bzw. in der 122-Gruppe lässt sich auf unterschiedliche Art und Weise realisieren. Zum einen lässt sich Supraleitung durch Druck induzieren [29, 30, 31, 32, 33]. In Abbildung 2.3 (a) wird für Drücke  $p \geq 2.6\text{GPa}$  in BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> Supraleitung beobachtet. Auch im dotierten System Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> lässt sich durch Druck die Übergangstemperatur  $T_c$  verändern (siehe Abbildung 2.3 (b) und (c)) [29]. Aufgrund der relativ großen Druckeffekte ist der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  in diesen Systemen eine sehr interessante Messgröße und wurde in dieser Arbeit in verschiedenen Systemen aus der 122-Gruppe der Eisen-basierten Supraleiter untersucht. In Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> wurde mittels thermischer Ausdehnung gezeigt, dass zwischen Druck und Dotierung eine direkte Proportionalität existiert und diese stark miteinander verknüpft sind [34].

Zum anderen lässt sich durch chemische Substitution einzelner Elemente Supraleitung erzeugen. Dies ist bei BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> mit allen drei unterschiedlichen chemischen Elementen möglich. Durch Lochdotierung von Ba mit K [35, 36, 37, 38], Elektronendotierung von Fe mit Co [39, 40, 41] und isovalenter Dotierung von As mit P [42, 43, 44] kann Supraleitung ermöglicht werden. In Abbildungen 2.4 (a) - (c) ist Supraleitung bei jeweils nahezu optimaler Dotierung in diesen drei dotierten Systemen bei Widerstandsmessungen in Abhängigkeit von der Tem-

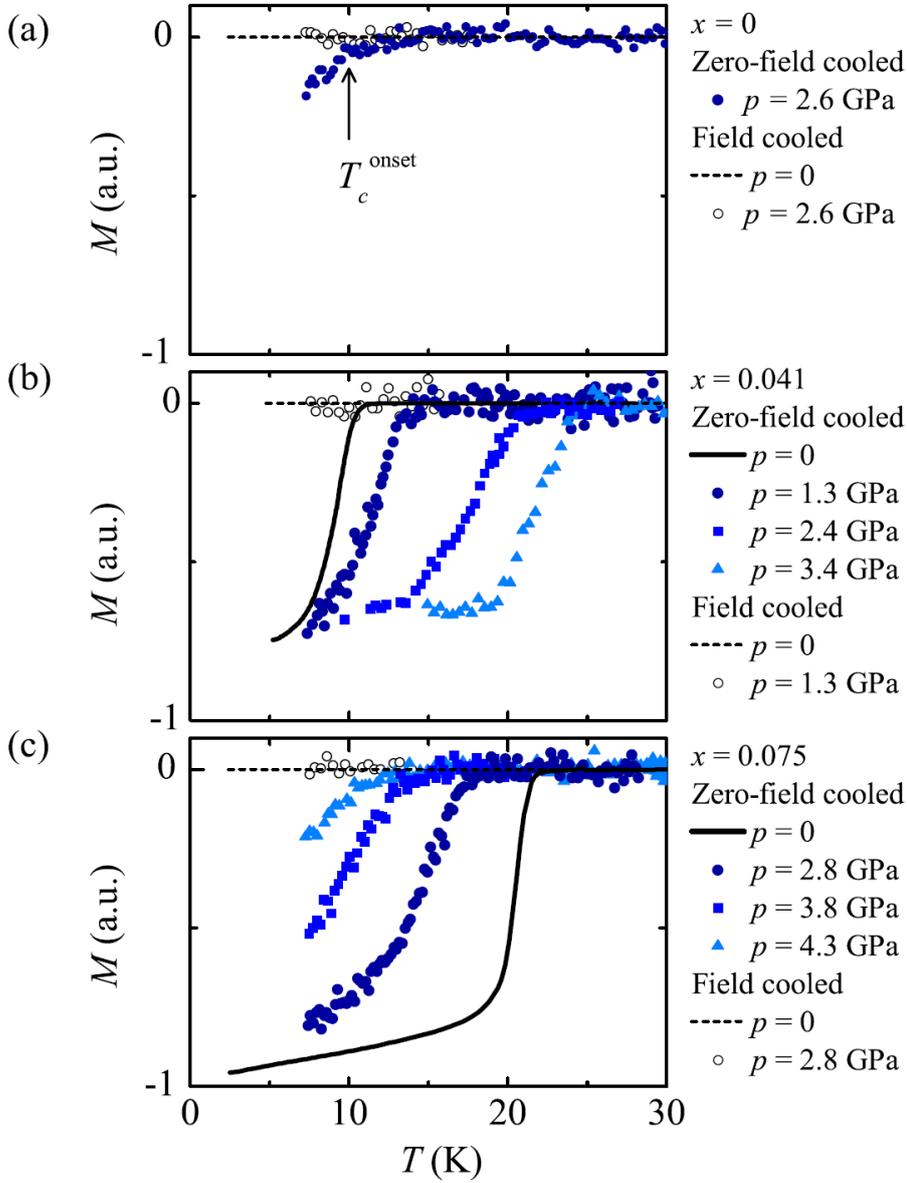


Abbildung 2.3: Magnetisierungsmessungen von (a)  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ , (b) unterdotiertem  $x = 0.041$  und (c) überdotiertem  $x = 0.075$   $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  in Abhängigkeit von Temperatur und Druck [29].

peratur zu erkennen. Als maximale Übergangstemperatur in der 122-Gruppe wurde in  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  eine kritische Temperatur von  $T_c = 38\text{K}$  gefunden [35, 45]. Jedoch gibt es noch eine weitere grosse Anzahl an Dotierungen in der 122-Gruppe, die Supraleitung erlauben [41, 46, 47, 48, 49, 50].

Dies zeigt, dass Supraleitung in diesen Systemen über einen sehr großen und unterschiedlichen Dotierbereich vorkommt und sehr robust gegenüber Verun-

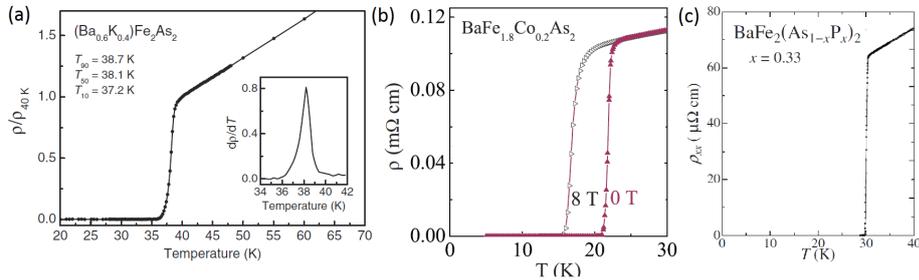


Abbildung 2.4: Widerstandsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur für (a)  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  [35], (b)  $\text{BaFe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{As}_2$  [39] und (c)  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  [42].

reinigungen bzw. Substitutionen ist. Im Gegensatz dazu unterdrückt die Substitution von Cu, durch wenige Prozent Zn in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , sehr rasch die Supraleitung [51]. In  $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$  wurde eine starke Reduzierung von  $T_c$  durch Substitution von Fe durch Mn gefunden [52].

Um Einblick in den Kopplungsmechanismus der Cooper-Paare und die Symmetrie des supraleitenden Ordnungsparameters zu erhalten, wurden diverse Experimente durchgeführt. Kernspinresonanz-Experimente (NMR) [53, 54] zeigten, dass Supraleitung in diesen Systemen von Cooper-Paaren mit Spin null getragen wird. Der Kopplungsmechanismus der Cooper-Paare wird dabei jedoch nicht durch die Elektron-Phonon-Kopplung vermittelt. Vielmehr ist aufgrund der Tatsache, dass die Supraleitung dort entsteht, wo die antiferromagnetische Ordnung unterdrückt wird, und aufgrund der relativ hohen Übergangstemperaturen, wahrscheinlich daß die Kopplung der Cooper-Paare durch Spinfuktuationen hervorgerufen wird [25, 55]. Spätere Tunnelexperimente [56, 57] bestätigten eine  $s$ -Wellen-Symmetrie des supraleitenden Ordnungsparameters. Spezifische Wärme [58, 59] und winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie (ARPES) [60, 61] weisen zudem auf mindestens zwei oder mehr supraleitende Bänder bzw. Energielücken hin, ähnlich wie in Magnesiumdiborid ( $\text{MgB}_2$ ) [62, 63, 64]. Allgemein wird heute angenommen, dass Spinfuktuationen die Cooper-Paar-Kopplung verursachen und der Ordnungsparameter eine  $s^\pm$ -Symmetrie aufweist [65, 66, 67]. Dieser wechselt dabei das Vorzeichen zwischen den Elektron- und Loch-Fermiflächen. Zudem stehen Magnetismus und Supraleitung im Wettstreit zueinander und konkurrieren um dieselben Elektronen [68]. Dies wird auch in den Phasendiagrammen sichtbar.

## 2.4 Phasendiagramme

Mit den Informationen über Struktur, Magnetismus und Supraleitung lassen sich nun Phasendiagramme für Eisen-basierte Supraleiter erstellen. Abbildung 2.5 (a) zeigt dabei das Phasendiagramm des supraleitenden Übergangs von  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  in Abhängigkeit von hydrostatischen Druck [30]. In Abbildungen 2.5 (b) - (d) sind die Phasendiagramme von  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  aus der 1111-Gruppe,  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  und  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  aus der 122-Gruppe in Abhängigkeit von der Dotierung dargestellt. In Abhängigkeit von der Dotierung besitzen alle drei gezeigten Materialien ähnliche Phasendiagramme. Im jeweils undotierten

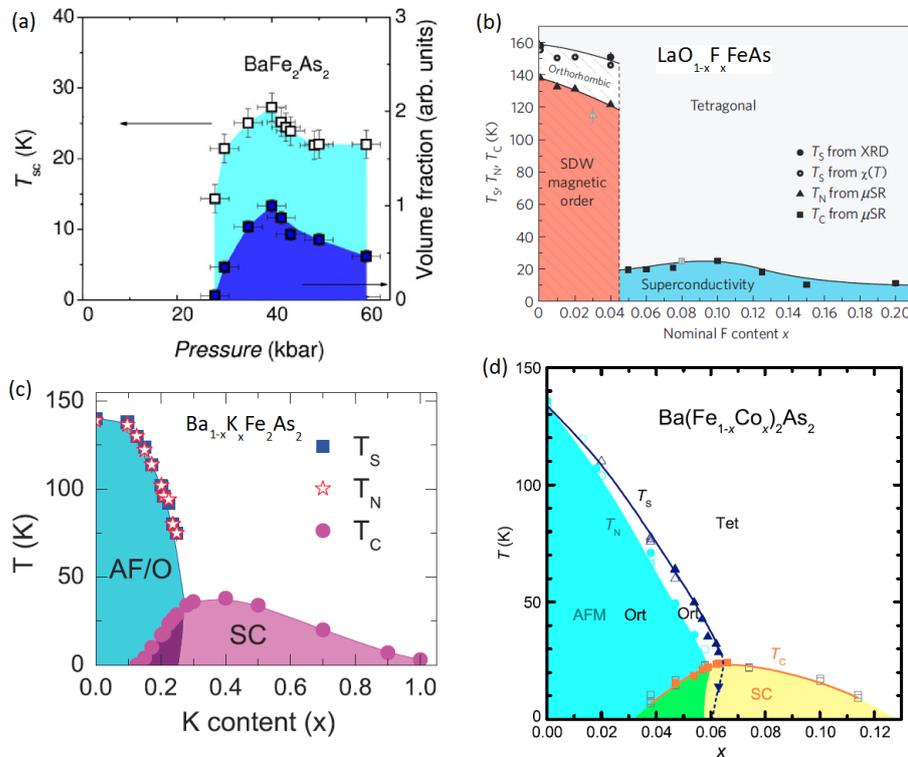


Abbildung 2.5: (a) Phasendiagramm des supraleitenden Übergangs von  $BaFe_2As_2$  in Abhängigkeit vom hydrostatischen Druck [30]. (b) Phasendiagramme von  $LaO_{1-x}F_xFeAs$  [69], (c)  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  [70] und (d)  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  in Abhängigkeit der Dotierung  $x$  [71].

System weisen alle einen magneto-strukturellen Phasenübergang von einer tetragonalen paramagnetischen Phase hin zu einer orthorhombischen antiferromagnetischen Phase auf. Dabei ist der magneto-strukturelle Phasenübergang in  $LaO_{1-x}F_xFeAs$  und in  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  in einen strukturellen und einen magnetischen Phasenübergang separiert, welcher bei höheren Dotierungen weiter aufspaltet. In  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  hingegen ist dies nicht der Fall, beide Übergänge sind stark aneinander gekoppelt. Mit zunehmender Dotierung wird der Magnetismus in allen drei Materialien unterdrückt und Supraleitung tritt auf. Hierbei konkurrieren Magnetismus und Supraleitung um dieselben Elektronen, was sich in  $LaO_{1-x}F_xFeAs$  darin äussert, dass sich Magnetismus und Supraleitung gegenseitig ausschliessen [69], während in  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  und  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  beide Phasen homogen koexistieren können [55, 70, 72, 73], was auf eine  $s^\pm$ -Symmetrie des supraleitenden Ordnungsparameters schließen lässt [66]. In  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  beobachtet man zudem in der Koexistenzregion eine Abnahme des magnetischen Moments unterhalb von  $T_c$ , was sich ebenfalls sehr gut durch die Konkurrenz von Magnetismus und Supraleitung erklären lässt [74]. Weiterhin wird die orthorhombische Verzerrung, welche mit dem Ordnungsparameter des strukturellen Phasenübergangs verknüpft ist, unterhalb von  $T_c$  reduziert [71]. Durch magnetoelastische Kopplung lässt sich dieses Verhalten ebenso in

Einklang mit der Reduktion des magnetischen Ordnungsparameters bzw. der Konkurrenz zwischen Magnetismus und Supraleitung bringen.

## 2.5 Weitere Details der untersuchten Systeme

Wie bereits im vorigen Abschnitt deutlich wurde, besitzen die Eisen-basierten Supraleiter eine starke Druckabhängigkeit des supraleitenden Übergangs bzw. der kritischen Übergangstemperatur  $T_c$  und machen dadurch besonders den thermischen Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  als Messgröße interessant. Dieser ist mit der Druckabhängigkeit der Entropie über  $\alpha \propto dS/dp$  verknüpft, wodurch sich mit Hilfe der thermischen Ausdehnung Druckabhängigkeiten diverser physikalischer Größen bestimmen lassen. In dieser Arbeit wurden deswegen drei verschiedene Systeme aus der 122-Gruppe der Eisen-basierten Supraleiter mittels thermischer Ausdehnung und anderen thermodynamischen Methoden untersucht. Im Folgenden werden weitere Details zu den untersuchten Systemen  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  und  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  gegeben.

### 2.5.1 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$

Um das Loch-dotierte System  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  zu erhalten, wird dem undotierten Ausgangsmaterial  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  K beigemischt, welches die Ba-Atome substituiert. In Abbildung 2.1 (a) ist die Kristallstruktur von  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  zu sehen, dessen Gitterparameter für die tetragonale Einheitszelle  $a = 3.9625\text{\AA}$  und  $c = 13.0168\text{\AA}$  betragen [24]. Wird nun Ba durch K substituiert, so verlaufen die Gitterparameter über den gesamten Dotierbereich linear. Die  $a$ -Achse wird kleiner, während die  $c$ -Achse zunimmt. Dadurch wird die Elementarzelle entlang der  $c$ -Achse gestreckt, wobei sich die Änderungen der Gitterparameter der  $a$ - und der  $c$ -Achse beinahe gegenseitig kompensieren und somit das Zellvolumen praktisch gleich bleibt [45]. Durch den partiellen Austausch von Ba mit K ändern sich die Eigenschaften im Hinblick auf Struktur, Magnetismus und Supraleitung.

Betrachtet man das Phasendiagramm von  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  in Abbildung 2.5 (c), so unterläuft das undotierte  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  mit sinkender Temperatur einen strukturellen Phasenübergang bei  $T_s \approx 140\text{K}$  von der tetragonalen zur orthorhombischen Phase. Mit zunehmender K-Dotierung wird der strukturelle Phasenübergang unterdrückt und  $T_s$  nimmt ab, bis bei Dotierungen von etwa  $x > 0.25$  kein struktureller Phasenübergang mehr zu erkennen ist. Der strukturelle Phasenübergang geht in  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  mit einem magnetischen Phasenübergang bei  $T_n$  von einem paramagnetischen zu einem antiferromagnetischen Zustand einher – die magnetische Struktur ist sehr stark an das Kristallgitter gekoppelt. Beide Übergänge fallen hierbei im Phasendiagramm zusammen ( $T_s = T_n$ ) und sind, wie Neutronenstreuexperimente [75] zeigen, von erster Ordnung. Diese starke magnetoelastische Kopplung bleibt bis zum Verschwinden des strukturellen bzw. magnetischen Phasenübergangs bei etwa  $x = 0.25$  bestehen. Bei weiterer Erhöhung des K-Gehalts wird die magnetische Ordnung unterdrückt und es bleibt einzig die supraleitende Phase bis hin zu einem  $T_c$  von 3.4K in  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  übrig (siehe Kapitel 5).

Supraleitung tritt in  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  ab einer Dotierung von etwa  $x = 0.13$  auf und verbleibt über das ganze Phasendiagramm bis hin zu  $x = 1$  [70] bestehen. Für eine optimale Dotierung von  $x = 0.4$  erreicht  $T_c$  einen ma-

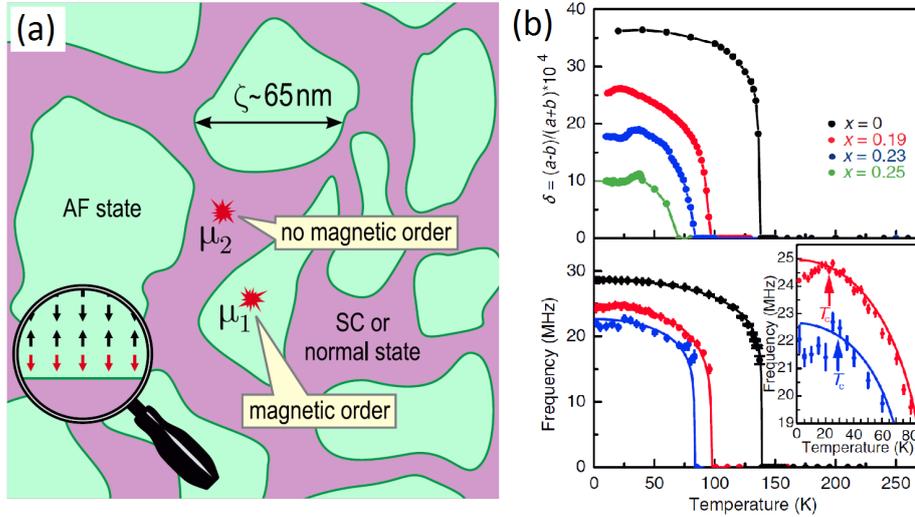


Abbildung 2.6: (a) Schematische Darstellung der Phasenseparation von antiferromagnetischen und supraleitenden/normalleitenden Bereichen [76]. (b) Struktureller bzw. orthorhombischer (oberes Bild) und magnetischer Ordnungsparameter (unteres Bild) aus Röntgen-Pulverdiffraktions- und Myon-Spin-Resonanzmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur [72].

ximalen Wert von 38K [35], welcher zur Zeit als höchster Wert in der 122-Gruppe der Eisen-basierten Supraleiter gilt. Für Dotierungen im Bereich von  $0.13 < x < 0.25$  überlagern sich die supraleitende und orthorhombische bzw. magnetische Phase. Daraus resultiert die Frage, ob sich Magnetismus und Supraleitung gegenseitig ausschließen oder nebeneinander koexistieren. Frühere Messungen der Myon-Spin-Resonanz ( $\mu$ SR) [76, 77, 78] oder der Kernspinresonanz (NMR) [79] wurden zunächst im physikalischen Bild wie in Abbildung 2.6 (a) dargestellt interpretiert. Die mikroskopische Struktur besteht demnach aus magnetischen bzw. antiferromagnetischen Bereichen mit einer Ausdehnung von ungefähr  $\zeta \approx 65\text{nm}$ , welche von supraleitenden bzw. normalleitenden Bereichen separiert sind [76]. Im Gegensatz dazu stehen andere  $\mu$ SR-Messungen [72], bei denen keine Änderung des magnetischen Volumenanteils von 100% bei tiefen Temperaturen festgestellt wurde und folglich die Supraleitung auf mikroskopischer Ebene homogen mit dem Magnetismus koexistiert. Zudem stehen beide Phasen im Wettstreit um dieselben Elektronen, was eine Reduktion des magnetischen Moments bzw. Ordnungsparameters unterhalb von  $T_c$  in Abbildung 2.6 (b, unteres Bild) zeigt. Ebenso wie der magnetische wird auch der strukturelle bzw. orthorhombische Ordnungsparameter unterhalb von  $T_c$  reduziert (siehe Abbildung 2.6 (b, oberes Bild)), was nochmals die starke magnetoelastische Kopplung [75] zwischen dem strukturellen und magnetischen Ordnungsparameter verdeutlicht.

ARPES-Messungen in Abbildungen 2.7 (a) und (b) zeigen die Fermiflächen sowie die supraleitenden Energielücken von optimal dotiertem  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ . Die elektronische Struktur besteht demnach aus drei bzw. aus vier fast isotropen Elektron- und Loch-Fermiflächen, welche um den M- bzw. um den  $\Gamma$ -Punkt

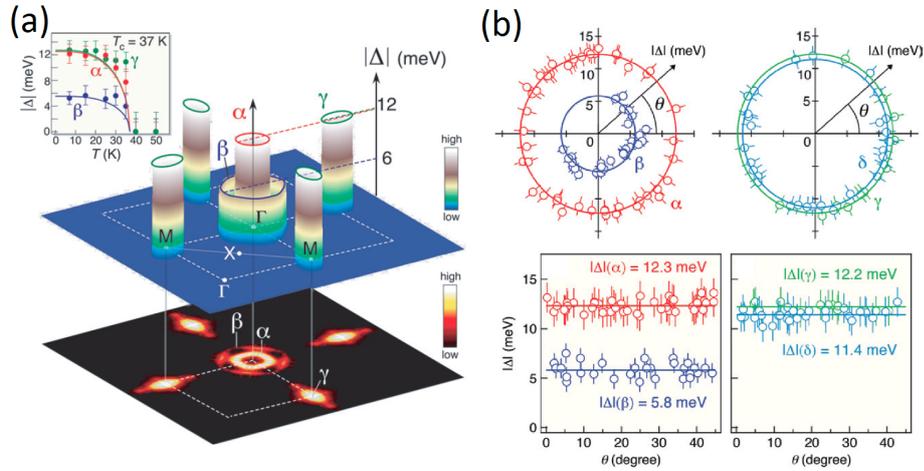


Abbildung 2.7: (a) Fermifläche von  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  [80] und (b) schematische Ansicht von vier Fermiflächen [60].

orientiert sind [60, 80]. Die Energielücken sind dabei, bis auf  $\beta$  in Abbildung 2.7 (b), von vergleichbarer Amplitude und unterstützen eine  $s^\pm$ -Symmetrie des supraleitenden Ordnungsparameters [65]. Weitere Arbeiten [81] sprechen von einer Universalität der  $s^\pm$ -Symmetrie des supraleitenden Ordnungsparameters in  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  bis hin zu Dotierungen von  $x \leq 0.7$ .

Durch weitere Substitution von Ba mit K ändert sich die elektronische Struktur. Durch die zunehmende Lochdotierung verschwinden die Elektron-Fermiflächen und es bleiben schliesslich nur noch Lochfermiflächen in  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  übrig [82]. Der supraleitende Ordnungsparameter in  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  besitzt im Gegensatz zu  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  Knoten (siehe Abbildung 2.8 (b)), was als nodale  $s$ -Wellen- [83, 84, 85, 86] oder  $d$ -Wellen-Symmetrie interpretiert wurde [87, 88].

Betrachtet man die Anisotropie  $\Gamma = H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c$  im  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ -System, so lassen sich auch hier Unterschiede beobachten. Während  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  noch eine starke Anisotropie von  $\Gamma(T=0) \approx 3.5 - 4.5$  [89, 90], so beträgt die Anisotropie für optimal dotiertes  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  für  $x = 0.4$  nur noch einen Faktor von 2 - 2.6 [91, 92]. Diese Messungen zeigen zudem, dass thermische Fluktuationen des supraleitenden Ordnungsparameters auch in den Eisen-basierten Supraleitern von Bedeutung sind. Dabei treten diese scheinbar stärker in der 1111-Gruppe [93] als in der 122-Gruppe [92] auf. Im Vergleich zu sehr starken Fluktuationen in den Kuprat-Supraleitern [94] und weniger starken Fluktuationen im klassischen Supraleiter  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  [95, 96] befinden sich die Eisen-basierten Supraleiter, bezogen auf die Stärke der Fluktuationen, dazwischen.

## 2.5.2 $\text{KFe}_2\text{As}_2$

Das stark lochdotierte  $\text{KFe}_2\text{As}_2$ -System ( $x = 1$ ) bildet den Endpunkt in der  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ -Substitutionsreihe. Dabei treten einige Unterschiede hinsichtlich anderer Systeme aus der 122-Gruppe auf. Im Gegensatz zu dem nicht supraleitenden undotierten Ausgangsmaterial  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  wird  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  ab Übergangstemperaturen von  $T_c = 2.8 - 3.5$  K supraleitend [83, 89]. Ein weiterer Unterschied

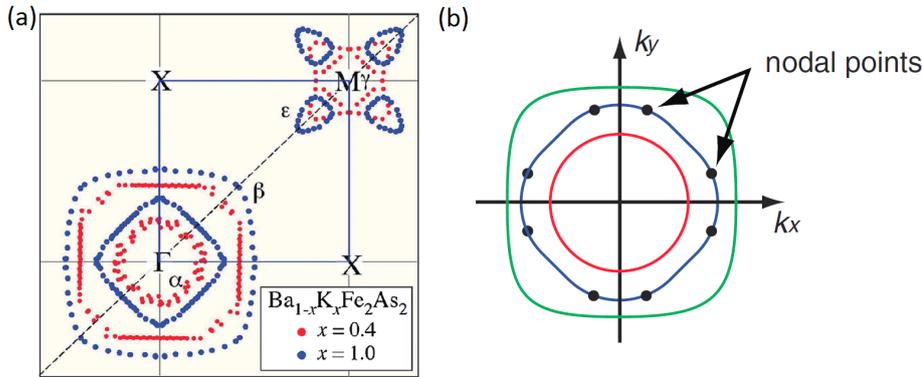


Abbildung 2.8: (a) ARPES Messungen von  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  und  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  [82]. (b) Schematische Fermifläche für  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  mit Knoten („nodal-points“) [84].

der beiden Materialien macht sich in der magnetischen Struktur bemerkbar. Während  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  einen magneto-strukturellen Phasenübergang bei  $T \approx 140\text{K}$  von einer tetragonalen, paramagnetischen Phase hin zu einer orthorhombischen, antiferromagnetischen Phase aufweist (siehe Abschnitt 2.1), besitzt  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  weder einen magnetischen noch einen strukturellen Phasenübergang [83].

Auch die elektronische Struktur von  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  unterscheidet sich von der anderer Systeme aus der 122-Gruppe. Besitzt die Fermifläche von  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  noch Elektron- und Loch-Fermiflächen [80], so bleiben durch die stark zunehmende Lochdotierung in  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  (siehe Abbildung 2.8 (a)) nur noch Loch-Fermiflächen übrig [82]. Das damit verbundene Fehlen der Elektron-Fermiflächen resultiert in einer Unterdrückung des Nesting-Vektors  $\mathbf{Q}_{AFM}(\pi, \pi)$ , was wahrscheinlich bei überdotierten  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ -Proben für die Abnahme der Übergangstemperatur  $T_c$  verantwortlich ist [82]. Zudem weisen Messungen der thermischen Leitfähigkeit [87], Laser-ARPES- [84] und andere Messungen [83, 85, 86] auf Knoten („Line-nodes“) im supraleitenden Ordnungsparameter hin (siehe Abbildung 2.8 (b)). Im Gegensatz dazu ist der supraleitende Ordnungsparameter

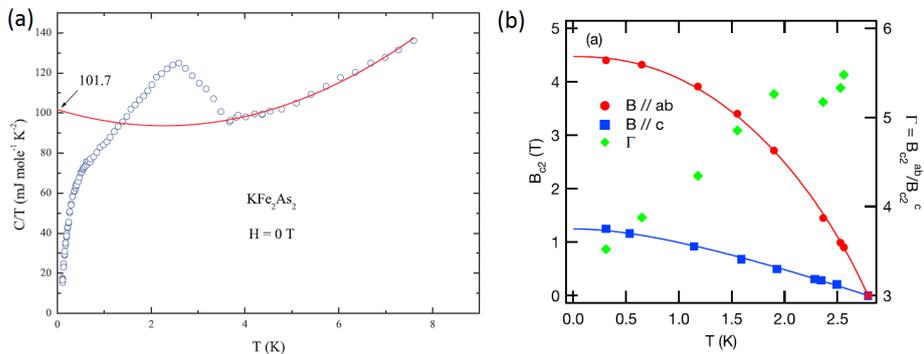


Abbildung 2.9: (a) Spezifische Wärme von  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  in 0T in Abhängigkeit von der Temperatur [97]. (b) Kritisches Feld  $H_{c2}$  für  $H \parallel ab$  und  $H \parallel c$ , und Anisotropie-Faktor  $\Gamma = H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c$  [89].

ter in optimal dotiertem  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  isotrop und weist keine Knoten auf [80, 98]. Ebenso wird zur Zeit eine Entwicklung des supraleitenden Ordnungsparameters von einer  $s$ -Wellen-Symmetrie in optimal dotiertem  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  hin zu einer  $d$ -Wellen-Symmetrie in  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  diskutiert [88], wie sie schon von theoretischer Seite in früheren Arbeiten berechnet wurde [99]. Weiterhin spielen magnetische Spinfluktuationen in  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  eine große Rolle, welche sich von solchen im undotierten Ausgangsmaterial  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  unterscheiden [100].

Abbildung 2.9 (a) zeigt die spezifische Wärme von  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur [97]. Mit dieser und weiteren Messungen [90, 101, 102] konnte der Sommerfeld-Koeffizient  $\gamma_n \approx 100\text{mJ/mol K}^2$  bestimmt werden. Dabei unterscheiden sich jedoch die experimentell bestimmten Werte stark von den theoretisch bestimmten Werte  $\gamma_n \approx 10\text{mJ/mol K}^2$  [86, 103]. Es wurde von theoretischer Seite eine Erhöhung von  $\gamma_n$  mit zunehmender Lochdotierung in [104] diskutiert. Zudem wurde von experimenteller bzw. theoretischer Seite kürzlich gezeigt, dass der relativ große Sommerfeld-Koeffizient durch die Nähe zu einem orbital-selektiven Mott-Übergang aufgrund starker Hund-Korrelationen hervorgerufen wird [102, 105].

Bei  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  handelt es sich zudem um ein anisotropes System. Dies zeigen Messungen des kritischen Feldes  $H_{c2}$  für  $H \parallel ab$  und  $H \parallel c$  in Abhängigkeit von der Temperatur, welche in Abbildung 2.9 (b) zu sehen sind. Der Anisotropiefaktor  $\Gamma = H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c$  beträgt  $\Gamma \approx 3.5 - 4.5$  für  $T = 0\text{K}$  [89, 90] und unterscheidet sich daher sehr von  $\Gamma \approx 2$  in dotierten  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ -Proben [36, 91, 106].

### 2.5.3 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

Im Unterschied zur vorherigen Substitution von Ba durch K zwischen den FeAs-Ebenen in  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ , wird in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  Co direkt in die FeAs-Ebenen anstelle von Fe substituiert. Da sich Co im Periodensystem der Elemente rechts neben Fe befindet, spricht man auch von einer Elektron-Dotierung durch Co. Für  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  ergeben sich dadurch physikalische Eigenschaften, welche denen von  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  in manchen Punkten ähnlich sind bzw. sich von diesen unterscheiden.

Betrachtet man das Phasendiagramm von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  in Abbildung 2.5 (d), so besitzt dies eine große Ähnlichkeit mit dem Phasendiagramm von  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  (Abbildung 2.5 (c)). Beide Substitutionsreihen weisen einen strukturellen Phasenübergang von einer tetragonalen zu einer orthorhombischen Ordnung bei  $T_s$  auf. Dieser fällt in  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  mit dem magnetischen Phasenübergang bei  $T_n$  zusammen und ist von erster Ordnung [75], während sich in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$   $T_s$  und  $T_n$  mit zunehmender Dotierung immer weiter aufspalten und auseinanderlaufen [40, 74]. Dabei ist der Phasenübergang bei  $T_s$  stets von zweiter Ordnung, während er sich bei  $T_n$  von anfänglich erster Ordnung, und dann ab einer Dotierung von  $x \approx 0.02$ , hin zu zweiter Ordnung entwickelt, wie Röntgendiffraktionsexperimente in Abbildung 2.10 (a) zeigen [107, 108]. Zur Zeit wird im Rahmen eines nematischen Szenarios diskutiert, wie der magnetische und der strukturelle Phasenübergang sich gegenseitig beeinflussen und bedingen [109, 110].

Die magnetische Struktur beider Dotierreihen entspricht einer antiferromagnetischen Ordnung der magnetischen Momente des Eisens wie sie in Abbildung 2.1 (b) zu sehen ist. Mit zunehmender Dotierung wird der magnetische Phasenübergang bei  $T_n$ , ausgehend von  $T_n \approx 140\text{K}$  in  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ , für beide Dotierrei-

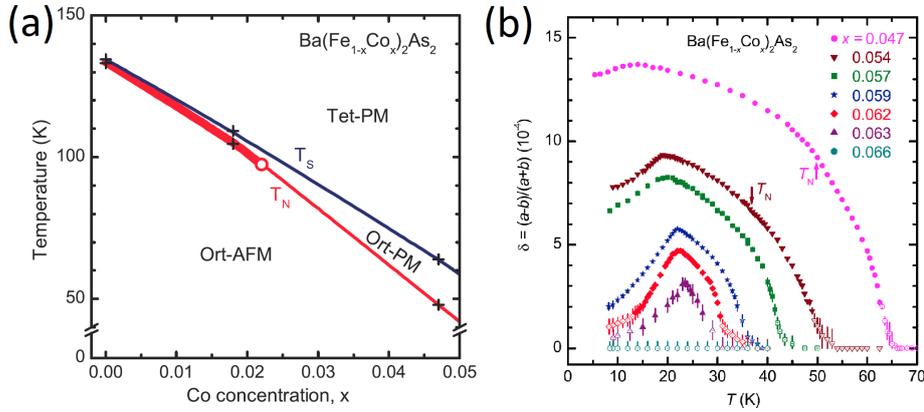


Abbildung 2.10: (a) Phasendiagramm von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  mit eingezeichneten strukturellen ( $T_s$ ) und magnetischen ( $T_n$ ) Phasenübergangslinien. Dicke (dünne) Linien stellen dabei einen Phasenübergang erster (zweiter) Ordnung dar [107]. (b) Orthorhombische Verzerrung von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Dotierungen  $x$  [71].

hen unterdrückt, und es entwickelt sich eine supraleitende Phase mit einer maximalen Übergangstemperatur von  $T_c = 38\text{K}$  bei  $x = 0.4$  für  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  [35] bzw.  $T_c = 24\text{K}$  bei  $x = 0.06$  für  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  [39, 40]. NMR-Experimente in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  [53, 79] weisen ähnlich wie in  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  auf eine mikroskopische Koexistenz zwischen Magnetismus und Supraleitung hin. Beide Phasen konkurrieren auch hier um dieselben Elektronen. Daraus ergibt sich durch die starke magnetoelastische Kopplung von Magnetismus und Orthorhombizität, im Rahmen des nematischen Szenarios, eine indirekte Kopplung zwischen Supraleitung und Orthorhombizität, was am Rückgang der orthorhombischen Verzerrung  $\delta$  unterhalb von  $T_c$  in Abbildung 2.10 (b) [71] zu sehen ist. Weitere NMR-Experimente [111] an  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  zeigen, dass sich antiferromagnetische Spin-Fluktuationen  $T_c$  bis zum Einsetzen des Magnetismus deutlich verstärken und so wesentlich zur Supraleitung beitragen.

Im Unterschied zu  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  tritt Supraleitung in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

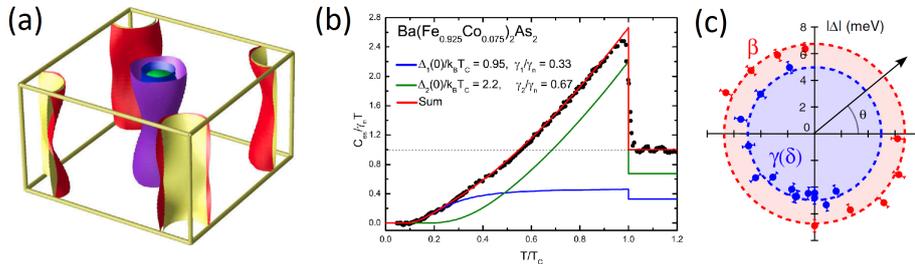


Abbildung 2.11: (a) Berechnete Fermifläche von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$  [65]. (b) Spezifische Wärme von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.925}\text{Co}_{0.075})_2\text{As}_2$  [58] mit berechneten Amplituden der Energielücken. (c) Amplituden der Energielücken bestimmt mittels ARPES für  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.925}\text{Co}_{0.075})_2\text{As}_2$  [112].

ab einer Dotierung von  $x \approx 0.03$  auf. Die Supraleitung verbleibt hier im Gegensatz zu  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ , nicht über das ganze Phasendiagramm bis  $x = 1$ , sondern verschwindet bei etwa  $x = 0.15$ . Die elektronische Struktur in Abbildung 2.11 (a) besteht dabei aus Loch- und Elektron-Fermiflächen, welche um den  $\Gamma$ - bzw. M-Punkt orientiert sind [65]. Hierbei stimmen Messungen der spezifischen Wärme [58] und ARPES [112] beide mit einem supraleitenden Ordnungsparameter mit  $s$ -Wellen-Symmetrie sowie mehreren isotropen Energielücken überein,

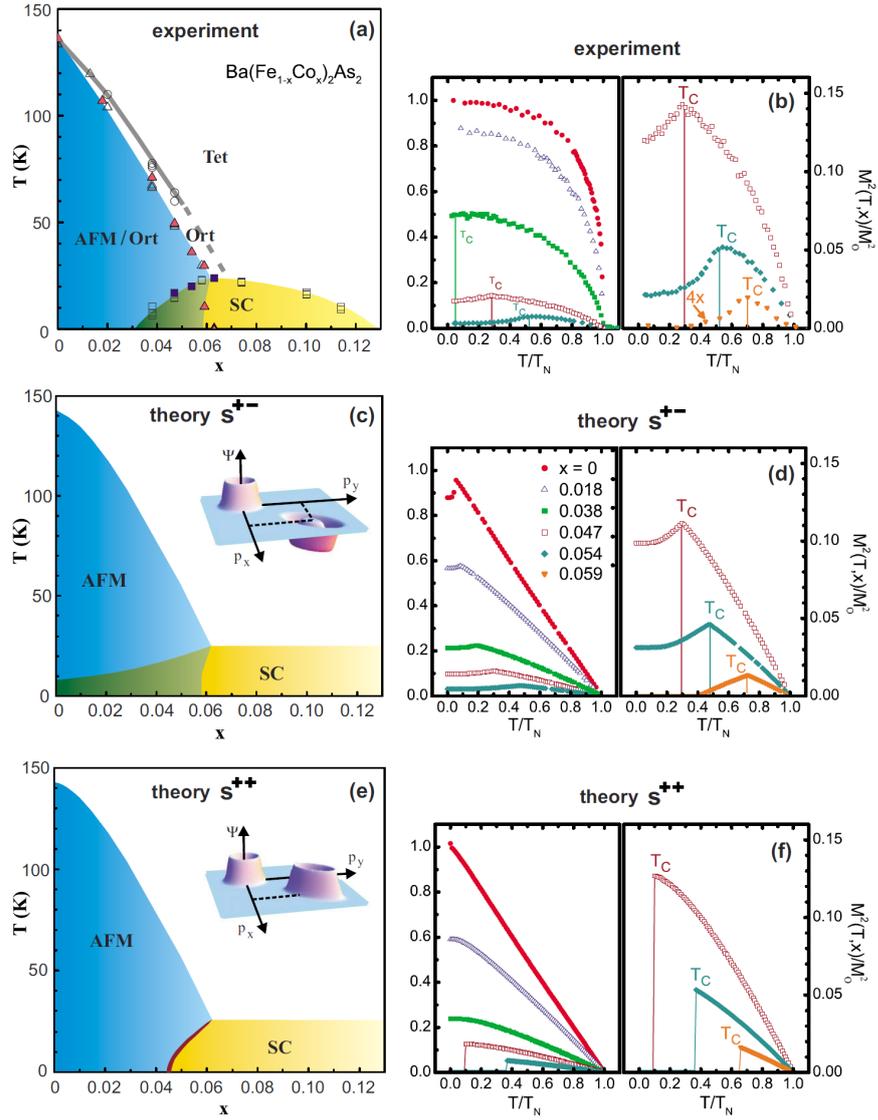


Abbildung 2.12: (a) Phasendiagramm von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  und (b) magnetischer Ordnungsparameter bestimmt aus Neutronenstreuexperimenten. (c) Phasendiagramm und (d) magnetischer Ordnungsparameter im  $s^{\pm}$ - bzw. im  $s^{++}$ -Szenario (e) und (f) [66].

unterscheiden sich jedoch in Hinsicht auf die Amplituden der Energielücken (siehe Abbildungen 2.11 (b) und (c)). Im Gegensatz dazu stehen Raman- [113] und Wärmetransport-Messungen [114], deren Ergebnisse als zufällige Knoten des supraleitenden Ordnungsparameters interpretiert wurden.

Für die experimentell beobachtete  $s$ -Wellen-Symmetrie des supraleitenden Ordnungsparameters wurden im Weiteren von theoretischer Seite zwei Fälle diskutiert [66, 68]. Zum einen wurde eine  $s^\pm$ -Symmetrie vorgeschlagen bei der die Wellenfunktion der Cooper-Paare das Vorzeichen zwischen verschiedenen Bereichen der Fermifläche ändert (siehe Inset in Abbildung 2.12 (c)). Daraus resultiert ein Phasendiagramm wie es in Abbildung 2.12 (c) zu sehen ist. Betrachtet man zusätzlich den magnetischen Ordnungsparameter in Abbildung 2.12 (d), so nimmt dieser in der supraleitenden Phase, aufgrund des Wettstreits zwischen Magnetismus und Supraleitung um dieselben Elektronen, ab. So ergibt sich in diesem Szenario ein Bereich in dem Magnetismus und Supraleitung mikroskopisch koexistieren (grüne Fläche in Abbildung 2.12 (c)).

Zum anderen ergibt sich eine  $s^{++}$ -Symmetrie, wobei sich das Vorzeichen der Cooper-Paar-Wellenfunktion nicht ändert. In diesem Szenario ist ein Rückgang des magnetischen Ordnungsparameters nicht zu erkennen, wie Abbildung 2.12 (f) zeigt. Für das Phasendiagramm in Abbildung 2.12 (e) ergibt sich somit im Gegensatz zur  $s^\pm$ -Symmetrie keine Koexistenzregion, sondern eine schmale Region (rote Fläche in Abbildung 2.12 (e)) in der Magnetismus und Supraleitung heterogen nebeneinander existieren. Um zu prüfen, welches Szenario in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  vorliegt, wurden Neutronenstreuexperimente durchgeführt [66]. Es ließ sich für den magnetischen Ordnungsparameter in Abbildung 2.12 (b) ein sehr ähnlicher Verlauf wie im  $s^\pm$ -Szenario beobachten. Weiterhin erinnert der Verlauf des magnetischen Ordnungsparameters stark an den der orthorhombischen Verzerrung in Abbildung 2.10 (b), was nochmals die starke Kopplung zwischen magnetischem und strukturellem Phasenübergang in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  deutlich macht.

# Kapitel 3

## Thermodynamische Grundlagen

### 3.1 Beziehungen bei Phasenübergängen

In der Thermodynamik wird der thermodynamische Zustand eines Systems durch thermodynamische Potentiale beschrieben, welche von bestimmten thermodynamischen Variablen abhängen. Diese Variablen sind Zustandsgrößen, wobei sich die extensiven Größen wie das Volumen  $V$ , Magnetisierung  $M$ , Entropie  $S$  mit der Größe des betrachteten Systems ändern. Die intensiven Größen wie Druck  $p$ , Magnetfeld  $H$  und Temperatur  $T$  ändern sich hingegen nicht mit der Größe des Systems. Thermodynamische Potentiale sind die innere Energie  $U$ , die freie Energie  $F$  sowie die Gibbsche freie Enthalpie  $G$  [3]:

$$G = G(T, p, H) = U - ST + pV - \mu_0 MH. \quad (3.1)$$

Durch Legendre-Transformationen können die verschiedenen thermodynamischen Potentiale ineinander übergeführt werden. Mittels Differentiation erhält man das totale Differential der Gibbschen freien Enthalpie [3]:

$$dG = -SdT + pdV - \mu_0 MdH. \quad (3.2)$$

Mit Hilfe der Gibbschen freien Enthalpie lässt sich für Supraleiter beispielsweise die Kondensationsenergie als Differenz zwischen der normalleitenden und der supraleitenden Phase bei konstanter Temperatur und Volumen schreiben [3, 115, 116]:

$$G_n(T) - G_s(T) = G_s(T, H_c) - G_s(T, 0) = \mu_0 \frac{H_c^2}{2}. \quad (3.3)$$

Hierbei bezeichnet  $H_c$  das thermodynamische kritische Feld.

Nach der Klassifikation von Ehrenfest liegt ein Phasenübergang erster Ordnung vor, wenn die erste Ableitung eines thermodynamischen Potentials (z.B. die Gibbsche freie Enthalpie) am Phasenübergang unstetig ist. Für die Gibbsche freie Enthalpie lassen sich mit dem totalen Differential 3.2 folgende Beziehungen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ableiten [117]:

$$S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p, \quad V = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T, \quad M = \left. \frac{\partial G}{\partial H} \right|_T. \quad (3.4)$$

Sind in diesem Fall die Entropie  $S$ , das Volumen  $V$  oder die Magnetisierung  $M$  am Phasenübergang unstetig, so liegt ein Phasenübergang erster Ordnung vor. Für einen Phasenübergang zweiter Ordnung sind entsprechend die zweiten Ableitungen unstetig, und die spezifische Wärme  $C$ , der thermische Volumenausdehnungskoeffizient  $\beta$  und die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  weisen diskontinuierliche Sprünge auf:

$$C = -T \left. \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right|_p, \quad \beta = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right|_T, \quad \chi = - \left. \frac{\partial^2 G}{\partial H^2} \right|_T. \quad (3.5)$$

Wird beispielsweise die relative Längenänderung  $\Delta L/L_0$  als Funktion der Temperatur betrachtet, so können für die Anomalien an einem Phasenübergang bei  $T_c$  folgende Fälle auftreten:

- Ein Phasenübergang erster Ordnung geht mit einer Unstetigkeit in der ersten Ableitung der Gibbschen freien Enthalpie einher. Für  $\Delta L/L_0$  tritt daher ein Sprung bei  $T_c$  auf, während  $\alpha(T)$  bei  $T_c$  divergiert.
- Bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung tritt die Unstetigkeit in der zweiten Ableitung der Gibbschen freien Enthalpie auf. In  $\Delta L/L_0$  erhält man somit einen Knick bei  $T_c$  und für  $\alpha(T)$  einen Sprung bei  $T_c$ .

Ebenso lässt sich das anomale Verhalten am Phasenübergang bei  $T_c$  auf eine ähnliche Weise für die Magnetostriktion darstellen. Die Sprünge oder Knicke treten jedoch nur im Idealfall scharf am Phasenübergang auf. Durch Fluktuationen oder Inhomogenitäten der Probe können diese abgerundet oder verbreitert werden [118, 119].

## 3.2 Thermische Ausdehnung

Wird die Temperatur eines Festkörpers geändert, so ändern sich dessen Gitterparameter. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_i$  ist definiert als die partielle Ableitung der Länge nach der Temperatur entlang einer kristallographischen Richtung  $i$  bei konstantem Druck  $p$  und Magnetfeld  $H$  [120]:

$$\alpha_i = \frac{1}{L_i} \left. \frac{\partial L_i}{\partial T} \right|_p. \quad (3.6)$$

Durch Aufsummation der Längenänderungen der unterschiedlichen Kristallachsen erhält man direkt den zugehörigen Volumenausdehnungskoeffizient. Addiert man z. B. für ein orthogonales Kristallsystem ( $i = a, b, c$ ) die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten so ergibt sich dieser zu:

$$\beta = \sum_{i=1}^3 \alpha_i = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p. \quad (3.7)$$

Mit Hilfe der thermodynamischen Beziehung:

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \quad (3.8)$$

ergibt sich ein Zusammenhang zwischen dem Volumenausdehnungskoeffizienten und der Druckabhängigkeit der Entropie [120]:

$$\beta = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right|_T = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T. \quad (3.9)$$

Die thermische Ausdehnung ist gegeben durch die Druckabhängigkeit der Entropie.

Hieraus ergibt sich noch eine weitere Druckabhängigkeit. Betrachtet man den Quotienten aus dem elektrischen Anteil des uniaxialen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Temperatur  $\alpha_i^{el}/T$ , so nimmt dieser für eine Fermiflüssigkeit einen konstanten Wert an. Zusätzlich lässt sich mit Hilfe von Maxwell-Relationen zeigen, dass dieser Quotient die Druckabhängigkeit des Sommerfeld-Koeffizienten der spezifischen Wärme beschreibt [34]:

$$\frac{\alpha_i^{el}}{T} = - \frac{\partial \left( \frac{S^{el}}{T} \right)}{\partial p_i} = - \frac{d\gamma_n}{dp_i}. \quad (3.10)$$

### 3.3 Magnetostriktion

Ähnlich wie der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  ist auch der Magnetostruktionskoeffizient  $\lambda$  definiert. Dieser beschreibt die Längenänderung eines Festkörpers entlang einer Richtung  $i$  ( $i = a, b, c$ ) durch das Anlegen eines magnetischen Feldes bei konstantem Druck  $p$  und konstanter Temperatur  $T$  [121, 122]:

$$\lambda_i = \frac{1}{\mu_0 L_i} \left. \frac{\partial L_i}{\partial H} \right|_{p,T}. \quad (3.11)$$

Ebenfalls durch Aufsummation der einzelnen Kristallachsen erhält man den Volumenmagnetostruktionskoeffizienten:

$$\lambda = \sum_{i=1}^3 \lambda_i = \frac{1}{\mu_0 V} \left. \frac{\partial V}{\partial H} \right|_{p,T}. \quad (3.12)$$

Eine weitere Ähnlichkeit von thermischer Ausdehnung und Magnetostriktion findet sich mit folgender Gleichung [122]:

$$\left. \frac{\partial V}{\partial H} \right|_{p,T} = - \left. \frac{\partial M}{\partial p} \right|_{T,H}. \quad (3.13)$$

Setzt man diese Beziehung in Gleichung 3.12 ein, ergibt sich [122]:

$$\lambda = \frac{1}{\mu_0 V} \left. \frac{\partial V}{\partial H} \right|_{p,T} = \frac{1}{\mu_0 V} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial H} \right|_H = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial M}{\partial p} \right|_{T,H}. \quad (3.14)$$

Die Magnetostriktion ist proportional zur Druckabhängigkeit der Magnetisierung, wohingegen die thermische Ausdehnung proportional zur Druckabhängigkeit der Entropie ist (siehe Gleichung 3.9). Weiterhin ergibt sich für einen Paramagneten mit  $M = \chi H$  Gleichung 3.13 zu:

$$\left. \frac{\partial V}{\partial H} \right|_{p,T} = - \left. \frac{\partial M}{\partial p} \right|_{T,H} = -H \cdot \left. \frac{\partial \chi}{\partial p} \right|_{T,H}. \quad (3.15)$$

Für die Ableitung der relativen uniaxialen Längenänderung  $\Delta L_i/L_i$  mit dem Magnetfeld ergibt sich somit:

$$\left(\frac{\partial \Delta L_i/L_i}{\partial H}\right) = -H \frac{1}{V_{mol}} \left(\frac{\partial \chi}{\partial p_i}\right). \quad (3.16)$$

Damit ist die relative uniaxiale Längenänderung im Magnetfeld mit der Druckabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität verknüpft.  $\chi$  ist hierbei die auf ein Mol bezogene magnetische Suszeptibilität. Aus Gleichung 3.16 folgt durch Integration für einen Paramagneten weiterhin:

$$\Delta L_i/L_i \propto H^2. \quad (3.17)$$

Misst man die relative uniaxiale Längenänderung  $\Delta L_i/L_i$  in Abhängigkeit vom Magnetfeld, so folgt der Verlauf im paramagnetischem Zustand einer Parabel.

