

KfK 4996
Mai 1992

**Magnetische Eigenschaften des
supraleitenden Systems
 $\text{Y}_1\text{Ba}_2[\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x]_3\text{O}_{7-\delta}$**

**B. Rudolf
Institut für Technische Physik**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Technische Physik

KfK 4996

Magnetische Eigenschaften des supraleitenden Systems

$Y_1Ba_2[Cu_{1-x}Zn_x]_3O_{7-\delta}$ *

B. Rudolf

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

*Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Magnetische Eigenschaften des supraleitenden Systems

$Y_1Ba_2[Cu_{1-x}Zn_x]_3O_7$

Zn-dotierte YBaCuO-Pulverproben ($x \leq 5\%$), die c-Achsen-texturiert waren, wurden mittels eines SQUID-Magnetometers hinsichtlich ihres dc-Magnetisierungsverhaltens im supraleitenden Zustand untersucht. Magnetfeldabhängige Messungen des Meißner-Anteils ergaben eine vom Zn-Gehalt unabhängige vollständige Volumensupraleitung (Meißner-Anteil $> 85\%$ bei $B_a = 0,1G$, bezogen auf das ideale Abschirmverhalten). Sinterproben ließen im Gegensatz dazu nur sehr unbestimmte Aussagen über den supraleitenden Volumenanteil zu (Meißner-Anteil $< 40\%$ bei $B_a > 0,01G$). Die magnetischen Eindringtiefen wurden aus der Analyse der temperaturabhängigen Magnetisierung bei niedrigen Magnetfeldern ermittelt. Mit steigender Zn-Konzentration steigen λ_{ab} und λ_c stark an, wobei die Anisotropie λ_c/λ_{ab} abnimmt. Diese Ergebnisse werden durch die Analyse der reversiblen Magnetisierung bei hohen Magnetfeldern ($B_a > 1T$) gestützt. Die experimentellen Beobachtungen (Konzentrationsabhängigkeit von λ , T_c , Δc_p und $\rho(T)$) stimmen sehr gut mit theoretischen Vorhersagen zur 'gapless'-Supraleitung überein und sind damit ein starker Hinweis dafür, daß durch die Substitution von Cu durch Zn ein Supraleiter ohne Energielücke entsteht.

Magnetic properties of superconducting $Y_1Ba_2[Cu_{1-x}Zn_x]_3O_7$

Grain aligned powder-samples of Zn doped YBaCuO ($x \leq 5\%$) have been investigated by measuring the dc-magnetization with a SQUID-magnetometer. Field dependend determination of the Meißner-fraction yields full bulk superconductivity for all samples (Meißner-fraction $> 85\%$ at $B_e = 0,1G$, referred to ideal shielding). Sinter-samples, however, allow only uncertain estimations of the superconducting volume fraction (Meißner-fraction $< 40\%$ at $B_e > 0,01G$). The magnetic penetration depths are determined by the analysis of the temperature dependence of the magnetization at low magnetic fields. With increasing Zn-concentration there is a strong increase of λ_{ab} and λ_c while the anisotropy λ_c/λ_{ab} decreases. These effects are supported by the analysis of the reversible magnetization at high fields ($B_e > 1T$). The experimental findings (concentration dependency of λ , T_c , Δc_p and $\rho(T)$) are in good agreement with theoretical predictions on gapless-superconductivity and therefore give strong evidence that the substitution of Cu by Zn leads to gapless-superconductivity.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Das Magnetometer	5
2.1 Überblick	5
2.2 Meßprinzip	6
2.3 Eigenschaften des Magnetometers	8
3. Herstellung und Charakterisierung der	
$Y_1Ba_2[Cu_{1-x}Zn_x]_3O_{7-\delta}$-Proben	11
3.1 Sinterproben	11
3.2 C-Achsen texturierte Proben	14
4. Bestimmung des supraleitenden Volumenanteils	19
4.1 Meßmethode und Auswertung	19
4.2 Ergebnisse an Sinterproben	22
4.3 Ergebnisse an c-Achsen texturierten Proben	27
5. Bestimmung der magnetischen Eindringtiefe	33
5.1 Experimentelle Ergebnisse	33
5.2 Diskussion der Ergebnisse	42
6. Reversible Magnetisierung nahe T_c	51
6.1 Ergebnisse im Abrikosov-Limit	52
6.2 Numerische Ginzburg-Landau-Beschreibung	55
6.3 Ergebnisse der numerischen Anpassung	
und Zusammenstellung der Daten	59
7. Zusammenfassung	65
8. Anhang	67
9. Literaturverzeichnis	69

1. Einleitung

Seit der Entdeckung des Hochtemperatur-Supraleiters $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ im Jahr 1987 durch Wu et al. [Wu 87] gibt es eine Vielzahl von Arbeiten, die den für die hohe kritische Temperatur von 92 K verantwortlichen Mechanismus aufzuklären versuchen.