### 3.4 Spezifische Wärme

Die spezifische Wärme  $C_p$  ist eine volumenintensive Grösse und ist definiert durch die Menge an thermischer Energie  $\Delta Q$  die einer Probe der Masse  $m$  zugeführt werden muss um die Temperatur um  $\Delta T$  zu erhöhen [123]:

$$C_p = \frac{\Delta Q}{m \Delta T}. \quad (3.18)$$

Sie ist ähnlich wie die thermische Ausdehnung über die folgenden Beziehungen mit der Entropie verbunden:

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (3.19)$$

$$C_p(T) = T \frac{\partial S}{\partial T}. \quad (3.20)$$

Die spezifische Wärme ist gegeben durch die Temperaturabhängigkeit der Entropie, während die thermische Ausdehnung gegeben ist durch die Druckabhängigkeit der Entropie (siehe Gleichung 3.9).

Im Allgemeinen setzt sich die spezifische Wärme aus unterschiedlichen Beiträgen zusammen:

$$C = C_{ph} + C_{el} + C_{mag} + C_{sch}. \quad (3.21)$$

Hierbei entspricht  $C_{ph}$ ,  $C_{el}$ ,  $C_{mag}$  dem phononischen, elektronischen, magnetischen Teil und  $C_{sch}$  dem Schottky-Beitrag zur spezifischen Wärme, welcher in Zwei-Niveau-Systemen aufgrund der Änderung der inneren Energie des Systems bei thermischer Anregung auftritt [124].

### 3.5 Druckabhängigkeiten

Wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt wurde, geben die hier vorgestellten Messgrößen wie thermische Ausdehnung  $\alpha$  und Magnetostriktion  $\lambda$  Informationen über Druckabhängigkeiten diverser Größen:

- Aus der thermischen Ausdehnung erhält man mit Gleichung 3.9 Informationen über die Druckabhängigkeit der Entropie  $dS/dp$
- und somit ebenfalls über die Druckabhängigkeit des Sommerfeld-Koeffizienten der spezifischen Wärme  $d\gamma_n/dp$  (siehe Gleichung 3.10).
- Mit Hilfe der Magnetostriktion und Gleichung 3.14 erhält man die Druckabhängigkeit der Magnetisierung  $dM/dp$ ,
- welche sich für einen Paramagneten umschreiben lässt zu Gleichung 3.16 und so die Druckabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität  $d\chi/dp$  ergibt.

Dies sind jedoch nicht die einzigen Druckabhängigkeiten, die sich ergeben. Zusätzlich lassen sich noch Druckabhängigkeiten am Phasenübergang berechnen. Im Folgenden werden Druckabhängigkeiten verschiedener thermodynamischer Parameter an einem Phasenübergang betrachtet, die beispielsweise bei Supraleitung den normalleitenden und den supraleitenden Zustand voneinander trennen, wie die kritische Temperatur  $T_c$ , das kritische Feld  $H_{c2}$  und das thermodynamische kritische Feld  $H_c$ .

### 3.5.1 Druckabhängigkeit von $T_c$

Für einen Phasenübergang erster Ordnung ist die hydrostatische Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur  $T_c$  durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung [125] gegeben:

$$\left. \frac{\partial T_c}{\partial p} \right|_{p \rightarrow 0} = \frac{\Delta V}{\Delta S}. \quad (3.22)$$

Hierbei ist  $\Delta V$  der Sprung des Volumens und  $\Delta S$  der Sprung in der Entropie. Mit  $\Delta V = \sum_i V(\Delta L_i/L_i)$  ergibt sich für die uniaxialen Druckabhängigkeiten:

$$\left. \frac{\partial T_c}{\partial p_i} \right|_{p_i \rightarrow 0} = \frac{V \cdot (\Delta L_i/L_i)}{\Delta S}. \quad (3.23)$$

Für den Fall eines Phasenübergangs zweiter Ordnung ist die erste Ableitung der Gibbschen freien Enthalpie nach der Temperatur (Gleichung 3.4) stetig; die Entropie besitzt keinen Sprung  $\Delta S = 0$ . Dann ist die Druckabhängigkeit entlang einer uniaxialen Achse  $i$  durch die Ehrenfest-Beziehung gegeben [126]:

$$\left. \frac{\partial T_c}{\partial p_i} \right|_{p_i \rightarrow 0} = V_{mol} \cdot T_c \cdot \frac{\Delta \alpha_i}{\Delta C_p}. \quad (3.24)$$

Dabei entsprechen  $\Delta \alpha_i$  und  $\Delta C_p$  den Sprüngen am Phasenübergang bei  $T_c$  in der thermischen Ausdehnung sowie der spezifischen Wärme.  $V_{mol}$  stellt das Molvolumen dar. Das Vorzeichen der Druckabhängigkeit wird allein durch das Vorzeichen der Anomalie in der thermischen Ausdehnung bestimmt, da der Sprung in der spezifischen Wärme stets positiv ist. Die hydrostatische Druckabhängigkeit ergibt sich durch die Summation der einzelnen uniaxialen Druckabhängigkeiten:  $\partial T_c/\partial p = \sum_i \partial T_c/\partial p_i$ .

### 3.5.2 Druckabhängigkeit von $H_{c2}$

Analog zur Druckabhängigkeit von  $T_c$  gelten ähnliche Beziehungen für das kritische Magnetfeld  $H_{c2}$ . Für einen Phasenübergang erster Ordnung erhält man somit das magnetische Analogon zur Clausius-Clapeyron-Gleichung 3.22 [127]:

$$\left. \frac{\partial H_{c2}}{\partial p_i} \right|_{p_i \rightarrow 0} = \frac{V_{mol}}{\mu_0} \frac{\Delta L_i / L_i}{\Delta M}. \quad (3.25)$$

Im Gegensatz zur Druckabhängigkeit von  $T_c$  können in diesem Fall der Sprung in der Länge sowie auch der Sprung in der Magnetisierung unterschiedliche Vorzeichen besitzen. Für einen Phasenübergang zweiter Ordnung ergibt sich die uniaxiale Druckabhängigkeit des kritischen Feldes  $H_{c2}$  mit der Ehrenfest-Relation zu [121]:

$$\left. \frac{\partial H_{c2}}{\partial p_i} \right|_{p_i \rightarrow 0} = V_{mol} \frac{\Delta \frac{\partial \Delta L_i / L_i}{\partial H}}{\Delta \frac{\partial M}{\partial H}}. \quad (3.26)$$

$\Delta \frac{\partial \Delta L_i / L_i}{\partial H}$  und  $\Delta \frac{\partial M}{\partial H}$  sind dabei die Sprünge des Magnetostruktionskoeffizienten  $\lambda$  sowie der Ableitung der Magnetisierung nach dem Magnetfeld.

### 3.5.3 Druckabhängigkeit von $H_c$

Für Supraleiter lässt sich noch ein anderes Feld, das thermodynamische kritische Feld  $H_c$  bestimmen (siehe Gleichung 3.3). Die Druckabhängigkeit des thermodynamischen kritischen Feldes ist dabei gegeben durch [115]:

$$\frac{\Delta L_i}{L_i} = \frac{L_{n,i} - L_{s,i}}{L_{s,i}} = \mu_0 H_c \cdot \left( \frac{\partial H_c}{\partial p_i} \right). \quad (3.27)$$

Hierbei sind  $L_{n,i}$  und  $L_{s,i}$  die uniaxialen Längen im normalleitenden bzw. supraleitenden Zustand. Mit Hilfe der thermischen Ausdehnung bzw. der relativen Längenänderung  $\Delta L_i / L_i$ , der gemessenen Länge bei Raumtemperatur und  $H_c$ , lässt sich  $\partial H_c / \partial p_i$  auf der rechten Seite von Gleichung 3.27 bestimmen.  $H_c$  berechnet sich mit Gleichung 3.3 und Gleichung 3.5 aus der spezifischen Wärme.

# Kapitel 4

## Experimentelles

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden der vorliegenden Arbeit beschrieben. Dazu gehören die verwendeten Messmethoden sowie die untersuchten Proben. Viele Messkurven in dieser Arbeit stellen die relative Längenänderung  $\Delta L(T, H)/L_0$  der Probe in Abhängigkeit von Temperatur oder Magnetfeld dar. Die relative Längenänderung wurde hierbei in einem  $^4\text{He}$ -Kryostaten mit einem kapazitiven Dilatometer gemessen. Es lassen sich hieraus Messgrößen wie der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  und der Magnetostruktionskoeffizient  $\lambda$  ableiten. Ebenso wurden Messungen der spezifischen Wärme  $C_p$  in Abhängigkeit von der Temperatur bei unterschiedlichen Magnetfeldern mit einem „Physical Property Measurement System“ (PPMS) der Firma *Quantum Design* [128] durchgeführt. Alle in dieser Arbeit untersuchten  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ - und  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ -Proben wurden von Dr. Thomas Wolf am Institut für Festkörperphysik (KIT) hergestellt.

### 4.1 Experimente

#### 4.1.1 Kapazitives Dilatometer

Die thermische Ausdehnung sowie die Magnetostruktion wurden mit einem kapazitiven Dilatometer gemessen, welches in Abbildung 4.1 (b) zu sehen ist. Das in dieser Arbeit verwendete kapazitive Dilatometer [129] ist dem von Pott und Schefzyk [130] ähnlich. Es besteht bis auf die Cu:Be-Federn vollständig aus Kupfer und misst die relative Längenänderung der eingespannten Probe über die Änderung der Kapazität der Kondensatorplatten. Hierbei ist die obere Kondensatorplatte fest mit dem Rahmen des Dilatometers verbunden, während die untere Platte über eine Parallelfederführung frei beweglich ist. Zudem ist die untere Platte mit der Probe verbunden, sodass sich eine Längenänderung der Probe durch thermische Ausdehnung oder Magnetostruktion relativ zur Längenänderung der Messzelle, in einer Änderung des Kondensatorplattenabstands äußert. Die Änderung der Kapazität  $C$  aufgrund der Änderung des Plattenabstands  $d$  (siehe Gleichung 4.1) wurde mit Hilfe einer Kapazitätsmessbrücke der Firma *Eichhorn und Hausmann* [131] bestimmt. Diese Änderungen sind über folgende Gleichung miteinander verknüpft:

$$d = \epsilon_0 \frac{A}{C} \quad (A = \text{Plattenfläche}). \quad (4.1)$$

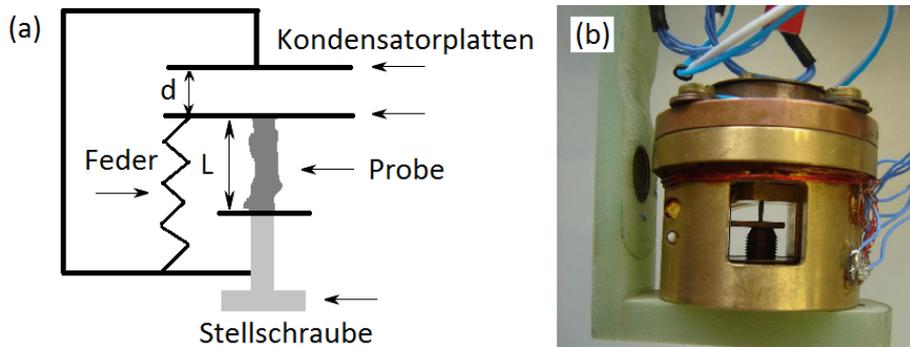


Abbildung 4.1: (a) Schematischer Aufbau des Dilatometers mit dem Kondensatorplattenabstand  $d$ , der Probenlänge  $L$  sowie einer Feder, welche eine parallele Ausrichtung der Kondensatorplatten zueinander ständig gewährleistet. (b) Foto des verwendeten Dilatometers. Die Probe ist in der Mitte der Apparatur eingespannt; die Kondensatorplatten befinden sich im oberen Bereich des Dilatometers (nicht sichtbar).

Dieser Aufbau ermöglicht eine sehr hohe Auflösung der Längenänderung im Bereich von  $\Delta L = 0.01 - 0.1 \text{ \AA}$ . Um nun die relative Längenänderung  $\Delta L/L_0$  zu bestimmen, wurde die Länge  $L_0$  der Proben bei Raumtemperatur mit einer Mikrometerschraube gemessen. Für Proben mit Längen von gewöhnlich  $L_0 = 0.1 - 10 \text{ mm}$  beträgt die Auflösung der relativen Längenänderung dann  $\Delta L/L_0 = 10^{-7} - 10^{-10}$ .

Wird nun die thermische Ausdehnung oder Magnetostriktion gemessen, liefert nicht nur die eingespannte Probe einen Beitrag, sondern auch das Dilatometer selbst. Da das Dilatometer aus Kupfer besteht, addiert sich dieser Beitrag zur thermischen Ausdehnung bzw. zur Magnetostriktion hinzu. Um diese Beiträge zu separieren, wurde in früheren Arbeiten [94, 132] eine Probe aus dem gleichen Material wie das Dilatometer (Kupfer) gemessen. Die dadurch erhaltene Messung wird daraufhin von der Messung der eigentlichen Probe abgezogen.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen der thermischen Ausdehnung bzw. der Magnetostriktion wurden in einem  $^4\text{He}$ -Kryostaten (*Oxford Instruments*) bei Temperaturen von  $T = 1.4 - 300 \text{ K}$  und Magnetfeldern von bis zu  $10 \text{ T}$  durchgeführt. Das Dilatometer befand sich dabei in einem  $^4\text{He}$ -Gasstrom, dessen Temperatur elektronisch über ein Nadelventil geregelt wurde. Um über einen solchen Temperaturbereich auch bei hohen Magnetfeldern eine genaue Temperaturmessung zu gewährleisten, sind zwei Thermometer an der Messzelle installiert. Ein Platin-Thermometer (*Lake Shore*: PT-100) wird für Messungen bei höheren Temperaturen verwendet. Für Temperaturen unterhalb von  $T = 10 \text{ K}$  wird dann ein nahezu feldunabhängiger Cernox-Sensor von *Lake Shore* verwendet, wobei die Eichung in diesem Temperaturbereich von Dr. William Knafo durchgeführt wurde. Beide Thermometer werden jeweils mit einem digitalen Voltmeter ausgelesen und sind über GPIB mit dem Messcomputer verbunden. Die Messung der Längenänderung als Funktion der Temperatur oder des Magnetfeldes mit dem hier verwendeten Dilatometer erfolgte mittels einer dynamischen Methode wie in sie [94] beschrieben ist.

Für Messungen der thermischen Ausdehnung bzw. der Magnetostriktion ist

es von Interesse, die jeweilige Längenänderung parallel sowie senkrecht zum Magnetfeld messen zu können. Aufgrund der kompakten Bauweise des Dilatometers sowie des Kryostateinsatzes lassen sich zwei Konfigurationen des Dilatometers relativ zum Magnetfeld realisieren. Abbildung 4.2 (a) zeigt die Konfiguration für eine Längenänderungsmessung parallel zum angelegten Feld  $H$ ; Abbildung 4.2 (b) senkrecht dazu.

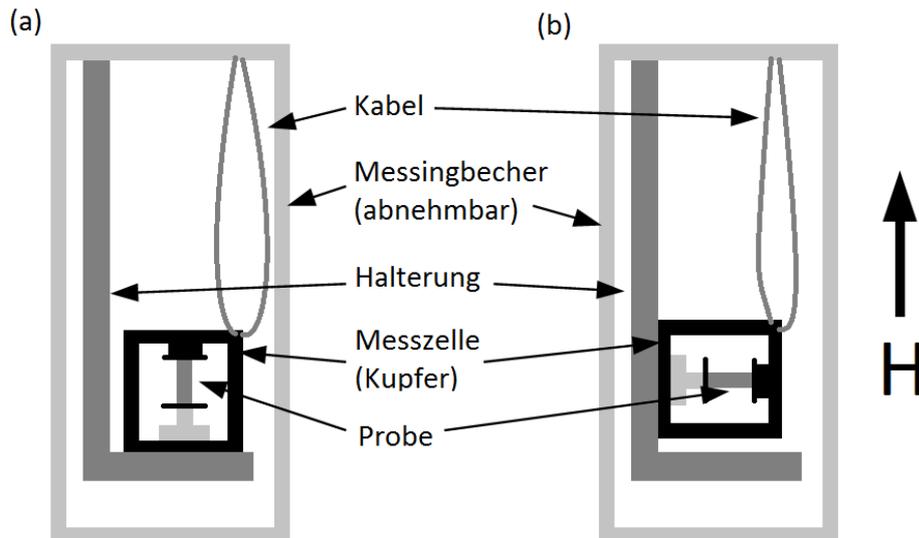


Abbildung 4.2: Halterung mit Messzelle und Probe für (a) Messung parallel zum  $H$ -Feld, (b) Messung senkrecht zum  $H$ -Feld [94, 132].

#### 4.1.2 Physical Property Measurement System (PPMS)

Für Messungen der spezifischen Wärme wurde ein kommerzielles „Physical Property Measurement System“ (PPMS) der Firma *Quantum Design* [128] verwendet, welches in Abbildung 4.3 (a) dargestellt ist. Es erlaubt Messungen der spezifischen Wärme bei konstantem Druck in einem Temperaturbereich von  $T = 1.9$  bis 300K. Für einige Messungen bei tieferen Temperaturen wurde zusätzlich eine  $^3\text{He}$ -Option desselben Herstellers verwendet. Damit erreicht das System tiefe Temperaturen von bis zu  $T = 0.37\text{K}$ . Ebenso ist für Messungen der spezifischen Wärme im Magnetfeld ein supraleitender Magnet für Magnetfelder im Bereich von 0 - 14T installiert. Die Temperaturregelung wird dabei mittels mehreren Thermometern und Heizelementen kontrolliert. Während einer Messung befindet sich die Probenhalterung (Puck) mitsamt der Probe (siehe Abbildung 4.4 (a)) in einer evakuierten Probenkammer (siehe Abbildung 4.3 (b)). Der Puck besteht aus einer Halterung und einer Plattform, auf deren Unterseite ein Thermometer und ein Heizer angebracht sind. Vier feine Golddrähte verbinden die Plattform mit der Halterung und somit zum Wärmebad. Die Probe wird zur besseren thermischen Ankopplung mit APIEZON N Vakuumpfett auf die Plattform geklebt (siehe Abbildung 4.4 (b)). Zur Messung der spezifischen Wärme wurde die Relaxationsmethode benutzt, welche im Folgenden näher erläutert wird.

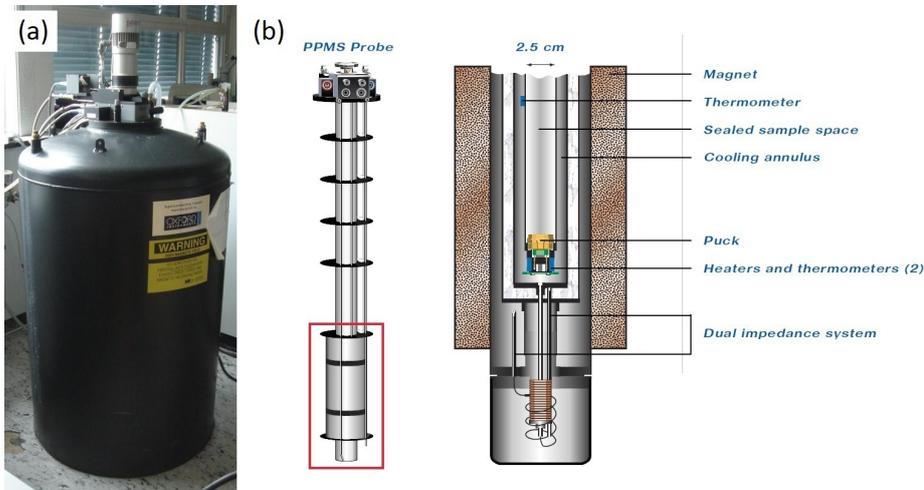


Abbildung 4.3: (a) PPMS mit  $^3\text{He}$ -Option. (b) Schematischer Aufbau mit Probenkammer [128].

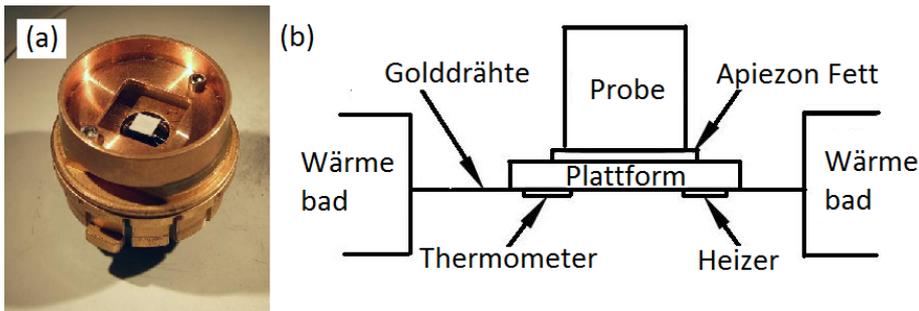


Abbildung 4.4: (a) PPMS Puck (b) PPMS Puck (schematisch).

## Relaxationsmethode

Ein großer Teil der Messungen der spezifischen Wärme wurde mittels des PPMS und der Relaxationsmethode durchgeführt. Die Probe ist dabei, wie bereits erwähnt, in gutem thermischen Kontakt ( $T_{\text{Plattform}} \approx T_{\text{Probe}}$ ) mit der Plattform des Pucks, auf dem sich ebenfalls ein Thermometer und ein Heizer befinden. Der Wärmekontakt zwischen Plattform und Wärmebad ist durch vier Golddrähte gegeben, die gleichzeitig als elektrische Anschlüsse für Thermometer und Heizer fungieren. Ein schematische Darstellung des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 4.5 zu sehen. Ohne Heizleistung befinden sich Plattform und Probe zunächst auf der selben Temperatur  $T_b$  wie das Wärmebad. Wird nun die Heizleistung  $P_0$  über einen Zeitraum  $t_1 - t_0$  eingeschaltet, so stellt sich eine Temperaturdifferenz  $\Delta T = T - T_b$  zwischen Plattform und Wärmebad ein. Das Gleichgewicht wird dadurch bestimmt, dass die über den Wärmekontakt zum Wärmebad abfließende Wärme  $\dot{Q}$  gleich der Heizleistung  $P_0$  entspricht:  $\dot{Q} = P_0$ . Schaltet man die Heizleistung aus, so nimmt die Temperatur mit einer Zeitkonstante  $\tau_1 = C/\kappa$  wieder auf  $T_b$  ab (siehe Abbildung 4.6) [133, 134, 135]. Mit der

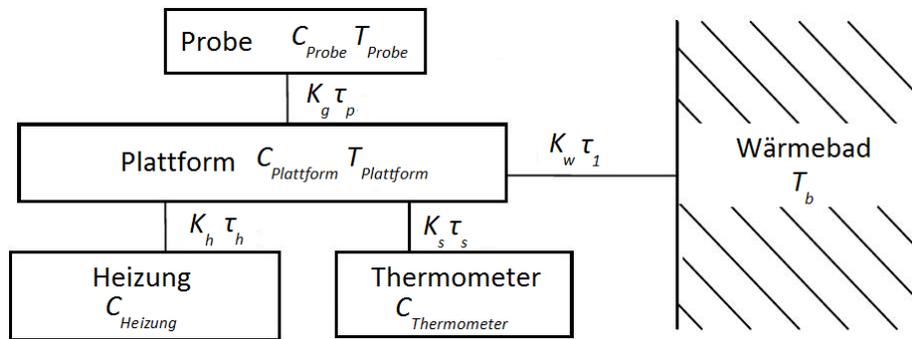


Abbildung 4.5: Schematischer Versuchsaufbau der Relaxationsmethode.

Gleichung

$$C \frac{d}{dt} T(t) = -\kappa \Delta T(t) + P(t) \quad (4.2)$$

erhält man für den zeitlichen Verlauf der Temperatur folgende Lösungen, welche in Abbildung 4.6 skizziert sind:

$$T(t) = T_b + \Delta T \cdot [1 - \exp(-t/\tau_1)] \text{ Einschalten} \quad (4.3)$$

$$T(t) = T_b + \Delta T \cdot \exp(-t/\tau_1) \text{ Ausschalten.} \quad (4.4)$$

Diese Gleichungen gelten aber nur für den Fall kleiner Temperaturänderungen  $\Delta T$  relativ zu  $T_{Probe}$  ( $\leq 2\%$ ) und sehr guter thermischer Kopplung zwischen Plattform und Probe bzw. sehr guter thermischer Leitfähigkeit der Probe. Ansonsten können  $\tau_1$  und  $\kappa$  nicht als konstant angenommen werden. Mit der Kenntnis von  $\tau_1$  und  $\kappa$  aus Messungen lässt sich die spezifische Wärme mit

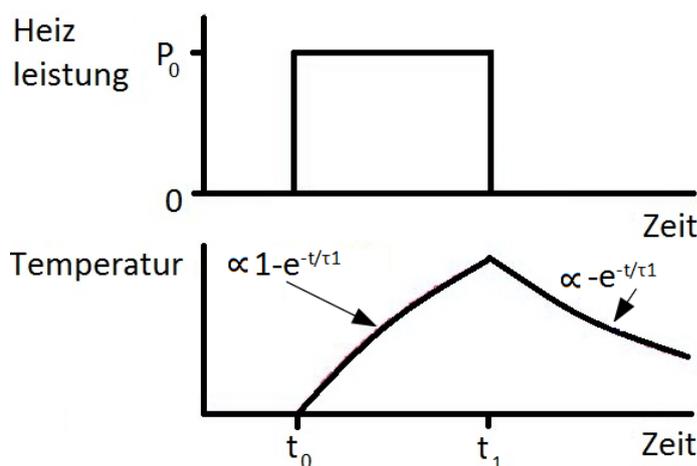


Abbildung 4.6: Skizzierter Verlauf der Heizleistung (oberes Bild) und der damit verbundenen Temperaturänderung (unteres Bild).

$C = \kappa\tau_1$  einfach berechnen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass  $C$  die gesamte Wärmekapazität darstellt. Um nun die Wärmekapazität der Probe  $C_{Probe}$  zu bestimmen, muss die Wärmekapazität der Addendamessung  $C_{Addenda}$  (Plattform und APIEZON-Vakuumfett) abgezogen werden:  $C_{Probe} = C - C_{Addenda}$ . Der Vorteil dieser Methode liegt in der sehr hohen absoluten Genauigkeit der gemessenen spezifischen Wärme. Jedoch werden Proben mit einer Masse im mg-Bereich benötigt, um gute Resultate zu erzielen, daher sind die Messungen sehr zeitintensiv. Ist die thermische Kopplung zwischen Plattform und Probe schlecht oder ist die Probe an sich selbst schlecht wärmeleitend, so tritt eine weitere Zeitkonstante  $\tau_2$  auf. Nun muss man neben der thermischen Leitfähigkeit von Wärmebad und Plattform auch die zwischen Plattform und Probe beachten. Dies führt zu einem  $\tau_2$ -Effekt und man erhält Lösungen für den zeitlichen Verlauf der Temperatur mit zwei Exponentialfunktionen („lumped“  $\tau_2$ -Effekt) [133, 136]:

$$T(t) = T_b + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2). \quad (4.5)$$

### AC-Methode

Eine weitere Möglichkeit zur Messung der spezifischen Wärme ist die AC-Methode. Die Messungen der spezifischen Wärme mittels der AC-Methode in dieser Arbeit wurden in der Gruppe von Prof Dr. Rolf Lortz an der Universität von Hong Kong durchgeführt [137].

Der Aufbau des AC-Kalorimeters ist dem in Abbildung 4.5 sehr ähnlich. Abweichend wird hier der Heizer mit einer Wechselspannung mit der Frequenz von  $\omega/2$  betrieben. Damit ergibt sich eine zeitlich periodische Heizleistung  $P(t)$ , welche mit der Frequenz  $\omega$  oszilliert:

$$P(t) = P_0 \left[ \cos\left(\frac{\omega t}{2}\right) \right]^2 = \frac{P_0}{2} [1 + \cos(\omega t)]. \quad (4.6)$$

Die Grundgleichung für die einfachste in Abbildung 4.5 gezeichnete Situation ist dieselbe wie Gleichung 4.2. Nur besitzt die Gleichung jetzt eine inhomogene Anregung. Der zeitliche Verlauf der Probertemperatur  $T(t)$  folgt der Anregungszillation mit einer Phasenverschiebung von  $\alpha$  [138]:

$$T(t) = T_b + \frac{1}{2} P_0 \left[ \frac{1}{\kappa} + \frac{1 - \delta}{\omega C} \cos(\omega t - \alpha) \right]. \quad (4.7)$$

Hierbei hängt  $1 - \delta$  von den Relaxationszeiten, Wärmekapazitäten und den thermischen Leitfähigkeiten der verschiedenen Komponenten der Plattform ab (Heizung und Thermometer). Es ergeben sich komplizierte Ausdrücke für  $1 - \delta$  und  $\alpha$ , die sich durch folgende Annahmen:

- $C_{Heizung} \ll C_{Probe}$
- $C_{Thermometer} \ll C_{Probe}$
- $\omega^2(\tau_h^2 + \tau_s^2) \ll 1$
- $\omega\tau_1 \gg 1$
- $\omega\tau_2 \ll 1$

vereinfachen lassen zu:

$$1 - \delta = \left[ 1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_p^2} + \omega^2 (\tau_s^2 + \tau_h^2) \right]^{-1/2} \quad (4.8)$$

$$\alpha \approx \arcsin \left[ 1 + 1/\omega \tau_p - \omega (\tau_s + \tau_h)^2 \right]^{-1/2}. \quad (4.9)$$

Dabei sind  $\tau_p$ ,  $\tau_s$  und  $\tau_h$  jeweils die Relaxationszeiten zwischen Plattform und Probe, Thermometer und Heizung (siehe Abbildung 4.5).  $\tau_1$  ist die Relaxationszeit zwischen Plattform und Wärmebad und  $\tau_2$  besteht aus mehreren Relaxationszeiten  $\tau_2^2 = \tau_s^2 + \tau_h^2 + \tau_{intern}^2$ . Der Temperaturverlauf ergibt sich damit zu [135, 138, 139]:

$$T_{ac} = \frac{P_0}{2\omega C} \left[ 1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_1^2} + \omega^2 \tau_2^2 + \frac{2\kappa_w}{3\kappa_{Probe}} \right]^{-1/2}. \quad (4.10)$$

Mit den oben genannten Vereinfachungen und sofern  $\kappa_w \ll \kappa_{Probe}$  ergibt sich die Wärmekapazität zu:

$$C = \frac{P}{2\omega T_{ac}}. \quad (4.11)$$

## 4.2 Proben

Alle untersuchten Proben in dieser Arbeit wurden von Doris Ernst, Dr. Peter Adelman und Dr. Thomas Wolf am Institut für Festkörperphysik (KIT) hergestellt. Im Folgenden wird kurz auf die Herstellung und Wachstumsparameter der Kristalle eingegangen [140].

Für diese Arbeit wurden sowohl  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ - als auch  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ -Kristalle aus einer Schmelzlösung gezüchtet. Um Verunreinigungen weitestgehend zu vermeiden wurde als Flussmittel ein Eigenfluss aus FeAs oder einer Mischung aus AsK gewählt. Um heftige chemische Reaktionen und hohe Dampfdrücke auszuschliessen musste das As vorreagiert werden. Dazu wurden stöchiometrische Mischungen aus Fe und As oder Co und As in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel in einer  $\text{SiO}_2$ -Ampulle eingeschmolzen. Zur Reaktionsglühung wurde die Ampulle mit  $50^\circ\text{C}/\text{h}$  auf  $700^\circ\text{C}$  erhitzt, dort für 20 Stunden gehalten und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Synthese des  $\text{FeAs}_2$  hat sich eine Reaktionstemperatur von  $650^\circ\text{C}$  als vorteilhaft erwiesen.

### 4.2.1 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

Zur Züchtung der  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ -Kristalle (siehe Abbildung 4.7 (a)) wurden Ba, FeAs<sub>2</sub> und CoAs im Verhältnis  $\text{Ba}:(\text{FeAs}+\text{CoAs})=1:4$  oder  $1:5$  in einem Tiegel aus Glaskohle eingewogen und anschließend in einer  $\text{SiO}_2$ -Ampulle unter geringem As-Druck eingeschmolzen. Die Ampulle wurde in einem Kammerofen auf Temperaturen von  $1500 - 1200^\circ\text{C}$  erhitzt um die Einwaage aufzuschmelzen. Beim langsamen Abkühlen des Ofens auf  $1030 - 1080^\circ\text{C}$  mit Raten von  $0.17 - 0.50^\circ\text{C}/\text{h}$  erfolgte das Kristallwachstum. Nach Erreichen der tiefsten Temperatur wurden die Ampullen dem Ofen entnommen, umgedreht, und in einen Stahlzylinder gebracht, der danach sofort evakuiert wurde. Dadurch gelang es

in den meisten Fällen, die Restschmelze von den gewachsenen Kristallen zu separieren. Die Co-Gehalte der so erhaltenen Kristalle lag etwa bei 70 - 80% des eingewogenen Co-Gehalts.

#### 4.2.2 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$

Die Züchtung der  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ -Kristalle (siehe Abbildung 4.7 (b)) erfolgte in ähnlicher Weise wie bei den  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ -Proben. Als Tiegelmateri- al musste beständigeres  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gewählt werden, und anstelle der  $\text{SiO}_2$ -Ampulle trat ein Zylinder aus Stahl, der unter 1bar As zugeschmolzen wurde. Die Start- mischungen lagen im Bereich  $(\text{Ba}+\text{K}):\text{FeAs}=1:4.5$  bis  $1:5$ , die Maximaltemperat- uren, Minimaltemperaturen und Abkühlraten in Bereichen von  $1150 - 1180^\circ\text{C}$ ,  $1047 - 1073^\circ\text{C}$  und  $0.20 - 0.41^\circ\text{C}/\text{h}$ . Am Ende der Züchtung wurde der Rohrofen samt Zylinder gekippt, damit die Restschmelze aus dem Tiegel fließen konnte.

#### 4.2.3 $\text{KFe}_2\text{As}_2$

Für die Züchtung von undotiertem  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  (siehe Abbildung 4.7 (c)) wa- ren die bisherigen Mischungen jedoch nicht erfolgreich. Hier wurden K+As- reiche Schmelzen verwendet, die es erlaubten Kristalle unterhalb von  $1030^\circ\text{C}$  zu züchten. Die Chargen TWOX1130 und TWOX1166 wurden nach Abschluss der Züchtung in-situ getempert, indem sie besonders langsam abgekühlt wurden. Tabelle 4.1 und 4.2 stellen Übersichten der jeweiligen Wachstumsparameter von einigen verwendeten  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ,  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  und  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  Proben dar.

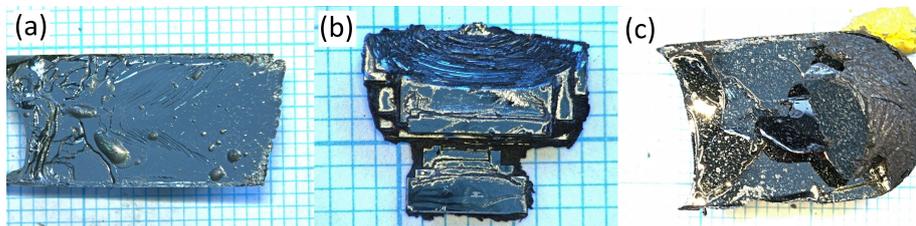


Abbildung 4.7: (a)  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ -, (b)  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ - und (c)  $\text{KFe}_2\text{As}_2$ - Kristalle

| TWOX | $x$    | Fluss | CoAs [%] | $T_{max}$ [°C] | $T_{min}$ [°C] | Rate [°C/h] | Tiegel    | Atmosphäre [mbar As] | Ampulle          |
|------|--------|-------|----------|----------------|----------------|-------------|-----------|----------------------|------------------|
| 828  | 0.045  | 1:4   | 6.0      | 1190           | 1028           | 0.50        | Glaskohle | Vakuum               | SiO <sub>2</sub> |
| 856  | 0.09   | 1:4   | 12.0     | 1190           | 1069           | 0.39        | Glaskohle | 50                   | SiO <sub>2</sub> |
| 860  | 0.0575 | 1:4   | 7.7      | 1200           | 1073           | 0.38        | Glaskohle | 50                   | SiO <sub>2</sub> |
| 915  | 0.122  | 1:4   | 16.3     | 1180           | 1076           | 0.36        | Glaskohle | 50                   | SiO <sub>2</sub> |
| 925  | 0.054  | 1:5   | 8.0      | 1160           | 1068           | 0.20        | Glaskohle | 50                   | SiO <sub>2</sub> |
| 1025 | 0.06   | 1:5   | 8.7      | 1150           | 1130           | 0.17        | Glaskohle | 200                  | SiO <sub>2</sub> |

Tabelle 4.1: Wachstumsparameter der verwendeten Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>-Proben

| TWOX | $x$   | Fluss     | K [%] | $T_{max}$ [°C] | $T_{min}$ [°C] | Rate [°C/h] | Tiegel                         | Atmosphäre [bar As] | Ampulle |
|------|-------|-----------|-------|----------------|----------------|-------------|--------------------------------|---------------------|---------|
| 956  | 0.335 | 1:5       | 29    | 1150           | 1049           | 0.23        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1                   | Stahl   |
| 964  | 0.514 | 1:5       | 40    | 1150           | 1051           | 0.20        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1                   | Stahl   |
| 1049 | 1     | 3:1:6     | 100   | 980            | 808            | 0.49        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1                   | Stahl   |
| 1074 | 0.35  | 1:4.5     | 40    | 1150           | 1047           | 0.30        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1                   | Stahl   |
| 1075 | 0.215 | 1:5       | 16    | 1160           | 1073           | 0.41        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1                   | Stahl   |
| 1091 | 0.589 | 1:4.5     | 80    | 1180           | 1051           | 0.38        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1                   | Stahl   |
| 1130 | 1     | 2.5:2:5.5 | 100   | 1030           | 850            | 0.44        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1                   | Stahl   |
| 1166 | 1     | 4:0.5:5.5 | 100   | 960            | 730            | 0.36        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1                   | Stahl   |

Tabelle 4.2: Wachstumsparameter der verwendeten Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>-Proben

## Kapitel 5

# KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>: Pauli-Limitierung und Druckabhängigkeiten

### 5.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> mittels thermischer Ausdehnung, Magnetostriktion, Spezifischer Wärme und Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Magnetfeld untersucht. Die hierfür verwendeten Proben (siehe Abschnitt 4.2.3) wurden von Dr. Thomas Wolf am KIT hergestellt. Aus diesen Messungen wurden die uniaxialen Druckabhängigkeiten sowie die relativen uniaxialen Druckabhängigkeiten (siehe Abschnitt 5.4.2) von  $\gamma$ ,  $\chi$ ,  $T_c$ ,  $H_{c2}$  und  $H_c$  bestimmt. Diese zeigen, dass die Druckabhängigkeiten von  $T_c$ ,  $H_{c2}$  und  $H_c$  stark miteinander verknüpft und sehr anisotrop sind. Für Druck entlang der  $a$ -Achse besitzen die uniaxialen Druckabhängigkeiten aller drei Größen ein negatives Vorzeichen. Wird Druck entlang der  $c$ -Achse ausgeübt, so ergibt sich ein positives Vorzeichen. Die relativen uniaxialen Druckabhängigkeiten von  $T_c$  und  $H_c$  besitzen ungefähr gleich grosse Werte, welche auch deutlich grösser als von die Werte von  $\gamma$  und  $\chi$  sind. Dies legt dar, dass  $\gamma$  nicht direkt mit  $T_c$  in Beziehung steht, wie es beispielsweise im Co- bzw. im P-dotiertem System der Fall ist [34, 44]. Ebenso zeigt sich eine deutliche Anisotropie der kritischen Übergangstemperatur  $T_c$  für Magnetfelder parallel zur  $a$ - bzw. zur  $c$ -Achse. Magnetostruktions- und Magnetisierungsmessungen weisen zudem auf eine starke Pauli-Limitierung für Magnetfelder  $H \parallel a$  in diesem System hin. Im Folgenden entspricht die Nomenklatur  $H \parallel a$  einem angelegten Magnetfeld parallel zu den FeAs-Ebenen bzw. senkrecht zur  $c$ -Achse ( $H \parallel a \hat{=} H \parallel ab = H \perp c$ ). Für Magnetfelder  $H \parallel c$  konnte keine Pauli-Limitierung festgestellt werden. Einige Ergebnisse aus diesem Kapitel wurden bereits in P. Burger et al. [141] veröffentlicht.

### 5.2 Messergebnisse

#### 5.2.1 Spezifische Wärme

Die gezeigten Messungen der spezifischen Wärme in diesem Abschnitt wurden von Dr. Frédéric Hardy und Dr. Dai Aoki durchgeführt und sind aus [141] entnommen. In Abbildung 5.1 ist die spezifische Wärme von KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> für  $\mu_0 H = 0$

und 5.5T bis zu tiefen Temperaturen von 0.1K dargestellt. Das Magnetfeld wurde dabei entlang der FeAs-Ebenen  $H \parallel a$  angelegt. Supraleitung tritt in 0T bei einer Übergangstemperatur von  $T_c = 3.4\text{K}$  als deutlicher Sprung in der spezifischen Wärme mit einer Amplitude von  $\Delta C_p/T_c = 54\text{mJ/mol K}^2$  auf. Bei tieferen Temperaturen unterhalb von 0.5K ist eine weitere Struktur in der spezifischen Wärme zu erkennen, welche auf eine kleine Energielücke hinweist und überraschenderweise nicht in früheren Messungen gefunden [90, 142] oder als solche interpretiert wurde [97]. Diese Struktur, zusammen mit dem verhältnismäßig kleinen normierten Sprung der spezifischen Wärme  $\Delta C_p/\gamma T_c = 0.53$  im Vergleich zum BCS-Wert von 1.43 („weak coupling“), ist ein deutliches Anzeichen für mehrere Energielücken in diesem System [102]. Weiterhin ist für  $T \rightarrow 0$  keine verbleibende elektronische Zustandsdichte  $\gamma_r$  zu sehen bzw. zu erwarten, was zusammen mit beobachteten Quantenoszillationen in diesem Material [103, 143] ein Hinweis darauf ist, dass sich das System im Grenzwert schwacher Streuung  $l/\xi \gg 1$  („clean limit“) befindet. Hierbei ist  $l$  die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Weiterhin erinnert die gesamte Form der gemessenen Kurve stark an den Zwei-Band-Supraleiter Magnesiumdiborid ( $\text{MgB}_2$ ) [64]. In 5.5T

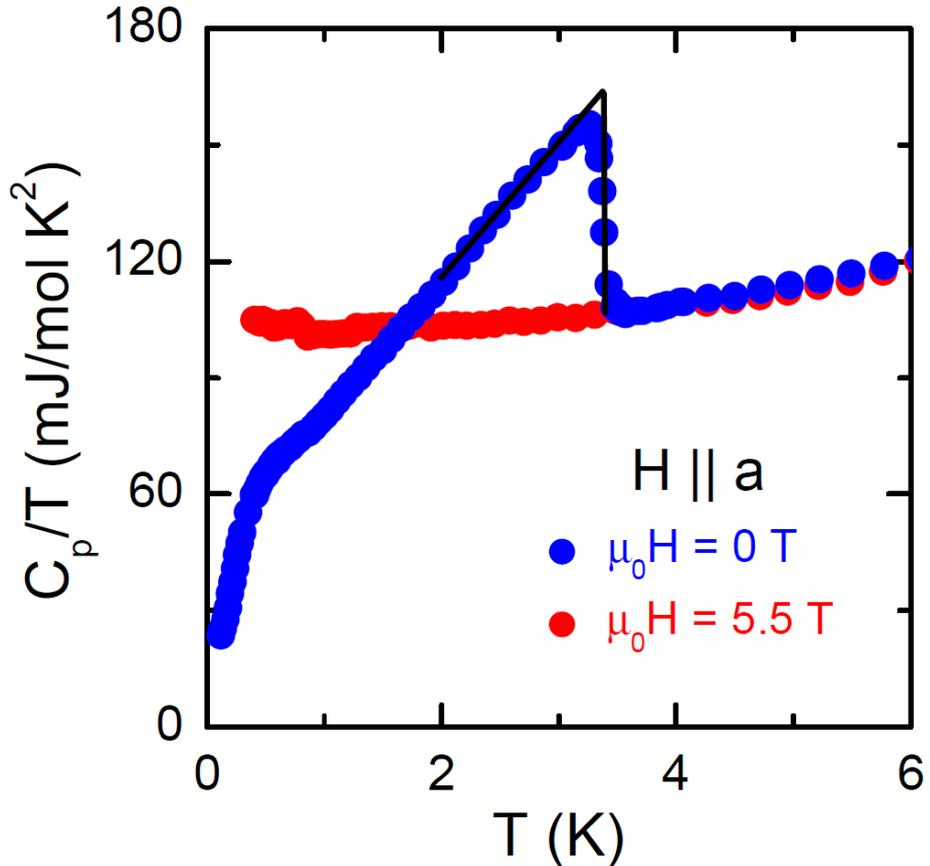


Abbildung 5.1: Spezifische Wärme von  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  in  $\mu_0 H = 0$  und 5.5T in Abhängigkeit von der Temperatur [141].

ist bis zu tiefen Temperaturen keine Supraleitung mehr zu erkennen und die spezifische Wärme wurde mit  $C_p/T = \gamma + B_3T^2 + B_5T^4$  angenähert und daraus der Sommerfeld-Koeffizient  $\gamma = 102\text{mJ/mol K}^2$  und die Debye-Temperatur  $\Theta_D \approx 177\text{K}$  extrahiert [102].

### Thermodynamisches kritisches Feld $H_c$

Mit Hilfe der spezifischen Wärme lässt sich das thermodynamische kritische Feld  $H_c$  berechnen. Gleichungen 3.3, 3.4 und 3.5 werden dafür benötigt. Die spezifische Wärme ist mit Gleichungen 3.4 und 3.5 proportional zur Temperaturabhängigkeit der Entropie  $C_p = TdS/dT = -T\partial^2G/\partial T^2$  und somit auch mit der Gibbschen freien Energie verknüpft, aus welcher sich das thermodynamische kritische Feld  $H_c$  ableiten lässt.

In Abbildung 5.2 (a) sind die Entropien, welche durch Integration der spezifischen Wärme bezüglich der Temperatur für den supraleitenden Zustand ( $S_s$ , schwarze Linie) bzw. mittels  $\gamma T$  für den normalleitenden Zustand ( $S_n$ , rote Linie) bestimmt wurden, dargestellt. Die Differenz zwischen den beiden Entropien ( $S_s - S_n$ ) ist in Abbildung 5.2 (b) zu sehen. Durch das Integrieren der Differenz aus Abbildung 5.2 (b) erhält man die Differenz der Gibbschen freien Energie zwischen dem supraleitenden und dem normalleitenden Zustand in Abbildung 5.2 (c). Über Gleichung 3.3 ist diese direkt mit der Kondensationsenergie bzw. dem thermodynamischen kritischen Feld  $H_c$  verbunden. So ergibt sich in Abbildung 5.2 (d) die Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen kritischen Feldes, welches für  $T = 0$  einen Wert von ungefähr  $0.072T$  annimmt.

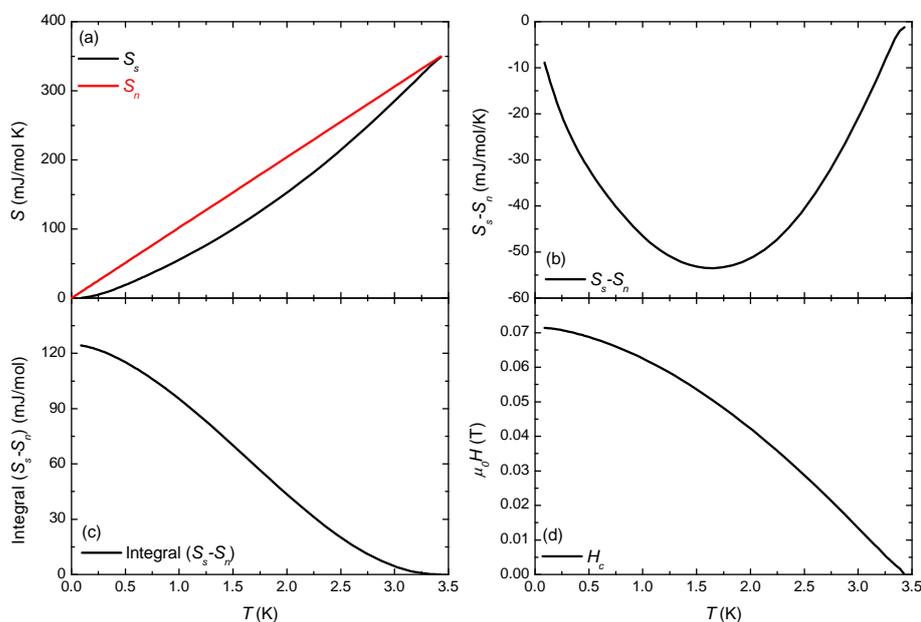


Abbildung 5.2: (a) Entropien im supraleitenden  $S_s$  und normalleitenden Zustand  $S_n$ , (b) Differenz der Entropien  $S_s - S_n$ , (c) Integral von  $S_s - S_n$  und (d) thermodynamisches kritisches Feld  $H_c$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

## 5.2.2 Magnetisierung

Messungen  $H \parallel a$

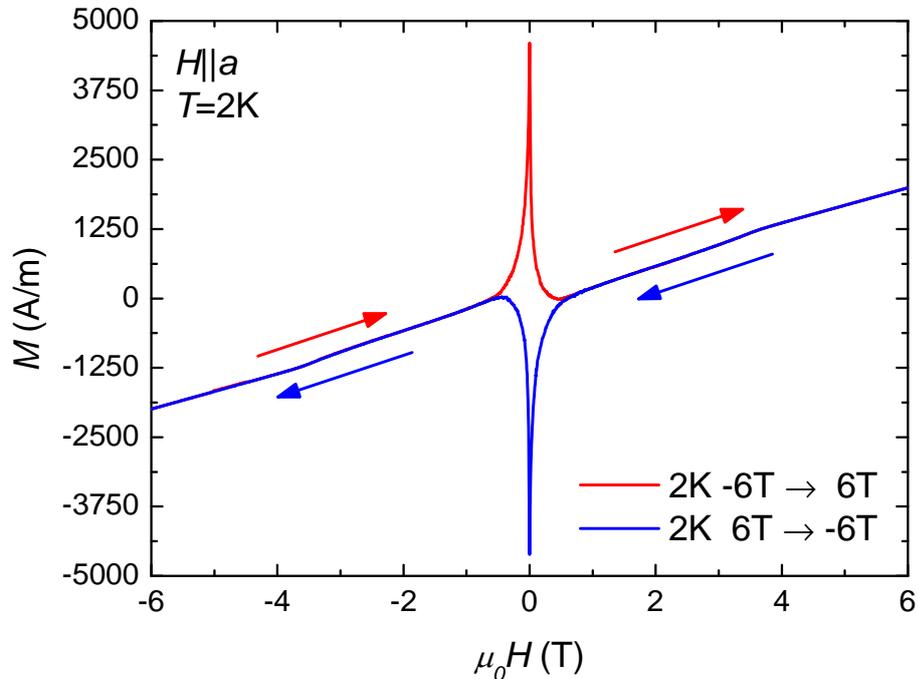


Abbildung 5.3: Magnetisierungskurven für Magnetfelder von  $6\text{T} \rightarrow -6\text{T}$  (blaue Linie) und  $-6\text{T} \rightarrow 6\text{T}$  (rote Linie) bei  $T = 2\text{K}$ .

Die Messungen der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen wurden von Dr. C. Paulsen in Grenoble durchgeführt. In Abbildung 5.3 sind Magnetisierungsmessungen bei  $T = 2\text{K}$  für Felder von  $6\text{T} \rightarrow -6\text{T}$  und  $-6\text{T} \rightarrow 6\text{T}$  abgebildet. Die beiden Kurven zeigen, aufgrund eines sehr geringen Pinnings, einen reversiblen Verlauf bis hin zu kleinen Feldern. Um die gesamte reversible Magnetisierung  $M_{rev}$  zu erhalten, wurden die Messungen von  $6\text{T} \rightarrow -6\text{T}$  und  $-6\text{T} \rightarrow 6\text{T}$  addiert und im Anschluss gemittelt. Zur besseren Übersicht werden im Weiteren nur die gemittelten Daten von 0 bis  $6\text{T}$  gezeigt.

Aus den Daten der Magnetisierung in Abbildung 5.4 (a) ergibt sich so in Abbildung 5.4 (b) eine sehr gute Näherung der reversiblen Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes mit  $H \parallel a$  für unterschiedliche Temperaturen. Für Magnetfelder grösser als das kritische Feld  $H_{c2}$  ist ein linearer paramagnetischer Verlauf der Magnetisierung mit dem Magnetfeld beobachtbar. Wird die Temperatur geändert, so verschiebt sich  $H_{c2}$  zu grösseren bzw. kleineren Feldern. In der Nähe von  $H_{c2}$  folgt die Magnetisierung nicht mehr einem linearen Verlauf, wie es für einen Supraleiter zweiter Art typisch ist. Die Kurve knickt zu kleineren Feldern hin für Temperaturen  $T < 2.4\text{K}$  ab und ist mehr oder weniger bei tieferen Temperaturen als Sprung bei  $H_{c2}$  zu erkennen, was auf eine Pauli-Limitierung des oberen kritischen Feldes  $H_{c2}$  in diesem System hindeutet.

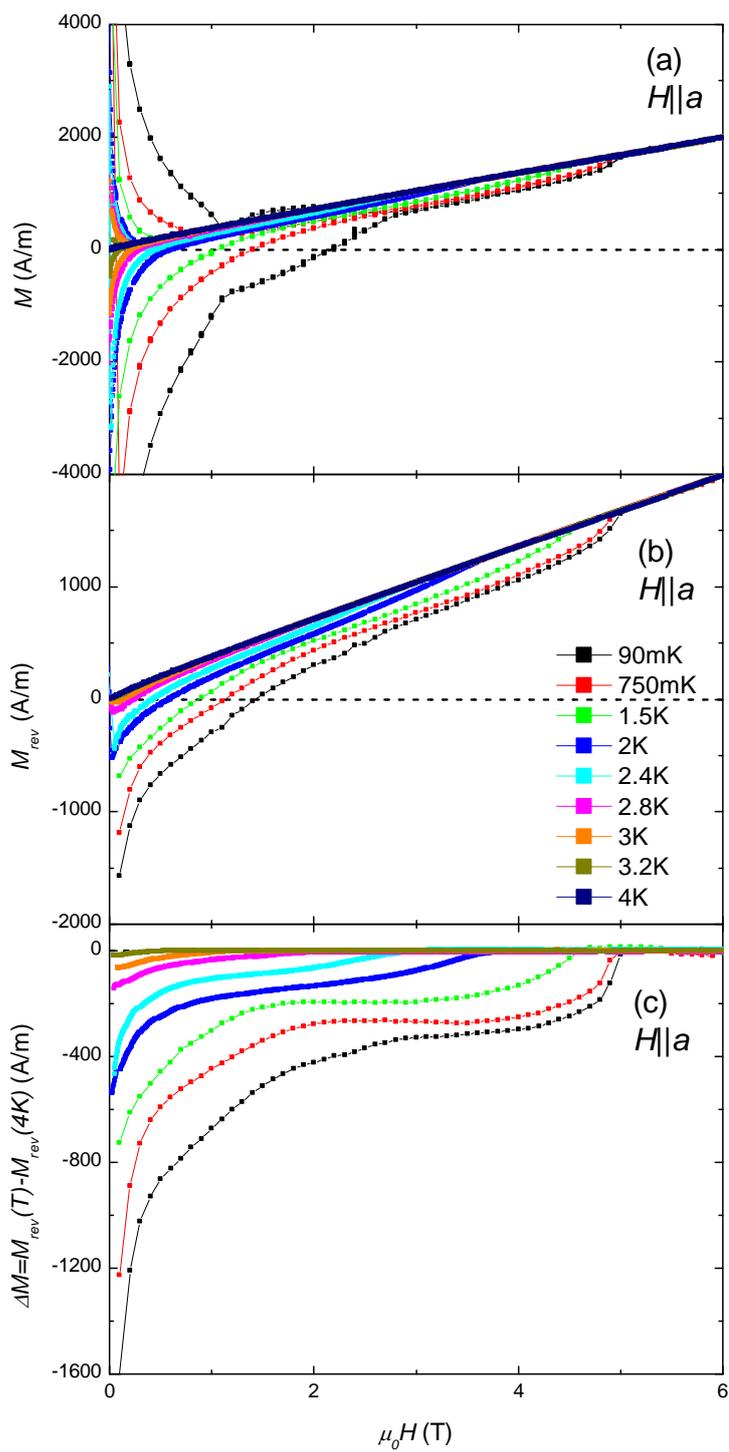


Abbildung 5.4: (a) Magnetisierung in Abhängigkeit vom Magnetfeld  $H \parallel a$  für unterschiedliche Temperaturen. (b) Reversible Magnetisierung nach Mittelung. (c) Reversible Magnetisierung nach Subtraktion der Kurve für  $T = 4\text{K}$ , welche als Untergrund gewählt wurde.

Zur besseren Veranschaulichung wurde dazu in Abbildung 5.4 (c) die Kurve für  $T = 4\text{K}$  als Untergrund von den restlichen Magnetisierungskurven abgezogen. Für Temperaturen  $T > 2.4\text{K}$  zeigen die Magnetisierungskurven einen gewöhnlichen Verlauf für einen Supraleiter zweiter Art. Bei Temperaturen  $T \leq 2.4\text{K}$  lässt sich nun sehr deutlich das „Abknicken“ der Kurven hin zu kleineren oberen kritischen Feldern  $H_{c2}$  bzw. der Sprung bei tieferen Temperaturen erkennen, was sehr stark auf ein Pauli limitiertes System hinweist (siehe Abschnitt 5.4.1), ähnlich wie schon in Systemen wie  $\text{CeCoIn}_5$  [144]. Jedoch ist hier der Phasenübergang weiterhin von zweiter Ordnung, wobei er sich sehr nahe an der Grenze zu erster Ordnung befindet. Diese Messungen bzw. diese Methode eignet sich somit sehr gut um Pauli-Limitierungs-Effekte in solchen Systemen sichtbar zu machen.

### Messungen $H \parallel c$

Die gleichen Messungen der Magnetisierung wurden auch für Magnetfelder  $H \parallel c$  durchgeführt. In Abbildung 5.5 (a) sind die Daten der Magnetisierung für diese Magnetfeldrichtung gezeigt. Wie schon für  $H \parallel a$  erhält man durch Mittelung die reversible Magnetisierung in Abbildung 5.5 (b). Bei dieser Magnetfeldrichtung ist eine grössere Änderung von  $H_{c2}$  bei verschiedenen Temperaturen im Gegensatz zu  $H \parallel a$  sichtbar. Oberhalb von  $H_{c2}$  ist auch hier ein linearer paramagnetischer Verlauf zu erkennen. Wird die Kurve für  $T = 4\text{K}$  von den anderen Kurven in Abbildung 5.5 (b) abgezogen, ergibt sich folgende Abbildung 5.5 (c). Dabei wird der Unterschied zwischen  $H \parallel a$  und  $H \parallel c$  deutlich. Liegt für  $H \parallel a$  bei  $H_{c2}$  und tiefen Temperaturen ein Sprung vor, verlaufen die Kurven für  $H \parallel c$  bis hin zu tiefen Temperaturen bei  $H_{c2}$  linear. Somit liegt keine Pauli-Limitierung für diese Magnetfeldrichtung vor.

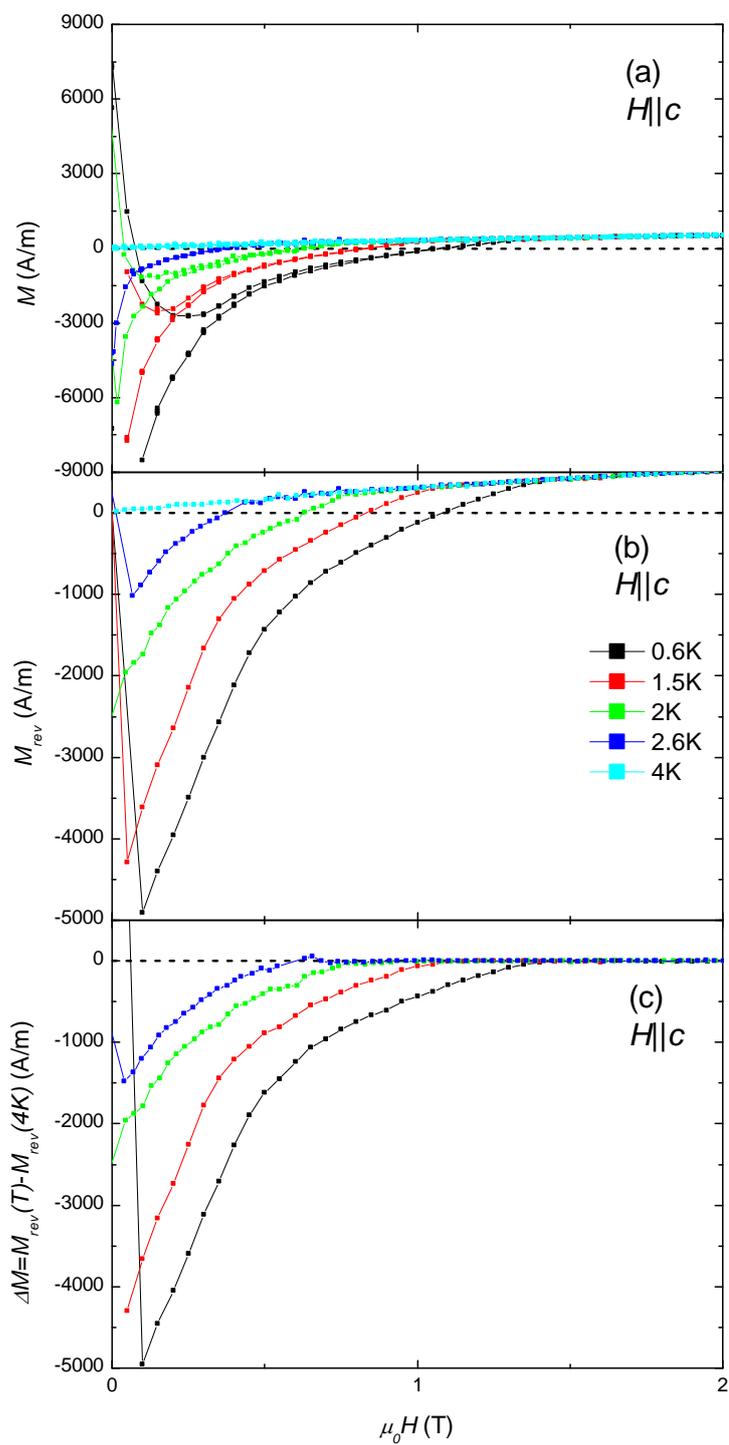


Abbildung 5.5: (a) Magnetisierung in Abhängigkeit vom Magnetfeld  $H \parallel c$  für unterschiedliche Temperaturen. (b) Reversible Magnetisierung nach Mittelung. (c) Reversible Magnetisierung nach Subtraktion der Kurve für  $T = 4K$ , welche als Untergrund gewählt wurde.

Zusätzlich lässt sich für Supraleiter aus der Magnetisierung mit Hilfe folgender Gleichung [116]:

$$\int_0^{H_c} (M_s - M_n) dH = -\frac{H_c^2}{2} \quad (5.1)$$

ebenfalls das thermodynamische kritische Feld  $H_c$  berechnen. In Abbildung 5.6 wurde das thermodynamische kritische Feld durch die Gleichung in 5.1 aus den Magnetisierungsmessungen für  $H \parallel a$  und  $H \parallel c$  bestimmt (Symbole) und die so erhaltenen Daten der  $H_c$ -Kurve der spezifischen Wärme aus Abbildung 5.2 (d) (Linie) hinzugefügt. Es ergibt sich eine sehr gute allgemeine Übereinstimmung der verwendeten unterschiedlichen thermodynamischen Messungen was zeigt, dass die spezifische Wärme in Abbildung 5.1 (a) nicht durch störende magnetische Verunreinigungen beeinflusst wird.

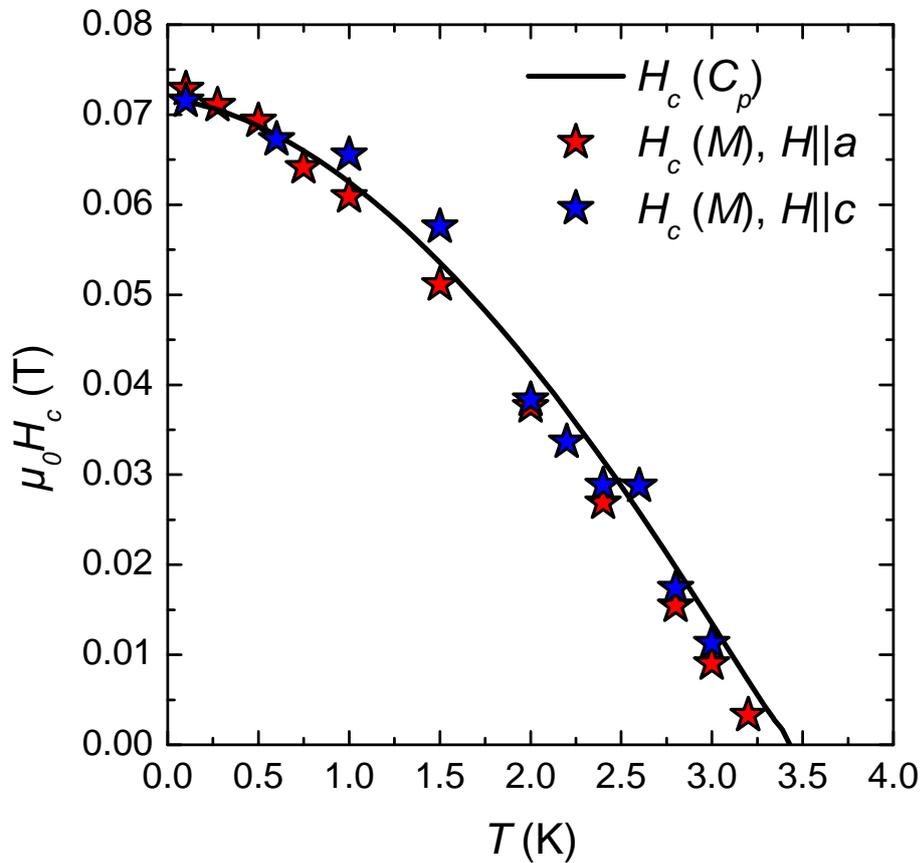


Abbildung 5.6: Thermodynamisches kritisches Feld  $H_c$  berechnet aus Magnetisierungsdaten (Symbole) und spezifischer Wärme (Linie) aus Abschnitt 5.2.1.

### 5.2.3 Thermische Ausdehnung

Längenänderungs- bzw. thermische Ausdehnungsmessungen zwischen  $T = 2\text{K}$  und  $10\text{K}$  wurden für Magnetfelder  $H \parallel a$  und  $H \parallel c$  mit einem kapazitiven

Dilatometer (siehe Abbildung 4.1 (b)) durchgeführt. Bei konstanten Magnetfeldern im Bereich zwischen 0 und 14T wurde die relative Längenänderung bzw. der thermische Ausdehnungskoeffizient entlang der kristallographischen  $a$ - und  $c$ -Achse während des Abkühlungs- und des Aufheizvorgangs gemessen. Dabei wurden mehrere Messungen hintereinander durchgeführt und die Aufheizkurven im Anschluss gemittelt.

### Messungen $H \parallel a$

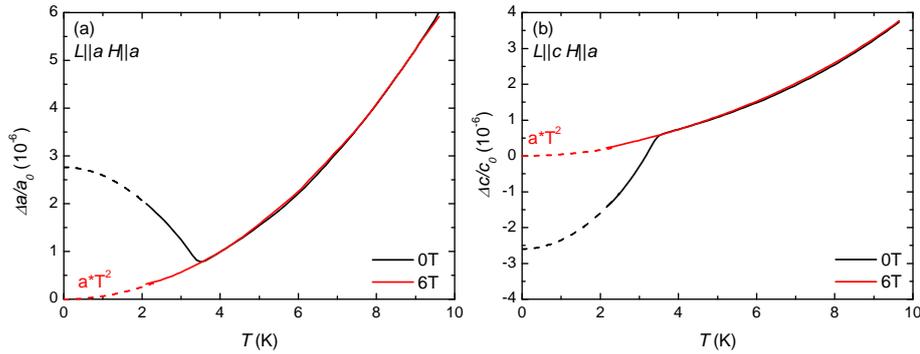


Abbildung 5.7: Relative Längenänderung von  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  entlang der  $a$ - (a) und  $c$ -Achse (b) im nicht supraleitenden (rote Linien) und im supraleitenden (schwarze Linien) Zustand sowie deren ungefähr erwarteter Verlauf für  $T \rightarrow 0$  (gestrichelte Linien).

Abbildungen 5.7 (a) und (b) zeigen die relativen Längenänderungen von  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  entlang der  $a$ - und der  $c$ -Achse in Magnetfeldern  $H \parallel a$  von 0 und 6T. Während der erwartete Verlauf der relativen Längenänderungen für beide Richtungen im nicht supraleitenden Zustand (rote Linien) für  $T \rightarrow 0$  quadratisch mit der Temperatur gegen null geht (gestrichelte Linien), verlaufen die Kurven im supraleitenden Zustand (schwarze Linien) ab der Übergangstemperatur von  $T_c = 3.4$  K etwa in gleichem Maß in unterschiedliche Richtungen. Für  $L \parallel a$  ( $L \parallel c$ ) befindet sich die schwarze, supraleitende Kurve für Temperaturen  $T < T_c$  oberhalb (unterhalb) der roten, nicht supraleitenden Kurve. Die Supraleitung bevorzugt eine grössere (kleinere)  $a$ - bzw.  $c$ -Achse und somit ein kleineres  $c/a$  Verhältnis, gegensätzlich zu Messungen in Co- und P-dotierten Systemen [145, 44].

Dieses unterschiedliche bzw. anisotrope Verhalten ist auch im linearen thermischen Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_i = (1/L_i) \partial L_i / \partial T$  bzw. in  $\alpha_i/T$  ( $i = a, c$ ) erkennbar. In Abbildung 5.8 (a) - (d) ist  $\alpha$  bzw.  $\alpha/T$  für verschiedene Magnetfelder über einen Temperaturbereich von 2K bis 10K für die  $a$ - (linke Seite) und  $c$ -Achse (rechte Seite) gezeigt. Wie auch in der relativen Längenänderung zeigen sich deutliche Anomalien bei einer Übergangstemperatur von  $T_c(0) = 3.4$  K, welche mit einem supraleitenden Phasenübergang verknüpft sind. Dies ist für beide Achsen erkennbar, wobei die Anomalien in  $H = 0$  ungefähr die gleichen Amplituden besitzen, aber in unterschiedliche Richtungen verlaufen. Weiterhin zeigen alle Anomalien eine klare stufenartige Form, was charakteristisch für ein Molekularfeldverhalten ist. Bei höheren Magnetfeldern wird die

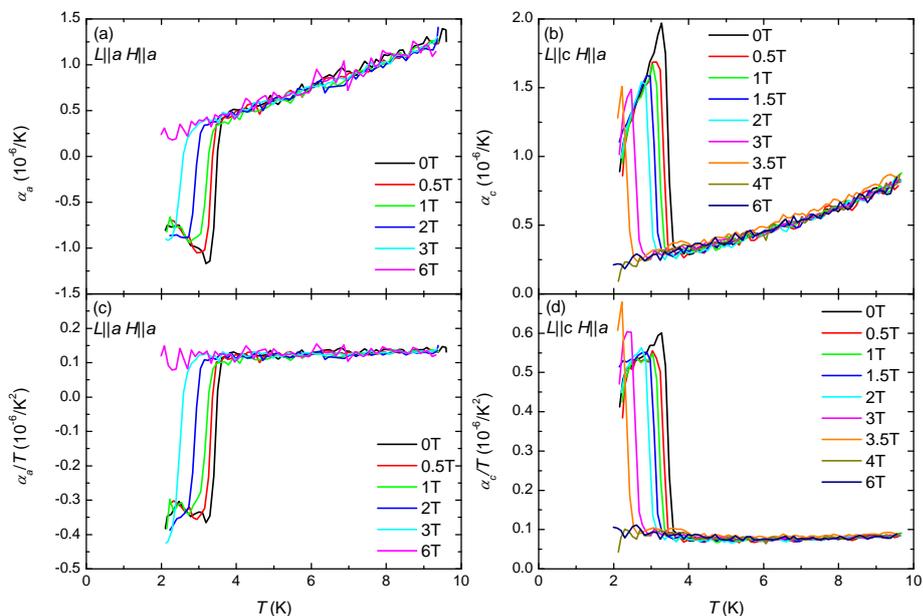


Abbildung 5.8: (a) Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  für die kristallographische  $a$ - und (b)  $c$ -Achse in unterschiedlichen Magnetfeldern  $H \parallel a$ . (c)  $\alpha/T$  für die kristallographische  $a$ - und (d)  $c$ -Achse in unterschiedlichen Magnetfeldern  $H \parallel a$ .

Übergangstemperatur  $T_c$  sowohl für die  $a$ -, als auch für die  $c$ -Achse zu kleineren Temperaturen verschoben.

Ein weiterer Effekt mit zunehmendem Magnetfeld betrifft die Amplitude der Anomalie in  $\alpha$  bzw. in  $\alpha/T$ . Bis zu einem Magnetfeld von ungefähr 3T nimmt die Amplitude leicht ab. Bei Magnetfeldern von 3T bzw. 3.5T nimmt die Amplitude jedoch zu, bis keine Anomalie mehr bei etwa 6T bzw. 4T zu sehen ist. Am besten ist die Zunahme der Amplitude in  $\alpha_c/T$  bei 3.5T in Abbildung 5.8 (d) zu sehen. Dieses Verhalten weist auf einen beginnenden Übergang zu einem Phasenübergang erster Ordnung aufgrund der starken Pauli-Limitierung (siehe Abschnitt 5.2.2) in diesem System hin und wird in Abschnitt 5.4.1 genauer diskutiert. Für Temperaturen oberhalb von  $T_c$  ergibt sich für  $\alpha/T$  ein konstanter Wert und die Kurven verlaufen flach, wie es für eine Fermi-Flüssigkeit erwartet wird [34].

### Messungen $H \parallel c$

Messungen wie im vorangegangenen Abschnitt für Magnetfelder  $H \parallel a$  wurden auch für Magnetfelder  $H \parallel c$  durchgeführt. In Abbildung 5.9 (a) - (d) ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  bzw.  $\alpha/T$  für die  $a$ - und die  $c$ -Achse gezeigt. Auch hier sind deutliche stufenartige Anomalien mit vergleichbaren Amplituden in  $\alpha$  bzw.  $\alpha/T$  sowie deren Anisotropie bezüglich der unterschiedlichen Kristallachsen zu erkennen. Die Unterdrückung von  $T_c$  mit zunehmendem Magnetfeld ist entlang dieser Magnetfeldrichtung jedoch stärker als für Magnetfelder  $H \parallel a$ . Die Amplitude der Anomalie in  $\alpha$  bzw.  $\alpha/T$  nimmt auch hier für

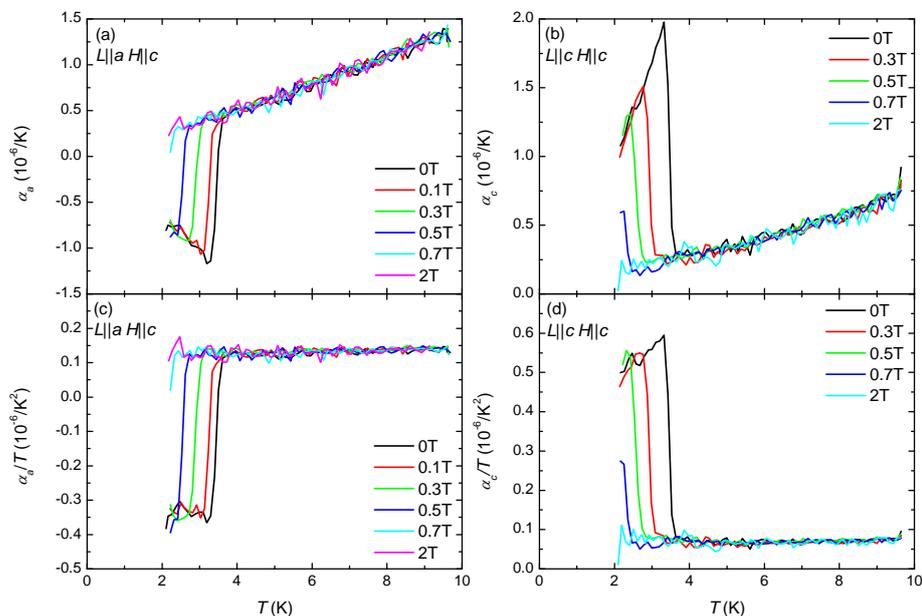


Abbildung 5.9: (a) Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  für die kristallographische  $a$ - und (b)  $c$ -Achse in unterschiedlichen Magnetfeldern  $H \parallel c$ . (c)  $\alpha/T$  für die kristallographische  $a$ - und (d)  $c$ -Achse in unterschiedlichen Magnetfeldern  $H \parallel c$ .

zunehmende Magnetfelder leicht ab. Eine deutliche Zunahme der Amplitude bei Feldern nahe  $H_{c2}$ , wie für Magnetfelder  $H \parallel a$  beobachtet, ist jedoch nicht zu erkennen. Bei einem Magnetfeld von 2T ist keine Anomalie mehr in den Daten zu sehen. Für Temperaturen oberhalb von  $T_c$  zeigt sich auch für diese Magnetfeldrichtung ein konstanter Wert in  $\alpha/T$  bzw. Fermi-Flüssigkeitsverhalten [34].

### Bestimmung von $d\gamma_n/dp_i$

Aus den vorangegangenen Messungen der thermischen Ausdehnung entlang beider kristallographischen Achsen lassen sich die uniaxialen Druckabhängigkeiten des Sommerfeld-Koeffizienten im normalleitenden Zustand  $\gamma_n$  bestimmen. Mit Hilfe von  $\alpha_i/T = -d\gamma_n/dp_i$  (Gleichung 3.10) erhält man mit den Werten von  $\alpha_a/T = 0.12 \times 10^{-6}/\text{K}^2$  und  $\alpha_c/T = 0.08 \times 10^{-6}/\text{K}^2$  die folgenden uniaxialen Druckabhängigkeiten des Sommerfeld-Koeffizienten  $d\gamma_n/dp_a = -7.74 \text{mJ/mol K}^2 \text{ GPa}$  und  $d\gamma_n/dp_c = -4.81 \text{mJ/mol K}^2 \text{ GPa}$ . Die Werte für  $\alpha_i/T$  wurden bei  $T = 6\text{K}$  genommen, da hier phononische Anteile der thermischen Ausdehnung sehr klein sind und somit  $d\gamma_n/dp_i$  verlässlich bestimmt werden kann. Beide Druckabhängigkeiten weisen ein negatives Vorzeichen auf und werden zusammen mit anderen Druckabhängigkeiten in Abschnitt 5.4.2 weiter diskutiert.

### Bestimmung von $dT_c/dp_i$

Mit Hilfe der spezifischen Wärme aus Abschnitt 5.2.1 und der thermischen Ausdehnung werden nun die Druckabhängigkeiten der kritischen Temperatur  $T_c$

bestimmt. Dazu werden die jeweiligen Sprünge in der thermischen Ausdehnung bzw. der spezifischen Wärme benötigt. Aus den Abbildungen 5.8 und 5.9 ergeben sich die Sprünge der thermischen Ausdehnung in  $H = 0$  mit Hilfe einer ähnlichen Konstruktion wie in [145] zu  $\Delta\alpha_a = -1.68 \times 10^{-6}/\text{K}$  und  $\Delta\alpha_c = 1.85 \times 10^{-6}/\text{K}$ . Das Vorzeichen der Druckabhängigkeiten wird hierbei allein durch das Vorzeichen des Sprungs in der thermischen Ausdehnung bestimmt, da das Vorzeichen des Sprungs der spezifischen Wärme immer positiv ist. Zusammen mit dem vorher genannten Sprung der spezifischen Wärme in  $H = 0$   $\Delta C_p/T_c = 54\text{mJ/mol K}^2$ , dem molaren Volumen  $V_{mol} = 61.27\text{cm}^3/\text{mol}$  [146] und der Ehrenfest-Beziehung (Gleichung 3.24) lassen sich die Druckabhängigkeiten der kritischen Temperatur  $T_c$  bestimmen. Für die  $a$ -Achse findet sich somit  $dT_c/dp_a = -1.92\text{ K/GPa}$  und für die  $c$ -Achse  $dT_c/dp_c = 2.10\text{ K/GPa}$ . Die uniaxialen Druckabhängigkeiten von  $T_c$  zeigen eine starke Anisotropie, sind dabei jedoch von vergleichbarer Amplitude für die  $a$ - und die  $c$ -Achse. Für die hydrostatische Druckabhängigkeit von  $T_c$  ergibt sich  $dT_c/dp_{vol} = 2dT_c/dp_a + dT_c/dp_c = -1.74\text{ K/GPa}$ .

Im Vergleich zu Co-dotierten Proben von  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  [145] besitzen die uniaxialen Druckabhängigkeiten entgegengesetzte Vorzeichen, jedoch heben sich nicht größtenteils für den hydrostatischen Fall auf. Die Werte sind etwas grösser als zuvor publizierte Werte von  $dT_c/dp_a \approx -1.10\text{K/GPa}$ ,  $dT_c/dp_c = 1.10\text{K/GPa}$  und  $dT_c/dp_{vol} = -1.00\text{K/GPa}$  in der Literatur [147]. Sie beschreiben jedoch die gleiche Anisotropie und stimmen daher qualitativ sehr gut miteinander überein. Vergleicht man die Werte zudem mit Literaturwerten für leicht überdotiertes  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  von  $dT_c^{onset}/dp_{vol} = -1.50\text{ K/GPa}$  und  $dT_c^{offset}/dp_{vol} = -2.10\text{ K/GPa}$  [148], so passen diese sehr gut ins Bild, vor allem wenn man  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  als einen Fall von extrem überdotierten  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  betrachtet. In Abschnitt 5.4.2 wird weiterhin auf die Druckabhängigkeiten der Übergangstemperatur  $T_c$  auch im Vergleich zu anderen Druckabhängigkeiten eingegangen.

### Bestimmung von $dH_c/dp_i$

Mit Hilfe des thermodynamischen kritischen Feldes  $H_c$  aus Abbildung 5.6, den relativen Längenänderungen  $\Delta L_i/L_i$  aus Abbildung 5.7 und Gleichung 3.27 lassen sich die uniaxialen Druckabhängigkeiten des thermodynamischen kritischen Feldes  $dH_c/dp_i$  bestimmen. Es ergeben sich  $dH_c/dp_a = -0.049\text{T/GPa}$  und  $dH_c/dp_c = 0.046\text{T/GPa}$ . Ähnlich wie auch bei  $dT_c/dp_i$  sind die uniaxialen Druckabhängigkeiten von vergleichbarem Absolutwert und lassen eine starke Anisotropie bezüglich der  $a$ - und der  $c$ -Achse erkennen.

## 5.2.4 Magnetostriktion

Um weitere Informationen zu erhalten, wie sich Magnetfeld und Druck in diesem System auswirken, wurde die Magnetostriktion gemessen. Mit demselben Dilatometer, mit dem bereits im vorigen Abschnitt 5.2.3 die thermische Ausdehnung gemessen wurde, wurden Magnetostruktionsmessungen durchgeführt. Hier wurde ebenfalls die relative Längenänderung der beiden kristallographischen Achsen  $a$  und  $c$  gemessen. Im Gegensatz zu den thermischen Ausdehnungsmessungen wurde jetzt nicht das Magnetfeld konstant gehalten und die Temperatur geändert, sondern die Temperatur konstant gehalten und das Magnetfeld geändert. Es erfolgten Messungen von  $8\text{T} \rightarrow -8\text{T}$  und von  $-8\text{T} \rightarrow$

8T bei konstanten Temperaturen zwischen 1.7 und 4K. Die Daten wurden im Anschluss gemittelt. Diese Messungen wurden sowohl für Magnetfeldrichtungen  $H \parallel a$  als auch für  $H \parallel c$  durchgeführt.

### Messungen $H \parallel a$

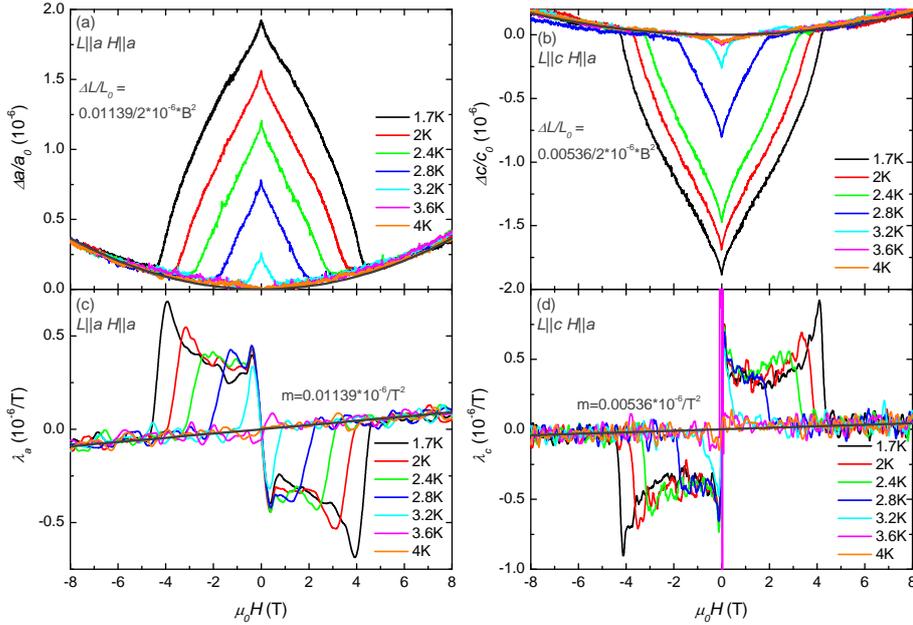


Abbildung 5.10: Relative Längenänderung entlang der (a)  $a$ - und (b)  $c$ -Achse in Abhängigkeit vom Magnetfeld  $H \parallel a$  für unterschiedliche Temperaturen. Uniaxialer Magnetostruktionskoeffizient  $\lambda$  für die (c)  $a$ - und (d)  $c$ -Achse.

In Abbildung 5.10 (a) und (b) sind die relativen Längenänderungen  $\Delta L/L_0$  für die  $a$ - und die  $c$ -Achse in Abhängigkeit vom magnetischen Feld bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Ähnlich wie bei den Messungen der thermischen Ausdehnung sind auch hier in den relativen Längenänderungen deutliche Anomalien zu erkennen. Während, sowohl für die  $a$ - als auch für die  $c$ -Achse, die Kurven für  $T = 1.7K$  bei hohen Magnetfeldern oberhalb von ungefähr 4.4T einen deutlichen paramagnetischen Verlauf quadratisch mit dem Feld zeigen (dunkelgraue Linien), tritt unterhalb davon Supraleitung auf. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das kritische Feld hin zu kleineren Feldern, bis ab 3.6K keine Anomalie bzw. Supraleitung mehr zu erkennen ist. Ebenso ist auch hier die Anisotropie bezüglich der kristallographischen  $a$ - und  $c$ -Achse erkennbar; die Anomalien bzw. die relativen Längenänderungen laufen in etwa gleichem Maß in unterschiedliche Richtungen. Eine weitere Struktur ist für beide Achsen in der 1.7K- bzw. der 2K-Kurve im jeweils supraleitenden Zustand sichtbar. Die relativen Längenänderungen werden leicht gekrümmt und verlaufen steiler, was sich darin äußert, dass das obere kritische Feld  $H_{c2}$  sich hin zu kleineren Feldern von ungefähr 3T bzw. 2.5T für die 1.7K- und 2K-Kurve ( $L \parallel a$ ) verschiebt. Bei höheren Temperaturen ist die Steigungsänderung nur noch sehr schwer er-

kennbar und die Kurven verlaufen durchgehend linear. Ähnliches gilt auch für Messungen mit  $L \parallel c$ . Diese Steigungsänderungen sind ebenso wie die Zunahme der Amplitude des Sprungs in der thermischen Ausdehnung in Abschnitt 5.2.3 ein Zeichen von starker Pauli-Limitierung in diesem System und werden in Abschnitt 5.4.1 genauer diskutiert.

Der lineare Magnetostruktionskoeffizient  $\lambda_i$  ( $i = a, c$ ) für verschiedene Temperaturen ist in Abbildung 5.10 (c) und (d) abgebildet. Im paramagnetischen Zustand, für Felder oberhalb des kritischen Feldes  $H_{c2}$ , folgt  $\lambda_i$  einem linearen Verlauf mit dem Magnetfeld (dunkelgraue Linien in Abbildung 5.10 (c) und (d)). Unterhalb des kritischen Feldes  $H_{c2}$  sind, wie schon in der relativen Längenänderung in Abbildung 5.10 (a) und (b), die deutlichen Anomalien etwa gleicher Amplitude erkennbar. Jedoch fällt in  $\lambda_i$  eine Entwicklung der Anomalie bei  $H_{c2}$  für unterschiedliche Temperaturen auf. Für Temperaturen  $T \geq 2.4\text{K}$  haben die Anomalien in  $\lambda_i$  ( $i = a, c$ ) einen klaren stufenförmigen Verlauf, welcher charakteristisch für ein Molekularfeldverhalten ist. Für Temperaturen  $T < 2.4\text{K}$  ändert sich die Form der Anomalie hin zu einem spitzen Peak, welcher für tiefere Temperaturen immer ausgeprägter wird. Dies deutet auf einen beginnenden Übergang des supraleitenden Phasenübergangs von einem Phasenübergang zweiter zu einem Phasenübergang erster Ordnung hin und ist ein weiterer Hinweis auf starke Pauli-Limitierung in diesem System (siehe Abschnitt 5.4.1).

### Messungen $H \parallel c$

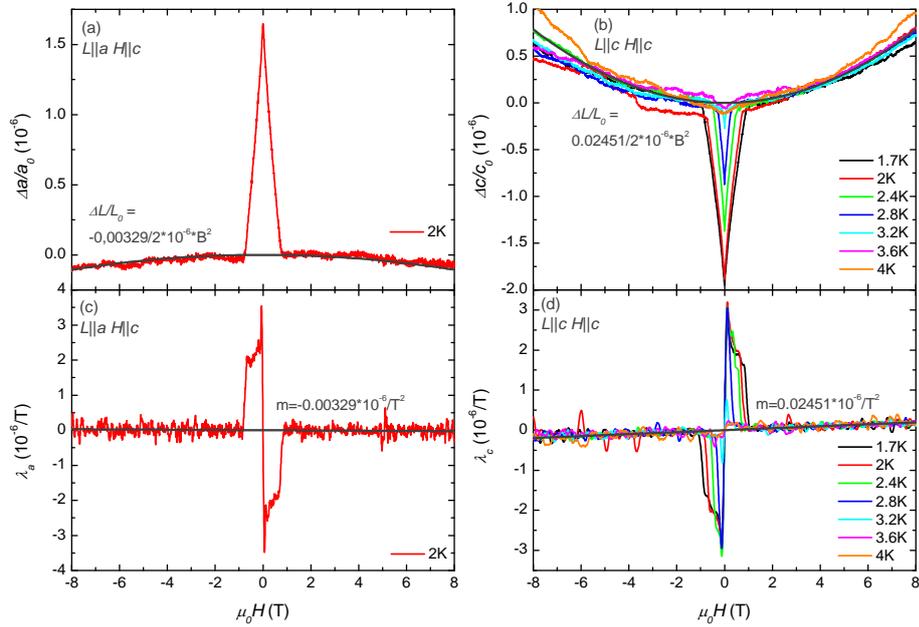


Abbildung 5.11: Relative Längenänderung entlang der (a)  $a$ - und (b)  $c$ -Achse in Abhängigkeit vom Magnetfeld  $H \parallel c$  für unterschiedliche Temperaturen. Uniaxialer Magnetostruktionskoeffizient  $\lambda$  für die (c)  $a$ - und (d)  $c$ -Achse.

Ein qualitativ anderes Bild ergibt sich wenn das Magnetfeld entlang der  $c$ -

Achse angelegt ist. Abbildung 5.11 (a) und (b) stellen die relativen Längenänderungen der beiden Kristallachsen in Abhängigkeit des magnetischen Feldes für verschiedene Temperaturen mit deutlichen supraleitenden Anomalien bei  $H_{c2}$  dar. Auch hier erkennt man den quadratischen paramagnetischen Verlauf oberhalb von  $H_{c2}$  (dunkelgraue Linie). Die kritischen Felder  $H_{c2}$  sind, in Einklang mit den Messungen der thermischen Ausdehnung, für dieselben Temperaturen entlang dieser Feldrichtung deutlich kleiner als zuvor für  $H \parallel a$ . Jedoch ist hier keine Steigungsänderung der relativen Längenänderung bei tiefen Temperaturen sichtbar.

Gleiches gilt für den linearen Magnetostruktionskoeffizienten  $\lambda_i$  ( $i = a, c$ ) in Abbildung 5.11 (c) und (d). Für die Anomalien bei  $H_{c2}$  ist keine Änderung des stufenförmigen Verlaufs bei allen Temperaturen zu bemerken. Der Phasenübergang ist somit bei allen gemessenen Temperaturen von zweiter Ordnung. Oberhalb von  $H_{c2}$  ist für beide Kristallachsen der lineare paramagnetische Verlauf erkennbar.

### Bestimmung von $d\chi^j/dp_i$

Aus der linearen Steigung im paramagnetischen Verlauf der Magnetostruktionskoeffizienten lassen sich die uniaxialen Druckabhängigkeiten für die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  entlang der beiden kristallographischen Richtungen ( $i = a, c$ ) und Magnetfeldorientierungen  $j = a, c$  ableiten. Für die Steigungen ergeben sich  $m_a^a = 0.0114 \times 10^{-6}/\text{T}^2$ ,  $m_c^a = 0.0054 \times 10^{-6}/\text{T}^2$ ,  $m_a^c = -0.0033 \times 10^{-6}/\text{T}^2$  und  $m_c^c = 0.0245 \times 10^{-6}/\text{T}^2$  (graue Linien in Abbildungen 5.10 (c) (d) und 5.11 (c) (d)). Aus Gleichungen 3.14 und 3.15 bzw. aus Gleichung 3.16 ergibt sich damit für die uniaxialen Druckabhängigkeiten der magnetischen Suszeptibilität zusammen mit  $V_{mol} = 61.27 \text{cm}^3/\text{mol}$  [146]  $d\chi^a/dp_a = -1.43 \times 10^{-5} 1/\text{GPa}$ ,  $d\chi^a/dp_c = -6.74 \times 10^{-6} 1/\text{GPa}$ ,  $d\chi^c/dp_a = 4.13 \times 10^{-6} 1/\text{GPa}$  und  $d\chi^c/dp_c = -3.08 \times 10^{-5} 1/\text{GPa}$ . Interessanterweise treten die größten Druckeffekte dann auf, wenn das Magnetfeld in dieselbe Richtung zeigt, entlang welcher auch die Magnetostruktion der Probe gemessen wird ( $i = j$ ). Für unterschiedliche Orientierungen ( $i \neq j$ ) sind die Druckabhängigkeiten eine Größenordnung kleiner.

### Bestimmung von $dH_{c2}^j/dp_i$

Mittels Magnetostruktions- und Magnetisierungsmessungen lassen sich Informationen über die Druckabhängigkeit des oberen kritischen Feldes  $H_{c2}^j$  ( $j = a, c$ ) gewinnen. Hierfür wurden sowohl die Sprünge des Magnetostruktionskoeffizienten  $\Delta\lambda_i$  aus Abbildung 5.10 und 5.11 (c) und (d) bei  $T = 2\text{K}$  als auch die Sprünge in der magnetischen Suszeptibilität  $\Delta\chi = \Delta dM/dH$  aus Abbildungen 5.12 (a) und (b) ebenfalls bei  $T = 2\text{K}$  benutzt.  $\Delta\partial\Delta M/\partial H = 142.6\text{A/Tm}$  ( $H \parallel a$ ) und  $\Delta\partial\Delta M/\partial H = 1345\text{A/Tm}$  ( $H \parallel c$ ) wurde etwa in der Mitte der Übergänge bei  $H_{c2}^{mid}$  (siehe Abbildungen 5.12 (a) und (b)) bestimmt. An selber Stelle ( $H_{c2}^{mid}$ ) wurden anschließend auch die Sprünge des Magnetostruktionskoeffizienten  $\Delta\lambda_i$  aus Abbildungen 5.10 und 5.11 (c) und (d) bei  $T = 2\text{K}$  ermittelt. Es ergeben sich  $\Delta\lambda_a = -0.61 \times 10^{-6}/\text{T}$ ,  $\Delta\lambda_c = 0.65 \times 10^{-6}/\text{T}$  ( $H \parallel a$ ) und  $\Delta\lambda_a = -1.96 \times 10^{-6}/\text{T}$ ,  $\Delta\lambda_c = 2.01 \times 10^{-6}/\text{T}$  ( $H \parallel c$ ). Mit Gleichung 3.26 und allen Sprüngen berechnen sich somit die uniaxialen Druckabhängigkeiten des oberen kritischen Feldes für Felder parallel zur  $a$ - und  $c$ -Achse zu  $dH_{c2}^a/dp_a = -4.27\text{T/GPa}$ ,  $dH_{c2}^a/dp_c = 4.55\text{T/GPa}$ ,  $dH_{c2}^c/dp_a =$

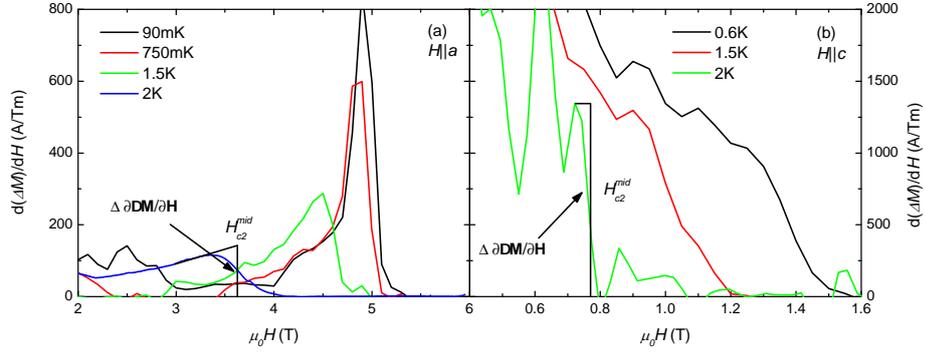


Abbildung 5.12: Ableitungen von  $\Delta M$  aus Abbildung 5.4 (c) und 5.5 (c) nach dem magnetischen Feld für verschiedene Temperaturen und eingezeichneter Sprung  $\Delta\partial\Delta M/\partial H$  bei  $T = 2\text{K}$  für Magnetfeldorientierungen (a)  $H \parallel a$  und (b)  $H \parallel c$ .

$-1.46\text{T/GPa}$  und  $dH_{c2}^c/dp_c = 1.49\text{T/GPa}$ .

Ebenso wie auch schon bei den uniaxialen Druckabhängigkeiten der kritischen Temperatur  $dT_c/dp_i$  sowie des thermodynamischen kritischen Feldes  $dH_c/dp_i$  zeigen die uniaxialen Druckabhängigkeiten von  $dH_{c2}^j/dp_i$  etwa gleich große Amplituden und dieselbe Anisotropie bezüglich der beiden kristallographischen Achsen. Jedoch stellen die Resultate nicht die uniaxialen Druckabhängigkeiten von  $H_{c2}$  bei  $T = 0$  dar, sondern wurden bei einer Temperatur von  $T = 2\text{K}$  bestimmt. Die uniaxialen Druckabhängigkeiten  $dH_{c2}^j/dp_i$  ( $T = 2\text{K}$ ) bestehen somit aus einer Mischung der uniaxialen Druckabhängigkeiten von  $dH_{c2}^j/dp_i$  ( $T = 0$ ) und  $dT_c/dp_i$  ( $H = 0$ ) und sind daher nur bedingt aussagekräftig. Auch ist die Ermittlung der Sprünge schwierig, da der Übergang bei  $H_{c2}^{mid}$  sehr breit, sowie die Sprünge  $\Delta\partial\Delta M/\partial H$  und  $\Delta\lambda_i$  im Übergangsbereich des anfangenden ersten Ordnungsübergangs liegen.

### 5.3 Phasendiagramm

Aus den Daten der thermischen Ausdehnung, Magnetostriktion und Magnetisierung lässt sich für  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  ein  $H(T)$ -Phasendiagramm erstellen, welches in Abbildung 5.13 gezeigt ist.  $T_c$  bzw.  $H_{c2}$  für  $H \parallel a$  und  $H \parallel c$  sind in rötlichen bzw. bläulichen Farben dargestellt. Das Phasendiagramm wurde aus Daten von drei verschiedenen  $\text{KFe}_2\text{As}_2$ -Kristallen zusammengesetzt (S1 - S3), welche für die jeweiligen Messungen von  $\alpha_a$ ,  $\alpha_c$ ,  $\lambda_a$ ,  $\lambda_c$  und  $M$  benutzt wurden. Aus den thermischen Ausdehnungsmessungen wurde  $T_c$  am Mittelpunkt des Übergangs bestimmt.  $H_{c2}$  wurde ebenfalls aus den Magnetostriktionsmessungen am Mittelpunkt der Anomalie bestimmt, während für die Magnetisierungsmessungen  $H_{c2}$  genommen wurde. Die daraus gewonnenen Werte für  $T_c$  und  $H_{c2}$  sind sehr gut miteinander konsistent. Somit ergibt sich für  $H \parallel a$  ein oberes kritisches Feld von  $H_{c2}(T = 0) = 5.1\text{T}$  und für  $H \parallel c$   $H_{c2}(T = 0) = 1.4\text{T}$ , welche gut mit Werten aus der Literatur [89, 90] vergleichbar sind. Die rote gestrichelte Linie wurde zur besseren Übersicht eingezeichnet und dient lediglich als Hilfe. Die rote und blaue durchgezogene Linie in Abbildung 5.13 beschreiben einen Fit der Messdaten im

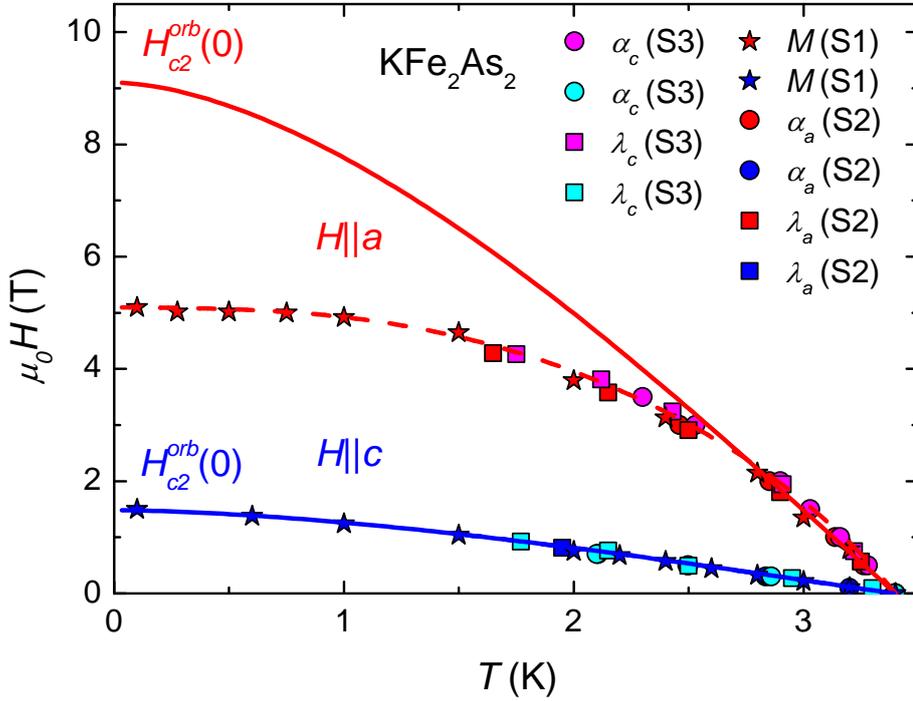


Abbildung 5.13: Phasendiagramm erstellt mit Hilfe von thermischer Ausdehnung (Kreise), Magnetostriktion (Quadrate) und Magnetisierung (Sterne). Die rote und blaue durchgezogene Linie beschreiben einen Fit der Messdaten mittels der Werthamer-Helfand-Hohenberg-Formel (WHH) [149].

„clean limit“ ( $l/\xi \gg 1$  mit  $l$  der mittleren freien Weglänge der Elektronen) mittels der Werthamer-Helfand-Hohenberg-Formel (WHH) [149] bei reiner Limitierung durch den orbitalen Effekt [150]:

$$\ln t = \int_0^\infty \frac{dy}{\text{sh } y} \int_0^1 dx \left[ \cos \left( 0.28 \frac{\alpha_M H}{H_{c2}^{orb}(0)} \frac{y}{t} \right) \times \exp \left( -0.25 \frac{y^2(1-x^2)}{t^2} \frac{H}{H_{c2}^{orb}(0)} \right) - 1 \right] \quad (5.2)$$

mit  $t = T/T_c$ .  $\alpha_M$  entspricht dabei dem Maki-Parameter, welcher die relative Stärke zwischen dem orbitalen und dem Spin-paramagnetischen Effekt beschreibt:

$$\alpha_M = \sqrt{2} \frac{H_{c2}^{orb}(0)}{H_P(0)}. \quad (5.3)$$

Im Falle einer reinen Limitierung des oberen kritischen Magnetfelds  $H_{c2}$  durch den orbitalen Effekt ( $\alpha_M \rightarrow 0$ ) ergibt sich somit  $H_{c2}(T \rightarrow 0) = H_{c2}^{orb}(0)$ .

## 5.4 Diskussion

In diesem Abschnitt wird auf den Einfluss des Pauli-Magnetismus in diesem System eingegangen. Weiterhin werden die gewonnenen uniaxialen Druckabhängigkeiten aus den vorangegangenen Messungen der thermischen Ausdehnung, spezi-

fischen Wärme, Magnetostriktion und Magnetisierung miteinander verglichen und diskutiert.

### 5.4.1 Pauli-Limitierung

Wird ein magnetisches Feld an einem Supraleiter zweiter Art angelegt, so gibt es im Allgemeinen zwei verschiedene Mechanismen, welche die Cooper-Paare aufbrechen und somit Supraleitung zerstören: den orbitalen und den Spin-paramagnetischen Effekt. Beim orbitalen Effekt dringt das magnetische Feld in Form von Flussschläuchen in den Supraleiter ein, um welche sich supraleitende Abschirmströme bilden und die Kondensationsenergie reduzieren. Das orbital limitierte Feld  $H_{c2}^{orb}$  („orbital limit“) ist dabei als das Feld definiert, bei dem sich die eindringenden Flussschläuche überlappen und somit alle Bereiche des Supraleiters normalleitend werden. In der Ginzburg-Landau-Theorie ist es durch  $H_{c2}^{orb} = \Phi_0/2\pi\xi^2$  mit  $\xi$  der Kohärenzlänge und dem Flussquant  $\Phi_0 = 2.07 \times 10^{-15} \text{Tm}^2$  gegeben. Üblicherweise wird  $H_{c2}^{orb}$  in der BCS-Theorie für einen Ein-Band-BCS-Supraleiter mittels der Steigung bei  $T_c$  aus dem  $H$ - $T$ -Phasendiagramm bestimmt. Im Grenzwert schwacher Streuung  $l/\xi \gg 1$  („clean limit“) wird das orbital limitierte Feld  $H_{c2}^{orb}$  mittels  $H_{c2}^{orb} = -0.7 |dH_{c2}/dT|_{T_c} \cdot T_c$  berechnet, wobei  $l$  die mittlere freie Weglänge der Elektronen ist [149]. Aufgrund des grossen Sommerfeld-Koeffizienten in  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  von  $\gamma = 102 \text{mJ/mol K}^2$  ( $\gamma \propto m_{eff}$ ) und  $dH_{c2}/dT = -\Phi_0/2\pi(0.74\xi_0)^2 \propto 1/V_F^2 \propto m_{eff}^2$  ( $V_F$ : Fermigeschwindigkeit,  $m_{eff}$ : effektive Masse) sind große Steigungen  $dH_{c2}/dT$  bzw. große orbitale Felder  $H_{c2}^{orb}$  zu erwarten.

Der Spin-paramagnetische Effekt wird durch das Aufbrechen der Cooper-Paare durch das magnetische Feld beschrieben. Demnach wird bei einem bestimmten Feld  $H_P$  (Pauli-Feld) die Zeeman-Energie größer als die Paarungsenergie, so daß die Cooper-Paare aufbrechen. Die beiden Elektronen, die das Cooper-Paar bilden, richten beide ihre Spins entlang des angelegten magnetischen Feldes aus. Das benötigte magnetische Feld  $H_P$  wird erreicht, wenn die magnetische Zeeman-Energie die supraleitende Kondensationsenergie kompensiert. Mit  $(1/2)\chi_N H_P^2 = (1/2)N(E_F)\Delta^2$  erhält man mit  $\chi_N = 1/2(g\mu_B)^2 N(E_F)$  für das Pauli-Feld  $H_P(0) = g^{-1/2}\Delta/\mu_B$  (Chandrasekhar-Clogston Limit) [151, 152], wobei  $g$  den Landéschen  $g$ -Faktor,  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton,  $\Delta$  die Energielücke und  $N(E_F)$  die Zustandsdichte bei der Fermienergie  $E_F$  beschreibt. Für einen schwach-koppelnden BCS-Supraleiter gilt  $\Delta = 1.76k_B T_c$  womit sich das Pauli-Feld mit  $g = 2$  für freie Elektronen zu  $H_P^{BCS} = 1.84T_c$  berechnet. In realen Materialien ist das tatsächliche obere kritische Feld  $H_{c2}$  von beiden Mechanismen beeinflusst.

Betrachtet man das Phasendiagramm in Abbildung 5.13 so verläuft das obere kritische Feld  $H_{c2}$  für beide Magnetfeldrichtungen  $H \parallel a$  und  $H \parallel c$  bei kleinen magnetischen Feldern nahezu linear und wird in diesem Bereich durch das Auftreten von Flussschläuchen, bis zu deren vollständigem Überlapp, mit zunehmendem Magnetfeld limitiert. Mit folgenden Steigungen bei  $T_c = 3.4\text{K}$   $|dH_{c2}^a/dT|_{T_c} = -3.68\text{T/K}$  und  $|dH_{c2}^c/dT|_{T_c} = -0.58\text{T/K}$  ergibt sich im „clean limit“ (für  $l/\xi \gg 1$ )  $H_{c2}^{orb,a} = 8.7\text{T}$ ,  $H_{c2}^{orb,c} = 1.4\text{T}$ . Für Magnetfelder  $H \parallel c$  stimmt der Wert von  $H_{c2}^{orb} \approx H_{c2}$  im „clean limit“ sehr gut überein.  $H_{c2}$  ist entlang dieser Magnetfeldorientierung durch den orbitalen Effekt gegeben. Hingegen ist der Wert für  $H \parallel a$  deutlich zu gross.

Für höhere Felder entlang  $H \parallel a$  weist die Kurve eine Krümmung auf und flacht ab. In diesem Bereich ist der Limitierung von  $H_{c2}$  aufgrund der Formation von Flussschläuchen eine weitere Limitierung durch den Pauli-Magnetismus überlagert. Um eine Limitierung durch den Pauli-Magnetismus zu erhalten, muss das Feld tief in den Supraleiter eindringen. Ein Maß hierfür stellt der Ginzburg-Landau-Parameter  $\kappa$  dar, welcher sich mit  $H_{c2}^{orb} = 8.7\text{T}$ ,  $H_c = 0.072\text{T}$  und  $H_{c2}^{orb,a} = \sqrt{2}\kappa H_c$  für  $H \parallel a$  zu  $\kappa = 85$  berechnet. Dies zeigt, dass in diesem Fall ein starker Supraleiter zweiter Art vorliegt. Mit  $H_P^{BCS} = 1.84T_c$  ergibt sich für das Pauli-Feld  $H_P = 6.3\text{T} < H_{c2}^{orb,a} = 8.7\text{T}$  ( $> H_{c2}^{orb,c} = 1.4\text{T}$ ) und somit ein Maki-Parameter von  $\alpha_M = 1.9$  für  $H \parallel a$ . In Abbildung 5.14 wurde von theoretischer Seite [153] die reversible Magnetisierung in Abhängigkeit vom Magnetfeld für verschiedene Maki-Parameter berechnet. Für den berechneten Maki-Parameter  $\alpha_M = 1.9$  würde die entsprechende Kurve zwischen Kurven mit ei-

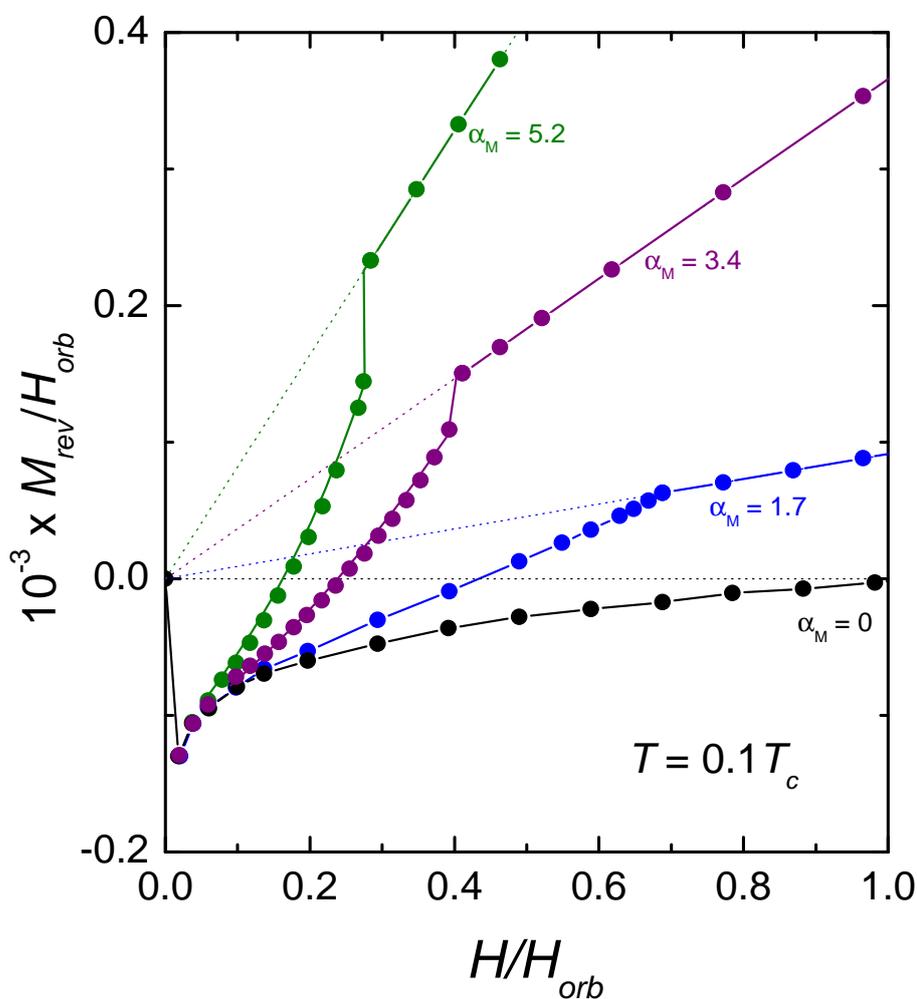


Abbildung 5.14: Reversible Magnetisierung in Abhängigkeit vom Magnetfeld für verschiedene Maki-Parameter bei tiefen Temperaturen [153].

nem Phasenübergang zweiter Ordnung ( $\alpha_M = 1.7$ ) und einem Phasenübergang erster Ordnung ( $\alpha_M = 3.4$ ) liegen. Nach [116] liegt ein Phasenübergang erster Ordnung für  $\alpha_M > 1.8$  vor. Der supraleitende Phasenübergang von  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  befindet sich damit dicht an der Grenze zwischen einem Phasenübergang zweiter und erster Ordnung. Eine beginnende Entwicklung des supraleitenden Phasenübergangs von einem Phasenübergang zweiter zu einem Phasenübergang erster Ordnung aufgrund des starken Pauli-Magnetismus wurde bereits bei tiefen Temperaturen in Messungen der Magnetisierung (Abbildung 5.4) und Magnetostriktion (Abbildung 5.10) in Abschnitt 5.2 beobachtet. Für noch höhere Felder flacht die Kurve weiter ab und erreicht bei  $T = 0$  einen Wert von  $H_{c2} = 5.1\text{T}$ . Hier ist der Limitierung des oberen kritischen Feldes  $H_{c2}$  durch Flussschläuche eine weitere Limitierung durch den starken Pauli-Magnetismus überlagert.

Somit ist  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  als sehr reiner Supraleiter („clean limit“), was Quantenoszillationen [103, 143] und Messungen der spezifischen Wärme [102] zeigen, zusammen mit dem starken Pauli-Limitierungs-Verhalten für  $H \parallel a$  ein sehr aussichtsreicher Kandidat für eine Suche nach einem Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO) [154, 155] Zustand.

## 5.4.2 Druckabhängigkeiten

In Tabelle 5.1 sind alle uniaxialen Druckabhängigkeiten aus den verschiedenen vorangegangenen Messungen zusammengefasst. Um die unterschiedlichen uniaxialen Druckabhängigkeiten direkt miteinander vergleichen zu können, wurden die relativen Druckabhängigkeiten mit Hilfe von  $\gamma_n = 102\text{mJ/mol K}^2$  [102],  $T_c = 3.4\text{K}$ ,  $H_c = 0.072\text{T}$ ,  $\chi^a = 4.1 \times 10^{-5}$  [102],  $\chi^c = 3.2 \times 10^{-5}$  [102],  $H_{c2}^a(2\text{K}) = 4\text{T}$  und  $H_{c2}^c(2\text{K}) = 0.8\text{T}$  berechnet und ebenfalls der Tabelle hinzugefügt. Die größten relativen Druckabhängigkeiten ergeben sich somit für  $T_c$  und  $H_c$ .  $H_{c2}$  wurde dabei nicht berücksichtigt, da es wie schon vorher erwähnt nicht die Druckabhängigkeit von  $dH_{c2}/dp_i$  bei  $T = 0$  widerspiegelt sondern bei  $T = 2\text{K}$  bestimmt wurde und somit eine Mischung der Druckabhängigkeiten von  $dH_{c2}/dp_i(T = 0)$  und  $dT_c/dp_i(H = 0)$  beschreibt. Die Werte der relativen Druckabhängigkeiten  $(1/T_c)dT_c/dp_i$  und  $(1/H_c)dH_c/dp_i$  sind ungefähr gleich groß und weisen dasselbe Vorzeichen auf. Dies war zu erwarten, da die kritische Temperatur  $T_c$  stark mit der Kondensationsenergie und dadurch mit  $H_c$  verknüpft ist.

Betrachtet man die relativen Druckabhängigkeiten von  $(1/\gamma_n)d\gamma_n/dp_i$  sowie  $(1/\chi^j)d\chi^j/dp_i$  im Vergleich zu  $(1/T_c)dT_c/dp_i$  und  $(1/H_c)dH_c/dp_i$ , so sind diese wesentlich kleiner. Weiterhin findet sich keine Beziehung zwischen den Vorzeichen der Druckabhängigkeiten von  $T_c$  und  $\gamma_n$ , was andeutet, daß diese Größen nicht stark miteinander verknüpft sind. In Co- und P-dotierten Systemen [44, 34] sind Druck und Dotierung hingegen stark miteinander verknüpft, und es zeigt sich eine ähnliche Abhängigkeit von  $T_c$  und  $\gamma_n$  mit Druck bzw. Dotierung. In  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  erreicht  $\gamma_n$  den höchsten und  $T_c$  den niedrigsten Wert auf der überdotierten Seite von  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ . Würde es eine ähnliche Beziehung zwischen  $T_c$  und  $\gamma_n$  wie in den Co- und P-dotierten Systemen geben, so würde  $T_c$  unter hydrostatischem Druck abnehmen und  $\gamma_n$  zunehmen. Wie Tabelle 5.1 zeigt, ist dies jedoch für  $dT_c/dp = 2dT_c/dp_a + dT_c/dp_c$  und  $d\gamma_n/dp = 2d\gamma_n/dp_a + d\gamma_n/dp_c$  nicht der Fall. Beide Werte für  $dT_c/dp$  und  $d\gamma_n/dp$  haben ein negatives Vorzeichen.

|  | $\gamma_n = 102 \text{ mJ/mol K}^2$ [102] | $T_c = 3.45 \text{ K}$   | $\chi^a = 4.1 \times 10^{-4}$ [102] | $\chi^c = 3.2 \times 10^{-4}$ [102] | $H_c = 0.072 \text{ T}$            | $H_{c2}^a(T = 2 \text{ K}) = 4 \text{ T}$ | $H_{c2}^c(T = 2 \text{ K}) = 0.8 \text{ T}$ |
|--|---|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|---|---|
| $d\gamma_n/dp_i$ [mJ/mol K <sup>2</sup> GPa] | $dT_c/dp_i$ [K/GPa]                       | $d\chi^a/dp_i$ [1/GPa]   | $d\chi^c/dp_i$ [1/GPa]              | $dH_c/dp_i$ [T/GPa]                 | $dH_{c2}^a/dp_i$ [T/GPa]           | $dH_{c2}^c/dp_i$ [T/GPa]                  |   |
| $\alpha$ -Achse                              | -7.74                                     | -1.92                    | $4.13 \times 10^{-6}$               | -0.049                              | -4.27                              | -1.46                                     |   |
| $c$ -Achse                                   | -4.81                                     | 2.10                     | $-3.08 \times 10^{-5}$              | 0.046                               | 4.55                               | 1.49                                      |   |
| Volumen                                      | -20.29                                    | -1.76                    | $-2.25 \times 10^{-5}$              | -0.052                              | -3.99                              | -1.43                                     |   |
|  | $1/\gamma_n \times d\gamma_n/dp_i$        | $1/T_c \times dT_c/dp_i$ | $1/\chi^a \times d\chi^a/dp_i$      | $1/H_c \times dH_c/dp_i$            | $1/H_{c2}^a \times dH_{c2}^a/dp_i$ | $1/H_{c2}^c \times dH_{c2}^c/dp_i$        |   |
| $\alpha$ -Achse                              | -0.076                                    | -0.56                    | -0.035                              | -0.709                              | -1.068                             | -1.825                                    |   |
| $c$ -Achse                                   | -0.047                                    | 0.61                     | -0.016                              | 0.664                               | 1.138                              | 1.863                                     |   |
| Volumen                                      | -0.199                                    | -0.51                    | -0.086                              | -0.754                              | -0.998                             | -1.788                                    |   |
|  | $d \ln \gamma_n / d \ln V$                | $d \ln T_c / d \ln V$    | $d \ln \chi^a / d \ln V$            | $d \ln H_c / d \ln V$               | $d \ln H_{c2}^a / d \ln V$         | $d \ln H_{c2}^c / d \ln V$                |   |
| Grüneisen                                    | -8.9                                      | -22.9                    | -3.9                                | -33.9                               | -44.8                              | -80.5                                     |   |

Tabelle 5.1: Tabelle mit verschiedenen uniaxialen Druckabhängigkeiten, normalisierten uniaxialen Druckabhängigkeiten sowie Grüneisen Parametern von  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  entlang der kristallographischen  $a$ - bzw.  $c$ -Achse.

Zusätzlich wurden Grüneisen-Parameter mit Hilfe des Kompressionsmoduls  $B = 45\text{GPa}$  aus Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) [156] berechnet. Diese sind ebenfalls in Tabelle 5.1 aufgeführt. Für die Grüneisen-Parameter von  $\gamma_n$  und  $T_c$  ergeben sich damit, was sowohl die Amplitude und das Vorzeichen betrifft, vergleichbare Werte wie sie schon in verschiedenen U-basierten Schwer-Fermion-Systemen gefunden worden sind [157]. In diesen Systemen wurden solche Werte im Hinblick auf eine negative Druckabhängigkeit des Kopplungsmechanismus diskutiert. Aufgrund der sehr ähnlichen Grüneisen-Parameter liegt möglicherweise ein ähnliches physikalisches Verhalten in  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  vor. Dies unterstützend lässt sich  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  zudem als ein 3d-Schwer-Fermion-Metall beschreiben [102], was erneut auf ein ähnliches Verhalten zwischen  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  und Schwer-Fermion-Systemen schliessen lässt.

## 5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  mit Messungen der spezifischen Wärme, Magnetisierung, thermischen Ausdehnung und Magnetostriktion in verschiedenen Magnetfeldern und Magnetfeldrichtungen untersucht. Aus allen Messungen wurde ein Phasendiagramm für beide Magnetfeldrichtungen konstruiert und jeweils das orbital-limitierende Feld  $H_{c2}^{orb}$  und das Pauli-Feld  $H_P$  berechnet. Dabei ließ sich durch Magnetisierungsmessungen eine starke Pauli-Limitierung für Magnetfeldrichtungen  $H \parallel a$  bei tiefen Temperaturen beobachten und zeigen, dass der supraleitende Phasenübergang von  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  dicht an der Grenze zwischen einem Phasenübergang zweiter und erster Ordnung liegt. Zudem war eine beginnende Entwicklung des supraleitenden Phasenübergangs von einem Phasenübergang zweiter zu einem Phasenübergang erster Ordnung aufgrund des starken Pauli-Magnetismus ebenfalls in Messungen der thermischen Ausdehnung und Magnetostriktion sichtbar.

Weiterhin wurden aus allen Messungen diverse Druckabhängigkeiten von  $\gamma$ ,  $\chi$ ,  $T_c$ ,  $H_{c2}$  und  $H_c$  bestimmt. Es zeigte sich, dass die Druckabhängigkeiten von  $T_c$ ,  $H_{c2}$  und  $H_c$  stark miteinander verknüpft und sehr anisotrop sind. Jedoch unterscheiden sich die relativen uniaxialen Druckabhängigkeiten von  $T_c$  und  $H_c$  deutlich von  $\gamma$  und  $\chi$ . Hierdurch konnte gezeigt werden, dass im Gegensatz zum Co- und P-dotiertem System, keine direkte Proportionalität zwischen  $\gamma$  und  $T_c$  besteht.  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  unterscheidet sich in dieser Hinsicht deutlich von anderen Systemen aus der 122-Gruppe der Eisen-basierten Supraleiter.

# Kapitel 6

## Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>: Flussliniensmelzen

### 6.1 Einleitung

Im Folgenden wird die Supraleitung bzw. der supraleitende Übergang des Ba<sub>1-x</sub>-K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>-Systems in magnetischen Feldern mittels thermischer Ausdehnung, spezifischer Wärme und Magnetisierung untersucht. Dazu wurden Kristalle aus Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> mit Dotierungen von  $x = 0.215, 0.335, 0.35, 0.514$  und  $0.589$  verwendet, welche von Dr. Thomas Wolf am KIT hergestellt (siehe Abschnitt 4.2.2) und deren Zusammensetzungen mittels Röntgendiffraktometrie und durch EDX (energy-dispersive x-ray analysis) bestimmt wurden. Bei tiefen Temperaturen zeigt das Magnetfeld auf das Verhalten der thermischen Ausdehnung einen großen Einfluss. Bei angelegtem Magnetfeld verlaufen die Kurven von  $\alpha/T$  für  $T \rightarrow 0$  nicht mehr gegen Null, sondern werden hin zu positiven bzw. negativen Werten verschoben. Dies könnte ein Hinweis auf mehrere Energielücken in diesem System sein, wobei das maximale angelegte Feld von 10T ausreichen würde, um eine kleine Energielücke zu schließen ( $10\text{T} \geq H_{c2}^S$ ). Alle Kristalle zeigen zusätzlich zu den deutlichen supraleitenden Anomalien in der thermischen Ausdehnung auch Anomalien in den Aufheizkurven knapp unterhalb der kritischen Übergangstemperatur  $T_c$ , welche in den Abkühlkurven nicht zu sehen sind. Diese Anomalien erinnern sehr stark in ihrer Form und Position an Anomalien in Kuprat-Supraleitern (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> ) [94, 158], welche im Zusammenhang mit dem Schmelzen des Flussliniengitters stehen. Für weitere Untersuchungen und Messungen der spezifischen Wärme und Magnetisierung wurden einige dieser Proben nach Hong Kong an die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rolf Lortz geschickt, wo ein Flusslinienschmelzübergang in diesen Proben beobachtet werden konnte.

### 6.2 Messergebnisse

#### 6.2.1 Thermische Ausdehnung

Messungen der thermischen Ausdehnung wurden mit demselben kapazitiven Dilatometer durchgeführt (siehe Abbildung 4.1 (b)) wie es bereits im vorangegan-

genen Kapitel benutzt wurde. Bei unterschiedlichen konstanten Magnetfeldern zwischen 0 und 10T wurde die relative Längenänderung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse während des Abkühlungs- und im Anschluss während des Aufheizvorgangs gemessen und daraus der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha(T) = (1/L) \times dL/dT$  berechnet. Auch hier wurden mehrere Messungen hintereinander durchgeführt und die Abkühl- sowie die Aufheizkurven jeweils gemittelt. Bei allen Messungen wurde das Magnetfeld parallel zur  $c$ -Achse angelegt ( $H \parallel c$ ).

### Messungen ohne Magnetfeld: $H = 0$

In allen Messungen in Abbildungen 6.2 - 6.6 sind deutliche supraleitende Anomalien für alle Magnetfelder zu erkennen. Aus den Aufheizkurven im Nullfeld wurden kritische Temperaturen von  $T_c(0) = 22, 30.6, 38.1, 33.7$  und  $28.3\text{K}$  auf der Mitte des supraleitenden Übergangs für die unterschiedlichen Dotierungen von  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  ermittelt. Diese  $T_c$ -Werte sind in Abbildung 6.1 (schwarze Symbole) zusammen mit Daten von Avci et al [70] in einem  $T$ - $x$ -Phasendiagramm aufgetragen. Bis auf die Dotierung von  $x = 0.335$  mit  $T_c = 30.6\text{K}$  ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der ermittelten kritischen Temperaturen mit den Literaturdaten. Betrachtet man die supraleitenden Anomalien der thermischen Ausdehnung in Zusammenhang mit dem Phasendiagramm in Abbildung 6.1, so ergibt sich ein positiver (negativer) Sprung in  $\alpha_a$  bei Dotierungen mit (ohne)

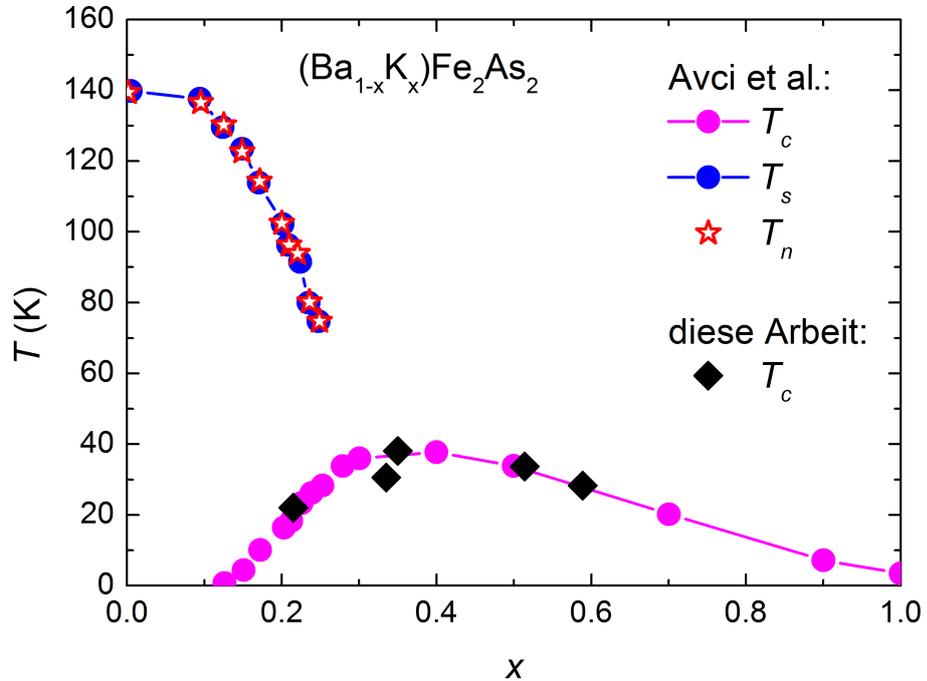


Abbildung 6.1: Phasendiagramm von  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  aus [70] im Vergleich zu den gewonnenen kritischen Temperaturen  $T_c(x)$  aus der thermischen Ausdehnung (schwarze Symbole).

vorliegender struktureller/magnetischer Ordnung. Wie schon im vorangegangenen Kapitel 5 für  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  berechnet wurde, ergibt sich mit einem positiven (negativen) Vorzeichen des Sprungs von  $\alpha_a$  bei  $T_c$  zusammen mit der Ehrenfest-Beziehung 3.24 eine positive (negative) Druckabhängigkeit von  $T_c$  für Dotierungen mit (ohne) struktureller/magnetischer Ordnung in  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ . Der Sprung aus der spezifischen Wärme ist stets positiv und beeinflusst daher das Vorzeichen der Druckabhängigkeit von  $T_c$  nicht. Vergleicht man die Druckabhängigkeiten von  $T_c$  mit denen des Co-dotierten Systems  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  [34, 145], so weisen diese entgegengesetzte Vorzeichen auf. Dieses konträre Verhalten ist ein deutlicher Unterschied zwischen dem K- und dem Co-dotierten System.

### Messungen in Magnetfeldern: $H \neq 0$

Abbildung 6.7 zeigt die Entwicklung der kritischen Temperatur mit dem Magnetfeld für verschiedene Dotierungen aus den Messungen der thermischen Ausdehnung im Magnetfeld (Abbildungen 6.2 - 6.6). Dabei wurde  $T_c$  in der Mitte des supraleitenden Phasenübergangs der jeweiligen Magnetfelder aus den Aufheizkurven bestimmt. Um die Steigungen der einzelnen Kurven besser miteinander vergleichen zu können, wurde in Abbildung 6.7 das Magnetfeld  $H$  über der reduzierten Temperatur  $T/T_c(H=0)$  aufgetragen. Alle fünf Kurven lassen einen mehr oder weniger linearen Verlauf bis zu Magnetfeldern von 10T erkennen. Mittels linearer Näherung von 0 bis 10T der verschiedenen Kurven ergeben sich für die Dotierungen  $x = 0.215, 0.335, 0.35, 0.514$  und  $0.589$  folgende Steigungen nahe  $T_c$   $|dH_{c2}/dT|_{T_c} = -3.97, -6.31, -6.60, -5.37$  und  $-4.36\text{T/K}$ . Die Dotierung mit der höheren bzw. höchsten kritischen Übergangstemperatur  $T_c$

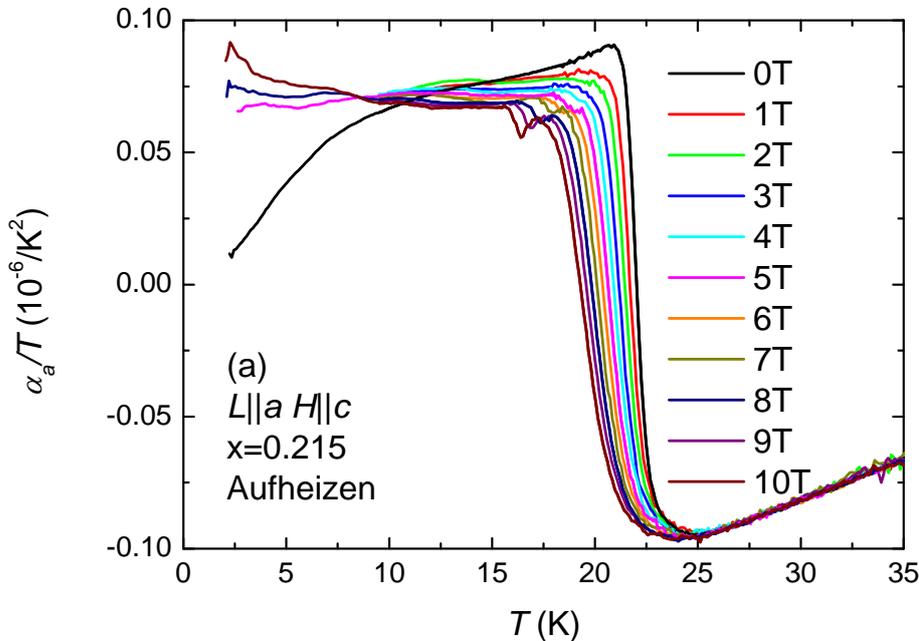


Abbildung 6.2:  $\alpha_a/T$  von  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $x = 0.215$ ) während des Aufheizens.

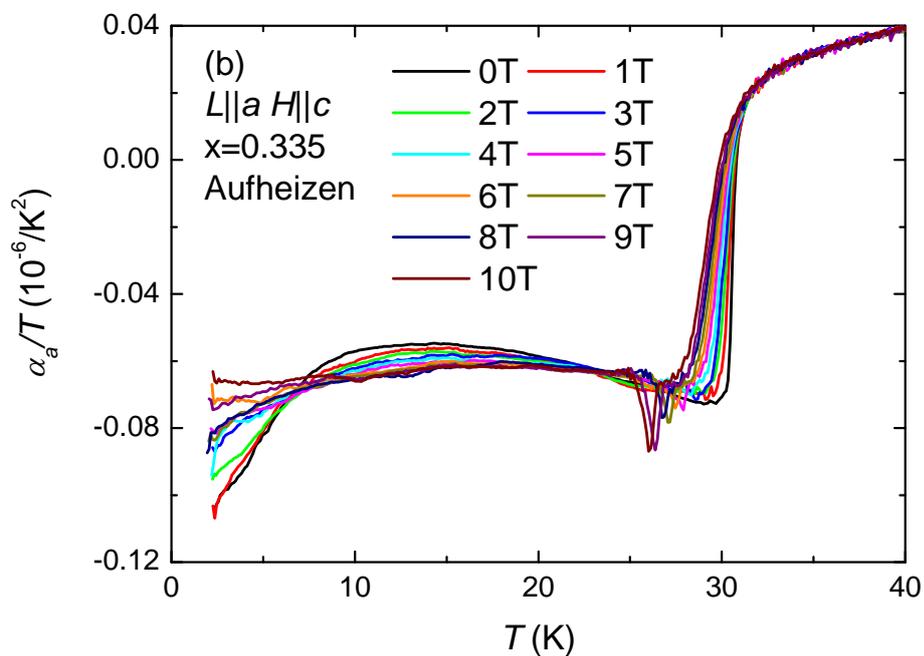


Abbildung 6.3:  $\alpha_a/T$  von  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $x = 0.335$ ) während des Aufheizens. Diese Probe weicht vom Phasendiagramm in Abbildung 6.1 ab und fällt so im Gegensatz zu anderen Proben etwas aus der Reihe (siehe Text).

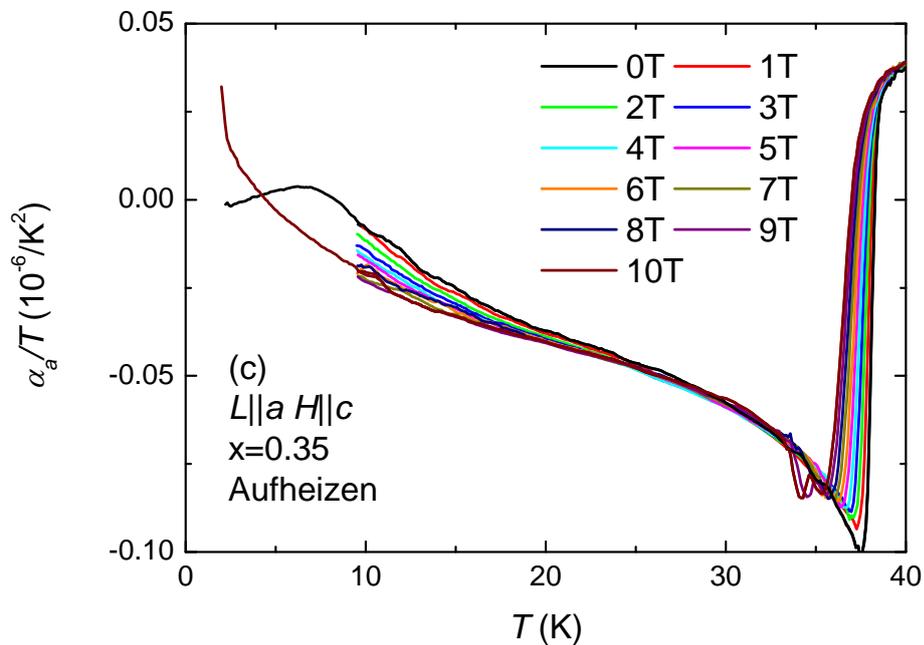


Abbildung 6.4:  $\alpha_a/T$  von  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $x = 0.35$ ) während des Aufheizens.

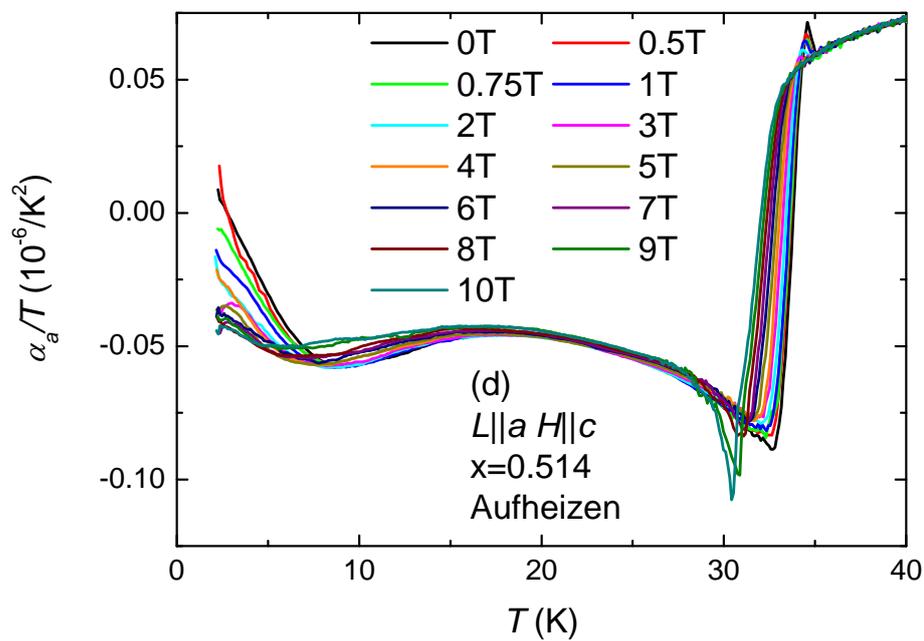


Abbildung 6.5:  $\alpha_a/T$  von  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $x = 0.514$ ) während des Aufheizens.

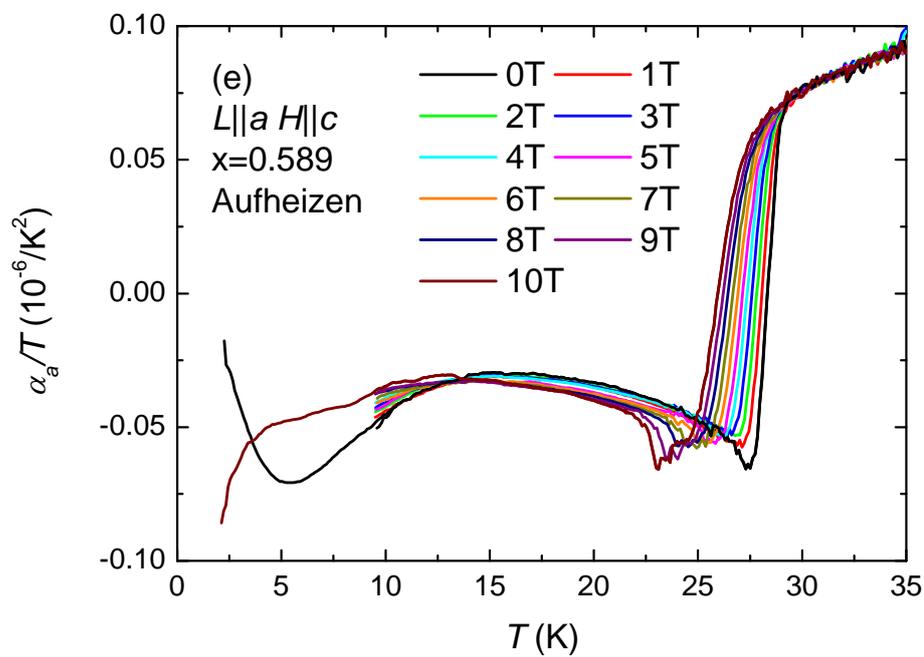


Abbildung 6.6:  $\alpha_a/T$  von  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $x = 0.589$ ) während des Aufheizens.

besitzt auch die grössere bzw. grösste Steigung. Dieses Verhalten trifft auf alle Dotierungen mit Ausnahme von  $x = 0.335$  zu, welche ebenfalls schon etwas vom Phasendiagramm in Abbildung 6.1 abweichte. Mit den Steigungen lässt sich im Grenzwert starker Streuung  $l/\xi \ll 1$  („dirty limit“) jeweils das orbital limitierte Feld  $H_{c2}^{orb} = -0.69 |dH_{c2}/dT|_{T_c} \cdot T_c$  berechnen [149], wobei  $l$  die mittlere freie Weglänge der Elektronen ist. Somit ergeben sich Felder von  $H_{c2}^{orb} = 60, 133, 173, 124$  und  $85\text{T}$ , welche qualitativ sehr gut mit Werten von  $H_{c2}^{orb} \approx 120 - 155\text{T}$  [92, 106, 159] für optimal dotiertes  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  aus der Literatur vergleichbar sind.

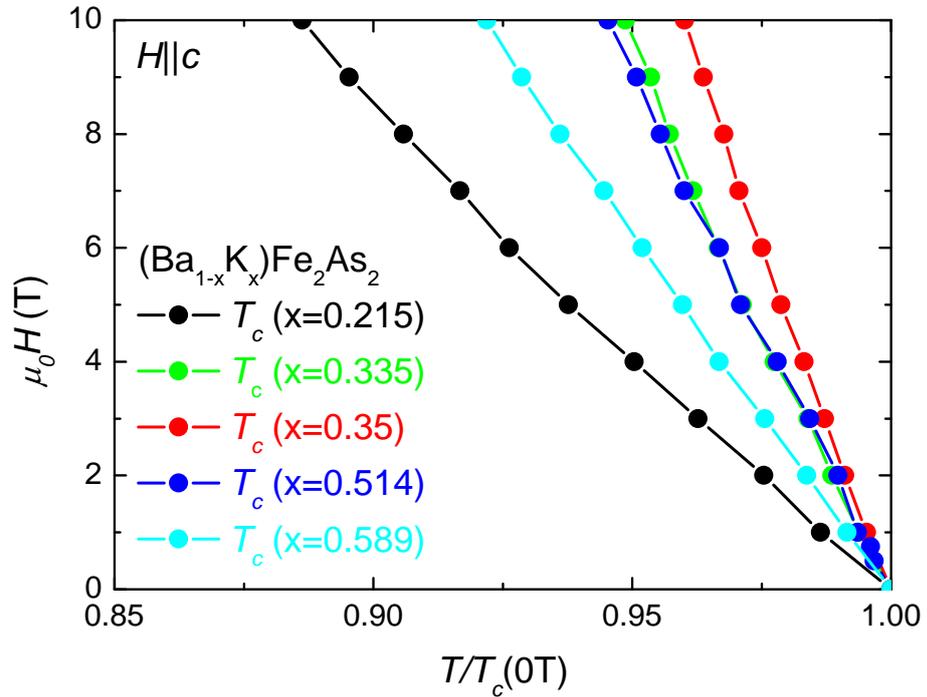


Abbildung 6.7: Entwicklung der kritischen Temperatur mit dem Magnetfeld für verschiedene Dotierungen.

### Verhalten bei tiefen Temperaturen

Bei tiefen Temperaturen zeigt sich ein weiterer Effekt des magnetischen Feldes auf das Verhalten der thermischen Ausdehnung. Für  $T \rightarrow 0$  geht der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  gegen Null. Bei angelegtem Magnetfeld wird  $\alpha(H)/T$  gegenüber  $\alpha(H=0)/T$  jedoch für  $T \rightarrow 0$  etwas verschoben. Dies ist in den Abbildungen 6.2 - 6.6 über den gesamten Temperaturbereich, bis hin zu tiefen Temperaturen von  $T \approx 2.5\text{K}$  in unterschiedlichen Magnetfeldern bis zu  $10\text{T}$  dargestellt. Am deutlichsten zeigt sich dieses Verhalten für die Dotierungen von  $x = 0.215$  und  $x = 0.514$ . Hier ist ein deutlicher Effekt des magnetischen Feldes auf das Verhalten der thermischen Ausdehnung bei tiefen Temperaturen erkennbar. Mit angelegtem Magnetfeld wird  $\alpha/T$  der unterdotierten (überdotierten) Probe für  $T \rightarrow 0$  zu positiven (negativen) Werten verschoben. Lediglich für

die Probe mit einer Dotierung von  $x = 0.335$  erhält man ein abweichendes Verhalten. Diese Probe, wie im weiteren Verlauf zu sehen ist, fügt sich im Vergleich zu den anderen gemessenen Proben auch nicht so gut in das Phasendiagramm in Abbildung 6.1 ein. Dieses Verhalten bei tiefen Temperaturen mit dem Magnetfeld deutet möglicherweise auf zusätzliche Energielücken („Multi-Gap“-Verhalten) in  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  hin.

### Vergleich der Abkühl- und der Aufheizkurven

Die folgenden Abbildungen 6.8 - 6.12 zeigen den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  für verschiedene Dotierungen  $x = 0.215, 0.335, 0.35, 0.514$  und  $0.589$  von  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  entlang der kristallographischen  $a$ -Achse bei unterschiedlichen Magnetfeldern von 0 bis zu 10T im Temperaturbereich um den supraleitenden Phasenübergang bei  $T_c$ . In Abbildung (a) sind jeweils die Abkühlkurven und in (b) jeweils die Aufheizkurven dargestellt. In allen Messungen sind deutliche supraleitende Anomalien sowohl in den Abkühl- als auch in den Aufheizkurven bei  $T_c$  zu erkennen, welche mit zunehmendem magnetischen Feld hin zu kleineren Temperaturen verschieben. Weiterhin sind in allen Aufheizkurven (ab bestimmten Magnetfeldern) knapp unterhalb von  $T_c$  scharfe spitzenartige Anomalien bei  $T_{peak}$  zu beobachten, welche sich bei höheren angelegten magnetischen Feldern immer stärker ausbilden. Diese sind in den Abkühlkurven nicht vorhanden, was auf einen nicht thermodynamischen Ursprung schließen lässt. In  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [158] wurden sehr ähnliche Anomalien beobachtet, welche durch den Zerfall von Nichtgleichgewichts-Abschirmströmen nahe eines Flusslinienschmelzübergangs zweiter Ordnung hervorgerufen wurden [160]. Für die Dotierung von  $x = 0.514$  ist zusätzlich zu den beiden anderen Anomalien noch eine weitere kleine Anomalie oberhalb von  $T_c$ , sowohl in der Abkühl- auch als in der Aufheizkurve, zu erkennen. Bei dieser Anomalie handelt es sich vermutlich um ein „Artefakt“, welches möglicherweise durch kleine falsch ausgerichtete Kristallbereiche mit etwas höherem  $T_c$  hervorgerufen wird und bei Magnetfeldern über 3T verschwindet. Zudem zeigen andere Kristalle der gleichen Charge nicht dieses Verhalten, weshalb auf diesen Punkt im Folgenden nicht weiter eingegangen wird.

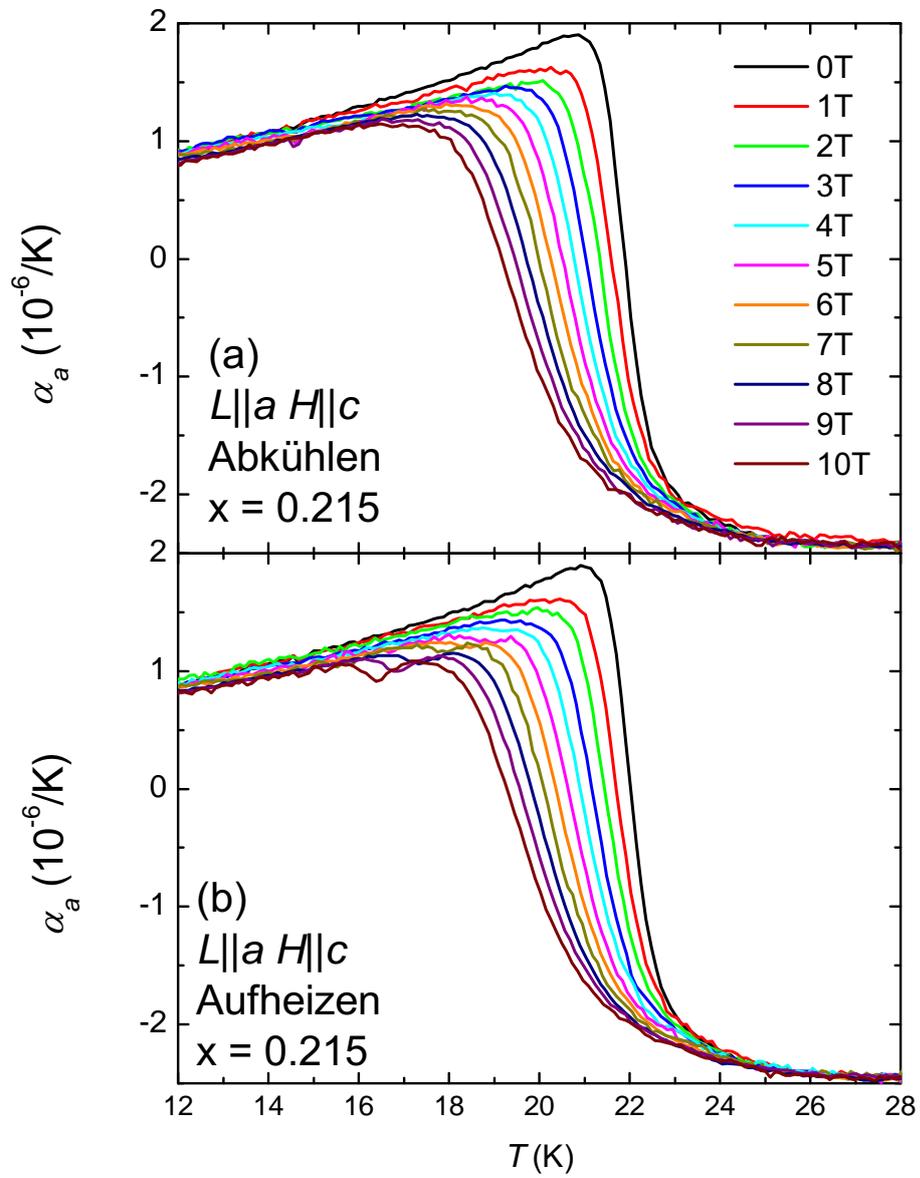


Abbildung 6.8: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  mit  $x = 0.215$  entlang der kristallographischen  $a$ -Richtung während des Abkühlens (a) und des Aufheizens (b).

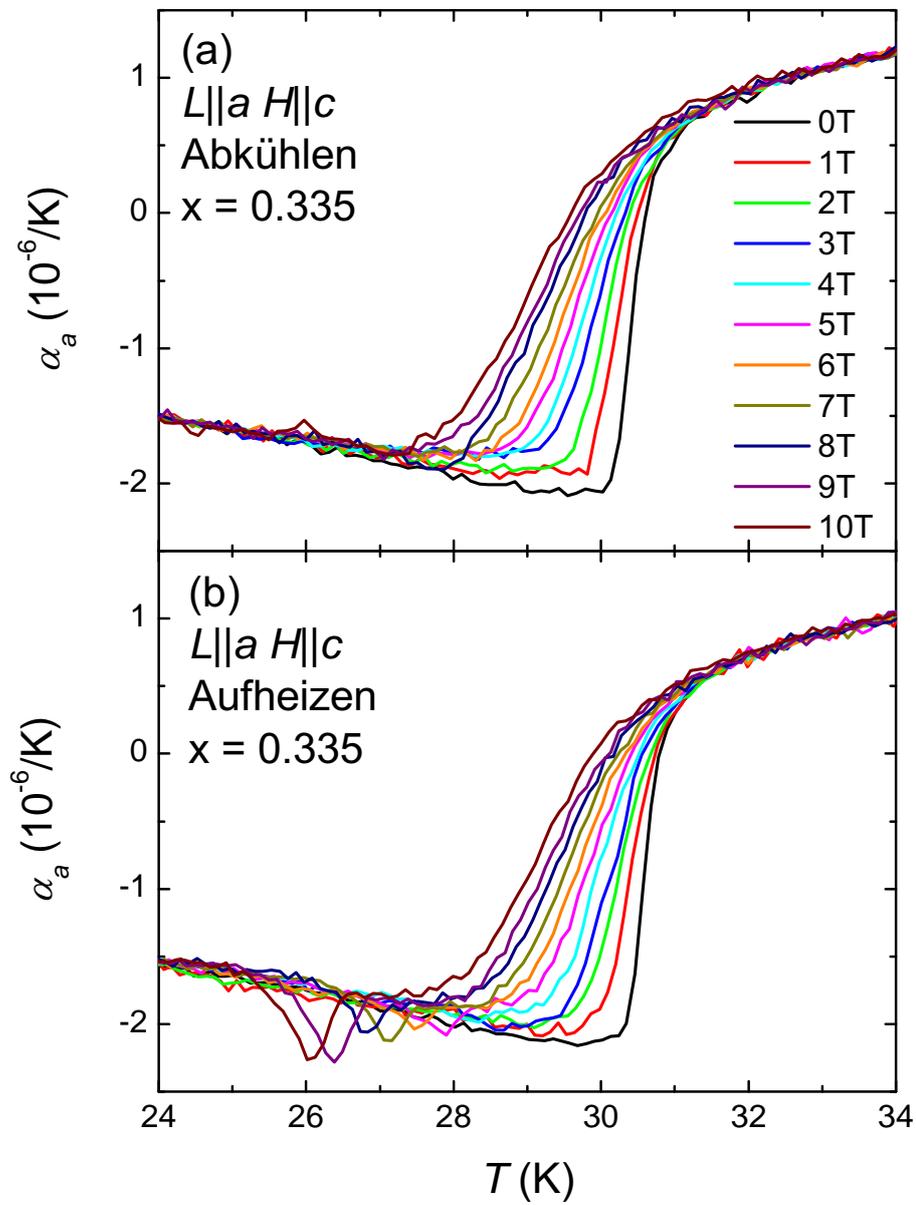


Abbildung 6.9: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  mit  $x = 0.335$  entlang der kristallographischen  $a$ -Richtung wuehrend des Abkuehlens (a) und des Aufheizens (b).

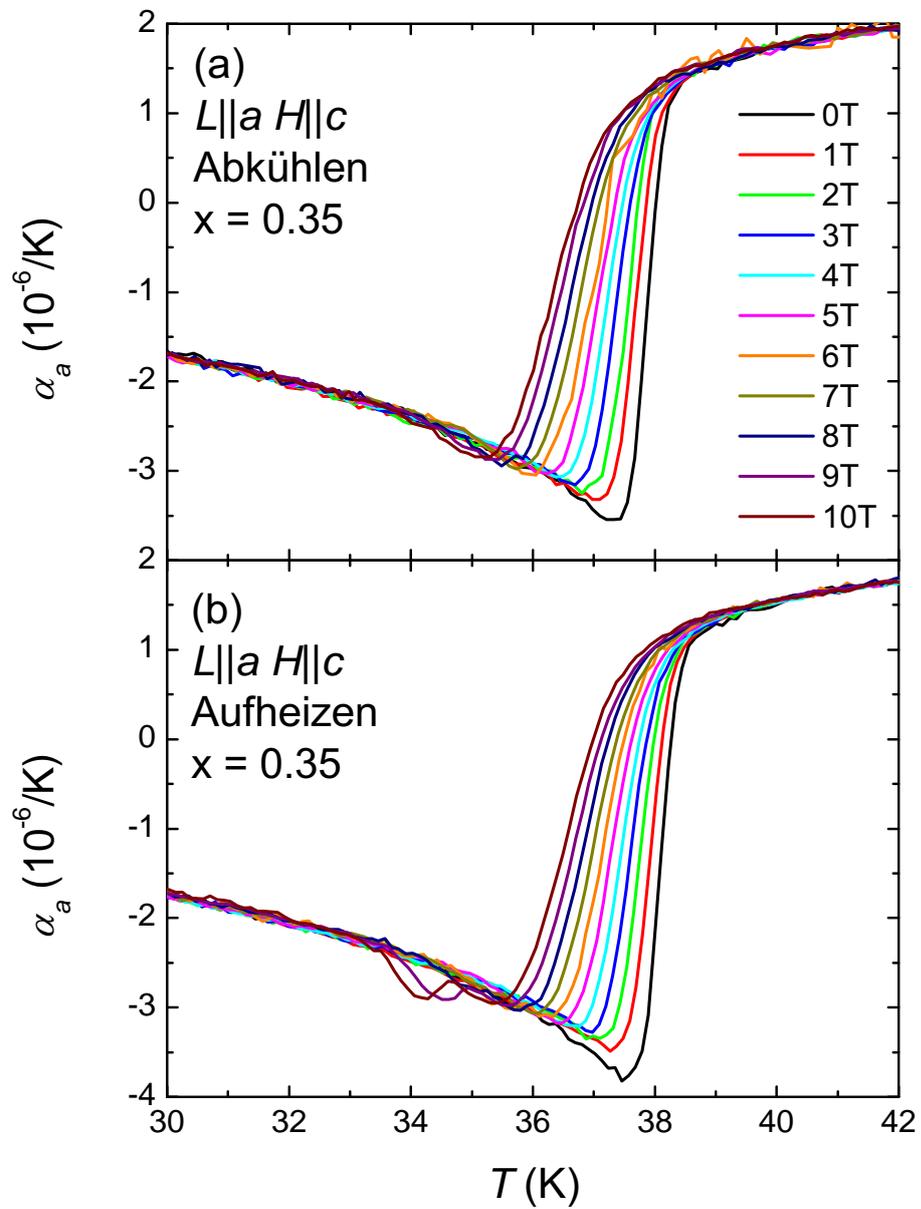


Abbildung 6.10: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  mit  $x = 0.35$  entlang der kristallographischen  $a$ -Richtung wuehrend des Abkuehlens (a) und des Aufheizens (b).

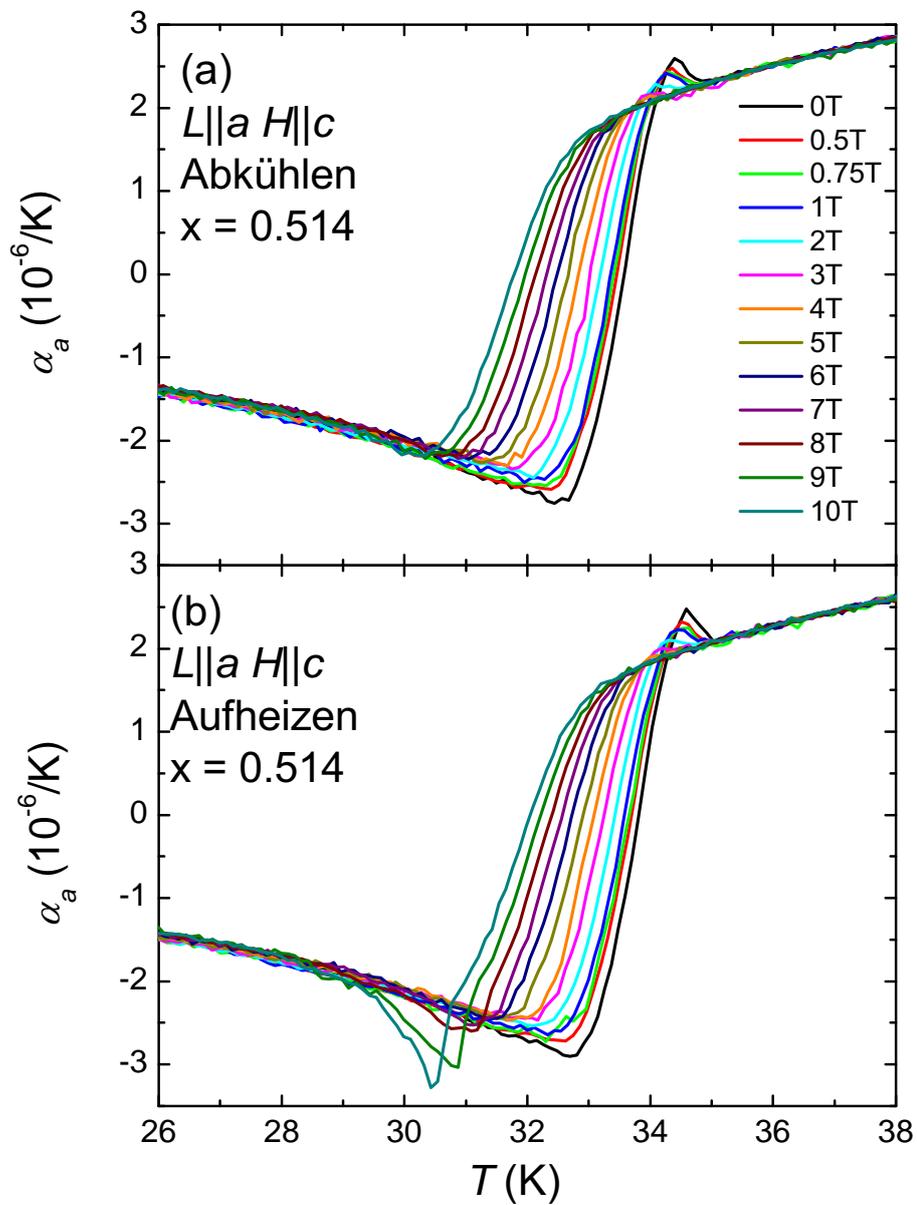


Abbildung 6.11: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  mit  $x = 0.514$  entlang der kristallographischen  $a$ -Richtung während des Abkühlens (a) und des Aufheizens (b).

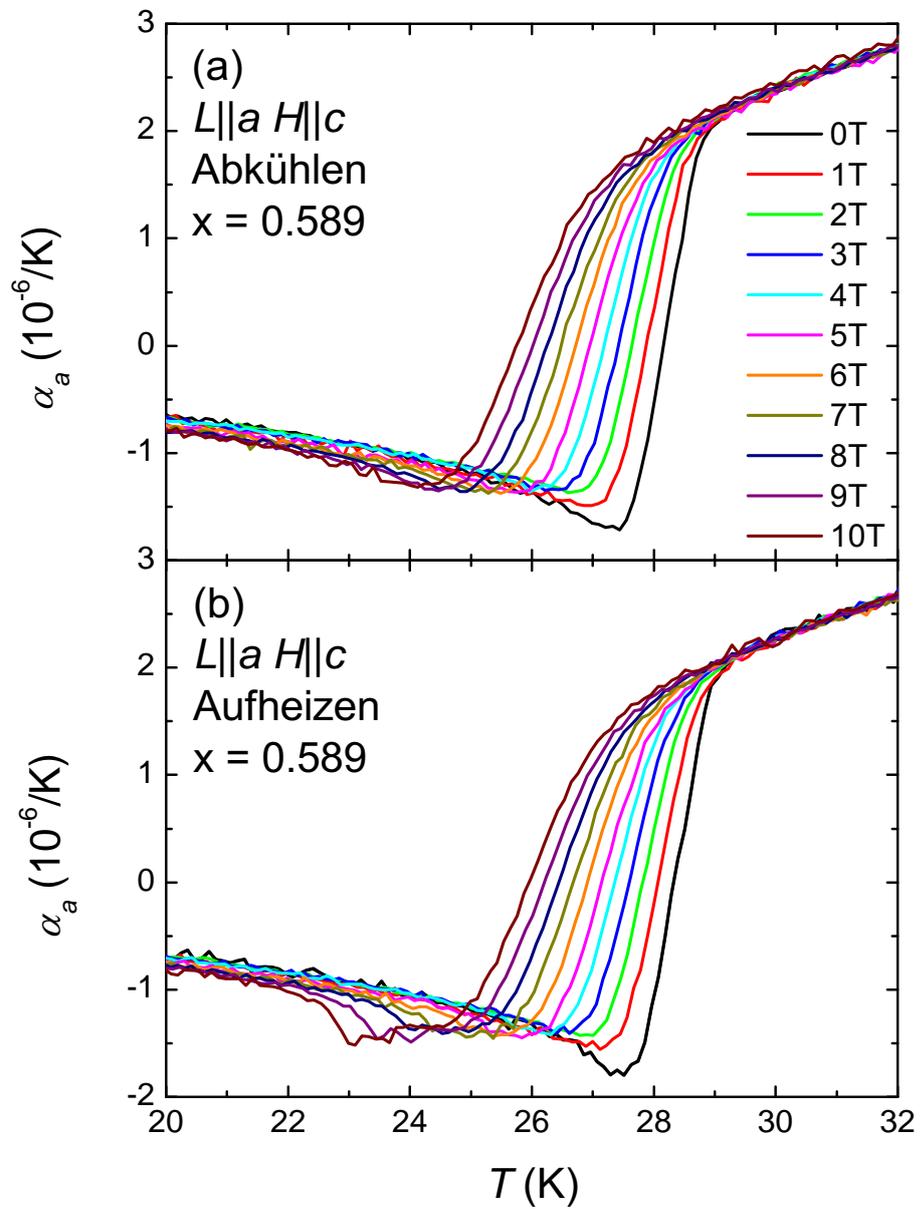


Abbildung 6.12: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  mit  $x = 0.589$  entlang der kristallographischen  $a$ -Richtung während des Abkühlens (a) und des Aufheizens (b).

### Entwicklung von $T_{peak}$ mit magnetischem Feld

In Abbildungen 6.13 (a) - (e) wird die Anomalie bei  $T_{peak}$  in Abhängigkeit von Magnetfeld für verschiedene Dotierungen untersucht. Dazu wurden die Abkühlkurven so über die jeweiligen Aufheizkurven gelegt und im Anschluss abgezogen, dass die supraleitenden Anomalien verschwinden und nur die Anomalien bei  $T_{peak}$  als Spitzen übrig bleiben. Die einzelnen Kurven der jeweiligen Dotierung wurden zudem zur besseren Übersicht entlang der y-Achse verschoben. Für Dotierungen von  $x = 0.215$  und  $x = 0.589$  wurden die Messungen nur bis Temperaturen von  $T = 35\text{K}$  durchgeführt. Für alle Dotierungen zeigen sich für Magnetfelder bis  $\mu_0 H \approx 4\text{T}$  zunächst keine Anomalien. Diese entwickeln sich erst bei höheren Magnetfeldern und schieben gleichzeitig zu kleineren Temperaturen, wobei sie für die verschiedenen Dotierungen unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Für das höchste erreichbare Magnetfeld von  $10\text{T}$  sind die Anomalien dann am grössten bzw. am besten zu erkennen. In Abschnitt 6.3.1 wird die Anomalie weiter diskutiert und mit anderen Messungen wie spezifischer Wärme und Magnetisierung verglichen.

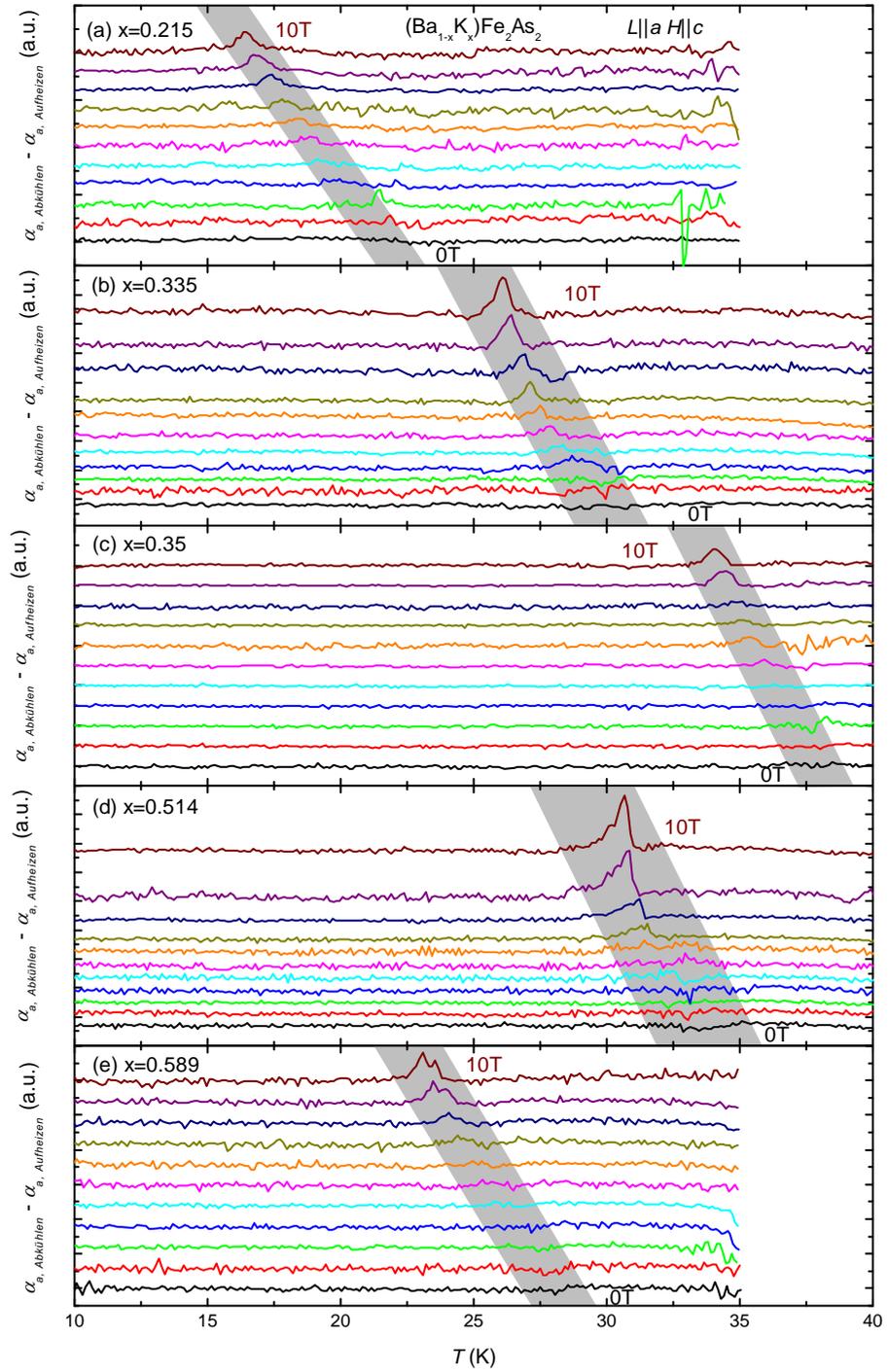


Abbildung 6.13: Entwicklung von  $T_{peak}$  mit magnetischem Feld in  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  für Dotierungen von (a)  $x = 0.215$ , (b)  $x = 0.335$ , (c)  $x = 0.35$ , (d)  $x = 0.514$  und (e)  $x = 0.589$ .

### $H$ - $T$ -Phasendiagramme für verschiedene Dotierungen

In Abbildung 6.14 sind jeweils die vorherigen bestimmten Werte für  $T_c$  (Kreise) und  $T_{peak}$  (Quadrate) der unterschiedlichen Dotierungen in einem  $H$ - $T$ -Phasendiagramm zusammenfassend dargestellt. Die durchgezogenen Linien stellen eine lineare Näherung der kritischen Übergangstemperaturen mit den vorher bestimmten Steigungen dar. Die gestrichelten Linien beschreiben ein Potenzgesetz der Form  $\mu_0 H_m \approx (1 - T_m/T_c(0T))^{2\nu}$  mit  $\nu = 0.67$ , dem kritischen Exponenten der 3d-XY-Universalitätsklasse. In Abschnitt 6.3.2 wird das  $H$ - $T$ -Phasendiagramm von  $\text{Ba}_{0.486}\text{K}_{0.514}\text{Fe}_2\text{As}_2$  mit Daten aus der spezifischen Wärme sowie der Magnetisierung weiter vervollständigt und näher auf das Potenzgesetz in Zusammenhang mit dem Schmelzen des Flussliniengitters eingegangen.

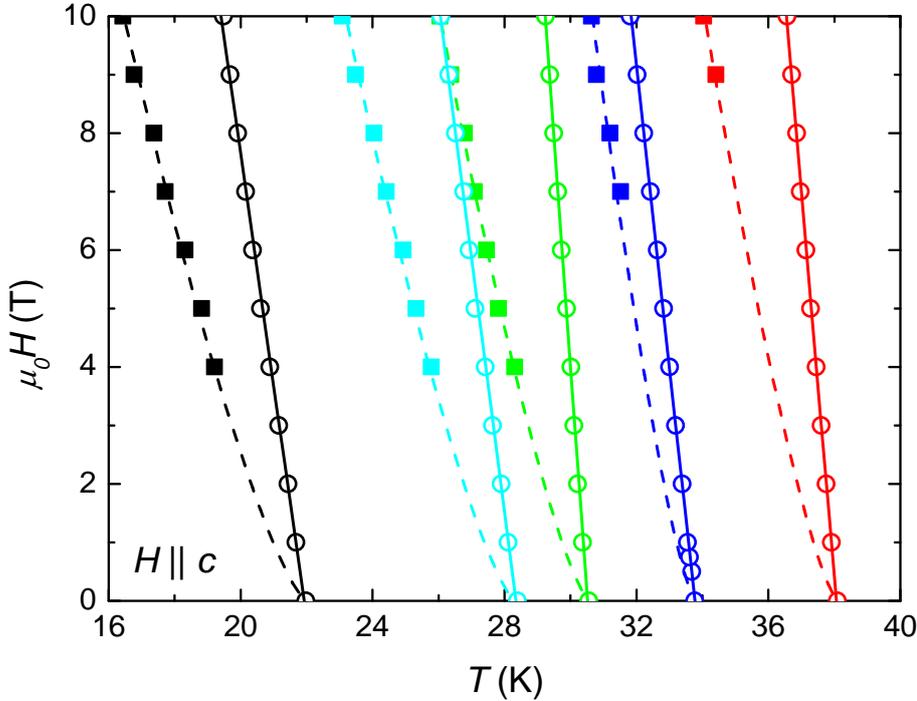


Abbildung 6.14:  $H$ - $T$ -Phasendiagramme, ermittelt aus der thermischen Ausdehnung von  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  für Dotierungen von  $x = 0.215$  (schwarz),  $x = 0.335$  (grün),  $x = 0.35$  (rot),  $x = 0.514$  (blau) und  $x = 0.589$  (cyan). Die durchgezogenen Linien stellen eine lineare Näherung der kritischen Übergangstemperaturen dar. Die gestrichelten Linien beschreiben ein Potenzgesetz der Form  $\mu_0 H_m \approx (1 - T_m/T_c(0T))^{2\nu}$  mit  $\nu = 0.67$ .

### 6.2.2 Spezifische Wärme

Um weitere Informationen über die Anomalie knapp unterhalb des supraleitenden Phasenübergangs zu erhalten, wurde ein Kristall mit einer Dotierung von  $x = 0.514$ , welcher vorher schon mittels thermischer Ausdehnung untersucht

wurde, nach Hong Kong an die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rolf Lortz geschickt. Die folgenden Messungen der spezifischen Wärme wurden dort an einem Kristallstück mit einer geringen Masse von  $60\mu\text{g}$  mittels eines hochauflösenden Mikrokalorimeters durchgeführt, welches perfekt für solche Messungen ausgelegt ist. Damit können Messungen der spezifischen Wärme mittels der Relaxationsmethode (siehe Abschnitt 4.1.2) mit einer Genauigkeit von 1% oder der AC-Methode durchgeführt werden. Die folgenden Daten wurden mit der AC-Methode aufgenommen und mit der Relaxationsmethode kalibriert; dabei zeigen die Abkühl- und die Aufheizkurven keine Unterschiede [137, 161].

Abbildung 6.15 (a) zeigt die totale spezifische Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur bei magnetischen Feldern  $H \parallel c$  von 0 - 14T. Der supraleitende Phasenübergang bei  $T_c \approx 34.3\text{K}$  ist als leicht verbreiteter Sprung zu erkennen. Mit Erhöhung des magnetischen Feldes verschiebt sich  $T_c$  zu kleineren Temperaturen, wobei der Sprung sich weiter verbreitert. Mit einer entropieerhaltenden Konstruktion, wie sie in [59] gebraucht wurde, ergibt sich der Sprung in der spezifischen Wärme für  $H = 0$  zu  $\Delta C_p/T_c = 0.11\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-2}$ . Vergleichbare Werte von  $\Delta C_p/T_c = 0.1\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-2}$  für einen Kristall mit  $T_c \approx 34.6\text{K}$  finden sich in [92]. Für weitere Untersuchungen des Flussliniensmelzübergangs wurde in Abbildung 6.15 (b) die Messung für  $H = 0$  als Untergrund von den anderen Messungen mit angelegtem Feld abgezogen. Zur besseren Übersicht wurden zudem die Kurven entlang der y-Achse verschoben. Der starke Abfall der Kurven bei höheren Temperaturen entsteht durch Subtraktion der supraleitenden Anomalie bei  $T_c$  in 0T. Unterhalb sind kleine stufenartige Anomali-

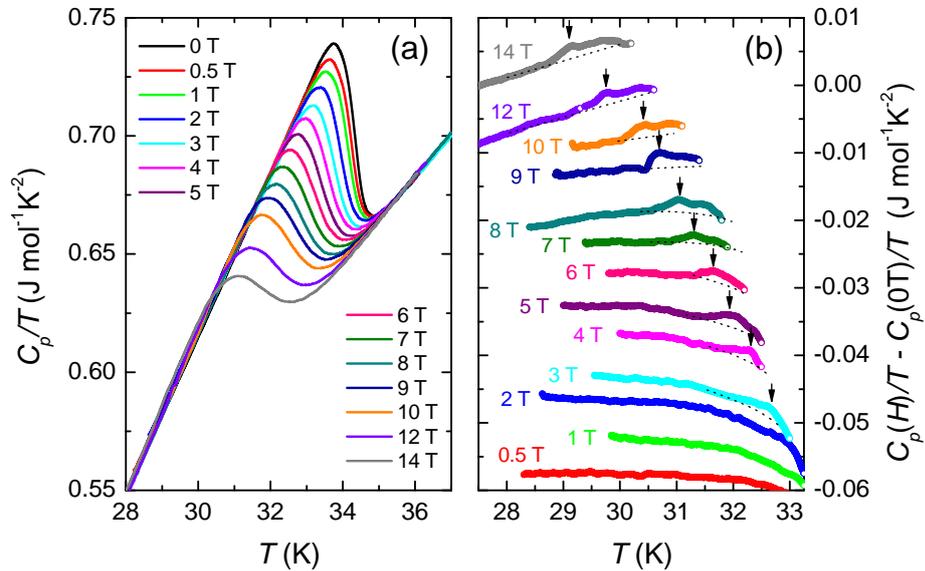


Abbildung 6.15: (a) Spezifische Wärme von  $\text{Ba}_{0.486}\text{K}_{0.514}\text{Fe}_2\text{As}_2$  in magnetischen Feldern  $H \parallel c$  von 0 - 14T. (b) Differenz zwischen der spezifischen Wärme im Feld aus (a) und der Messung im Nullfeld. Die Kurven wurden zur besseren Übersicht entlang der y-Achse verschoben. Die Pfeile weisen auf die stufenartigen Anomalien hin, welche den Flussliniensmelzübergang bei  $T_m$  zeigen [137, 161].

en bei  $T_m$  zu erkennen, welche mit zunehmendem magnetischen Feld zu tieferen Temperaturen schieben (Pfeile in Abbildung 6.15 (b)). Im Gegensatz zur thermischen Ausdehnung ergeben sich hier keine Unterschiede für die Anomalien zwischen den Abkühl- und den Aufheizkurven. Die Anomalien sind also thermodynamischer Natur und erinnern stark an Anomalien in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [160, 162] und  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [163]. Dort wurde aufgrund remanenten Pinnings ein Flusslinienschmelzübergang zweiter Ordnung gefunden. Betrachtet man die Anomalien in Abbildung 6.15 (b) genauer, so erkennt man für Magnetfelder ab 6T möglicherweise einen zusätzlichen kleinen Peak erster Ordnung, welcher der stufenartigen Anomalie überlagert ist. Dieser Effekt ist allerdings sehr klein und liegt am Auflösungslimit des Experiments.

### 6.2.3 Magnetisierung

Ebenfalls wurde in Hong Kong zusätzlich an einem größeren Kristallstück mit einer Masse von 2.3mg desselben Kristalls, wie er in der thermischen Ausdehnung verwendet wurde und eine Dotierung von  $x = 0.514$  besitzt, die Magnetisierung unter verschiedenen Bedingungen („zero-field-cooled“ ZFC und „field-cooled“ FC) gemessen. Dazu wurde ein kommerzielles „Vibrating-Sample SQUID“ (Superconducting Quantum Interference Device) Magnetometer von Quantum Design [128] verwendet.

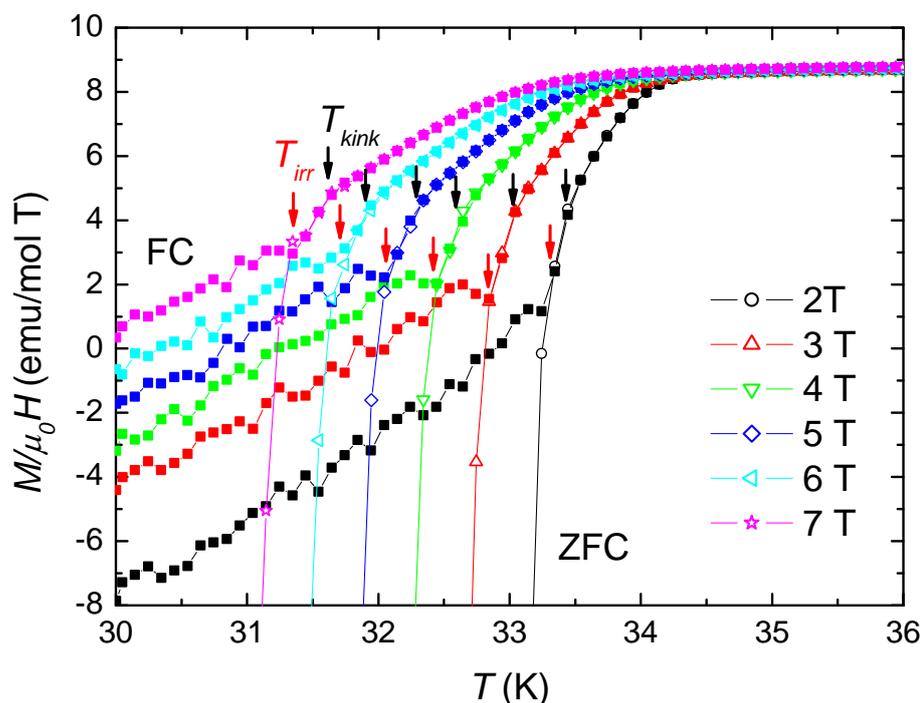


Abbildung 6.16: Magnetisierung von  $\text{Ba}_{0.486}\text{K}_{0.514}\text{Fe}_2\text{As}_2$  in unterschiedlichen Feldern während des Aufheizvorgangs unter ZFC- und FC-Bedingungen. Die roten Pfeile markieren die Irreversibilitätstemperatur  $T_{irr}$  und die schwarzen Pfeile die Knicke im reversiblen Bereich der Kurven [137, 161].

Abbildung 6.16 zeigt die Magnetisierung von  $\text{Ba}_{0.486}\text{K}_{0.514}\text{Fe}_2\text{As}_2$  unter ZFC- und FC-Bedingungen in unterschiedlichen magnetischen Feldern. Die Magnetisierung zeigt unterhalb einer Irreversibilitätstemperatur  $T_{irr}$  (rote Pfeile in Abbildung 6.16), bei der die beiden Kurven (ZFC und FC) auseinanderlaufen, ein deutliches hysteretisches Verhalten. Dort sind die Flusslinien durch Fehlstellen im Supraleiter gepinnt. Oberhalb von  $T_{irr}$  können sich die Flusslinien in der flüssigen Flusslinienphase frei bewegen und ein grosser reversibler Bereich ist beobachtbar. Zusätzlich tritt im reversiblen Bereich knapp oberhalb von  $T_{irr}$  ein scharfer Knick bei  $T_{kink}$  auf (schwarze Pfeile in Abbildung 6.16). Zusammen mit  $T_{irr}$  verhält sich  $T_{kink}$  im Magnetfeld ähnlich wie  $T_m$  in der spezifischen Wärme. Aufgrund dieses ähnlichen Verhaltens stehen deswegen  $T_{irr}$  und  $T_{kink}$  sehr wahrscheinlich in Zusammenhang mit dem Flusslinienschmelzübergang. In Abschnitt 6.3.1 werden die Anzeichen eines Flusslinienschmelzübergangs aus den unterschiedlichen verwendeten thermodynamischen Messmethoden, wie thermischer Ausdehnung, spezifischer Wärme und Magnetisierung, weiter diskutiert und miteinander verglichen.

## 6.3 Diskussion

Im folgenden Abschnitt werden die unterschiedlichen Anzeichen eines Flusslinienschmelzübergangs aus allen drei verwendeten thermodynamischen Messmethoden beleuchtet. Die Anzeichen sind dabei für die verschiedenen Messmethoden jeweils von leicht unterschiedlichem Ursprung. Im Anschluss wird das Flusslinien-Phasendiagramm von  $\text{Ba}_{0.486}\text{K}_{0.514}\text{Fe}_2\text{As}_2$  gezeigt, wobei die Flusslinienschmelzlinie mit einem Potenzgesetz der 3d-XY-Universalitätsklasse beschrieben werden konnte.

### 6.3.1 Flusslinienschmelzübergang

#### Pinningunempfindliche Messungen

Die Messungen der spezifischen Wärme zeigen deutliche charakteristische stufenartige Anomalien bei  $T_m$  (schwarze Pfeile in Abbildung 6.15 (b)), welche die zusätzlichen Freiheitsgrade der Flusslinien in der flüssigen Flusslinienphase bei höheren Temperaturen darstellen. Da die spezifische Wärme gegenüber irreversiblen Pinningeffekten unempfindlich ist [158], bezeichnen diese Anomalien somit eine rein thermodynamische Signatur des Flusslinienschmelzübergangs. In höheren Feldern tritt möglicherweise zusätzlich ein kleiner Peak erster Ordnung auf, welcher die latente Wärme eines ersten Ordnungsübergangs beschreibt und der stufenartigen Anomalie überlagert ist. Im Vergleich zu Messungen der spezifischen Wärme an reversiblen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - [160, 162] und  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Proben [163] sind diese Anomalien jedoch kleiner. Dies weist auf stärkere Pinningeffekte in der gemessenen Probe hin und zeigt, dass das Flussliniengitter wahrscheinlich durch die Bildung von amorphen Glasphasen [164, 165, 166] noch nicht vollständig entwickelt ist.

Um das Flusslinienschmelzen deutlicher hervorzuheben, wurde ein schwaches zusätzliches Wechselstrommagnetfeld angelegt, welches dem Gleichstrommagnetfeld parallel überlagert wurde („vortex shaking“) [167]. Die Überlagerung mit dem Wechselfeld erleichtert den Flusslinien die Pinningkraft zu überwinden und so in das thermische Gleichgewicht überzugehen. Mittels dieser Methode

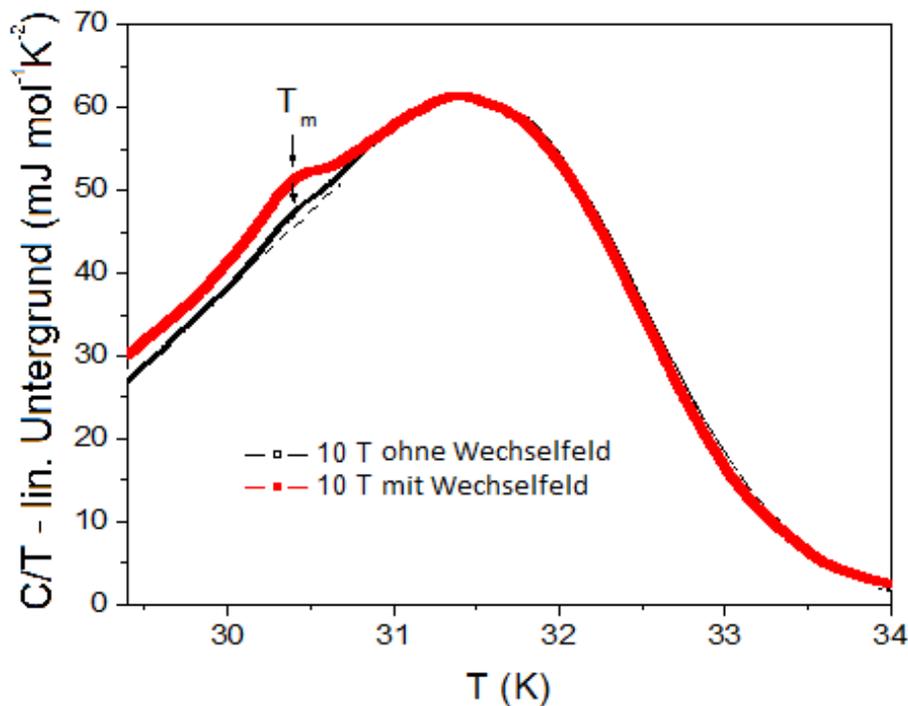


Abbildung 6.17: Spezifische Wärme in 10T nach Abzug des gemeinsamen Untergrunds mit (rote Kurve) und ohne (schwarze Kurve) Wechselfeld [137, 161].

konnte bereits in  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  [95] ein Flussliniensmelzübergang beobachtet werden. Abbildung 6.17 zeigt jeweils die spezifische Wärme in 10T einmal mit (rote Kurve) und einmal ohne (schwarze Kurve) zusätzlich überlagertem Wechselfeld von etwa  $10^{-3}T$  und einer Frequenz von  $f = 1\text{kHz}$ . Zur besseren Übersicht wurde ein gemeinsamer linearer Untergrund (nicht gezeigt) von den jeweiligen Messungen abgezogen, welcher oberhalb von  $T_c$  bestimmt wurde. Das Wechselfeld bedingt eine starke Zunahme der spezifischen Wärme sowohl im Bereich um  $T_m$  als auch bei niedrigeren Temperaturen. Ebenso führt es zu einer deutlichen Ausprägung des kleinen Peaks erster Ordnung. Die Zunahme der spezifischen Wärme weist dabei auf die zusätzlichen Freiheitsgrade der nun ungepinnten Flusslinien hin. Dissipative Aufheizeffekte durch das angelegte Wechselfeld können ausgeschlossen werden, da diese eine Verringerung der spezifischen Wärme zur Folge hätten. Der genaue Effekt eines Wechselfeldes auf einen Supraleiter ist im Allgemeinen schwierig zu bestimmen, dennoch zeigt diese Messung, wie wichtig Pinningeffekte in der festen Flusslinienphase sind und bestätigt die Bildung einer leicht ungeordneten Flusslinienphase („Bragg glass phase“ [166]).

### Pinningempfindliche Messungen

Im Gegensatz zur spezifischen Wärme, welche lediglich gegenüber reversiblen thermodynamischen Beiträgen empfindlich ist, sind Magnetisierung sowie thermische Ausdehnung auch empfindlich gegenüber irreversiblen Beiträgen wie sie Pinningkräfte darstellen. Die Magnetisierung in Abbildung 6.16 zeigt einen gros-

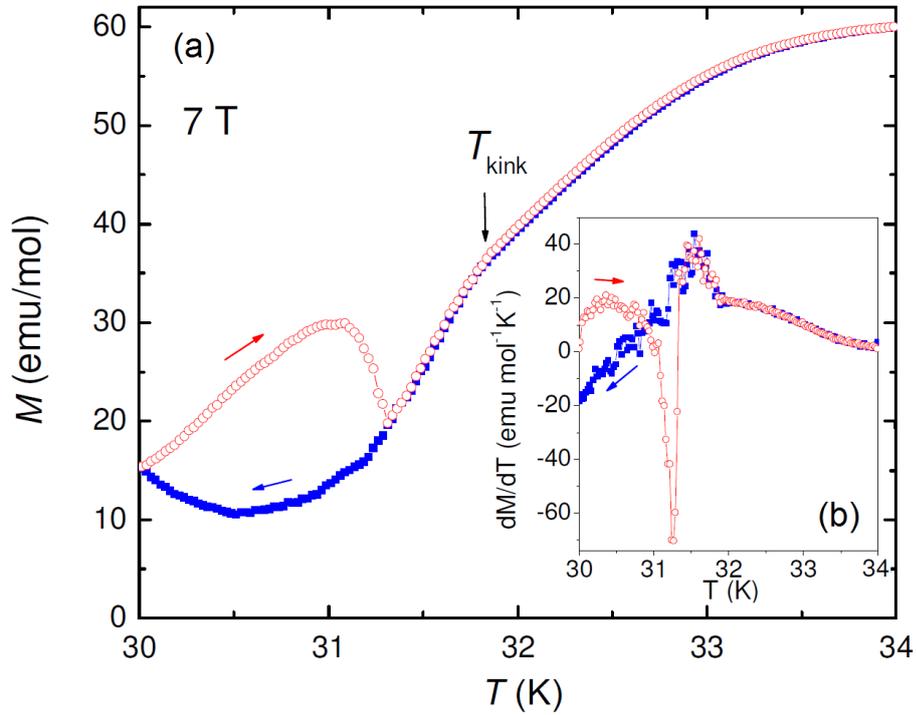


Abbildung 6.18: (a) Magnetisierungsmessungen beim Abkühlen (blaue Kurve) bzw. Aufheizen (rote Kurve) der Probe. (b) Ableitung  $dM/dT$  der beiden Kurven [137, 161].

sen thermodynamisch reversiblen Bereich oberhalb von  $T_{irr}$ . Dieser Bereich deutet auf eine flüssige Flusslinienphase hin, welche nahtlos in einen supraleitenden Übergangsbereich hin zum normalleitenden Zustand verläuft. Unterhalb von  $T_{irr}$  zeigt die Magnetisierung hysteretisches Verhalten und hängt von der „Geschichte“ der Probe ab. Wird die Probe im Nullfeld abgekühlt (ZFC) und im Anschluss bei angelegtem Feld erwärmt, dringt das angelegte Feld nur am Rand in den Supraleiter ein. Dadurch werden Abschirmströme induziert, welche zusammen mit der Lorentzkraft durch abstoßende Wechselwirkung das Eindringen von weiterem Fluss bzw. weiteren Flussschläuchen verhindern. Im Idealfall erhält man somit wie in einem idealen Diamagneten den Wert  $\chi = -1$ . Wird die Probe jedoch mit angelegtem Feld abgekühlt und anschliessend erwärmt (FC), bleibt das Feld beim Abkühlen durch  $T_c$  im Supraleiter. Die Flussschläuche werden bei  $T < T_{irr}$  gepinnt, der Meissner-Effekt (Flussverdrängung) bei  $T_c$  ist vernachlässigbar klein und es ergibt sich eine magnetische Suszeptibilität von  $\chi \approx 0$ . Somit ist die Magnetisierung direkt proportional zu den erzeugten Abschirmströmen, welche durch die Differenz zwischen den ZFC- und den FC-Messungen gegeben wird.

Weiterhin beeinflussen die induzierten Abschirmströme, durch Wechselwirkung mit dem angelegten magnetischen Feld, auch die thermische Ausdehnung. Das Feld übt eine Kraft bzw. ein „Druck“ auf die Abschirmströme aus, welcher direkt über die Pinningzentren der Flussschläuche an das Kristallgitter weiterge-

geben wird. In der Nähe des Flusslinienschmelzübergangs bei  $T_m$  verschwindet das Schermodul der festen Flusslinienphase; die Flusslinien sind nicht mehr gepinnt und die Abschirmströme zerfallen abrupt. Dies äußert sich in den beobachteten relativ großen spitzen Anomalien in den Aufheizkurven der thermischen Ausdehnung. Ähnliche Anomalien in der thermischen Ausdehnung wurden bereits in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  in der Nähe eines Flusslinienschmelzübergangs zweiter Ordnung bei schwachem Pinning beobachtet [168].

Um das abrupte Zerfallen der Abschirmströme genauer zu untersuchen wurden in Hong Kong [137, 161] unter ähnlichen Bedingungen wie bei den Messungen der thermischen Ausdehnung Magnetisierungsmessungen beim Abkühlen und Aufheizen der Probe durchgeführt. Diese Messungen sind in Abbildung 6.18 (a) dargestellt. Bei einer Temperatur oberhalb von  $T_c(H=0)$  wurde ein magnetisches Feld von 7T (Maximalfeld) angelegt und die Probe dann mit einer Rate von 0.1K/min abgekühlt (blaue Kurve in Abbildung 6.18 (b)) und anschließend mit derselben Rate aufgeheizt (rote Kurve in Abbildung 6.18 (b)). Beide Kurven teilen sich unterhalb von  $T_{irr}$  entlang unterschiedlichen Richtungen auf, wobei ein positiver Beitrag in der Aufheizkurve auftritt, wie von theoretischer Seite in [169] beschrieben wurde. Dieser Unterschied in der Magnetisierung zwischen Abkühlen und Aufheizen tritt aufgrund induzierter Nichtgleichgewichts-Abschirmströme, welche sich wahrscheinlich aufgrund von Temperaturgradienten in der Probe aufbauen, unterhalb von  $T_{irr}$  auf. Bei Annäherung an  $T_{irr}$  zerfallen die Abschirmströme und die Magnetisierung folgt dem reversiblen Verlauf in der fluiden Flusslinienphase. In Abbildung 6.18 (b) wurde die Ableitung der Magnetisierung  $dM/dT$  der blauen und roten Kurve gebildet. Es zeigt einen scharfen Peak, welcher mit dem Zerfall der Nichtgleichgewichts-Abschirmströme in Zusammenhang steht und sehr ähnlich den Anomalien in der thermischen Ausdehnung ist. Dies ist ein starker Hinweis, dass die scharfen spitzenartigen Anomalien in der thermischen Ausdehnung durch den Zerfall von Nichtgleichgewichts-Abschirmströmen, aufgrund des zusammenbrechenden Pinnings bei  $T_m$ , bedingt werden.

Ebenfalls zeigen diese Peaks, dass die untersuchte Probe nicht vollständig reversibel ist. Vergleicht man Messungen der thermischen Ausdehnung an reversiblen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben [168], so zeigen diese die gleiche reversible thermodynamische Signatur des Flusslinienschmelzübergangs wie die Messungen der spezifischen Wärme, welche in den vorgestellten  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ -Aufheizkurven durch zusätzliche irreversible Anomalien verdeckt ist. Das Pinning, welches die Abschirmströme hervorruft, könnte möglicherweise auch die geringe latente Wärme in den Messungen der spezifischen Wärme erklären.

### 6.3.2 Flusslinien-Phasendiagramm

Aus allen gemessenen Daten der thermischen Ausdehnung, spezifischen Wärme und Magnetisierung wurde in Abbildung 6.19 ein Flusslinien-Phasendiagramm von  $\text{Ba}_{0.486}\text{K}_{0.514}\text{Fe}_2\text{As}_2$  erstellt. Die supraleitenden kritischen Übergangstemperaturen  $T_c$  aus der spezifischen Wärme wurden dabei, wie in Abschnitt 6.2.2 bereits erwähnt, mit Hilfe einer entropieerhaltenden Konstruktion [59] bestimmt und zeigen einen linearen Verlauf bis zu hohen Magnetfeldern mit einer Steigung von -5.51T/K (schwarze Linie in Abbildung 6.19) ähnlich der Steigung aus der thermischen Ausdehnung (-5.37T/K). Lediglich die absoluten Werte der Übergangstemperaturen aus der spezifischen Wärme sind etwas größer als

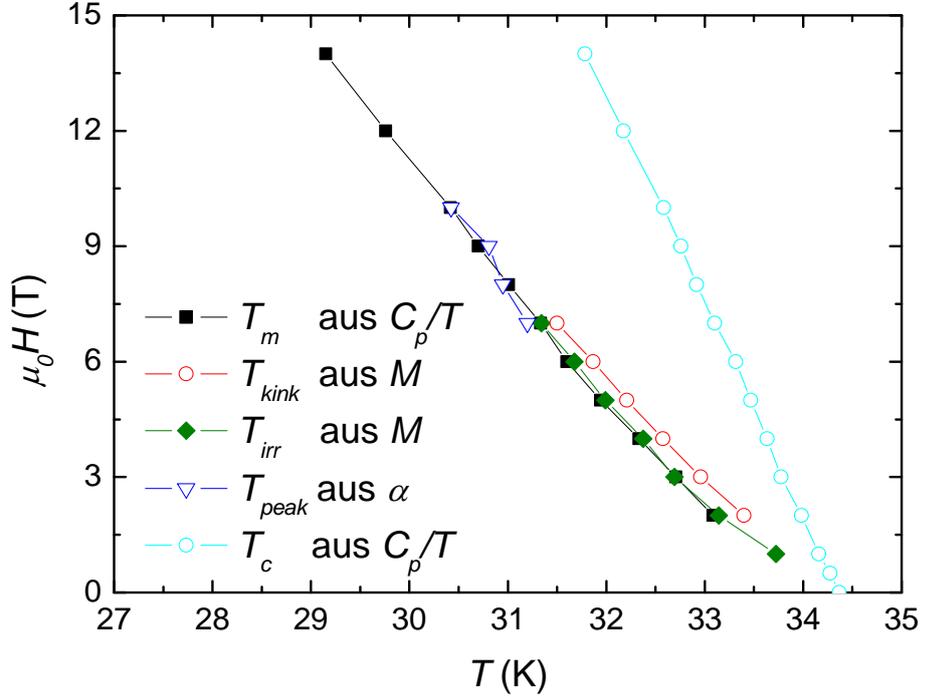


Abbildung 6.19: Flusslinienphasendiagramm von  $\text{Ba}_{0.486}\text{K}_{0.514}\text{Fe}_2\text{As}_2$  mit Daten aus der thermischen Ausdehnung, spezifischen Wärme und Magnetisierung [137, 161].

die aus Abbildung 6.14 und passen eher zum Onset der supraleitenden Anomalie in der thermischen Ausdehnung.

Vergleicht man die Position des beobachteten thermodynamischen Flusslinienschmelzübergangs bei  $T_m$  aus der spezifischen Wärme, so stimmt diese sehr gut mit den scharfen spitzenartigen Anomalien bei  $T_{peak}$  aus der thermischen Ausdehnung als auch mit der Irreversibilitätstemperatur  $T_{irr}$  aus der Magnetisierung überein. Weiterhin verläuft die Position des Knicks aus der Magnetisierung  $T_{kink}$  parallel versetzt zur Flusslinienschmelzlinie  $T_m$ .  $T_{kink}$  könnte somit als Onset des Flusslinienschmelzübergangs gelten, da die stufenartige Anomalie zweiter Ordnung in der spezifischen Wärme nicht perfekt scharf ist. Betrachtet man nun  $T_m$ ,  $T_{peak}$  und  $T_{irr}$ , so lassen sich diese Daten mit Hilfe eines Potenzgesetzes der Form

$$\mu_0 H_m \approx \left(1 - \frac{T_m}{T_c(0)}\right)^{2\nu} \quad (6.1)$$

beschreiben. Dabei stellt  $\nu = 0.67$  den kritischen Exponenten der 3dXY-Universalitätsklasse dar, welcher die Divergenz der Kohärenzlänge in der Nähe des kritischen Punktes bei  $T_c(0)$  widerspiegelt. Mit diesem Potenzgesetz wurde bereits in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [170] die Flusslinienschmelzlinie beschrieben und gezeigt, dass das Flusslinienschmelzen durch kritische Fluktuationen der 3d-XY-Universalitätsklasse hervorgerufen wird [171, 172, 173].

In Abbildung 6.20 (a) und (b) sind die Daten über  $1 - T/T_c(0)$  bzw.  $1 -$

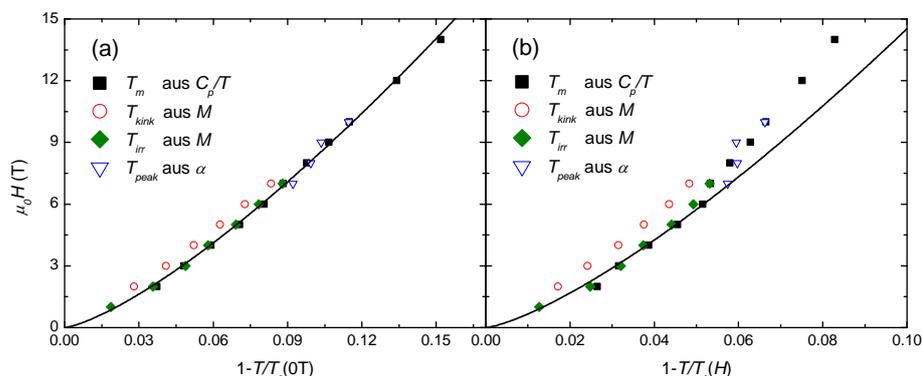


Abbildung 6.20: Fit der Daten von  $\text{Ba}_{0.486}\text{K}_{0.514}\text{Fe}_2\text{As}_2$  mit dem Potenzgesetz 6.1 des 3dXY-Modells als Funktion von (a)  $1 - T/T_c(0\text{T})$  bzw. (b)  $1 - T/T_c(H)$  [137, 161].

$T/T_c(H)$  aufgetragen. Wie bereits in Abbildungen 6.14 und 6.19 gezeigt, ist die supraleitende Übergangstemperatur  $T_c$  in  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  abhängig vom angelegten Magnetfeld. Dies erschwert die Interpretation, da im reinen 3d-XY-Modell  $T_c$  unabhängig vom Magnetfeld ist und nur durch thermische Fluktua-

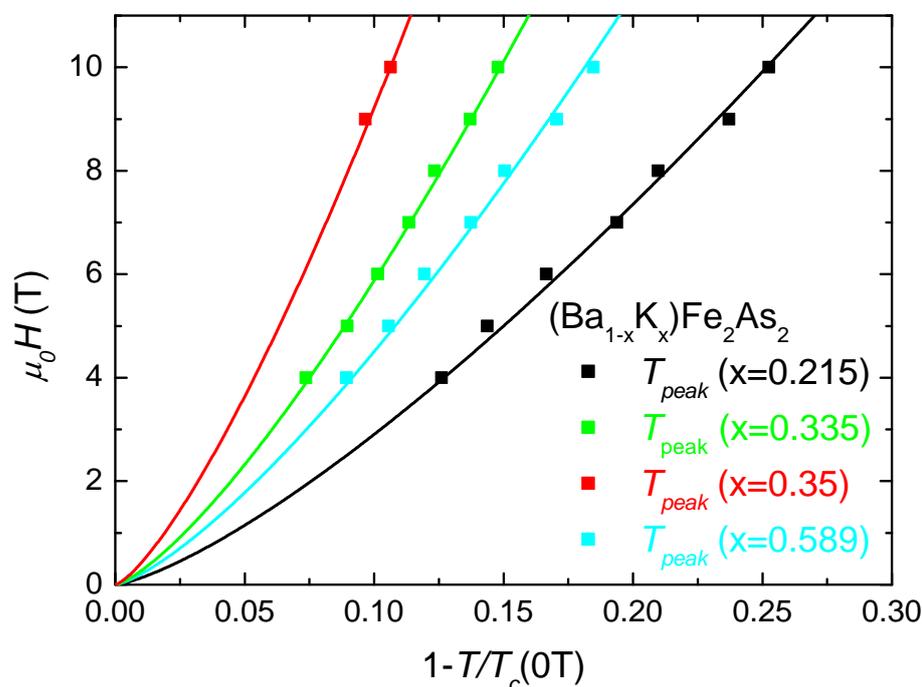


Abbildung 6.21: Fit von  $T_{peak}$  mit Daten aus der thermischen Ausdehnung für unterschiedliche Dotierungen von  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  mit dem Potenzgesetz 6.1 des 3d-XY-Modells als Funktion von  $1 - T/T_c(0)$ .

tionen verbreitert wird. Die durchgezogenen Linien in Abbildungen 6.20 (a) und (b) beschreiben einen Fit der Daten mit dem Potenzgesetz 6.1 als Funktion von  $1 - T/T_c(0)$  bzw.  $1 - T/T_c(H)$ . Wird  $1 - T/T_c(H)$  verwendet, so lassen sich die Daten nur bei kleinen Magnetfeldern damit beschreiben. Überraschenderweise lassen sich die Daten von  $\text{Ba}_{0.486}\text{K}_{0.514}\text{Fe}_2\text{As}_2$  (siehe Abbildung 6.20 (a)) sowie alle weiteren untersuchten Dotierungen (siehe Abbildung 6.21) mit  $1 - T/T_c(0)$  bis hin zu hohen Magnetfeldern beschreiben, wie es im 3d-XY-Modell erwartet wird. Jedoch sind die Konsequenzen aus diesen Ergebnissen nicht ganz klar, da kritische Fluktuationen in  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  sicherlich kleiner als in den Kuprat-Supraleitern zu erwarten sind. Dennoch lässt sich die Flusslinienschmelzlinie in  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  mit dem gleichen Potenzgesetz wie in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  beschreiben. Dies zeigt, dass in diesen Systemen Fluktuationen auch schon bei kleinen Magnetfeldern für das Flusslinienverhalten von Bedeutung sind.

### Vergleich der thermischen Fluktuationen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ , $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ und $\text{Nb}_3\text{Sn}$

Für die Kuprat-Supraleiter mit ihren hohen Übergangstemperaturen sowie kurzen Kohärenzlängen sind starke thermische Fluktuationen zu erwarten. Weiterhin wurden auch in klassischen Supraleitern wie  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  [95, 175] thermische Fluktuationen gefunden, welche im Vergleich zu denen der Kuprat-Supraleiter wesentlich kleiner sind. Um die thermischen Fluktuationen in  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  einordnen zu können, wurden die Messungen der thermischen Ausdehnung für die Probe mit einer Dotierung von  $x = 0.514$  im Rahmen des 3d-XY-Modells [171, 172, 173] mit den 3d-XY-Skalenvariablen  $\alpha H^{\alpha'/2\nu}$  und  $t/H^{1/2\nu}$  mit  $t = (T - T_c)/T_c$ ,  $\nu = 0.0669$  und  $\alpha' = -0.013$  in Abbildung 6.22 (b) dargestellt. Um den elektronischen Anteil der thermischen Ausdehnung zu erhalten, wurde zuvor die thermische Ausdehnung von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.67}\text{Co}_{0.33})_2\text{As}_2$ , welche keinen elektronischen Beitrag zeigt und hauptsächlich durch Phononen dominiert wird [34], abgezogen. Vergleicht man in dieser Skalierung den Bereich in dem thermische Fluktuationen auftreten mit  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$  (Abbildung 6.22 (a)) [94, 174] und  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  [95, 175] (Abbildung 6.22 (c)), so liegt  $\text{Ba}_{0.486}\text{K}_{0.514}\text{Fe}_2\text{As}_2$  was die Stärke der Fluktuationen angeht dazwischen. Während für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$  starke

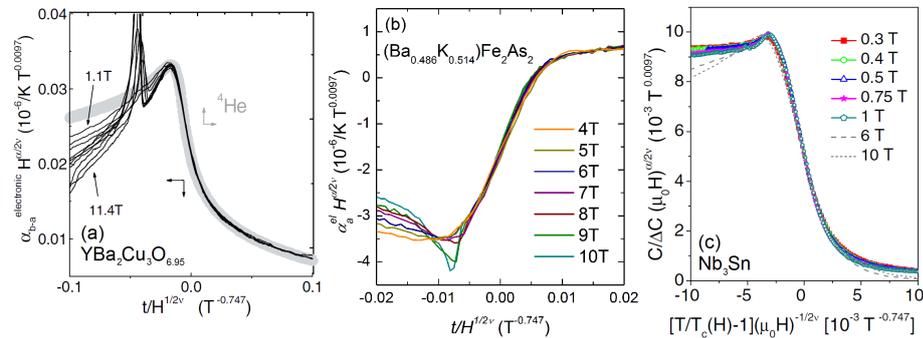


Abbildung 6.22: Vergleich der thermischen Fluktuationen von (a)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$  [94, 174], (b)  $\text{Ba}_{0.486}\text{K}_{0.514}\text{Fe}_2\text{As}_2$  und (c)  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  [95, 175] im Rahmen des 3dXY-Modells.

thermische Fluktuationen in einem Bereich von  $-0.1 - 0.1$  in der SkalenvARIABLE  $t = H^{1/2\nu}$  und für  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  schwache thermische Fluktuationen im Bereich von  $-0.01 - 0.01$  vorliegen, befinden sich die Fluktuationen von  $\text{Ba}_{0.486}\text{K}_{0.514}\text{Fe}_2\text{As}_2$  mit einem Bereich von etwa  $-0.02 - 0.02$  dazwischen. Zusätzlich konnten bereits in  $\text{SmFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$  [93] (1111-Gruppe) ähnliche Fluktuationen beobachtet werden.

## 6.4 Zusammenfassung

$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  wurde mittels thermodynamischer Messmethoden wie thermischer Ausdehnung, spezifischer Wärme und Magnetisierung in diesem Kapitel untersucht. Bei tiefen Temperaturen zeigt das Magnetfeld auf das Verhalten der thermischen Ausdehnung einen großen Einfluss. Bei angelegtem Magnetfeld verlaufen die Kurven von  $\alpha/T$  für  $T \rightarrow 0$  nicht mehr gegen Null, sondern werden hin zu positiven bzw. negativen Werten verschoben. Dies ist möglicherweise ein Hinweis auf mehrere Energielücken in diesem System, wobei das maximale angelegte Feld in diesem Fall von 10T ausreichen könnte, um eine kleine Energielücke zu schließen ( $10\text{T} \geq H_{c2}^S$ ). In der thermischen Ausdehnung wurden zusätzlich zu den supraleitenden Anomalien weitere spitzenartige Anomalien knapp unterhalb von  $T_c$  beobachtet, welche in ihrer Form und Position stark an Anomalien in Kuprat-Supraleitern ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) erinnern. Daraufhin wurden Proben in die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rolf Lortz geschickt, wo mittels Messungen der spezifischen Wärme stufenförmige Anomalien als thermodynamisches Zeichen des Flusslinienschmelzens gefunden wurde. Zusätzlich wurden Magnetisierungsmessungen durchgeführt, welche die spitzenartigen Anomalien der thermischen Ausdehnung dem Zerfall von Nichtgleichgewichts-Abschirmströmen zuordneten.

Bei angelegtem Feld wirkt eine Kraft auf die Flusslinien, welche über die Pinningzentren direkt an das Kristallgitter weitergegeben wird. Bei Erreichen des Flusslinienschmelzübergangs bei  $T_m$  sind die Flusslinien nicht mehr gepinnt und befinden sich in der fluiden Flusslinienphase. Die Abschirmströme zerfallen abrupt, wodurch die spitzenartigen Anomalien in der thermischen Ausdehnung resultieren.

Weiterhin konnte die Flusslinienschmelzlinie mit einem Potenzgesetz der 3d-XY-Universalitätsklasse als Funktion von  $1 - T/T_c(0)$  beschrieben werden. Eine weitere Interpretation wird dadurch erschwert, dass die supraleitende Übergangstemperatur  $T_c$  in diesen Systemen vom angelegten Magnetfeld abhängt, während im 3d-XY-Modell  $T_c$  lediglich durch thermische Fluktuationen verbreitert wird und diese in  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  sicherlich schwächer als in den Kuprat-Supraleitern zu erwarten sind. Nichtsdestotrotz lassen sich die Daten für alle Dotierungen in diesem System mit dem gleichen Potenzgesetz beschreiben. Dies deutet darauf hin, dass in  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  Fluktuationen auch schon bei kleinen Magnetfeldern für das Flusslinienverhalten von Bedeutung sind.

# Kapitel 7

## Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>: Kreuzungspunkte und Vergleich zwischen $C_p(H)$ und $\alpha(H)$

### 7.1 Einleitung

In diesem Kapitel wurde der supraleitende Übergang in Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> mittels Messungen der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme, in Abhängigkeit von der Temperatur, für verschiedene Magnetfelder und Dotierungen untersucht. Dafür wurden Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>-Kristalle mit unterschiedlichen Dotierungen von  $x = 0.045, 0.054, 0.0575, 0.06, 0.09$  und  $0.122$  verwendet, welche von Dr. Thomas Wolf am KIT hergestellt wurden (siehe Abschnitt 4.2.1). Die Zusammensetzung der Kristalle wurde, wie schon bei den Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>-Kristallen, mittels Röntgendiffraktometrie und EDX bestimmt. Aus den Messungen der spezifischen Wärme und der thermischen Ausdehnung für verschiedene Magnetfelder erhält man bei grober Betrachtung der Daten ein erwartungsgemässes Verhalten. Für das Verhalten der spezifischen Wärme in Abhängigkeit vom magnetischen Feld bei tiefen Temperaturen ergibt sich für unterdotierte ( $H \perp c$ ) und optimal dotierte Proben ( $H \parallel c$ ) ein linearer Zusammenhang zwischen verbleibender elektronischer Zustandsdichte  $\gamma_r$  und Magnetfeld. Eine leicht unterdotierte Probe ( $H \perp c$ ) zeigte einen ungewöhnlichen Verlauf von  $\gamma_r(H)$ . Jedoch wurde ein ähnlicher Verlauf von  $\gamma_r(H)$  bereits im stark Pauli-limitierten Supraleiter KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> beobachtet [176]. Weiterhin konnte  $\gamma_r(H)$  einer überdotierten Probe ( $H \parallel c$ ) mittels eines Potenzgesetzes beschrieben werden. Der Exponent mit einem Wert zwischen 0.5 und 1 deutet dabei von theoretischer Seite auf zwei Energielücken hin, bei der die Form von einer Energielücke stark anisotrop ist. Weiterhin ist die Interpretation der Daten der thermischen Ausdehnung im Detail bei angelegten magnetischen Feldern schwierig, zumal im Vergleich zur spezifischen Wärme sich die supraleitende kritische Übergangstemperatur  $T_c(H)$  bzw. der Sprung der thermischen Ausdehnung  $\Delta\alpha$ , vor allem in den unterdotierten Proben  $x = 0.045$ , nicht einfach

bestimmen lässt. Im direkten Vergleich einer überdotierten Probe ergeben sich Unterschiede bezüglich des Einflusses des magnetischen Feldes auf den supraleitenden Sprung der spezifischen Wärme und der thermischen Ausdehnung. Zusätzlich finden sich für fast alle Dotierungen und Messkonfigurationen Kreuzungspunkte in der thermischen Ausdehnung, deren Interpretation sich jedoch als sehr komplex erweist.

## 7.2 Messergebnisse und Diskussion

### 7.2.1 Spezifische Wärme

Die Messungen der spezifischen Wärme wurden zusammen mit Dr. Frédéric Hardy durchgeführt. Dafür wurde ein kommerzielles PPMS-System von *Quantum Design* [128] verwendet, welches Messungen in Magnetfeldern bis maximal 14T erlaubt. Die folgenden Messungen wurden mittels der Relaxationsmethode aufgenommen (siehe Abschnitt 4.1.2) und daraufhin von den erhalten Daten die jeweilige Addenda-Messung (Probenhalterung und Fett) abgezogen. Um die elektronische spezifische Wärme zu erhalten wurde als Untergrund die spezifische Wärme von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.847}\text{Co}_{0.153})_2\text{As}_2$  ( $C_{lat}$ ) aus [58] abgezogen, welche nur einen kleinen elektronischen Beitrag zeigt und hauptsächlich durch Phononen dominiert wird.

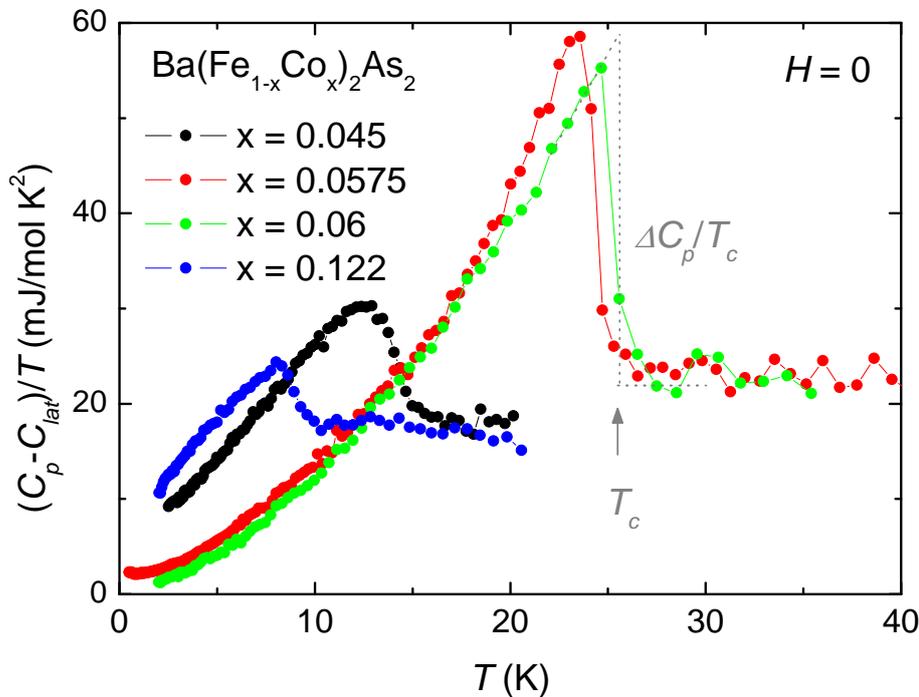


Abbildung 7.1: Spezifische Wärme von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Dotierungen für  $H = 0$

### Messungen ohne Magnetfeld: $H = 0$

In Abbildung 7.1 ist die spezifische Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Dotierungen  $x = 0.045, 0.0575, 0.06$  und  $0.122$  von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  in einem Magnetfeld von  $H = 0$  dargestellt. Deutliche supraleitende Anomalien bzw. Sprünge in der spezifischen Wärme  $\Delta C_p/T_c$  sind für alle Dotierungen zu erkennen. Dabei nimmt die Größe des Sprungs bei zunehmender Übergangstemperatur  $T_c$  bis zum Erreichen optimaler Dotierung zu und nimmt entsprechend für kleinere Übergangstemperaturen im unterdotierten und überdotierten Bereich des Phasendiagramms ab. Die kritischen Temperaturen von  $T_c = 14.2, 24.3, 25.3$  und  $9\text{K}$  und Sommerfeldkoeffizienten  $\gamma_n = 18.9, 23.1, 22$  und  $16.8\text{mJ/mol K}^2$  wurden mittels einer entropieerhaltenden Konstruktion [58] bestimmt und sind in Abbildung 7.10 im  $T$ - $x$ -Phasendiagramm bzw. in den folgenden Abbildungen 7.2 - 7.5 eingezeichnet. Die kritischen Übergangstemperaturen  $T_c$ , supraleitenden Sprünge  $\Delta C_p/T_c$  und Sommerfeldkoeffizienten  $\gamma_n$  aus der spezifischen Wärme sind im Einklang mit Daten aus [59]. Dort wurde die spezifische Wärme von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  bei verschiedenen Dotierungen  $x$  im unter- bis überdotierten Bereich des Phasendiagramms untersucht.

### Messungen in Magnetfeldern: $H \neq 0$

In den folgenden Abbildungen 7.2 - 7.5 sind Messungen der spezifischen Wärme in verschiedenen Magnetfeldern bis  $14\text{T}$  und Magnetfeldrichtungen für verschiedene Dotierungen dargestellt. Mit angelegtem magnetischen Feld schiebt  $T_c$  zu

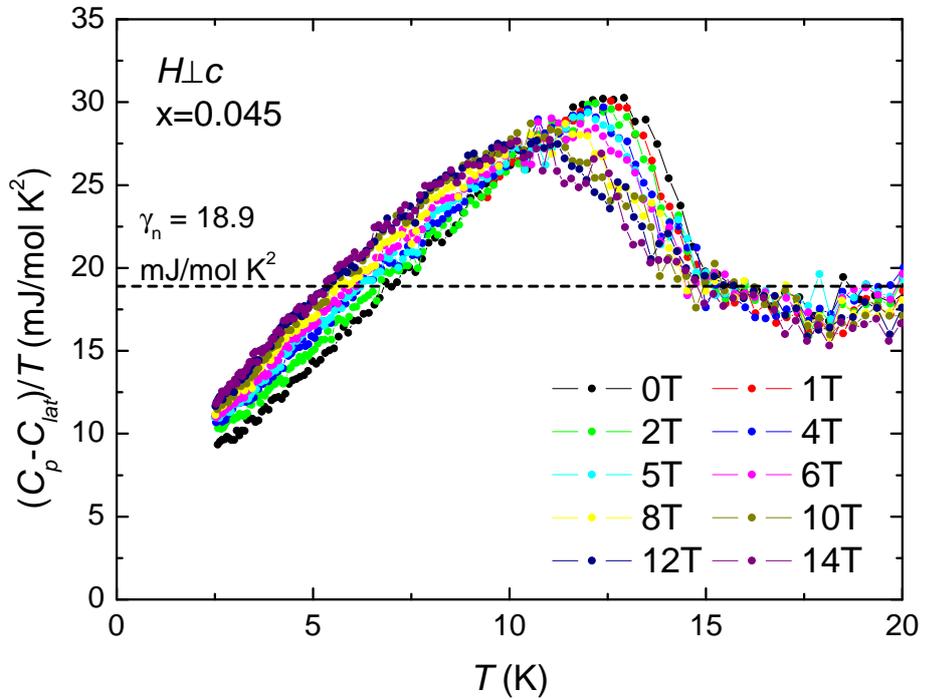


Abbildung 7.2: Spezifische Wärme von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045})_2\text{As}_2$  für  $H \perp c$ .

tieferen Temperaturen und  $\Delta C_p/T_c$  nimmt stark ab, wobei die Verschiebung und Abnahme für  $H \parallel c$  stärker ist. Für die Dotierung von  $x = 0.122$  fällt auf, dass ab etwa 4T der Sprung in der spezifischen Wärme durch den Einfluss des Magnetfeldes so stark verkleinert wurde, dass dieser nur noch sehr schwer bzw. nicht mehr sichtbar ist. Im Gegensatz hierzu ist die supraleitende Anomalie in der thermischen Ausdehnung weiterhin bis zu höheren Magnetfeldern erkennbar. In Abschnitt 7.2.2 wird im Vergleich zu den Daten aus der thermischen Ausdehnung genauer darauf eingegangen. In Abbildungen 7.24 (a) und (b) (Abschnitt 7.2.2) wurden die supraleitenden Übergangstemperaturen  $T_c(H)$  aus der spezifischen Wärme (offene Symbole) für Magnetfelder  $H \parallel c$  bzw.  $H \perp c$  über der normalisierten Temperatur  $t = T/T_c(0)$  eingezeichnet. Alle Dotierungen zeigen einen linearen Verlauf mit dem Magnetfeld. Betrachtet man die überdotierte Probe mit  $x = 0.122$  für  $H \parallel c$ , so konnte bei dieser  $T_c(H)$  nur bis 3T, aufgrund des verschwindenden supraleitenden Sprungs, bestimmt werden. Mit den daraus gewonnenen Steigungen für die Dotierungen  $x = 0.045$ , 0.0575, 0.6 und 0.122 von  $dH_{c2}/dT = -7.53$ ,  $-6.70$ ,  $-3.07$  und  $-1.40$ T/K ergeben sich Werte für das orbitale limitierte Feld  $H_{c2}^{orb} = -0.69dH_{c2}/dT T_c$  im „dirty limit“ von  $H_{c2}^{orb,\perp c} = 74$ T,  $H_{c2}^{orb,\perp c} = 112$ T,  $H_{c2}^{orb,\parallel c} = 54$ T und  $H_{c2}^{orb,\parallel c} = 8.6$ T. Diese Werte stellen jedoch lediglich Näherungswerte dar und sind nur in einem Szenario mit einer isotropen Energielücke gültig. Messungen der magnetischen Eindringtiefe an  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$  aus der Literatur ergeben mit  $dH_{c2}/dT = -2.42$ T/K Werte von  $H_{c2}^{orb,\parallel c} = 35$ T [159]. Aus Messungen der spezifischen Wärme und Widerstandsmessungen an  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$

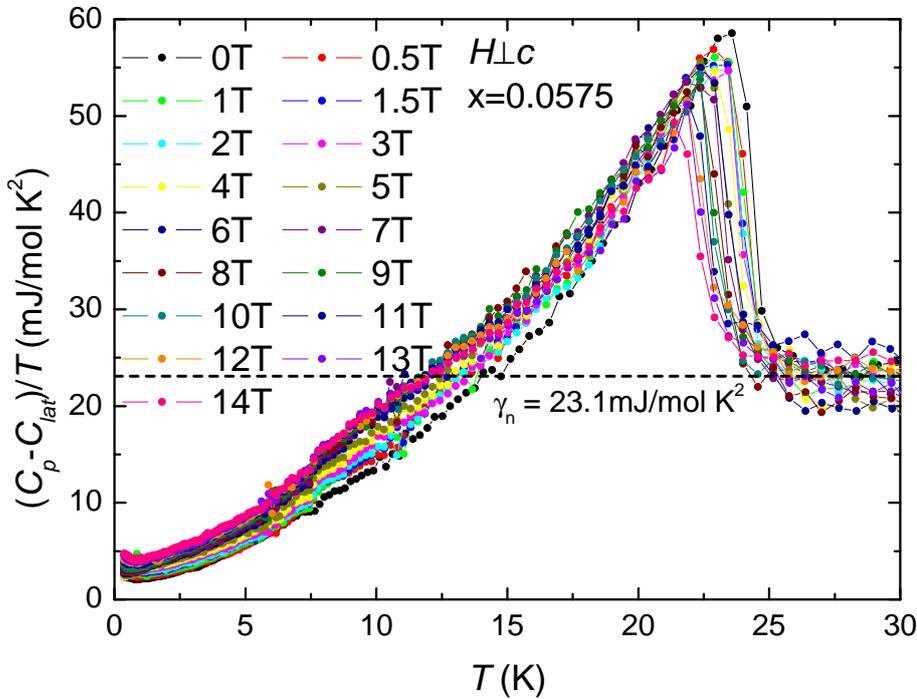


Abbildung 7.3: Spezifische Wärme von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9425}\text{Co}_{0.0575})_2\text{As}_2$  für  $H \perp c$ .

ergibt sich  $H_{c2}^{orb,||c} = 39\text{T}$  [177] bzw.  $H_{c2}^{||c} = 50\text{T}$  [178]. Die in dieser Arbeit aus der spezifischen Wärme bestimmten Werte für  $H_{c2}^{orb}$  stimmen im Rahmen der gemachten Näherungen gut mit den Literaturdaten überein.

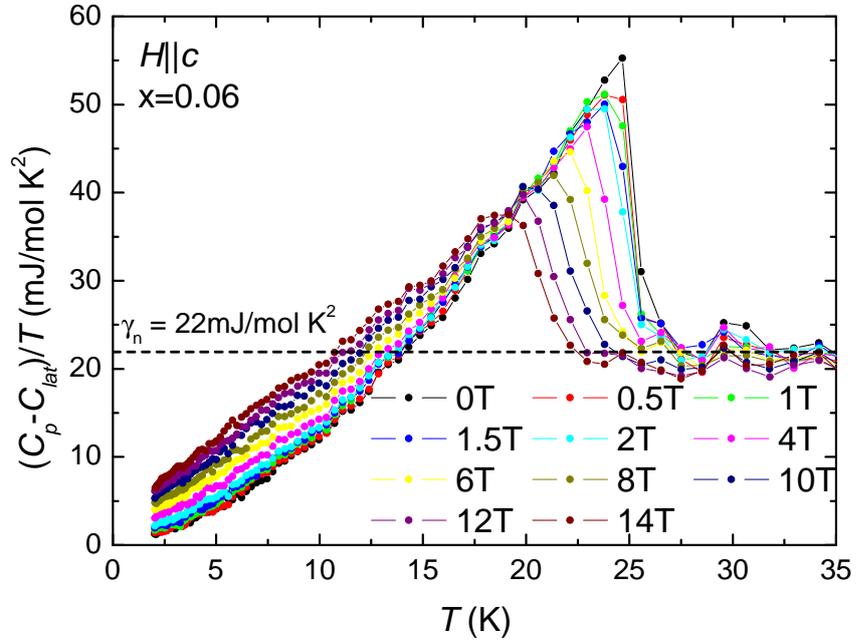


Abbildung 7.4: Spezifische Wärme von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_2\text{As}_2$  für  $H \parallel c$ .

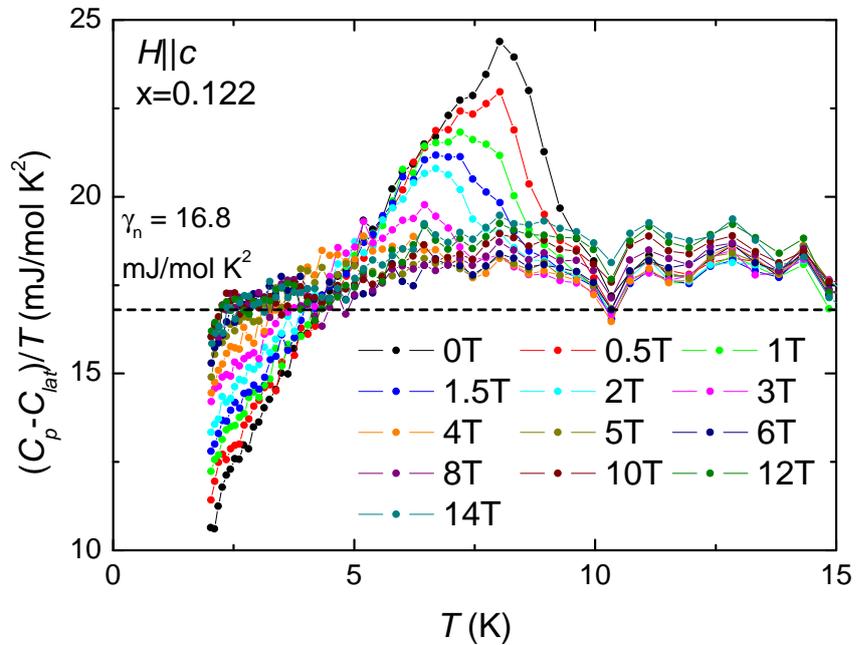


Abbildung 7.5: Spezifische Wärme von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.878}\text{Co}_{0.122})_2\text{As}_2$  für  $H \parallel c$ .

## Verhalten der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen

Bei tiefen Temperaturen wird mit zunehmendem magnetischen Feld ein Anstieg der spezifischen Wärme für alle Dotierungen beobachtet. In Abbildung 7.6 ist das Verhalten der spezifischen Wärme der untersuchten Proben bei tiefen Temperaturen in Abhängigkeit vom magnetischen Feld genauer dargestellt. Abbildungen 7.6 (a) - (d) zeigen  $C_p/T$  in Abhängigkeit der quadratischen Temperatur  $T^2$  bis zu Temperaturen von  $T = 5\text{K}$ . Die durchgezogenen Linien beschreiben dabei einen Fit der Daten nach  $C_p(T, H)/T = \gamma_r(H) + \beta_3 T^2$  von  $0\text{K}$  bis  $25\text{K}^2$  wie er oft in der Literatur verwendet wird [179, 180]. Die so erhaltenen verbleibenden elektronischen Zustandsdichten  $\gamma_r(H)$  für  $T \rightarrow 0$  in unterschiedlichen magnetischen Feldern sind in Abbildung 7.7 gezeigt.

In Abbildung 7.8 (a) sind die normierten verbleibenden resultierenden Zustandsdichten  $(\gamma_r(H) - \gamma_r(0))/(\gamma_n - \gamma_r(0))$  über dem normalisierten Magnetfeld  $H/H_{c2}$  für Magnetfeldrichtungen  $H \perp c$  (Abbildung 7.8 (a)) und  $H \parallel c$  (Abbildung 7.8 (b)) dargestellt. Dabei wurde für die Auftragung  $H_{c2} = H_{c2}^{orb} = 74, 112$  und  $54\text{T}$  für der Dotierungen von  $x = 0.045, 0.0575$  und  $0.06$  verwendet. Die gepunktete und gestrichelte Linie stellt dabei das Verhalten im Falle einer  $s$ -Wellen- bzw.  $d$ -Wellen-Symmetrie des supraleitenden Ordnungsparameters dar [153, 181, 182].

Für Magnetfelder  $H \perp c$  wird für die unterdotierte Probe ( $x = 0.045$ ) ein etwa linearer Verlauf über den gesamten Magnetfeldbereich, wie für einen Supraleiter mit einer  $s$ -Wellen-Symmetrie des supraleitenden Ordnungspara-

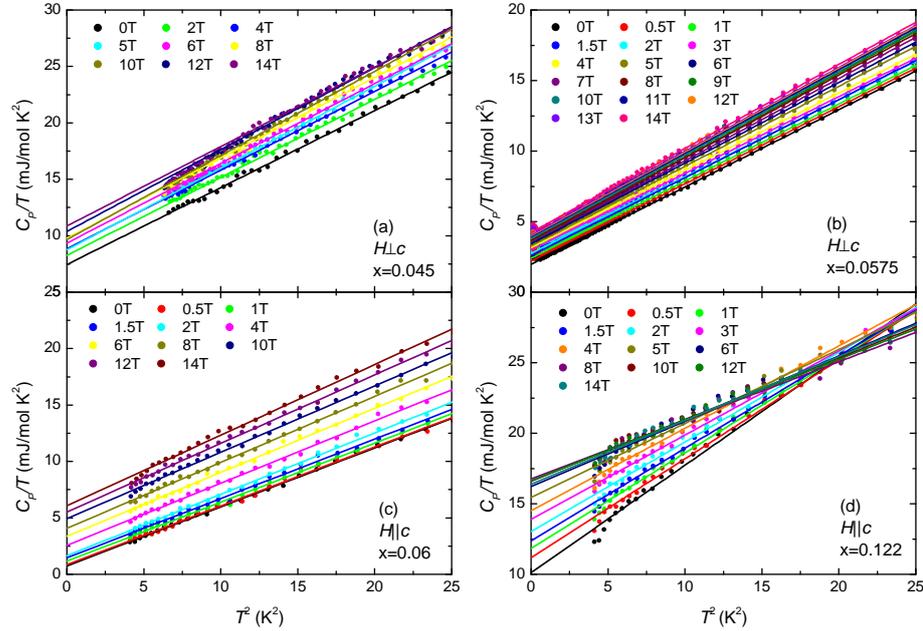


Abbildung 7.6: Spezifische Wärme  $C_p/T$  von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  mit (a)  $x = 0.045$  ( $H \perp c$ ), (b)  $x = 0.0575$  ( $H \perp c$ ), (c)  $x = 0.06$  ( $H \parallel c$ ) und (d)  $x = 0.122$  ( $H \parallel c$ ) für verschiedene Magnetfelder in Abhängigkeit von  $T^2$ . Die durchgezogenen Linien stellen dabei lineare Fits der Daten von  $0\text{K}$  bis  $25\text{K}^2$ .

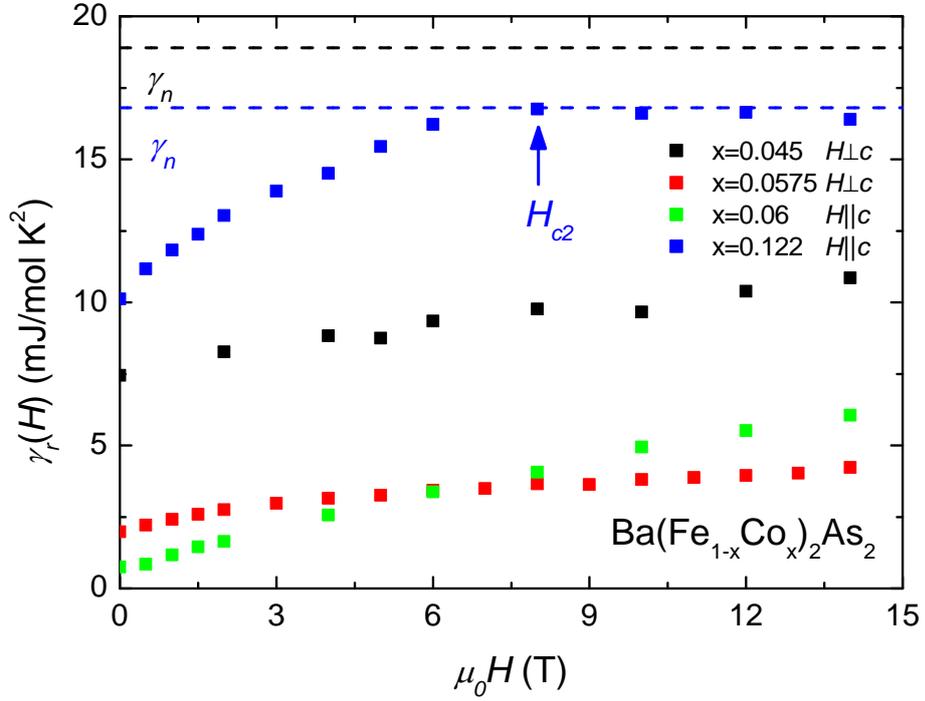


Abbildung 7.7: Verbleibende elektronische Zustandsdichten  $\gamma_r(H)$  für  $T \rightarrow 0$  aus Abbildung 7.6 über dem Magnetfeld.

ters, beobachtet (gepunktete Linie). Durch das magnetische Feld bilden sich im Supraleiter Flussschläuche, deren Dichte linear mit dem magnetischen Feld skaliert. Im Kern der Flussschläuche sind normaleitende Elektronen vorhanden, was in einer verbleibenden elektronischen Zustandsdichte resultiert und man erhält  $\gamma_r \propto H$ . Die leicht unterdotierte Probe ( $x = 0.0575$ ) weist jedoch einen ungewöhnlicheren Verlauf auf. Vergleicht man diese Daten mit Daten von  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  [176], so ähneln sich beide Kurven. Beide zeigen einen Anstieg bei kleinen Feldern und flachen bei höheren Feldern ab.  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  gilt als „Multi-band“-Supraleiter, welcher ein starkes Pauli-Limitierungs-Verhalten aufweist (siehe Abschnitt 5.4.1).

In Abbildung 7.8 (b) ergibt sich folgendes Bild für Magnetfelder  $H \parallel c$ . Die optimal dotierte Probe ( $x = 0.06$ ) zeigt in etwa einen linearen Verlauf über den gesamten Magnetfeldbereich, ähnlich wie für einen Supraleiter mit  $s$ -Wellensymmetrie des supraleitenden Ordnungsparameters. Der Verlauf der Messdaten der überdotierten Probe ( $x = 0.122$ ) erstreckt sich bis hin zu  $H_{c2} = 8\text{T}$ . Bei diesem Feld erreicht die verbleibende elektronische Zustandsdichte  $\gamma_r(8\text{T})$  ihren Wert im normaleitenden Zustand  $\gamma_n = 16.8\text{mJ/mol K}^2$  ( $(\gamma_r(8\text{T}) - \gamma_r(0)) / (\gamma_n - \gamma_r(0)) = 1$ ) (siehe Abbildung 7.7). Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit Messungen der thermischen Ausdehnung (siehe Abschnitt 7.2.2), sowie des berechneten orbital limitierten Feldes  $H_{c2}^{orb} = 8.6\text{T}$  aus der spezifischen Wärme. Zudem lassen die Messdaten im Vergleich mit der Literatur (Gofryk et al. [179]), einen ähnlichen Verlauf erkennen, wobei die Messpunkte zwischen der gepunk-

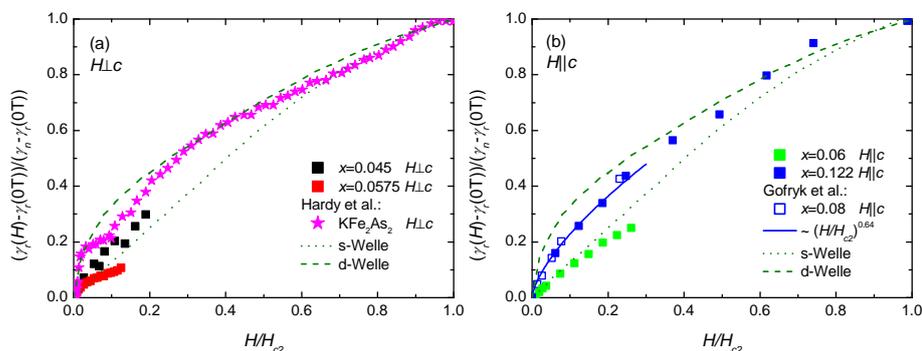


Abbildung 7.8: Normierte verbleibende resultierende Zustandsdichte  $(\gamma_r(H) - \gamma_r(0))/(\gamma_n - \gamma_r(0))$  über  $H/H_{c2}$  für Magnetfelder (a)  $H \perp c$  und (b)  $H \parallel c$  von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  für verschiedene Dotierungen  $x$ . Im Vergleich zu Daten von  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  aus Hardy et al. [176] mit für  $H \perp c$  und  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$  aus Gofryk et al. [179] mit  $H \parallel c$ .

teten bzw. der gestrichelten Kurve liegen. Weiterhin konnte ein Potenzgesetz der Form  $(\gamma_r(H) - \gamma_r(0))/(\gamma_n - \gamma_r(0)) \propto (H/H_{c2})^a$  mit einem Exponenten von  $a = 0.64$  an die Messdaten angenähert werden (durchgezogene Linie). Werte von  $a$  zwischen 0.5 und 1 wurden von theoretischer Seite [181] als Zeichen für zwei Energielücken gedeutet, wobei eine davon eine stark anisotrope Form mit Knoten im supraleitenden Ordnungsparameter besitzt. In Messungen der Raman-Streuung [113] von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  wurden bereits Energielücken mit Knoten im supraleitenden Ordnungsparameter beobachtet. In der Nähe von Knoten lassen sich leicht Quasiteilchen anregen, was sich in einer stärkeren Magnetfeldabhängigkeit im Gegensatz zur linearen Abhängigkeit bei einer  $s$ -Wellen-Symmetrie des supraleitenden Ordnungsparameters von  $\gamma_r(H)$  widerspiegelt.

## 7.2.2 Thermische Ausdehnung

Wie bereits in den vorigen Kapiteln wurden die Messungen der thermischen Ausdehnung mit einem kapazitiven Dilatometer durchgeführt (siehe Abbildung 4.1 (b)). Bei unterschiedlichen konstanten Magnetfeldern zwischen 0 und 10T wurde die relative Längenänderung während des Abkühlungs- und des anschließenden Aufheizvorgangs gemessen und daraus der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha(T) = (1/L) \times dL/dT$  berechnet. Für die im Folgenden gezeigten Kurven wurden mehrere Messungen hintereinander ausgeführt und die Aufheizkurven jeweils gemittelt. Dabei ergaben sich im Gegensatz zu  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  keine merklichen Unterschiede zwischen den Abkühl- und den Aufheizkurven und somit keine Anzeichen eines Flusslinienschmelzübergangs. Anstatt der Dotierung von K zwischen die FeAs-Ebenen in  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  wird Co direkt in die FeAs-Ebenen in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  dotiert. Dadurch ergeben sich Pinningzentren in den FeAs-Ebenen, was zu stärkerem Pinning in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  im Vergleich zu  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  führt. Im Gegensatz zu  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  wurden keine vergleichbaren Anomalien wie im Kapitel zuvor beobachtet. Es ergibt sich somit kein Schmelzen des Flussliniengitters in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ .

Messungen ohne Magnetfeld:  $H = 0$

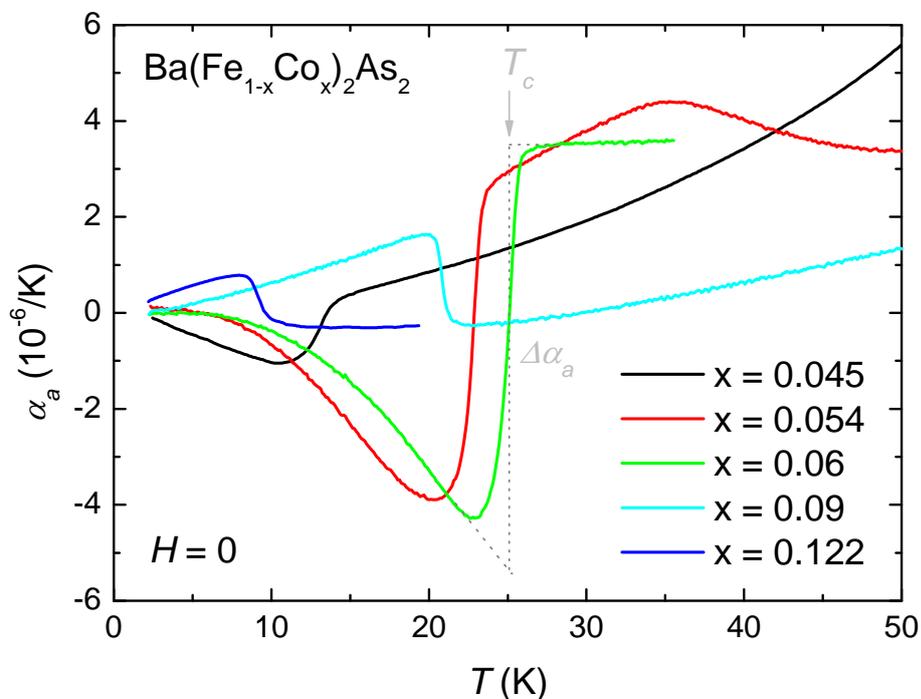


Abbildung 7.9: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_a$  in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Dotierungen  $x$  von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  in einem Magnetfeld von  $H = 0$ .

In Abbildung 7.9 sind die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_a$  entlang der kristallographischen  $a$ -Achse in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Dotierungen  $x = 0.045, 0.054, 0.06, 0.09$  und  $0.122$  von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  in einem Magnetfeld von  $H = 0$  dargestellt. Deutliche supraleitende Anomalien sind für alle Dotierungen zu erkennen. Die kritischen Übergangstemperaturen betragen dabei  $T_c = 13.7, 22.8, 25.2, 20.8$  und  $9.1\text{K}$  und stimmen sehr gut mit den Daten aus der spezifischen Wärme und bereits veröffentlichten Daten von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  aus Messungen der spezifischen Wärme und thermischen Ausdehnung [59] überein. In Abbildung 7.10 sind diese Daten für  $H = 0$  zusammen mit den Daten der spezifischen Wärme in einem  $T$ - $x$ -Phasendiagramm zusammengefasst. Weiterhin ist die Anomalie bzw. der Sprung der thermischen Ausdehnung  $\Delta\alpha_a$  bei optimaler Dotierung von  $x = 0.06$  (bzw. bei optimalem  $T_c = 25.2\text{K}$ ) am grössten und nimmt entlang der unterdotierten ( $x < 0.06$ ) bzw. überdotierten Seite ( $x > 0.06$ ) ab. Das Vorzeichen von  $\Delta\alpha_a$  wechselt dabei von negativ auf der unterdotierten Seite ( $x \leq 0.06$ ), hin zu positiv auf der überdotierten Seite ( $x > 0.06$ ). Somit lässt sich aus Messungen der thermischen Ausdehnung anhand des Vorzeichens von  $\Delta\alpha_a$  Auskunft über die Dotierung der untersuchten Probe geben. Zusätzlich ergibt sich mit Hilfe der Ehrenfest-Beziehung 3.24 eine negative (positive) uniaxiale Druckabhängigkeit von  $T_c$  entlang der  $a$ -Achse auf der unterdotierten (überdotierten) Seite. Für

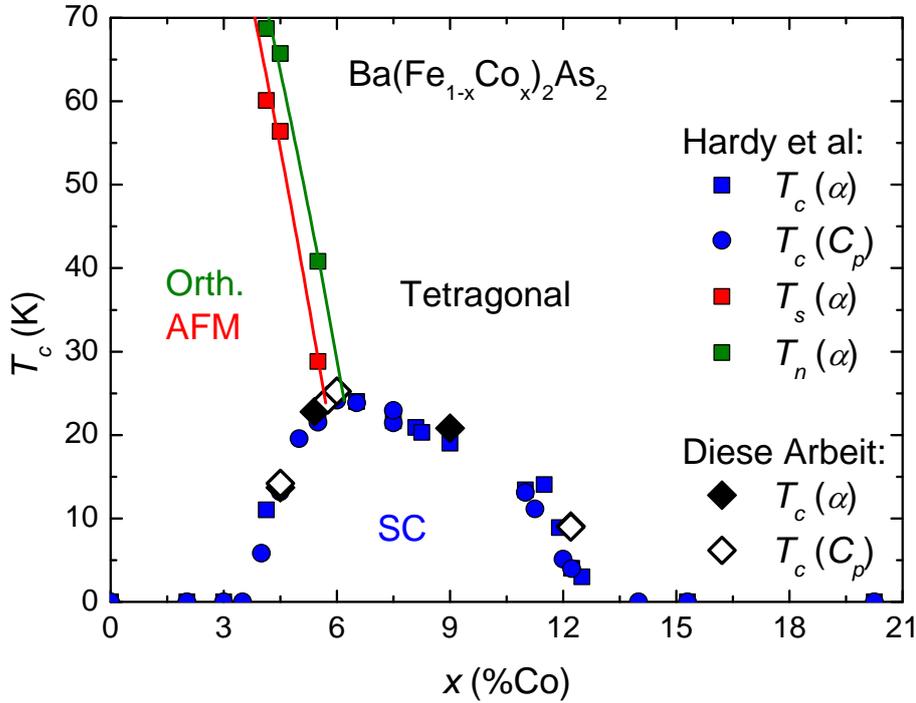


Abbildung 7.10:  $T$ - $x$ -Phasendiagramm von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  mit Daten aus Messungen der spezifischen Wärme und thermischen Ausdehnung von [59] und dieser Arbeit.

die hydrostatische Druckabhängigkeit von  $T_c$  können sich jedoch die stark anisotropen Werte von  $dT_c/dp_a$  und  $dT_c/dp_c$  weitestgehend aufheben [145].

Durch Messungen der thermischen Ausdehnung und spezifischen Wärme wurde weiterhin gezeigt, dass sich  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  bezüglich Druck und Dotierung ähnlich verhält [34]. Es besteht demnach eine direkte Proportionalität zwischen Druck und Dotierung. In Abbildung 7.11 (a) ist der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_a$  von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.094}\text{Co}_{0.06})_2\text{As}_2$  zu sehen. Die schwarze Kurve ist dabei dieselbe Kurve wie in Abbildung 7.9 und zeigt einen negativen Sprung  $\Delta\alpha_a$ , wie er für die unterdotierten Proben in Abbildung 7.9 beobachtet wird. Dieselbe Probe wurde anschliessend mit einem anderen Dilatometer, bei welchem andere bzw. weichere Federn verbaut wurden und somit ein geringerer Druck (ungefähr Faktor 10) auf die Probe wirkt, gemessen (rote Kurve). Die rote Kurve besitzt einen positiven Sprung  $\Delta\alpha_a$ , wie er für überdotierte Proben von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  beobachtet wird. Die kritische Übergangstemperatur  $T_c$  dieser Probe befindet sich genau auf der Spitze der supraleitenden Phase und lässt sich mit mehr (weniger) Druck auf die unterdotierte (überdotierte) Seite schieben. Dieses Ergebnis zeigt sehr anschaulich die Beziehung zwischen Druck und Dotierung in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ .

Im unterdotierten Bereich des  $T$ - $x$ -Phasendiagramms von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  ( $x \leq 0.06$ , Abbildung 7.10) tritt beim Abkühlen ein struktureller Phasenübergang von einer tetragonalen zu einer orthorhombischen Phase auf. Dadurch verkleinern (vergrößern) sich die Fe-Fe-Bindungen, welche ferromagnetisch (antiferro-

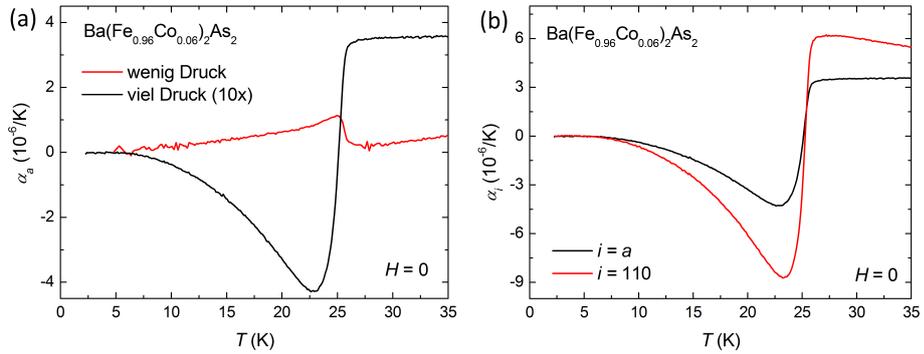


Abbildung 7.11: (a) Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_a$  von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.094}\text{Co}_{0.06})_2\text{As}_2$ . Die Probe wurde einmal in einem Dilatometer mit wenig (rote Kurve) und einmal in einem anderen Dilatometer mit viel Druck (schwarze Kurve) eingespannt. (b) Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_i$  von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.094}\text{Co}_{0.06})_2\text{As}_2$  gemessen in verzwillingter (schwarze Kurve,  $i = a$ ) und entzwillingter Konfiguration (rote Kurve,  $i = 110$ ).

magnetisch) angeordnet sind (siehe Abbildung 2.1 (b)). Die orthorhombische Einheitszelle erfährt somit eine Drehung von  $45^\circ$  gegenüber der tetragonalen Einheitszelle [183, 184]. Bei manchen Messungen in dieser Arbeit wurde die Probe mittels eines kleinen Drucks, welcher auf die im Dilatometer eingespannte Probe entlang ihrer 110-Richtung zwischen den Kondensatorplatten wirkt, entzwillingt ( $L \parallel 110$ ). Als Ergebnis wird die kürzere  $b$ -Achse der orthorhombischen Achsen gemessen und es ergibt sich ein größeres Signal in  $\alpha$  gegenüber einer verzwilligten Messung. Bei verzwilligten Proben werden beide Achsen gemessen und man erhält eine Mischung aus  $a$ - und  $b$ -Achse. Die beiden Werte  $\alpha_a$  und  $\alpha_b$  können sich herausmitteln und so zu einem kleineren Signal in  $\alpha$  führen. In Abbildung 7.11 (b) ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient für  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.094}\text{Co}_{0.06})_2\text{As}_2$  in  $H = 0$  entlang der  $a$ - (schwarze Kurve) und entlang der 110-Achse (rote Kurve) dargestellt. Für die rote Kurve ergibt sich so ein etwa um den Faktor zwei größeres Signal.

#### Messungen in Magnetfeldern: $H \neq 0$

In den folgenden Abbildungen 7.12 - 7.20 sind für diverse Magnetfelder und Magnetfeldrichtungen  $H \parallel c$  und  $H \parallel a$  ( $\hat{=} H \parallel 110 \hat{=} H \perp c$ ) die relativen Längenänderungen  $\Delta L/L_0$  (Abbildungen (a)), die thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  (Abbildungen (b)) und  $\alpha/T$  (Abbildungen (c)) für unterschiedliche Dotierungen  $x = 0.045, 0.054, 0.06, 0.09$  und  $0.122$  von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  dargestellt.

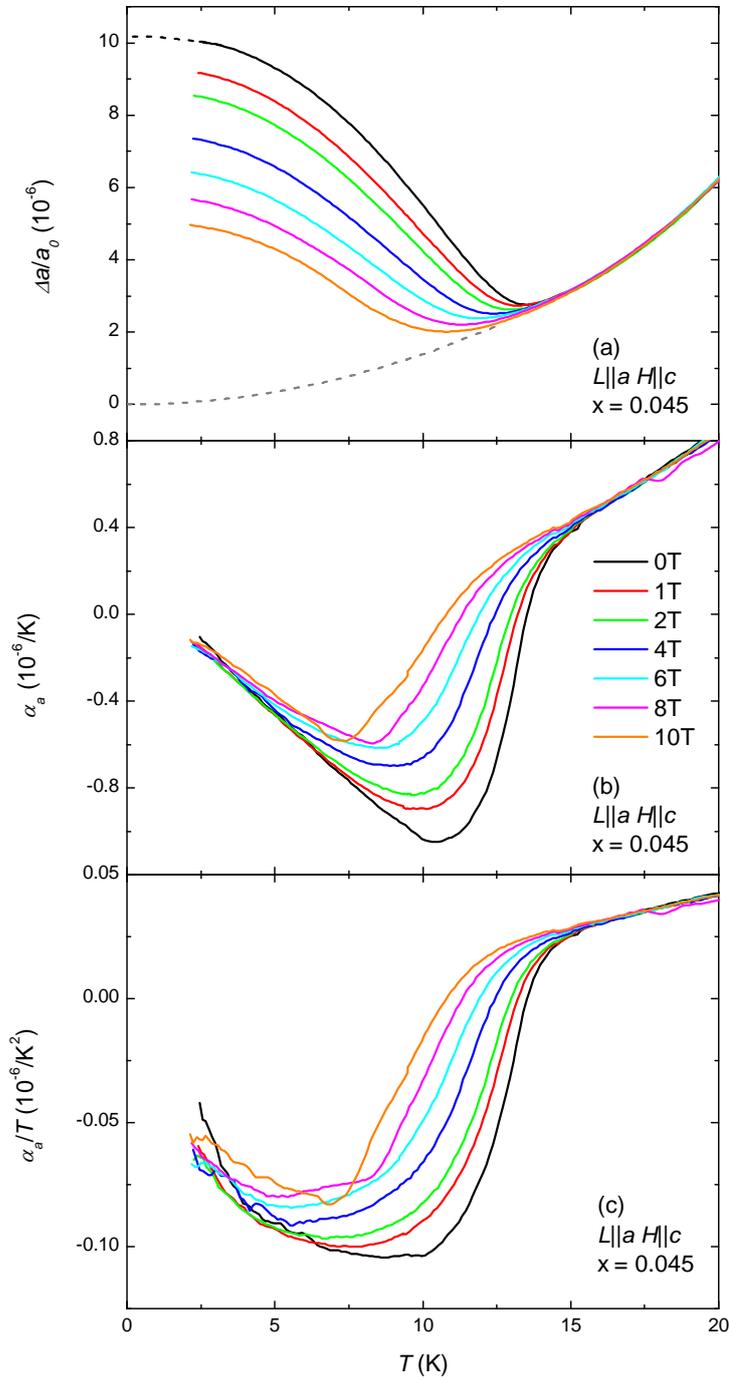


Abbildung 7.12: (a) Relative Längenänderung  $\Delta a/a_0$ , (b) thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_a$  und (c)  $\alpha_a/T$  für  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045})_2\text{As}_2$ .

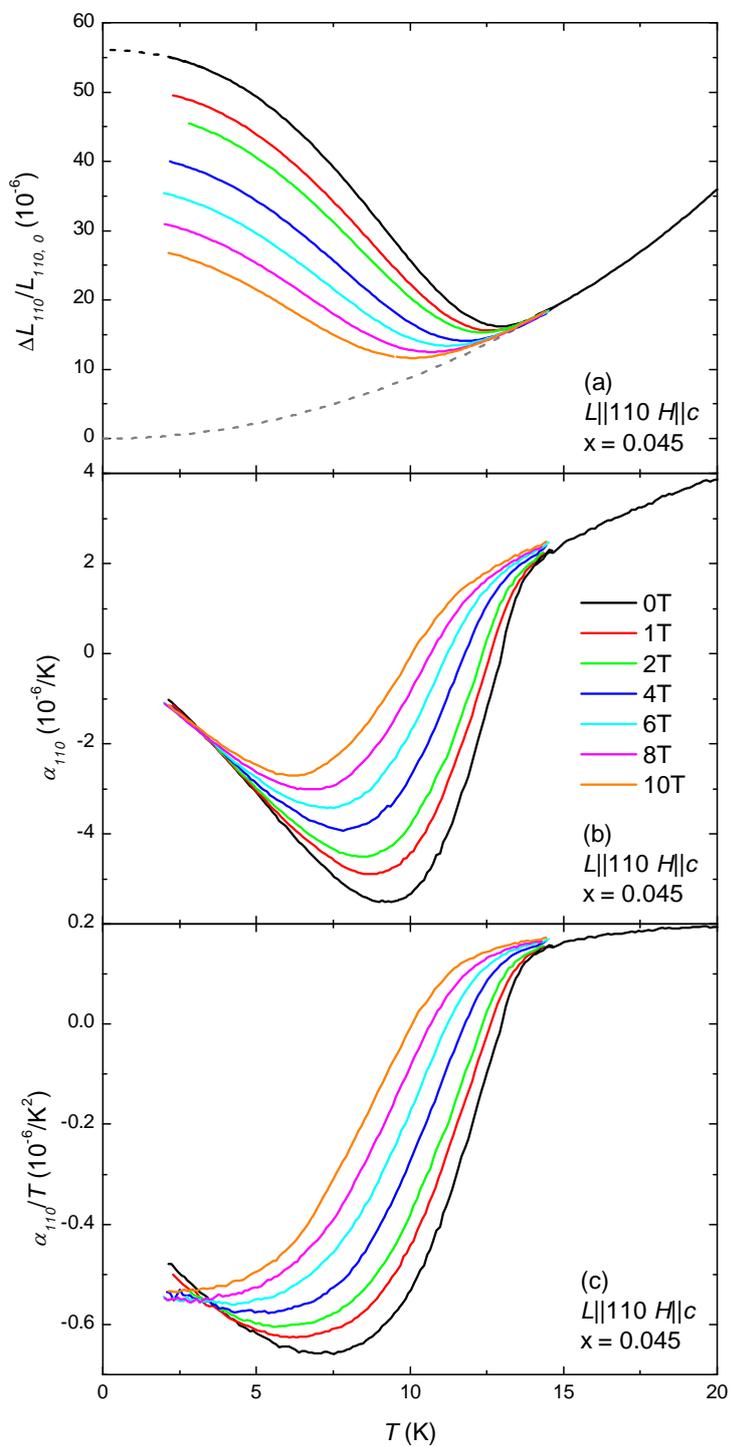


Abbildung 7.13: (a) Relative Längenänderung  $\Delta a/a_0$ , (b) thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_a$  und (c)  $\alpha/T$  für  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045})_2\text{As}_2$ .

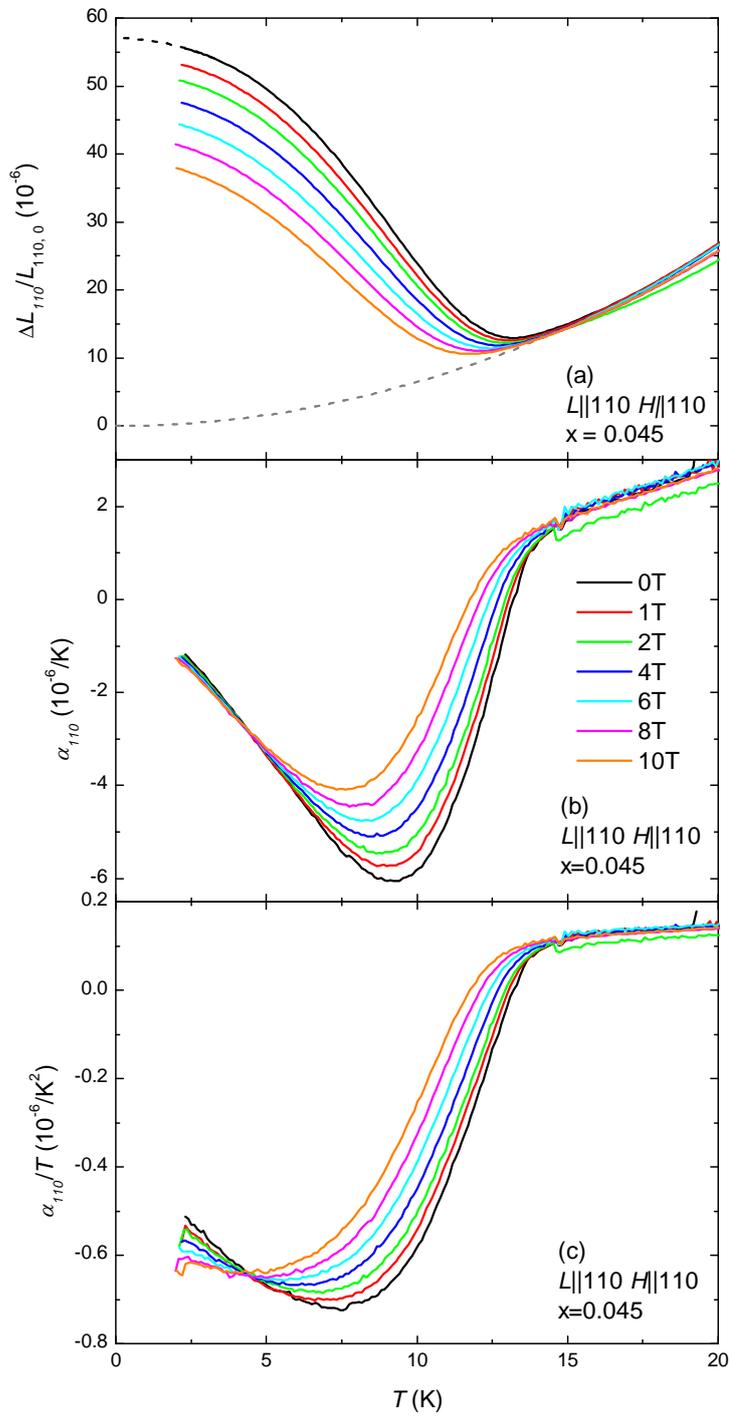


Abbildung 7.14: (a) Relative Längenänderung  $\Delta a/a_0$ , (b) thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_a$  und (c)  $\alpha/T$  für  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045})_2\text{As}_2$ .

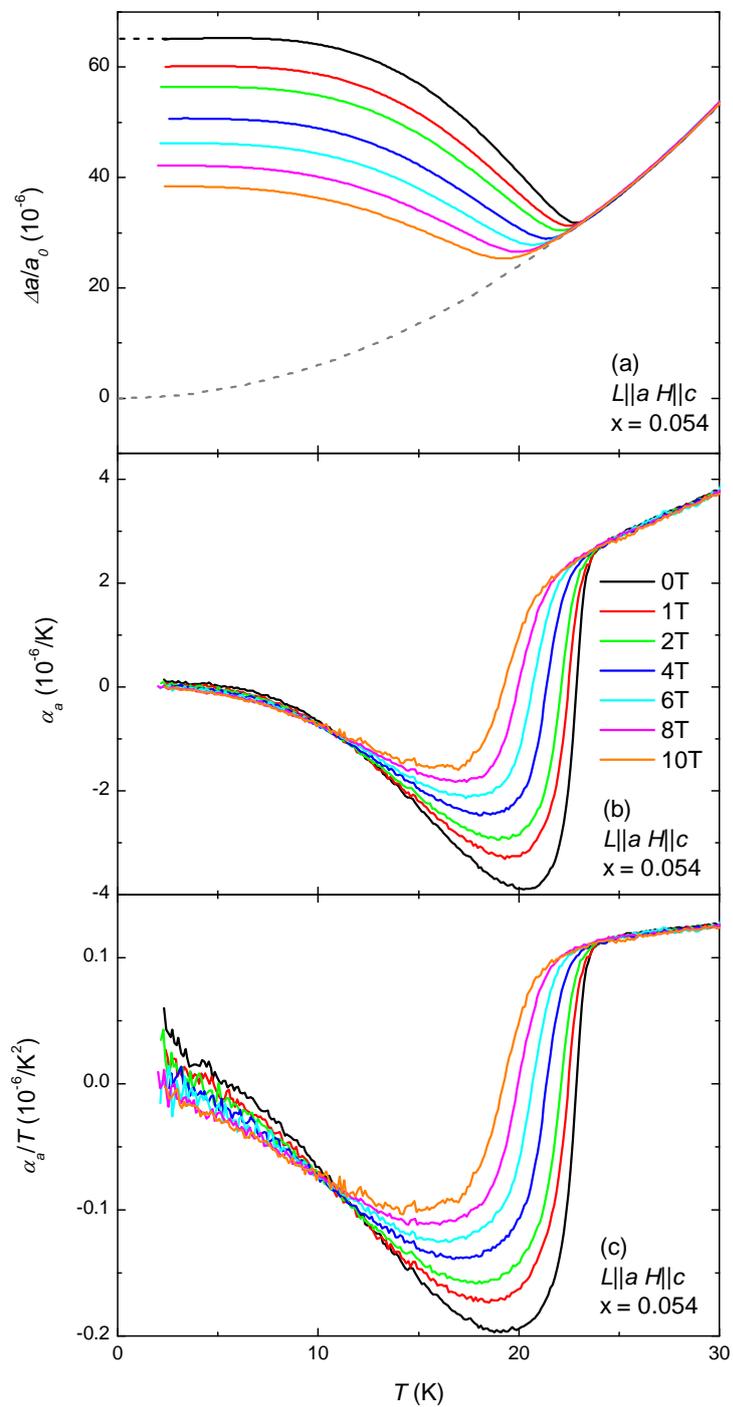


Abbildung 7.15: (a) Relative Längenänderung  $\Delta a/a_0$ , (b) thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_a$  und (c)  $\alpha_a/T$  für  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.946}\text{Co}_{0.054})_2\text{As}_2$ .

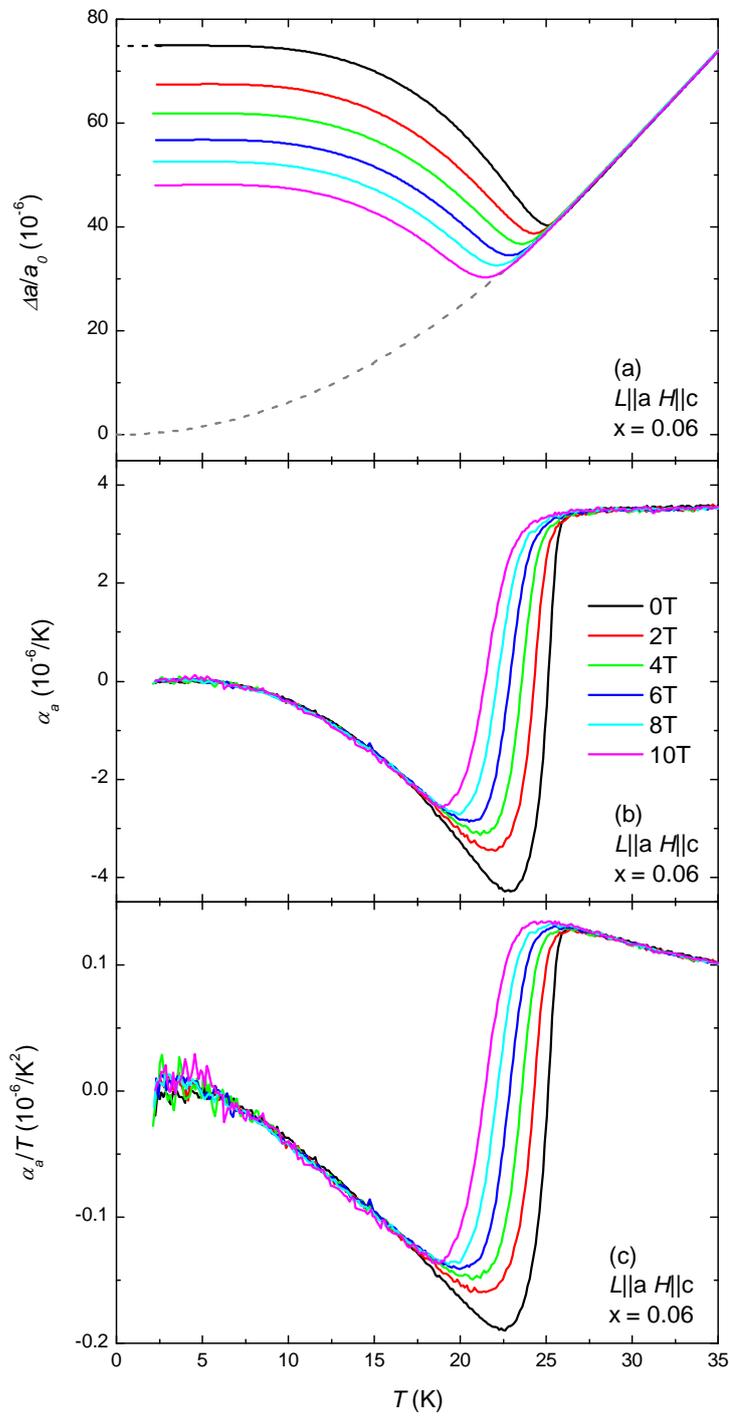


Abbildung 7.16: (a) Relative Längenänderung  $\Delta a/a_0$ , (b) thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_a$  und (c)  $\alpha/T$  für  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_2\text{As}_2$ .

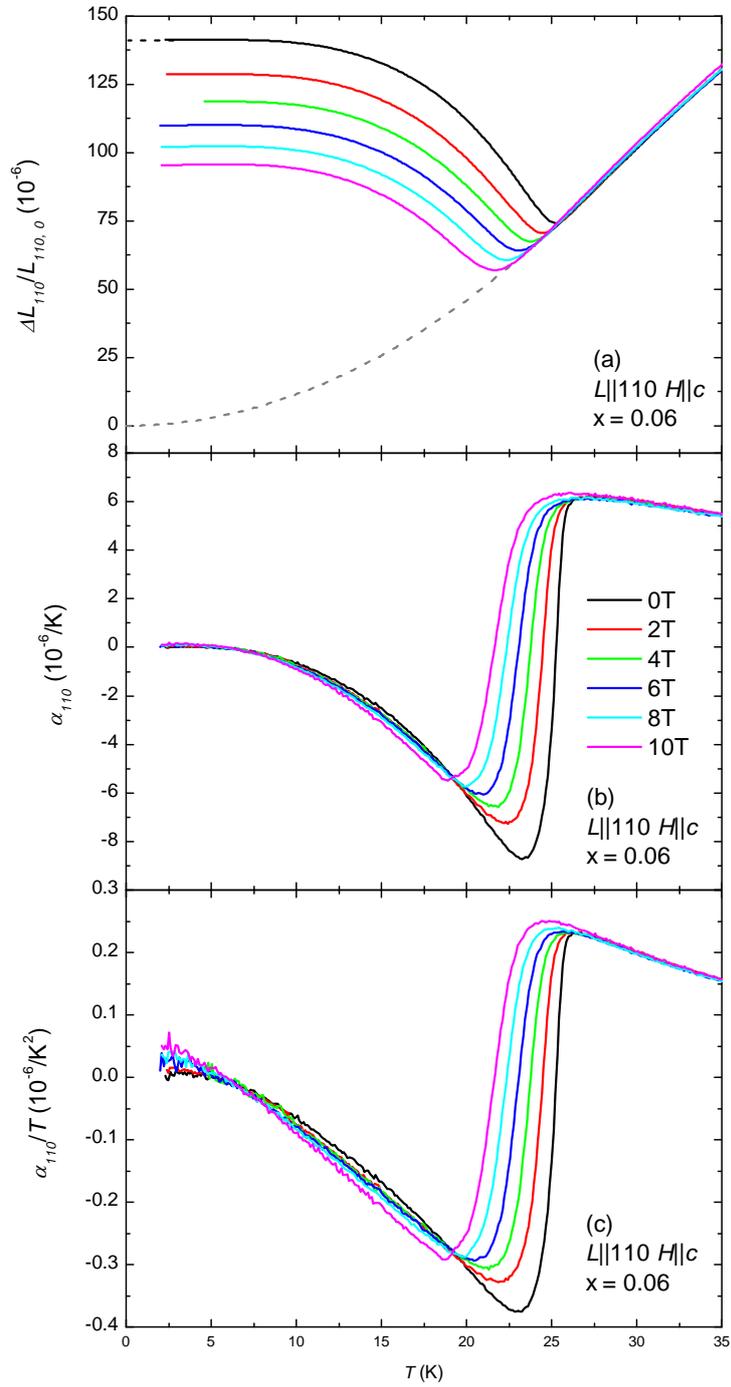


Abbildung 7.17: (a) Relative Längenänderung  $\Delta a/a_0$ , (b) thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_a$  und (c)  $\alpha/T$  für  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_2\text{As}_2$ .

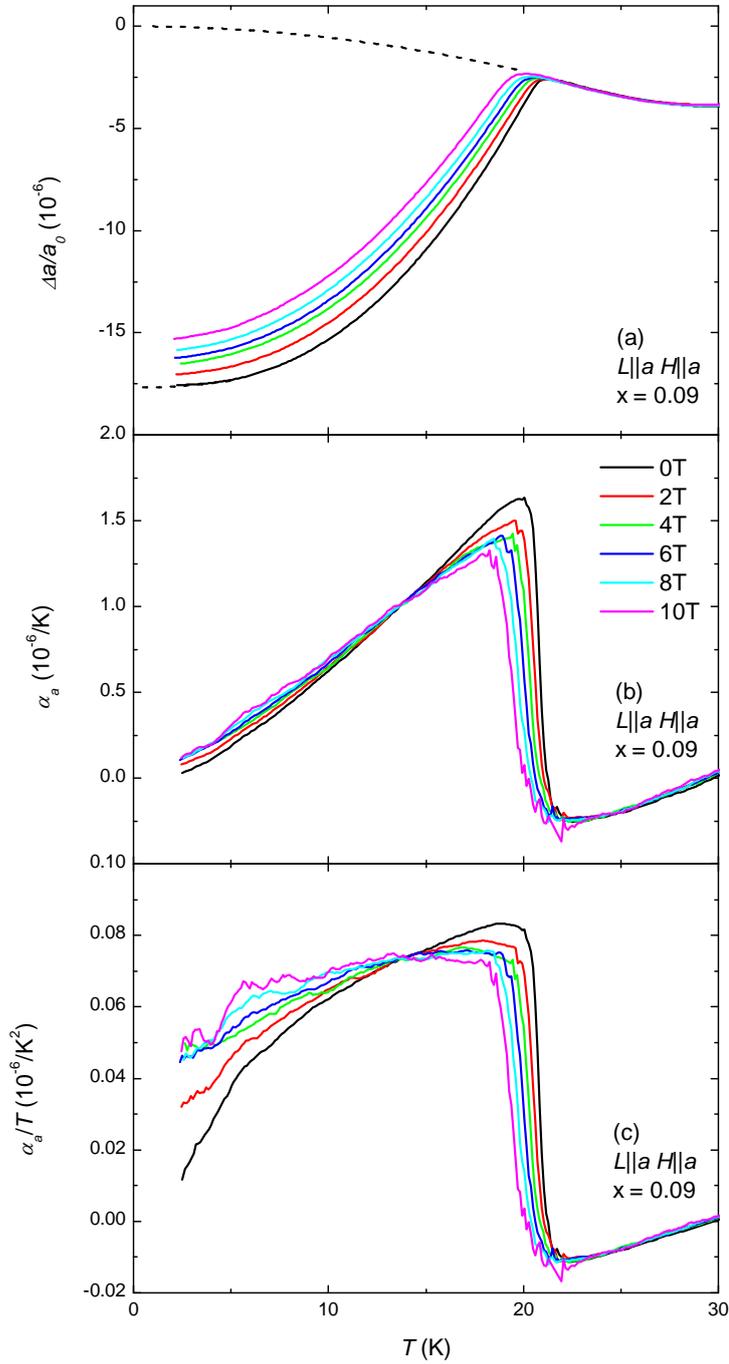


Abbildung 7.18: (a) Relative Längenänderung  $\Delta a/a_0$ , (b) thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_a$  und (c)  $\alpha_a/T$  für  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.91}\text{Co}_{0.09})_2\text{As}_2$ .

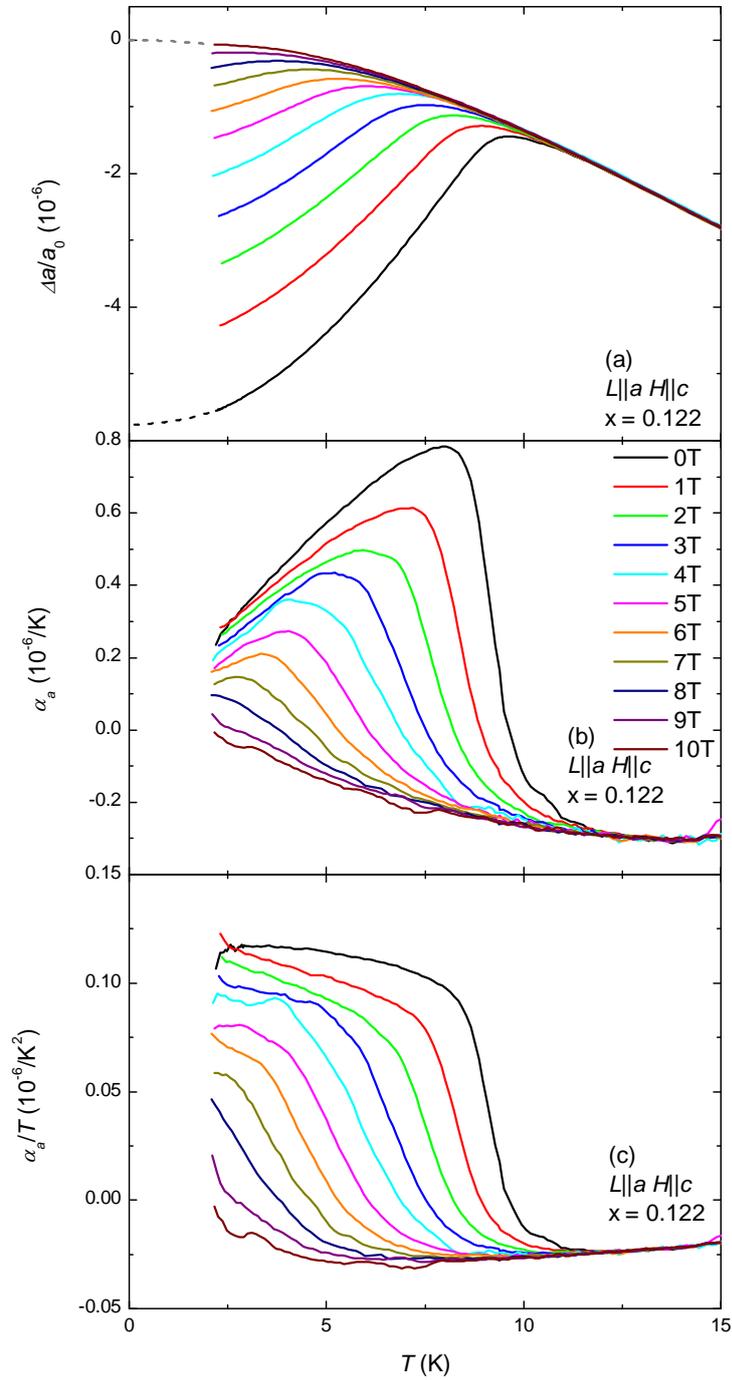


Abbildung 7.19: (a) Relative Längenänderung  $\Delta a/a_0$ , (b) thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_a$  und (c)  $\alpha_a/T$  für  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.878}\text{Co}_{0.122})_2\text{As}_2$ .

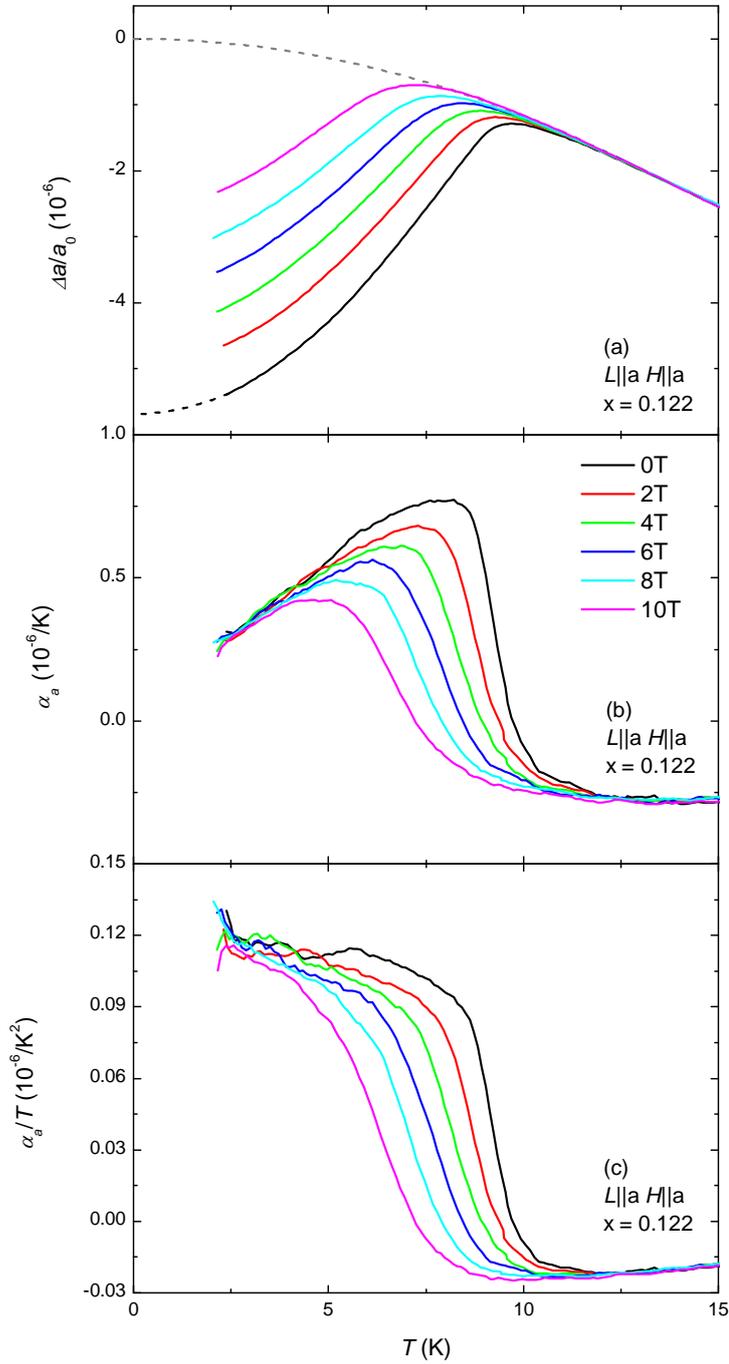


Abbildung 7.20: (a) Relative Längenänderung  $\Delta a/a_0$ , (b) thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_a$  und (c)  $\alpha_a/T$  für  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.878}\text{Co}_{0.122})_2\text{As}_2$ .

In allen Messungen sind klare supraleitende Anomalien in  $\Delta L/L_0$  und in  $\alpha$  zu erkennen. In Abbildungen (a) kennzeichnen die gestrichelten Linien das erwartete Verhalten von  $\Delta L/L_0$  im normalleitenden und supraleitenden Zustand für  $T \rightarrow 0$ . Der supraleitende Zustand favorisiert gegenüber dem normalleitenden Zustand für unterdotierte (überdotierte) Proben demnach eine längere (kürzere)  $a$ - bzw.  $b$ -Achse.

Betrachtet man jeweils Abbildungen (b) so beobachtet man ebenfalls wie bereits für  $H = 0$  für unterdotierte (überdotierte) Proben eine negative (positive) Anomalie in  $\alpha$ . Mit angelegtem Feld wird die Supraleitung für alle Dotierungen unterdrückt und  $T_c$  schiebt erwartungsgemäß hin zu kleineren Temperaturen. Zusätzlich wird die supraleitende Anomalie in  $\alpha$  etwas kleiner und stark abgerundet, was am deutlichsten für die unterdotierten und überdotierten Proben zu beobachten ist. Durch diese starke Abrundung der supraleitenden Anomalie in der thermischen Ausdehnung lässt sich  $T_c$  und auch  $\Delta\alpha$  nur sehr schwer bestimmen. Weiterhin zeigt die Dotierung von  $x = 0.0122$  für  $H \parallel c$  im Gegensatz zur spezifischen Wärme für Magnetfelder größer als 3T deutliche Anomalien in der thermischen Ausdehnung. Im Anschluss wird der unterschiedliche Einfluss des magnetischen Feldes auf die spezifische Wärme und die thermische Ausdehnung mittels eines direkten Vergleichs diskutiert.

#### Direkter Vergleich zwischen $C_p/T$ und $\alpha/T$ für $H = 0$ und $H \neq 0$

Um den unterschiedlichen Einfluss des Magnetfelds auf die spezifische Wärme bzw. die thermische Ausdehnung weiter zu verdeutlichen, wurden in den Abbildungen 7.21 - 7.23 Messungen der thermischen Ausdehnung und spezifischen Wärme für verschiedene Dotierungen von  $x = 0.045, 0.06$  und  $0.122$  und Magnetfelder zusammengefasst. Dadurch können beide Messgrößen bezüglich des Verhaltens der supraleitenden Anomalie direkt miteinander verglichen werden.

Abbildungen 7.21 - 7.23 (a) und (b) zeigen jeweils die spezifische Wärme von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  für  $x = 0.045, 0.06$  und  $0.122$  in 0 und 10T bzw. 4T. Dabei wurde  $T_c$  bzw. der supraleitende Sprung  $\Delta C_p/T_c$  mittels einer entropieerhaltenden Konstruktion wie in [58] bestimmt. Auf ähnliche Weise, etwa im Mittelpunkt des supraleitenden Übergangs, wurde  $T_c$  mit Daten der thermischen Ausdehnung in Abbildungen 7.21 - 7.23 (c) und (d) gewonnen. Betrachtet man die Dotierung  $x = 0.045$ , sind deutliche Unterschiede zwischen den so gewonnenen supraleitenden Übergangstemperaturen  $T_c$  aus der spezifischen Wärme und der thermischen Ausdehnung zu erkennen. Die Anomalien in der thermischen Ausdehnung sind stark verbreitert bzw. abgerundet, was durch den Einfluss des Magnetfelds weiter verstärkt wird. Die ermittelten kritischen Übergangstemperaturen  $T_c$  aus der thermischen Ausdehnung liegen so deutlich tiefer als  $T_c$  aus der spezifischen Wärme.  $T_c$  aus der spezifischen Wärme würde dabei eher zum Anfang der supraleitenden Anomalie in der thermischen Ausdehnung passen. Deswegen wurde in Abbildung 7.21 (e) und (f) jeweils die Ableitung von  $\alpha/T$  nach der Temperatur in  $\mu_0 H = 0$  und 10T für  $x = 0.045$  bestimmt und ein neues Kriterium für die Bestimmung von  $T_c$  verwendet. Mit einer ähnlichen Konstruktion wie bereits für die spezifische Wärme erhält man mit diesem Kriterium Werte für  $T_c$ , die deutlich besser zur spezifischen Wärme passen. Für die Dotierungen von  $x = 0.06$  und  $x = 0.122$  in Abbildungen 7.22 und 7.23 stimmen die ermittelten kritischen Übergangstemperaturen  $T_c$  der spezifischen Wärme und thermischen Ausdehnung gut überein, sodass hier keine Ableitung zur  $T_c$ -Bestimmung her-

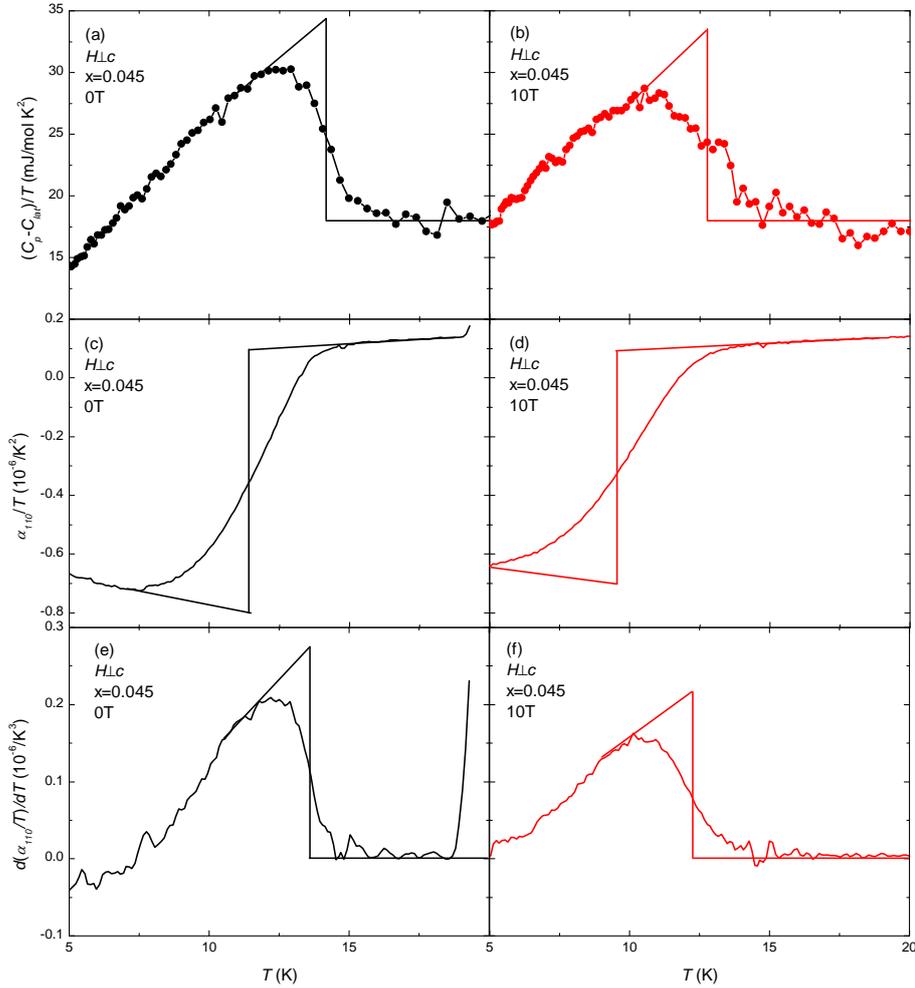


Abbildung 7.21: Spezifische Wärme von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045})_2\text{As}_2$  für  $H \perp c$  in 0 (a) und 10T (b) und thermische Ausdehnung in 0 (c) und 10T (d) mit eingezeichnetem  $T_c$ . Ableitung von  $\alpha/T$  als Kriterium zur Bestimmung von  $T_c$  in 0T (e) und 10T (f).

angezogen werden muss. Für die Dotierung von  $x = 0.122$  in einem Magnetfeld von 4T ist in den Daten der spezifischen Wärme (Abbildung 7.23 (b)) nur noch sehr schwer bzw. keine supraleitende Anomalie mehr erkennbar, während diese hingegen in den Daten der thermischen Ausdehnung noch deutlich sichtbar ist (Abbildung 7.23 (d)). Dieser unterschiedliche Einfluss des magnetischen Feldes auf die supraleitenden Anomalien der spezifischen Wärme bzw. der thermischen Ausdehnung steht möglicherweise im Zusammenhang mit einer verbleibenden elektronischen Zustandsdichte  $\gamma_r$  für  $T \rightarrow 0$ , welche für optimale Dotierungen in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  minimal und auf unterdotierter bzw. überdotierter Seite ansteigt und als Folge von Unordnung interpretiert werden kann [59]. Weiterhin könnten auch Effekte mehrerer Energielücken sowie der unterschiedliche Einfluss des Magnetfeldes auf diese eine Rolle spielen.

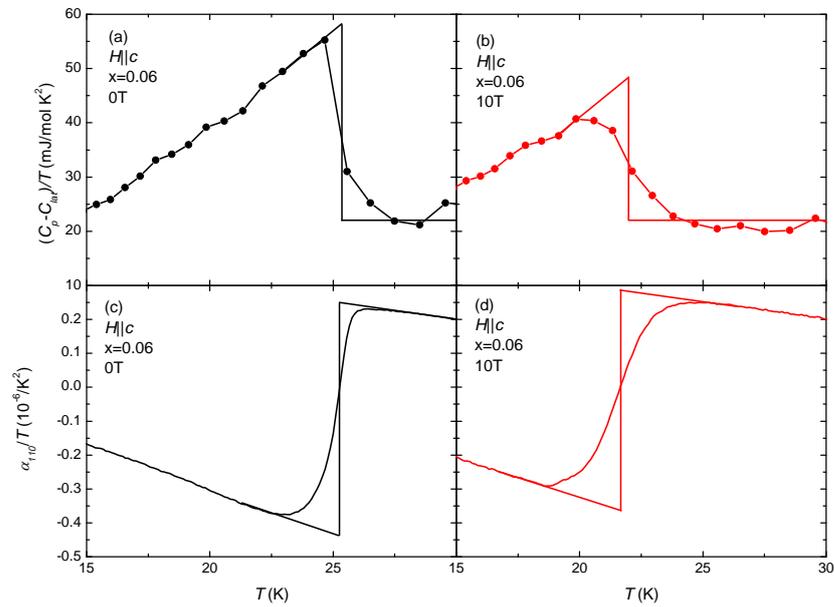


Abbildung 7.22: Spezifische Wärme von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_2\text{As}_2$  für  $H \parallel c$  in 0 (a) und 10T (b) und thermische Ausdehnung in 0 (c) und 10T (d) mit eingezeichnetem  $T_c$ .

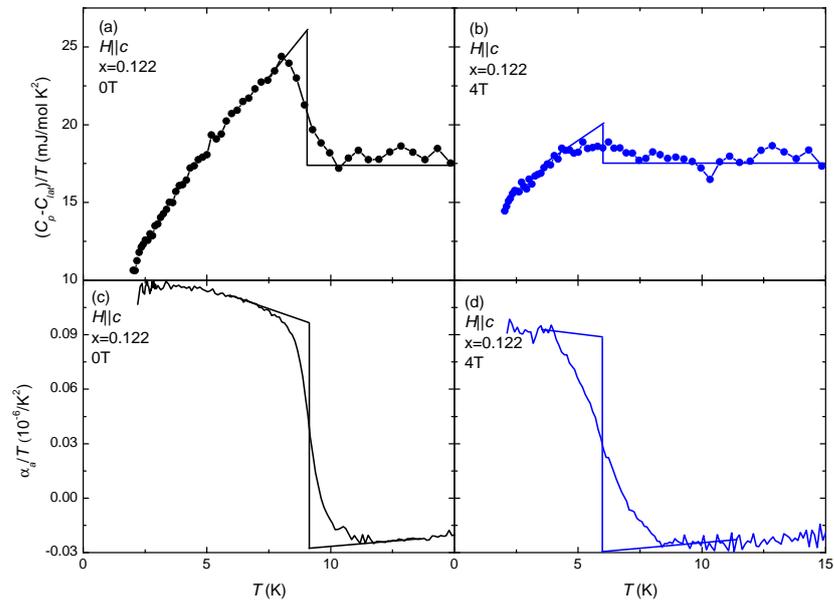


Abbildung 7.23: Spezifische Wärme von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.878}\text{Co}_{0.122})_2\text{As}_2$  für  $H \parallel c$  in 0 (a) und 4T (b) und thermische Ausdehnung in 0 (c) und 4T (d) mit eingezeichnetem  $T_c$ .

## Entwicklung von $T_c$ mit magnetischem Feld und verschiedenen Dotierungen $x$

In Abbildung 7.24 (a) und (b) sind die Daten für  $T_c(H)$  aus der spezifischen Wärme und der thermischen Ausdehnung als  $H$ - $T$ -Phasendiagramme für Magnetfelder  $H \parallel c$  und  $H \perp c$  dargestellt. Das Magnetfeld wurde hierfür über der reduzierten Temperatur  $T/T_c(0)$  aufgetragen.  $T_c(H)$  wurde für alle Dotierungen mittels Konstruktionen wie in Abbildungen 7.21 - 7.23 (a) - (d) bestimmt. Für die Daten der thermischen Ausdehnung mit einer Dotierung von  $x = 0.045$  wurde das vorher beschriebene Kriterium der Ableitung von  $\alpha/T$  nach  $T$  (Abbildung 7.21 (e) und (f)) für  $T_c(H)$  benutzt. Alle Dotierungen für Magnetfelder  $H \parallel c$  und  $H \perp c$  zeigen einen linearen Verlauf der kritischen Übergangstemperatur  $T_c(H)$  zu hohen Magnetfeldern. Mittels linearer Näherung erhält man für Magnetfelder  $H \parallel c$  und  $H \perp c$  die in Tabelle 7.1 aufgeführten Werte für die Steigungen  $dH_{c2}/dT$  nahe  $T_c$ . Zusätzlich wurde das orbital limitierte Feld  $H_{c2}^{orb} = -0.69 |dH_{c2}/dT|_{T_c} \cdot T_c$  im Grenzwert starker Streuung  $l/\xi \ll 1$  („dirty limit“) berechnet [149] und ebenfalls in Tabelle 7.1 zusammen mit  $dH_{c2}/dT$  und  $H_{c2}^{orb}$  aus den Messungen der spezifischen Wärme (siehe Abschnitt 7.2.1) eingetragen. Daraus ergeben sich Anisotropien nahe  $T_c$  im unterdotierten Bereich ( $x = 0.045$ ) von  $\Gamma = H_{c2}^{orb, \perp c} / H_{c2}^{orb, \parallel c} \approx 2$  und im überdotierten Bereich ( $x = 0.122$ ) von  $\Gamma \approx 3$ . Messungen der magnetischen Eindringtiefe an  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$  aus der Literatur ergeben dabei Werte von  $H_{c2}^{orb, c} = 35\text{T}$  [159]. Aus Messungen der spezifischen Wärme und des elektrischen Widerstands an  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$  ergibt sich  $H_{c2}^{orb, c} = 39\text{T}$  [177] bzw.  $H_{c2}^c = 50\text{T}$  mit einer Anisotropie nahe  $T_c$  von  $\Gamma \approx 3.4$  [178].

Werden die bestimmten Steigungen  $dH_{c2}/dT$  aus der spezifischen Wärme und der thermischen Ausdehnung für  $H \perp c$  und  $H \parallel c$  im  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ - und  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ -System mit Werten aus der Literatur verglichen, ergibt sich ein Bild wie in Abbildung 7.25 dargestellt. Hier wurden jeweils die Steigungen  $dH_{c2}/dT$  (linke Spalte) bzw. die normalisierten Steigungen  $(1/T_c)dH_{c2}/dT$  (rechte Spalte) über der Dotierung  $x$  aufgetragen. Für  $H \perp c$  im  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ -

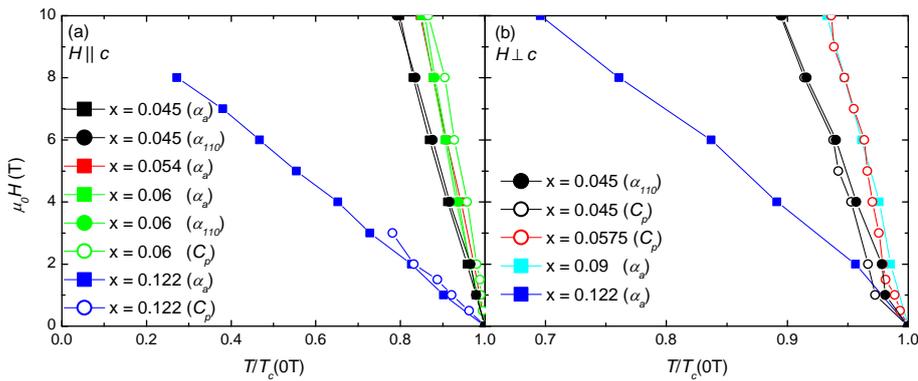


Abbildung 7.24: Entwicklung der kritischen Übergangstemperatur aus Messungen spezifischer Wärme (offene Symbole) und der thermischen Ausdehnung (gefüllte Symbole) für verschiedene Dotierungen in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  bei unterschiedlichen Magnetfeldrichtungen  $H \parallel c$  (a) und  $H \perp c$  (b).

As<sub>2</sub>-System (Abbildung 7.25 (a)) lassen sich für die in dieser Arbeit bestimmten Steigungen  $dH_{c2}/dT$  etwa um einen Faktor zwei größere Werte gegenüber Werten aus der Literatur erkennen. Das gleiche Bild zeigt sich für die normalisierten Steigungen  $(1/T_c)dH_{c2}/dT$  in Abbildung 7.25 (b). Hierbei sei angemerkt, dass die meisten Messungen aus der Literatur resistiv erfolgten [73, 187, 186, 106, 188], während in dieser Arbeit thermodynamische Messungen durchgeführt wurden. Auf der überdotierten Seite bis zur optimalen Dotierung bleibt  $(1/T_c)dH_{c2}/dT$  in etwa konstant und steigt dann auf der unterdotierten Seite stark an. Ein ähnliches Verhalten ist in Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> auch für  $H \parallel c$  in

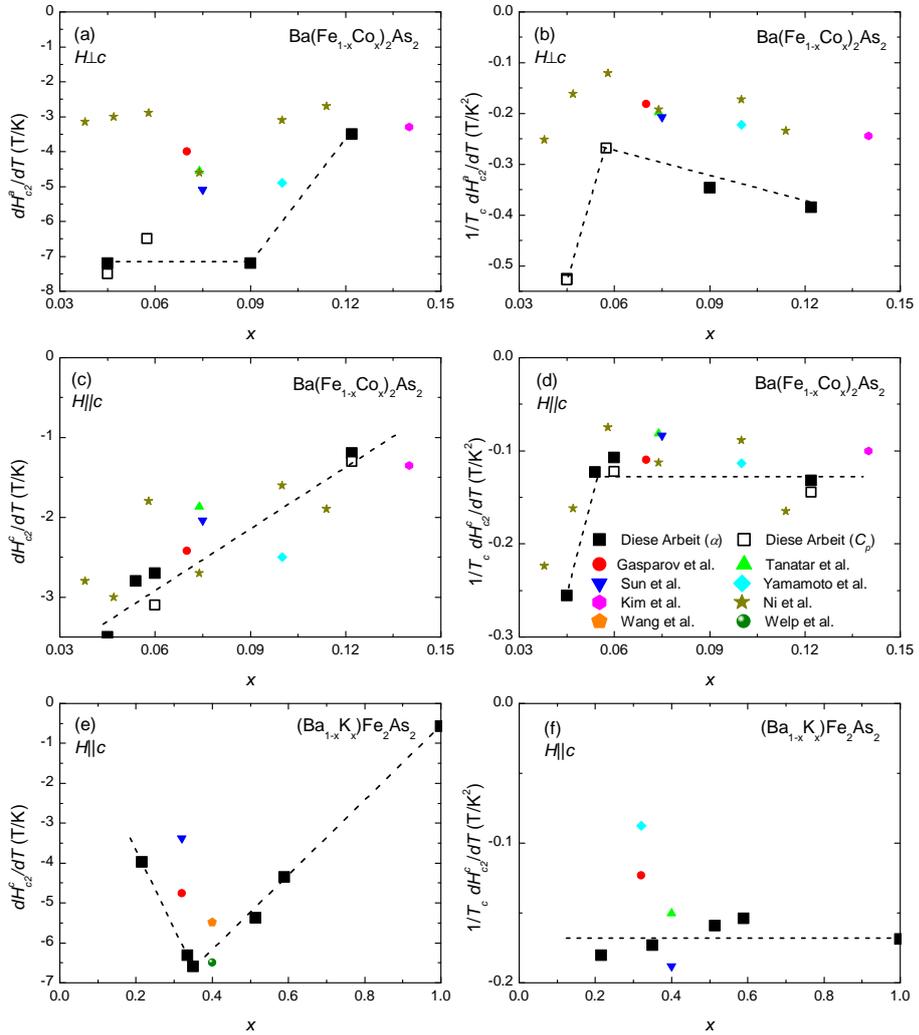


Abbildung 7.25: Vergleich der Steigungen  $dH_{c2}/dT$  (linke Spalte) bzw. die normalisierten Steigungen  $(1/T_c)dH_{c2}/dT$  (rechte Spalte) im Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>- und Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>-System mit Werten aus der Literatur: Gasparov et al. [159], Tanatar et al. [185], Sun et al. [186], Yamamoto et al. [187], Kim et al. [186], Ni et al. [73], Wang et al. [106] und Welp et al. [92].

| Methode  | $H$             | $L_i i$   | $x$    | $dH_{c2}/dT$ [T/K] | $H_{c2}^{orb}$ [T] |
|----------|-----------------|-----------|--------|--------------------|--------------------|
| $\alpha$ | $H \parallel c$ | $i = a$   | 0.045  | -3.5               | 33                 |
| $\alpha$ | $H \parallel c$ | $i = 110$ | 0.045  | -3.5               | 33                 |
| $\alpha$ | $H \perp c$     | $i = 110$ | 0.045  | -7.2               | 68                 |
| $C_p$    | $H \perp c$     | -         | 0.045  | -7.5               | 74                 |
| $\alpha$ | $H \parallel c$ | $i = a$   | 0.054  | -2.8               | 44                 |
| $C_p$    | $H \perp c$     | -         | 0.0575 | -6.7               | 112                |
| $\alpha$ | $H \parallel c$ | $i = a$   | 0.06   | -2.7               | 48                 |
| $\alpha$ | $H \parallel c$ | $i = 110$ | 0.06   | -2.7               | 48                 |
| $C_p$    | $H \parallel c$ | -         | 0.06   | -3.1               | 54                 |
| $\alpha$ | $H \perp c$     | $i = a$   | 0.09   | -7.2               | 103                |
| $\alpha$ | $H \parallel c$ | $i = a$   | 0.122  | -1.2               | 7.6                |
| $\alpha$ | $H \perp c$     | $i = a$   | 0.122  | -3.5               | 22                 |
| $C_p$    | $H \parallel c$ | -         | 0.122  | -1.4               | 8.6                |

Tabelle 7.1: Steigungen  $dH_{c2}/dT$  nahe  $T_c$ , berechnetes orbitales kritisches Feld  $H_{c2}^{orb}$  und relative Längenänderung  $\Delta L/L_0$  für verschiedene Messkonfigurationen.

Abbildung 7.25 (c) und (d) zu beobachten. Entlang dieser Richtung liegen alle Steigungen  $dH_{c2}/dT$  etwa auf einer Linie (Abbildung 7.25 (c)), wobei auch hier  $(1/T_c)dH_{c2}/dT$  auf der unterdotierten Seite ansteigt. Für  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  ergibt sich jedoch ein anderes Bild. Die Steigungen  $dH_{c2}/dT$  weisen für  $H \parallel c$  in Abbildung 7.25 (e) bei optimaler Dotierung ein Maximum auf. Im Gegensatz zu  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  bleibt hier  $(1/T_c)dH_{c2}/dT$  über den gesamten Dotierbereich bis zu  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  konstant.

Das unterschiedliche Verhalten der normalisierten Steigungen  $(1/T_c)dH_{c2}/dT$  in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  und  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  auf der unterdotierten Seite könnte in Zusammenhang mit der antiferromagnetischen bzw. antiferromagnetischen/supraleitenden Phase in diesen Materialien stehen. Der starke Anstieg von  $dH_{c2}/dT$  in diesem Dotierbereich legt nahe, dass die antiferromagnetische bzw. antiferromagnetische/supraleitende Phase in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  und  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  unterschiedlich sind.

### Kreuzungspunkte in der thermischen Ausdehnung

Betrachtet man jeweils in Abbildungen 7.12 - 7.20 (c) mit  $\alpha/T$  bei verschiedenen Magnetfeldern genauer, so fällt auf, dass sich für fast alle Dotierungen und Messkonfigurationen alle jeweiligen Kurven in einem Punkt unterhalb der kritischen Übergangstemperatur  $T_c$  kreuzen. In diesem Kreuzungspunkt bzw. bei dieser Temperatur ist die thermische Ausdehnung unabhängig vom angelegten magnetischen Feld. In Abbildungen 7.26 (a) - (d) sind nochmals die  $\alpha/T$ -Kurven für jeweils eine unter- und überdotierte Probe für Längenänderungen mit  $L \parallel 110$  und  $L \parallel c$  dargestellt. Kreuzungspunkte, bei denen alle Kurven zusammenfallen (schwarze Pfeile) sind jeweils bei allen gezeigten Dotierungen und Messkonfigurationen zu erkennen. Die Interpretation dieser Punkte erweist sich jedoch als komplex. Die Druckabhängigkeit der Entropie ist über Gleichung 3.10 mit  $\alpha$  verknüpft und ist in diesem Fall eine Funktion von  $H$ , welche an diesem Punkt eine Konstante ist  $\alpha \propto (dS/dp) = f(H) = \text{const}$ , bzw. deren Ableitung an die-

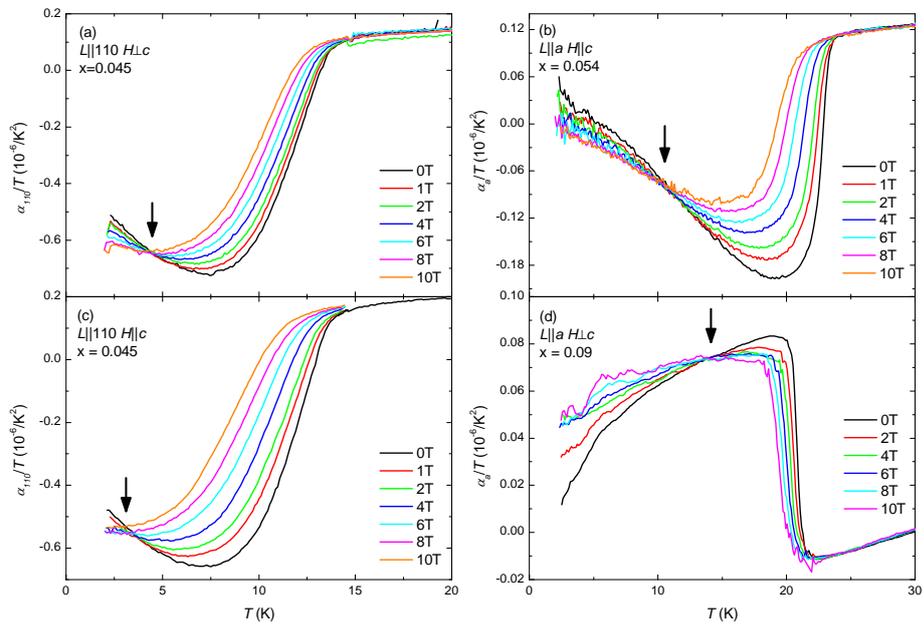


Abbildung 7.26: Thermischer Ausdehnungskoeffizient dividiert durch die Temperatur  $\alpha/T$  von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  für verschiedene Messkonfigurationen und Dotierungen  $x$ : (a)  $L \parallel 110 H \perp c$   $x = 0.045$  (b)  $L \parallel a H \parallel c$   $x = 0.054$  (c)  $L \parallel 110 H \parallel c$   $x = 0.045$  (d)  $L \parallel 110 H \perp c$   $x = 0.045$ . In allen Messungen sind deutliche Kreuzungspunkte zu beobachten, welche durch schwarze Pfeile markiert sind.

sem Punkt nach  $H$  verschwindet ( $dS/dp)/dH = 0$ . Im Allgemeinen ergibt sich ein Verhalten der Entropie unter Einfluss eines Magnetfeldes wie in Abbildung 7.27 (a) gezeigt ist.  $T_c$  wird unterdrückt und schiebt zu tieferen Temperaturen, wodurch eine höhere Entropie resultiert. Wird Druck auf einen Supraleiter ausgeübt, so kann dies mehrere Effekte auf die Entropie haben. Wie bereits in Kapi-

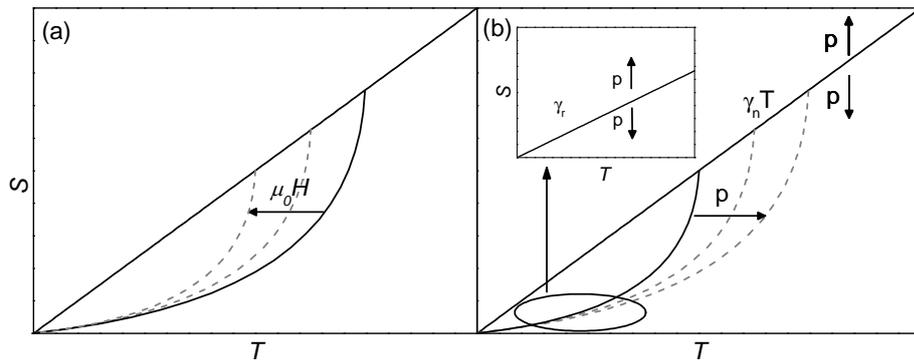


Abbildung 7.27: (a) Einfluss eines magnetischen Feldes auf die Entropie eines Supraleiters. (b) Einfluss von Druck auf diverse Parameter der Entropie eines Supraleiters.

tel 2 erwähnt, lässt sich durch Druck Supraleitung induzieren bzw.  $T_c$  erhöhen. Mit der Proportionalität zwischen Druck und Dotierung in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  [34] ändert sich ebenfalls der Sommerfeld-Koeffizient im normalleitenden Zustand  $\gamma_n$  mit Druck. Dies hat beides einen Einfluss auf die Entropie wie in Abbildung 7.27 (a) zu sehen ist. Zusätzlich lässt sich in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  bei tiefen Temperaturen eine verbleibende elektronische Zustandsdichte  $\gamma_r$  [59], welche ebenfalls druckabhängig sein kann, feststellen. Da  $\alpha$  mit der Druckabhängigkeit der Entropie verknüpft ist, lässt sich das gesamte beobachtete komplexe Verhalten der Kreuzungspunkte im Magnetfeld nicht einfach beschreiben. In  $^3\text{He}$  [189] und anderen korrelierten Systemen [190, 191, 192, 193, 194, 195] wurden in Messungen der spezifischen Wärme ebenfalls Kreuzungspunkte beobachtet, welche in Form von generalisierten Suszeptibilitäten theoretisch beschrieben werden konnten [196].

### 7.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  für verschiedene Dotierungen mit Messungen der thermischen Ausdehnung und spezifischen Wärme in Abhängigkeit des Magnetfelds untersucht. Im Magnetfeld ergab sich dabei bei einfacher Betrachtung der thermischen Ausdehnung und spezifischen Wärme ein erwartungsgemäßes Verhalten. Für Messungen der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen besitzen alle Proben für  $T \rightarrow 0$  eine verbleibende resultierende Zustandsdichte  $\gamma_r$ . Diese beschreibt für unterdotierte ( $H \perp c$ ) und optimal dotierte Proben ( $H \parallel c$ ) einen linearen Verlauf mit dem Magnetfeld, was auf eine  $s$ -Wellen-Symmetrie des supraleitenden Ordnungsparameters schließen lässt. Für Magnetfeldrichtungen  $H \perp c$  wurde für eine leicht unterdotierte Probe ein ungewöhnlicher Verlauf von  $\gamma_r(H)$  gefunden, welcher jedoch schon im stark Pauli-limitierten Supraleiter  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  beobachtet wurde. Für  $H \parallel c$  konnte  $\gamma_r(H)$  einer überdotierten Probe mittels eines Potenzgesetzes beschrieben werden, was auf zwei Energielücken - eine isotrope und eine stark anisotrope Energielücke - schließen lässt. Eine Interpretation der thermischen Ausdehnung bei angelegtem Magnetfeld im Detail erweist sich als schwierig, da sich die supraleitende kritische Übergangstemperatur  $T_c(H)$  sowie der Sprung der thermischen Ausdehnung  $\Delta\alpha$  aufgrund einer starken Abrundung der Anomalie des supraleitenden Phasenübergangs, besonders in den unterdotierten Proben, nicht einfach bestimmen lässt. Im Vergleich zur spezifischen Wärme im Magnetfeld ergeben sich weiterhin Unterschiede. Sind für unterdotierte und optimal dotierte Proben in 0 und in 10T jeweils in der spezifischen Wärme und der thermischen Ausdehnung Anomalien zu erkennen, so verbleibt bei 4T in überdotierten Proben eine deutliche Anomalie in der thermischen Ausdehnung, wohingegen keine Anomalie mehr in der spezifischen Wärme zu erkennen ist. Bei näherer Betrachtung waren für fast alle Dotierungen und Messkonfigurationen Kreuzungspunkte in der thermischen Ausdehnung zu finden, bei denen die thermische Ausdehnung unabhängig vom Magnetfeld ist  $\alpha \propto -(dS/dp) = f(H) = \text{const}$ . Da die thermische Ausdehnung eng mit der Entropie verknüpft ist, führt dies aufgrund des komplexen Einflusses des magnetischen Feldes sowie des Druckes auf die Entropie zu einer schwierigen Interpretation dieser Kreuzungspunkte.

# Kapitel 8

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Eisen-Pniktid Supraleiter aus der 122-Gruppe mittels verschiedener thermodynamischer Messmethoden wie thermischer Ausdehnung, Magnetostriktion, spezifische Wärme und Magnetisierung untersucht. Dabei wurde das physikalische Verhalten des supraleitenden Übergangs in einem äusseren magnetischen Feld in  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  und bei verschiedenen Dotierungen von  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  und  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  bestimmt.

In  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  ergab sich für Magnetfelder  $H \parallel ab$  anhand von Magnetisierungsmessungen eine starke Pauli-Limitierung des oberen kritischen Felds  $H_{c2}$ , wie es in ähnlicher Weise schon in  $\text{CeCoIn}_5$  beobachtet wurde. Zudem weisen Messungen der thermischen Ausdehnung sowie der Magnetostriktion auf ein beginnende Entwicklung des supraleitenden Phasenübergangs von einem Phasenübergang zweiter zu einem Phasenübergang erster Ordnung hin was als weiterer Hinweis auf die starke Pauli-Limitierung in diesem System interpretiert wurde. Der supraleitende Phasenübergang befindet sich dabei dicht an der Grenze zu einem ersten Ordnungsübergang. Für Messungen bei  $H \parallel c$  wurden hingegen keine Pauli-Limitierungseffekte gefunden und der Phasenübergang ist eindeutig von zweiter Ordnung. Aufgrund des Pauli-Limitierungsverhaltens und der beobachteten Quantenoszillationen aus der Literatur, ist  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  somit ein aussichtsreicher Kandidat zur Suche nach einem FFLO-Zustand.

Weiterhin wurden Druckabhängigkeiten wichtiger supraleitender Parameter bestimmt. Ähnliche Druckabhängigkeiten in Größe und Vorzeichen ergaben sich für  $T_c$  und  $H_c$ , wobei diese im Vergleich zu  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  entgegengesetzte Vorzeichen besitzen und sich für verschiedene kristallographische Richtungen nicht weitestgehend aufheben. Betrachtet man die Druckabhängigkeiten von  $\gamma$  so sind diese kleiner als die von  $T_c$ . Weiterhin findet sich keine Beziehung zwischen den Vorzeichen, was andeutet, dass diese nicht stark miteinander verknüpft sind. Im Gegensatz zu  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ , wo eine direkte Beziehung zwischen Druck und Dotierung besteht, findet sich solch eine Beziehung in  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  nicht.

Messungen der thermischen Ausdehnung im Magnetfeld von  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  für verschiedene Dotierungen zeigen einen großen Einfluss des magnetischen Feldes auf die thermische Ausdehnung bei tiefen Temperaturen. Für Magnetfelder  $H \neq 0$  ändert sich der Verlauf der Kurven für  $T \rightarrow 0$ . Sie gehen nicht mehr gegen Null, sondern verlaufen in Richtung positiver bzw. negativer Werte, was eventuell auf mehrere Energielücken in  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  hinweist.

Zusätzlich wurden für verschiedene Dotierungen in den Heizkurven der ther-

mischen Ausdehnung spitzenartige Anomalien knapp unterhalb des supraleitenden Übergangs beobachtet, welche in ihrer Form und Grösse sehr stark an Anomalien in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  erinnern, die wiederum im Zusammenhang mit dem Schmelzen des Flussliniengitters stehen. Daraufhin wurden Proben zur weiteren Untersuchung nach Hong Kong in die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rolf Lortz geschickt, wo Messungen der spezifischen Wärme und Magnetisierung durchgeführt wurden. Es ergaben sich stufenartige Anomalien in der spezifischen Wärme bei  $T_m$ , welche eine thermodynamische Signatur des Flusslinienschmelzübergangs darstellen. Weiterhin konnte mit Hilfe von Magnetisierungsmessungen gezeigt werden, dass die spitzenartigen Anomalien in der thermischen Ausdehnung durch den Zerfall von Nichtgleichgewichts-Abschirmströmen aufgrund des zusammenbrechenden Pinnings bei  $T_m$  bedingt werden.  $T_m$  konnte mittels eines Potenzgesetzes und einem kritischen Exponenten der 3d-XY-Universalitätsklasse beschrieben werden allerfings nur, wenn man die Abhängigkeit  $T_m(1 - T/T_c(0))$  betrachtet. Dies zeigt, dass das Flusslinienschmelzen durch kritische Fluktuationen der 3d-XY-Universalitätsklasse hervorgerufen wird und dass solche Fluktuationen auch schon bei kleinen Magnetfeldern von Bedeutung in  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  sind.

In  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  wurden ebenfalls Messungen der thermischen Ausdehnung sowie der spezifischen Wärme im Magnetfeld für verschiedene Dotierungen durchgeführt. Im Magnetfeld zeigt sich auf den ersten Blick der thermischen Ausdehnung und spezifischen Wärme ein erwartungsgemäßes Verhalten. In der spezifischen Wärme konnte bei tiefen Temperaturen bei jeder Dotierung eine verbleibende elektronischen Zustandsdichte  $\gamma_r$  beobachtet werden. Für unterdotierte ( $H \perp c$ ) und optimal dotierte Proben ( $H \parallel c$ ) wurde ein linearer Verlauf von  $\gamma_r(H)$  mit dem Magnetfeld beobachtet, was sich in Form einer  $s$ -Wellen-Symmetrie des supraleitenden Ordnungsparameters interpretieren lässt. Entlang  $H \perp c$  wurde ein ungewöhnlicher Verlauf von  $\gamma_r(H)$  in einer leicht unterdotierte Probe gefunden. Ein ähnlicher Verlauf wurde jedoch auch in  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  beobachtet, was seinerseits als Pauli-limitiertes System gilt. Mittels eines Potenzgesetzes konnte eine überdotierte Probe für  $H \parallel c$  beschrieben werden. Von theoretischer Seite lässt der Wert des Exponenten mit  $a = 0.64$ , welcher zwischen dem Wert bei reiner  $s$ -Wellen- bzw.  $d$ -Wellen-Symmetrie liegt, auf das Vorhandensein von zwei Energielücken schließen. Dabei besitzt die erste eine isotrope und die zweite eine stark anisotrope Form der Energielücke.

Durch das angelegte Magnetfeld werden die supraleitenden Anomalien in der thermischen Ausdehnung stark abgerundet, was die genaue Bestimmung der kritischen Übergangstemperatur  $T_c$  sowie des supraleitenden Sprungs  $\Delta\alpha$  stark erschwert. Vergleicht man den Einfluss des Magnetfelds auf die supraleitenden Anomalien der spezifischen Wärme sowie der thermischen Ausdehnung, so fällt bei überdotierten Proben auf, dass die Anomalie in der spezifischen Wärme durch das Magnetfeld stark unterdrückt und kaum sichtbar ist, während sie in der thermischen Ausdehnung weiterhin gut zu erkennen ist. Für unterdotierte und optimal dotierte Proben ist ein solches Verhalten nicht zu erkennen. Beide Anomalien sind bis zu Magnetfeldern von 0 bis 10T sichtbar. Während die kritischen Übergangstemperaturen der thermischen Ausdehnung für die optimal und überdotierten Proben gut mit den Temperaturen aus der spezifischen Wärme zusammenfallen, ergeben sich für die unterdotierten Proben deutliche Unterschiede. Um  $T_c$  dort in Einklang mit den Daten der spezifischen Wärme bestimmen zu können, wurde zur Bestimmung von  $T_c$  die Ableitung der ther-

mischen Ausdehnung nach der Temperatur herangezogen ( $d(\alpha/T)/dT$ ). Somit ergibt sich eine bessere Übereinstimmung der ermittelten kritischen Temperaturen. Der unterschiedliche Einfluss des Magnetfelds auf das Verhalten der thermischen Ausdehnung und spezifischen Wärme für überdotierte Proben, könnte in Zusammenhang mit der im  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ -System beobachteten verbleibenden elektronischen Zustandsdichte  $\gamma_r$  bei  $T = 0$  stehen, welche für optimal dotierte Proben minimal ist, auf der unterdotierten bzw. überdotierten Seite anwächst und als Zeichen von Unordnung interpretiert werden kann.

In Messungen der thermischen Ausdehnung im Magnetfeld finden sich weiterhin Kreuzungspunkte aller Kurven für unterschiedliche Dotierungen. Diese Punkte sind jedoch, aufgrund des komplizierten Einflusses von Magnetfeld und Druck auf die Entropie und dem daraus resultierenden komplexen Verhalten der thermischen Ausdehnung, nicht einfach zu deuten.

# Literaturverzeichnis

- [1] H. K. Onnes, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **11**, 168 (1908).
- [2] H. K. Onnes, Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden **12**, 120 (1911).
- [3] W. Buckel, *Supraleitung* (Wiley-VCH Verlag, 2004).
- [4] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.108.1175>.
- [5] H. Fröhlich, Phys. Rev. **79**, 845 (1950), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.79.845>.
- [6] J. Bednorz and K. Müller, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter **64**, 189 (1986), ISSN 0722-3277, URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF01303701>.
- [7] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, and Z. J. Huang, Science **235**, 567 (1987), URL <http://www.sciencemag.org/content/235/4788/567.abstract>.
- [8] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.908>.
- [9] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, and H. K. Mao, Phys. Rev. B **50**, 4260 (1994), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.4260>.
- [10] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, Journal of the American Chemical Society **130**, 3296 (2008), URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja800073m>.
- [11] Z.-A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, et al., EPL (Europhysics Letters) **82**, 57002 (2008), URL <http://stacks.iop.org/0295-5075/82/i=5/a=57002>.
- [12] Z.-A. Ren, G.-C. Che, X.-L. Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, L.-L. Sun, F. Zhou, et al., EPL (Europhysics Letters) **83**, 17002 (2008), URL <http://stacks.iop.org/0295-5075/83/i=1/a=17002>.
- [13] C. P. Poole Jr., H. A. Farach, R. J. Creswick, and R. Prozorov, *Superconductivity, 2nd Edition* (Academic Press, 2007).

- [14] W. Malaeb, Ph.D. thesis, University of Tokyo (2009).
- [15] A. V. Narlikar, ed., *Frontiers in Superconducting Materials* (Springer Verlag, 2004).
- [16] C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, et al., *EPL (Europhysics Letters)* **83**, 67006 (2008), URL <http://stacks.iop.org/0295-5075/83/i=6/a=67006>.
- [17] J. Paglione and R. L. Greene, *Nature Physics* **6**, 645 (2010), URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1759>.
- [18] D. C. Johnston, *Advances in Physics* **59**, 803 (2010), URL <http://dx.doi.org/10.1080/00018732.2010.513480>.
- [19] A. Cho, *Science* **320**, 870 (2008), URL <http://www.sciencemag.org/content/320/5878/870.short>.
- [20] K. Ishida, Y. Nakai, and H. Hosono, *Journal of the Physical Society of Japan* **78**, 062001 (2009), URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/78/062001/>.
- [21] D. Mandrus, A. S. Sefat, M. A. McGuire, and B. C. Sales, *Chemistry of Materials* **22**, 715 (2010), URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm9027397>.
- [22] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1589 (2011), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.1589>.
- [23] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892 (1979), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.43.1892>.
- [24] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, and R. Pöttgen, *Phys. Rev. B* **78**, 020503 (2008), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.020503>.
- [25] Q. Huang, Y. Qiu, W. Bao, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, T. Wu, G. Wu, and X. H. Chen, *Physical Review Letters* **101**, 257003 (2008), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.257003>.
- [26] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **78**, 094511 (2008), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.094511>.
- [27] A. V. Chubukov, D. V. Efremov, and I. Eremin, *Phys. Rev. B* **78**, 134512 (2008), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.134512>.
- [28] A. Chubukov, *Physica C: Superconductivity* **469**, 640 (2009), ISSN 0921-4534, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453409001038>.
- [29] S. Drotziger, P. Schweiss, K. Grube, T. Wolf, P. Adelman, C. Meingast, and H. v. Löhneysen, *Journal of the Physical Society of Japan* **79**, 124705 (2010), URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/79/124705/>.

- [30] P. L. Alireza, Y. T. C. Ko, J. Gillett, C. M. Petrone, J. M. Cole, G. G. Lonzarich, and S. E. Sebastian, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 012208 (2009), URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=1/a=012208>.
- [31] E. Colombier, S. L. Bud'ko, N. Ni, and P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **79**, 224518 (2009), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.224518>.
- [32] F. Ishikawa, N. Eguchi, M. Kodama, K. Fujimaki, M. Einaga, A. Ohmura, A. Nakayama, A. Mitsuda, and Y. Yamada, *Phys. Rev. B* **79**, 172506 (2009), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.172506>.
- [33] T. Yamazaki, N. Takeshita, R. Kobayashi, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Kihou, C.-H. Lee, H. Kito, A. Iyo, and H. Eisaki, *Phys. Rev. B* **81**, 224511 (2010), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.224511>.
- [34] C. Meingast, F. Hardy, R. Heid, P. Adelman, A. Böhmer, P. Burger, D. Ernst, R. Fromknecht, P. Schweiss, and T. Wolf, *Physical Review Letters* **108**, 177004 (2012), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.177004>.
- [35] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, *Physical Review Letters* **101**, 107006 (2008), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.107006>.
- [36] N. Ni, S. L. Bud'ko, A. Kreyssig, S. Nandi, G. E. Rustan, A. I. Goldman, S. Gupta, J. D. Corbett, A. Kracher, and P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **78**, 014507 (2008), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.014507>.
- [37] M. Rotter, M. Tegel, I. Schellenberg, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, J. Deisenhofer, A. Günther, F. Schrettle, A. Loidl, and D. Johrendt, *New Journal of Physics* **11**, 025014 (2009), URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/11/i=2/a=025014>.
- [38] K. Hashimoto, T. Shibauchi, S. Kasahara, K. Ikada, S. Tonegawa, T. Kato, R. Okazaki, C. J. van der Beek, M. Konczykowski, H. Takeya, et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 207001 (2009), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.207001>.
- [39] A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. J. Singh, and D. Mandrus, *Physical Review Letters* **101**, 117004 (2008), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.117004>.
- [40] J.-H. Chu, J. G. Analytis, C. Kucharczyk, and I. R. Fisher, *Physical Review B* **79**, 014506 (2009), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.014506>.
- [41] A. S. Sefat, D. J. Singh, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, F. Ronning, and D. Mandrus, *Physica C: Superconductivity* **469**, 350 (2009), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453409000689>.

- [42] S. Kasahara, T. Shibauchi, K. Hashimoto, K. Ikada, S. Tonegawa, R. Okazaki, H. Shishido, H. Ikeda, H. Takeya, K. Hirata, et al., *Physical Review B* **81**, 184519 (2010), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.184519>.
- [43] S. Jiang, H. Xing, G. Xuan, C. Wang, Z. Ren, C. Feng, J. Dai, Z. Xu, and G. Cao, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 382203 (2009), URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=38/a=382203>.
- [44] A. E. Böhmer, P. Burger, F. Hardy, T. Wolf, P. Schweiss, R. Fromknecht, H. v. Löhneysen, C. Meingast, H. K. Mak, R. Lortz, et al., *Physical Review B* **86**, 094521 (2012), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.094521>.
- [45] M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel, and D. Johrendt, *Angewandte Chemie* **120**, 8067 (2008), ISSN 1521-3757, URL <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200803641>.
- [46] K. Sasmal, B. Lv, B. Lorenz, A. M. Guloy, F. Chen, Y.-Y. Xue, and C.-W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107007 (2008), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.107007>.
- [47] P. C. Canfield, S. L. Bud'ko, N. Ni, J. Q. Yan, and A. Kracher, *Phys. Rev. B* **80**, 060501 (2009), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.060501>.
- [48] L. J. Li, Y. K. Luo, Q. B. Wang, H. Chen, Z. Ren, Q. Tao, Y. K. Li, X. Lin, M. He, Z. W. Zhu, et al., *New Journal of Physics* **11**, 025008 (2009), URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/11/i=2/a=025008>.
- [49] S. Sharma, A. Bharathi, S. Chandra, V. R. Reddy, S. Paulraj, A. T. Satya, V. S. Sastry, A. Gupta, and C. S. Sundar, *Phys. Rev. B* **81**, 174512 (2010), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.174512>.
- [50] L. Harnagea, S. Singh, G. Friemel, N. Leps, D. Bombor, M. Abdel-Hafiez, A. U. B. Wolter, C. Hess, R. Klingeler, G. Behr, et al., *Phys. Rev. B* **83**, 094523 (2011), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.094523>.
- [51] B. Jayaram, S. K. Agarwal, C. V. Narasimha Rao, and A. V. Narlikar, *Phys. Rev. B* **38**, 2903 (1988), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.38.2903>.
- [52] P. Cheng, B. Shen, J. Hu, and H.-H. Wen, *Phys. Rev. B* **81**, 174529 (2010), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.174529>.
- [53] F. Ning, K. Ahilan, T. Imai, A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, and D. Mandrus, *Journal of the Physical Society of Japan* **77**, 103705 (2008), URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/77/103705/>.
- [54] M. Yashima, H. Nishimura, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Miyazawa, P. M. Shirage, K. Kihou, H. Kito, H. Eisaki, and A. Iyo, *Journal of the Physical Society of Japan* **78**, 103702 (2009), URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/78/103702/>.

- [55] A. D. Christianson, M. D. Lumsden, S. E. Nagler, G. J. MacDougall, M. A. McGuire, A. S. Sefat, R. Jin, B. C. Sales, and D. Mandrus, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 087002 (2009), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.087002>.
- [56] Y.-R. Zhou, Y.-R. Li, J.-W. Zuo, R.-Y. Liu, S.-K. Su, G. Chen, J. Lu, N. Wang, and Y.-P. Wang, *ArXiv e-prints* **0812.3295** (2008).
- [57] X. Zhang, Y. S. Oh, Y. Liu, L. Yan, K. H. Kim, R. L. Greene, and I. Takeuchi, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 147002 (2009), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.147002>.
- [58] F. Hardy, T. Wolf, R. A. Fisher, R. Eder, P. Schweiss, P. Adelman, H. v. Löhneysen, and C. Meingast, *Physical Review B* **81**, 060501 (2010), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.060501>.
- [59] F. Hardy, P. Burger, T. Wolf, R. A. Fisher, P. Schweiss, P. Adelman, R. Heid, R. Fromknecht, R. Eder, D. Ernst, et al., *EPL (Europhysics Letters)* **91**, 47008 (2010), URL <http://stacks.iop.org/0295-5075/91/i=4/a=47008>.
- [60] K. Nakayama, T. Sato, P. Richard, Y.-M. Xu, Y. Sekiba, S. Souma, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, H. Ding, et al., *EPL (Europhysics Letters)* **85**, 67002 (2009), URL <http://stacks.iop.org/0295-5075/85/i=6/a=67002>.
- [61] H. Ding, K. Nakayama, P. Richard, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, M. Neupane, Y.-M. Xu, Z.-H. Pan, A. V. Fedorov, et al., *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 135701 (2011), URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/23/i=13/a=135701>.
- [62] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63 (2001), URL <http://dx.doi.org/10.1038/35065039>.
- [63] F. Bouquet, Y. Wang, R. A. Fisher, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, A. Junod, and N. E. Phillips, *EPL (Europhysics Letters)* **56**, 856 (2001), URL <http://stacks.iop.org/0295-5075/56/i=6/a=856>.
- [64] F. Bouquet, R. A. Fisher, N. E. Phillips, D. G. Hinks, and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 047001 (2001), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.047001>.
- [65] I. I. Mazin and J. Schmalian, *Physica C: Superconductivity* **469**, 614 (2009), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453409001002>.
- [66] R. M. Fernandes, D. K. Pratt, W. Tian, J. Zarestky, A. Kreyssig, S. Nandi, M. G. Kim, A. Thaler, N. Ni, P. C. Canfield, et al., *Phys. Rev. B* **81**, 140501 (2010), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.140501>.
- [67] A. B. Vorontsov, M. G. Vavilov, and A. V. Chubukov, *Phys. Rev. B* **81**, 174538 (2010), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.174538>.

- [68] R. M. Fernandes and J. Schmalian, *Physical Review B* **82**, 014521 (2010), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.014521>.
- [69] H. Luetkens, H.-H. Klauss, M. Kraken, F. J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, et al., *Nat Mater* **8**, 305 (2009), URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2397>.
- [70] S. Avci, O. Chmaissem, D. Y. Chung, S. Rosenkranz, E. A. Goremychkin, J. P. Castellán, I. S. Todorov, J. A. Schlueter, H. Claus, A. Daoud-Aladine, et al., *Phys. Rev. B* **85**, 184507 (2012), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.184507>.
- [71] S. Nandi, M. G. Kim, A. Kreyssig, R. M. Fernandes, D. K. Pratt, A. Thaler, N. Ni, S. L. Budko, P. C. Canfield, J. Schmalian, et al., *Physical Review Letters* **104**, 057006 (2010), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.057006>.
- [72] E. Wiesenmayer, H. Luetkens, G. Pascua, R. Khasanov, A. Amato, H. Potts, B. Banusch, H.-H. Klauss, and D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 237001 (2011), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.237001>.
- [73] N. Ni, M. E. Tillman, J. Q. Yan, A. Kracher, S. T. Hannahs, S. L. Budko, and P. C. Canfield, *Physical Review B* **78**, 214515 (2008), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.214515>.
- [74] D. K. Pratt, W. Tian, A. Kreyssig, J. L. Zarestky, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman, and R. J. McQueeney, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 087001 (2009), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.087001>.
- [75] S. Avci, O. Chmaissem, E. A. Goremychkin, S. Rosenkranz, J. P. Castellán, D. Y. Chung, I. S. Todorov, J. A. Schlueter, H. Claus, M. G. Kanatzidis, et al., *Physical Review B* **83**, 172503 (2011), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.172503>.
- [76] J. T. Park, D. S. Inosov, C. Niedermayer, G. L. Sun, D. Haug, N. B. Christensen, R. Dinnebier, A. V. Boris, A. J. Drew, L. Schulz, et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 117006 (2009), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.117006>.
- [77] A. A. Aczel, E. Baggio-Saitovitch, S. L. Budko, P. C. Canfield, J. P. Carlo, G. F. Chen, P. Dai, T. Goko, W. Z. Hu, G. M. Luke, et al., *Phys. Rev. B* **78**, 214503 (2008), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.214503>.
- [78] T. Goko, A. A. Aczel, E. Baggio-Saitovitch, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. P. Carlo, G. F. Chen, P. Dai, A. C. Hamann, W. Z. Hu, et al., *Phys. Rev. B* **80**, 024508 (2009), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.024508>.
- [79] M.-H. Julien, H. Mayaffre, M. Horvatić, C. Berthier, X. D. Zhang, W. Wu, G. F. Chen, N. L. Wang, and J. L. Luo, *EPL (Europhysics Letters)* **87**, 37001 (2009), URL <http://stacks.iop.org/0295-5075/87/i=3/a=37001>.

- [80] H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Arakane, Y. Sekiba, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, et al., *EPL (Europhysics Letters)* **83**, 47001 (2008), URL <http://stacks.iop.org/0295-5075/83/i=4/a=47001>.
- [81] K. Nakayama, T. Sato, P. Richard, Y.-M. Xu, T. Kawahara, K. Umezawa, T. Qian, M. Neupane, G. F. Chen, H. Ding, et al., *Phys. Rev. B* **83**, 020501 (2011), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.020501>.
- [82] T. Sato, K. Nakayama, Y. Sekiba, P. Richard, Y.-M. Xu, S. Souma, T. Takahashi, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, et al., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 047002 (2009), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.047002>.
- [83] H. Fukazawa, Y. Yamada, K. Kondo, T. Saito, Y. Kohori, K. Kuga, Y. Matsumoto, S. Nakatsuji, H. Kito, P. M. Shirage, et al., *Journal of the Physical Society of Japan* **78**, 083712 (2009), URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/78/083712/>.
- [84] K. Okazaki, Y. Ota, Y. Kotani, W. Malaeb, Y. Ishida, T. Shimajima, T. Kiss, S. Watanabe, C.-T. Chen, K. Kihou, et al., *Science* **337**, 1314 (2012), URL <http://www.sciencemag.org/content/337/6100/1314.abstract>.
- [85] J. K. Dong, S. Y. Zhou, T. Y. Guan, H. Zhang, Y. F. Dai, X. Qiu, X. F. Wang, Y. He, X. H. Chen, and S. Y. Li, *Physical Review Letters* **104**, 087005 (2010), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.087005>.
- [86] K. Hashimoto, A. Serafin, S. Tonegawa, R. Katsumata, R. Okazaki, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Kihou, C. H. Lee, et al., *Physical Review B* **82**, 014526 (2010), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.014526>.
- [87] J.-P. Reid, M. A. Tanatar, A. Juneau-Fecteau, R. T. Gordon, S. R. de Cotret, N. Doiron-Leyraud, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Kihou, et al., *Phys. Rev. Lett.* **109**, 087001 (2012), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.087001>.
- [88] J.-P. Reid, A. Juneau-Fecteau, R. T. Gordon, S. R. de Cotret, N. Doiron-Leyraud, X. G. Luo, H. Shakeripour, J. Chang, M. A. Tanatar, H. Kim, et al., *Superconductor Science and Technology* **25**, 084013 (2012), URL <http://stacks.iop.org/0953-2048/25/i=8/a=084013>.
- [89] T. Terashima, M. Kimata, H. Satsukawa, A. Harada, K. Hazama, S. Uji, H. Harima, G.-F. Chen, J.-L. Luo, and N.-L. Wang, *Journal of the Physical Society of Japan* **78**, 063702 (2009), URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/78/063702/>.
- [90] M. Abdel-Hafez, S. Aswartham, S. Wurmehl, V. Grinenko, C. Hess, S. L. Drechsler, S. Johnston, A. U. B. Wolter, B. Büchner, H. Rosner, et al., *Physical Review B* **85**, 134533 (2012), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.134533>.

- [91] H. Q. Yuan, J. Singleton, F. F. Balakirev, S. A. Baily, G. F. Chen, J. L. Luo, and N. L. Wang, *Nature* **457**, 565 (2009), URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature07676>.
- [92] U. Welp, R. Xie, A. E. Koshelev, W. K. Kwok, H. Q. Luo, Z. S. Wang, G. Mu, and H. H. Wen, *Phys. Rev. B* **79**, 094505 (2009), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.094505>.
- [93] U. Welp, C. Chaparro, A. E. Koshelev, W. K. Kwok, A. Rydh, N. D. Zhigadlo, J. Karpinski, and S. Weyeneth, *Phys. Rev. B* **83**, 100513 (2011), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.100513>.
- [94] R. Lortz, Ph.D. thesis, Universität Karlsruhe (TH) (2002).
- [95] R. Lortz, F. Lin, N. Musolino, Y. Wang, A. Junod, B. Rosenstein, and N. Toyota, *Phys. Rev. B* **74**, 104502 (2006), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.104502>.
- [96] R. Lortz, N. Musolino, Y. Wang, A. Junod, and N. Toyota, *Phys. Rev. B* **75**, 094503 (2007), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.094503>.
- [97] J. S. Kim, E. G. Kim, G. R. Stewart, X. H. Chen, and X. F. Wang, *Phys. Rev. B* **83**, 172502 (2011), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.172502>.
- [98] P. Popovich, A. V. Boris, O. V. Dolgov, A. A. Golubov, D. L. Sun, C. T. Lin, R. K. Kremer, and B. Keimer, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 027003 (2010), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.027003>.
- [99] R. Thomale, C. Platt, W. Hanke, J. Hu, and B. A. Bernevig, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 117001 (2011), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.117001>.
- [100] S. W. Zhang, L. Ma, Y. D. Hou, J. Zhang, T.-L. Xia, G. F. Chen, J. P. Hu, G. M. Luke, and W. Yu, *Phys. Rev. B* **81**, 012503 (2010), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.012503>.
- [101] H. Fukazawa, T. Saito, Y. Yamada, K. Kondo, M. Hirano, Y. Kohori, K. Kuga, A. Sakai, Y. Matsumoto, S. Nakatsuji, et al., *Journal of the Physical Society of Japan* **80SA**, SA118 (2010), URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJS/80SA/SA118/>.
- [102] F. Hardy, A. E. Böhmer, D. Aoki, P. Burger, T. Wolf, P. Schweiss, R. Heid, P. Adelman, Y. Yao, G. Kotliar, et al., *ArXiv e-prints* **1302.1696** (2013).
- [103] T. Terashima, M. Kimata, N. Kurita, H. Satsukawa, A. Harada, K. Hazama, M. Imai, A. Sato, K. Kihou, C.-H. Lee, et al., *Journal of the Physical Society of Japan* **79**, 053702 (2009), URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/79/053702/>.
- [104] H. Ikeda, R. Arita, and J. Kuneš, *Phys. Rev. B* **82**, 024508 (2010), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.024508>.

- [105] L. de' Medici, G. Giovannetti, and M. Capone, ArXiv e-prints **1212.3966** (2012).
- [106] Z.-S. Wang, H.-Q. Luo, C. Ren, and H.-H. Wen, Phys. Rev. B **78**, 140501 (2008), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.140501>.
- [107] M. G. Kim, R. M. Fernandes, A. Kreyssig, J. W. Kim, A. Thaler, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, R. J. McQueeney, J. Schmalian, and A. I. Goldman, Phys. Rev. B **83**, 134522 (2011), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.134522>.
- [108] C. R. Rotundu and R. J. Birgeneau, Phys. Rev. B **84**, 092501 (2011), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.092501>.
- [109] R. M. Fernandes, L. H. VanBebber, S. Bhattacharya, P. Chandra, V. Kepens, D. Mandrus, M. A. McGuire, B. C. Sales, A. S. Sefat, and J. Schmalian, Phys. Rev. Lett. **105**, 157003 (2010), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.157003>.
- [110] R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, J. Knolle, I. Eremin, and J. Schmalian, Phys. Rev. B **85**, 024534 (2012), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.024534>.
- [111] F. L. Ning, K. Ahilan, T. Imai, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. Mandrus, P. Cheng, B. Shen, and H.-H. Wen, Phys. Rev. Lett. **104**, 037001 (2010), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.037001>.
- [112] K. Terashima, Y. Sekiba, J. H. Bowen, K. Nakayama, T. Kawahara, T. Sato, P. Richard, Y.-M. Xu, L. J. Li, G. H. Cao, et al., Proceedings of the National Academy of Sciences **106**, 7330 (2009), URL <http://www.pnas.org/content/106/18/7330.abstract>.
- [113] B. Muschler, W. Prestel, R. Hackl, T. P. Devereaux, J. G. Analytis, J.-H. Chu, and I. R. Fisher, Phys. Rev. B **80**, 180510 (2009), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.180510>.
- [114] M. A. Tanatar, J.-P. Reid, H. Shakeripour, X. G. Luo, N. Doiron-Leyraud, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, R. Prozorov, and L. Taillefer, Phys. Rev. Lett. **104**, 067002 (2010), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.067002>.
- [115] D. Shoenberg, *Superconductivity* (Cambridge University Press, 1962).
- [116] D. Saint-James, E. J. Thomas, and G. Sarma, *Type II Superconductivity* (Pergamon Press, 1969).
- [117] W. Gebhardt and U. Krey, *Phasenübergänge und kritische Phänomene* (Vieweg Verlag, 1980).
- [118] M. Kriener, Ph.D. thesis, Universität Köln (2005).
- [119] J. Baier, Ph.D. thesis, Universität Köln (2006).

- [120] T. Barron, J. Collins, and G. White, *Advances in Physics* **29**, 609 (1980), URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018738000101426>.
- [121] G. Brändli and F. D. Enck, *Physics Letters A* **26**, 360 (1968), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960168903733>.
- [122] B. Chandrasekhar and E. Fawcett, *Advances in Physics* **20**, 775 (1971), URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018737100101351>.
- [123] A. Tari, *The Specific Heat of Matter at Low Temperatures* (Imperial College Press, 2003).
- [124] N. E. Phillips, *C R C Critical Reviews in Solid State Sciences* **2**, 467 (1971), URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408437108243546>.
- [125] C. Adkins, *An Introduction to Thermal Physics* (Cambridge University Press, 1987).
- [126] P. Ehrenfest, *Mitteilungen aus dem Kammerlingh Onnes-Institut Leiden* **75b**, 628 (1938).
- [127] N. H. March and M. P. Tosi, *Introduction to Liquid State Physics* (World Scientific Pub Co, 2002).
- [128] Quantum Design, URL <http://www.qdusa.com>.
- [129] C. Meingast, O. Kraut, T. Wolf, H. Wühl, A. Erb, and G. Müller-Vogt, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1634 (1991), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.67.1634>.
- [130] R. Pott and R. Schefzyk, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **16**, 444 (1983), URL <http://stacks.iop.org/0022-3735/16/i=5/a=018>.
- [131] Eichhorn Hausmann, URL <http://www.eh-metrology.com>.
- [132] P. Popovych, Ph.D. thesis, Universität Karlsruhe (TH) (2006).
- [133] R. Bachmann, J. F. J. DiSalvo, T. H. Geballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, H.-U. Thomas, et al., *Review of Scientific Instruments* **43**, 205 (1972), URL <http://link.aip.org/link/?RSI/43/205/1>.
- [134] E. Gmelin, *Thermochimica Acta* **29**, 1 (1979), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040603179850182>.
- [135] G. R. Stewart, *Review of Scientific Instruments* **54**, 1 (1983), URL <http://link.aip.org/link/?RSI/54/1/1>.
- [136] J. P. Shepherd, *Review of Scientific Instruments* **56**, 273 (1985), URL <http://link.aip.org/link/?RSI/56/273/1>.
- [137] M. H. Kit, Master's thesis, University of Hong Kong (2012).

- [138] P. F. Sullivan and G. Seidel, *Phys. Rev.* **173**, 679 (1968), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.173.679>.
- [139] H. J. Fecht and W. L. Johnson, *Review of Scientific Instruments* **62**, 1299 (1991), URL <http://link.aip.org/link/?RSI/62/1299/1>.
- [140] T. Wolf, Private Mitteilung (2013).
- [141] P. Burger, F. Hardy, D. Aoki, A. Böhmer, R. Heid, T. Wolf, P. Schweiss, R. Fromknecht, M. Jackson, C. Paulsen, et al., *ArXiv e-prints* **1303.6822** (2013).
- [142] V. Grinenko, S.-L. Drechsler, M. Abdel-Hafiez, S. Aswartham, A. U. B. Wolter, S. Wurmehl, C. Hess, K. Nenkov, G. Fuchs, D. V. Efremov, et al., *physica status solidi (b)* (2013), URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201200805>.
- [143] D. Zocco, K. Grube, F. Eilers, T. Wolf, and H. v. Löhneysen, *ArXiv e-prints* **1305.5130** (2013).
- [144] C. Paulsen, D. Aoki, G. Knebel, and J. Flouquet, *Journal of the Physical Society of Japan* **80**, 053701 (2011), URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/80/053701/>.
- [145] F. Hardy, P. Adelman, T. Wolf, H. v. Löhneysen, and C. Meingast, *Physical Review Letters* **102**, 187004 (2009), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.187004>.
- [146] P. Reuvekamp, Master's thesis, Brock University (2009).
- [147] S. L. Bud'ko, Y. Liu, T. A. Lograsso, and P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **86**, 224514 (2012), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.224514>.
- [148] M. S. Torikachvili, S. L. Bud'ko, N. Ni, and P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **78**, 104527 (2008), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.104527>.
- [149] E. Helfand and N. R. Werthamer, *Phys. Rev.* **147**, 288 (1966), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.147.288>.
- [150] J. Brison, N. Keller, A. Vernière, P. Lejay, L. Schmidt, A. Buzdin, J. Flouquet, S. Julian, and G. Lonzarich, *Physica C: Superconductivity* **250**, 128 (1995), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921453495003584>.
- [151] A. M. Clogston, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 266 (1962), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.9.266>.
- [152] B. S. Chandrasekhar, *Applied Physics Letters* **1**, 7 (1962), URL <http://link.aip.org/link/?APL/1/7/1>.
- [153] M. Ichioka and K. Machida, *Phys. Rev. B* **76**, 064502 (2007), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.064502>.

- [154] P. Fulde and R. A. Ferrell, *Phys. Rev.* **135**, A550 (1964), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.135.A550>.
- [155] A. Larkin and Y. Ovchinnikov, *Sov. Phys. JETP* **20**, 762 (1965).
- [156] R. Heid, Private Mitteilung (2013).
- [157] J. Flouquet, J. Brison, K. Hasselbach, L. Taillefer, K. Behnia, D. Jaccard, and A. de Visser, *Physica C: Superconductivity* **185 - 189**, Part 1, 372 (1991), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092145349192002S>.
- [158] R. Lortz, C. Meingast, A. Rykov, and S. Tajima, *Journal of Low Temperature Physics* **147**, 365 (2007), URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10909-007-9320-2>.
- [159] V. Gasparov, L. Drigo, A. Audouard, D. Sun, C. Lin, S. Bud'ko, P. Canfield, F. Wolff-Fabris, and J. Wosnitza, *JETP Letters* **93**, 667 (2011), URL <http://dx.doi.org/10.1134/S0021364011110038>.
- [160] M. Roulin, A. Junod, and E. Walker, *Science* **273**, 1210 (1996), URL <http://www.sciencemag.org/content/273/5279/1210.abstract>.
- [161] H. K. Mak, P. Burger, L. L. Cevey, T. Wolf, C. Meingast, and R. Lortz, *ArXiv e-prints* **1304.6464** (2013).
- [162] A. Schilling, R. A. Fisher, N. E. Phillips, U. Welp, W. K. Kwok, and G. W. Crabtree, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4833 (1997), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.4833>.
- [163] T. Plackowski, Y. Wang, R. Lortz, A. Junod, and T. Wolf, *Journal of Physics: Condensed Matter* **17**, 6871 (2005), URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/17/i=43/a=007>.
- [164] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, and V. M. Vinokur, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 1125 (1994), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.66.1125>.
- [165] D. S. Fisher, M. P. A. Fisher, and D. A. Huse, *Phys. Rev. B* **43**, 130 (1991), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.130>.
- [166] T. Giamarchi and P. Le Doussal, *Phys. Rev. B* **52**, 1242 (1995), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.52.1242>.
- [167] N. Avraham, B. Khaykovich, Y. Myasoedov, M. Rappaport, H. Shtrikman, D. E. Feldman, T. Tamegai, P. H. Kes, M. Li, M. Konczykowski, et al., *Nature* **411**, 451 (2001), URL <http://dx.doi.org/10.1038/35078021>.
- [168] R. Lortz, C. Meingast, U. Welp, W. K. Kwok, and G. W. Crabtree, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 237002 (2003), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.90.237002>.
- [169] J. R. Clem and Z. Hao, *Phys. Rev. B* **48**, 13774 (1993), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.13774>.

- [170] M. Roulin, A. Junod, A. Erb, and E. Walker, Phys. Rev. Lett. **80**, 1722 (1998), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.1722>.
- [171] Z. Tešanovic, Phys. Rev. B **59**, 6449 (1999), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.6449>.
- [172] H. Safar, P. L. Gammel, D. A. Huse, D. J. Bishop, J. P. Rice, and D. M. Ginsberg, Phys. Rev. Lett. **69**, 824 (1992), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.69.824>.
- [173] A. K. Nguyen and A. Sudbø, Phys. Rev. B **60**, 15307 (1999), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.15307>.
- [174] R. Lortz, C. Meingast, A. I. Rykov, and S. Tajima, Phys. Rev. Lett. **91**, 207001 (2003), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.207001>.
- [175] R. Lortz, Y. Wang, A. Junod, and N. Toyota, Physica C: Superconductivity **460 - 462, Part 1**, 149 (2007), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453407005266>.
- [176] F. Hardy, unveröffentlicht (2013).
- [177] K. Gofryk, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. Mandrus, J. D. Thompson, E. D. Bauer, and F. Ronning, Phys. Rev. B **81**, 184518 (2010), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.184518>.
- [178] M. Kano, Y. Kohama, D. Graf, F. Balakirev, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. Mandrus, and S. W. Tozer, Journal of the Physical Society of Japan **78**, 084719 (2009), URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/78/084719/>.
- [179] K. Gofryk, A. S. Sefat, E. D. Bauer, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. Mandrus, J. D. Thompson, and F. Ronning, New Journal of Physics **12**, 023006 (2010), URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/12/i=2/a=023006>.
- [180] G. Mu, J. Tang, Y. Tanabe, J. Xu, S. Heguri, and K. Tanigaki, Phys. Rev. B **84**, 054505 (2011), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.054505>.
- [181] Y. Wang, J. S. Kim, G. R. Stewart, P. J. Hirschfeld, S. Graser, S. Kasahara, T. Terashima, Y. Matsuda, T. Shibauchi, and I. Vekhter, Phys. Rev. B **84**, 184524 (2011), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.184524>.
- [182] M. Ichioka, K. Suzuki, Y. Tsutsumi, and K. Machida, *Superconductivity: Theory and applications* (InTech, 2011).
- [183] A. E. Böhmer, Master's thesis, Karlsruhe Institute of Technology (2012).
- [184] M. A. Tanatar, A. Kreyssig, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman, and R. Prozorov, Phys. Rev. B **79**, 180508 (2009), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.180508>.

- [185] M. A. Tanatar, N. Ni, C. Martin, R. T. Gordon, H. Kim, V. G. Kogan, G. D. Samolyuk, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, and R. Prozorov, *Phys. Rev. B* **79**, 094507 (2009), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.094507>.
- [186] D. L. Sun, Y. Liu, and C. T. Lin, *Phys. Rev. B* **80**, 144515 (2009), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.144515>.
- [187] A. Yamamoto, J. Jaroszynski, C. Tarantini, L. Balicas, J. Jiang, A. Gurevich, D. C. Larbalestier, R. Jin, A. S. Sefat, M. A. McGuire, et al., *Applied Physics Letters* **94**, 062511 (2009), URL <http://link.aip.org/link/?APL/94/062511/1>.
- [188] J. Kim, N. Haberkorn, K. Gofryk, M. J. Graf, L. Civale, F. Ronning, A. S. Sefat, and R. Movshovich, *ArXiv e-prints* **1302.0074** (2013), 1302.0074.
- [189] D. S. Greywall, *Phys. Rev. B* **27**, 2747 (1983), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.27.2747>.
- [190] G. E. Brodale, R. A. Fisher, N. E. Phillips, and J. Floquet, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 390 (1986), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.56.390>.
- [191] N. Phillips, R. Fisher, J. Floquet, A. Giorgi, J. Olsen, and G. Stewart, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **63 & 64**, 332 (1987), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304885387906020>.
- [192] A. de Visser, J. Klaase, M. van Sprang, J. Franse, A. Menovsky, and T. Palstra, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **54 & 57, Part 1**, 375 (1986), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304885386906268>.
- [193] F. Steglich, C. Geibel, K. Gloos, G. Olesch, C. Schank, C. Wassilew, A. Loidl, A. Krimmel, and G. Stewart, *Journal of Low Temperature Physics* **95**, 3 (1994), URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF00754918>.
- [194] A. Germann and H. v Löhneysen, *EPL (Europhysics Letters)* **9**, 367 (1989), URL <http://stacks.iop.org/0295-5075/9/i=4/a=012>.
- [195] H. Schlager, A. Schröder, M. Welsch, and H. Löhneysen, *Journal of Low Temperature Physics* **90**, 181 (1993), URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF00681999>.
- [196] D. Vollhardt, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1307 (1997), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.1307>.

# Danksagung

Zu guter Letzt möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich während des gesamten Zeitraums der Arbeit unterstützt haben:

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. H. v. Löhneysen bedanken, der mir meine Promotion auf einem sehr interessanten Themengebiet ermöglichte. Weiterhin danke ich ihm für die Unterstützung während der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. J. Schmalian danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. Christoph Meingast für seine freundschaftliche Betreuung und seine Unterstützung während der gesamten Arbeit bedanken. Mit seinem Fachwissen und seiner großen Erfahrung stand er immer mit Rat und Tat zur Seite.

Ebenfalls möchte ich mich bei Herrn Dr. Frédéric Hardy für die Einweisung und Unterstützung im Labor und für die vielen konstruktiven Diskussionen bedanken.

Bei Dr. Th. Wolf, Dr. P. Adelman und D. Ernst möchte ich mich für die Proben bedanken. Dr. P. Schweiss danke ich für die Charakterisierung zahlreicher Kristalle.

Anna Böhmer, Felix Eilers und Dr. Sebastian Zaum sowie allen Mitarbeitern des IFP danke ich für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und die vielen zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen.

Für die Heliumversorgung und die gewissenhafte Ausführung meiner Aufträge möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Werkstatt bedanken.

Meinen Eltern sowie meiner Schwester möchte ich für die Unterstützung während des gesamten Studiums und der Doktorarbeit danken.