Strukturuntersuchungen haben gezeigt, daß der Perowskit $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ bei Temperaturen unterhalb von ca. 700 °C orthorhombisch verzerrt vorliegt und in der ab-Ebene verzwilligt ist. Die Struktur von $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Die starke strukturelle Anisotropie ($c/a \approx 3$) spiegelt sich auch in stark anisotropen supraleitenden Eigenschaften wieder. So sind zum Beispiel die kritischen Felder, die magnetischen Eindringtiefen und die kritischen Ströme stark anisotrop.

Um Hinweise für den für die Hochtemperatur-Supraleitung verantwortlichen Mechanismus zu erhalten, wurde schon früh damit begonnen, die Auswirkungen von Substitutionen zu studieren.

Die Substitution von Yttrium durch andere seltene Erden hat, bis auf wenige Ausnahmen, keinen wesentlichen Einfluß auf die Supraleitung. Daraus kann geschlossen werden, daß die Kopplung der beiden CuO-Ebenen untereinander von untergeordneter Bedeutung für die Supraleitung ist.

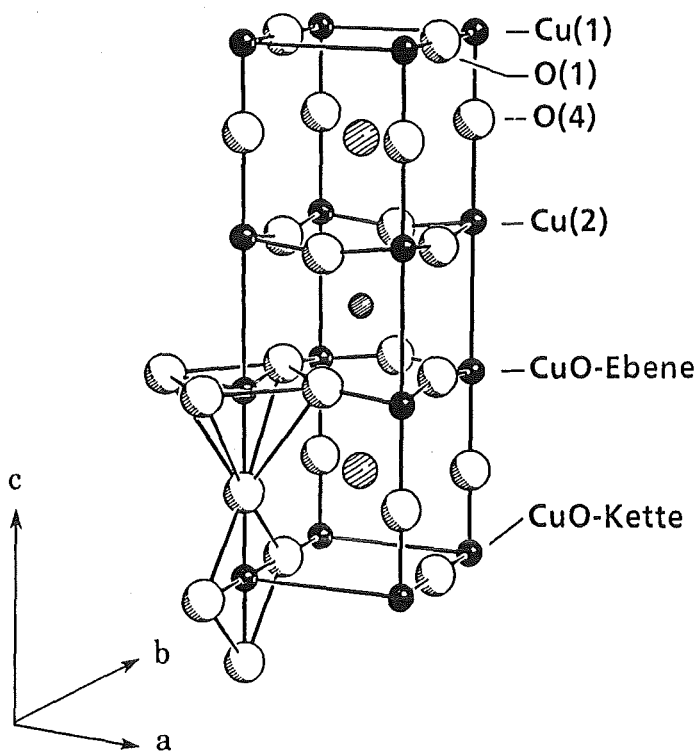


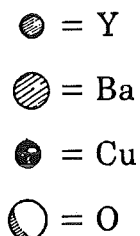
Abb. 1.1:

Struktur von $Y_1Ba_2Cu_3O_7$

a: 3.820 Å

b: 3.885 Å

c: 11.683 Å



Die Variation des Sauerstoffgehalts hingegen hat einen sehr großen Einfluß sowohl auf die Kristallstruktur als auch auf die Supraleitung. Bei der Reduktion von O_7 nach O_6 wird der Sauerstoff auf den Kettenplätzen ($O(1)$) entfernt. Dies bewirkt einen Übergang von der orthorhombischen zur tetragonalen Struktur. Des Weiteren wird die Ladungsträgerkonzentration in den CuO-Ebenen reduziert, und man beobachtet einen Metall-Isolator Übergang. Für die supraleitenden Eigenschaften ist aber nicht nur der absolute Sauerstoff-Gehalt von Bedeutung, sondern auch die mikroskopische O-Ordnung in den Ketten [Lev 91, Van 91]. Dies sind deutliche Hinweise dafür, daß die Ebenen, die Ketten und die Kopplung zwischen beiden eine dominierende Rolle für die Supraleitung in YBaCuO spielen.

Die Substitution von Cu durch andere Metalle hat zum Teil ebenfalls starke Auswirkungen auf die Supraleitung (z. B. starke Unterdrückung von T_c). Die Substitution durch drei-wertige Metalle wie Fe, Co, Al erfolgt bevorzugt in den Kettenplätzen ($Cu(1)$) und bewirkt eine Reduktion der Orthorhombizität. Da die Substitution durch die zwei-wertigen Metalle Ni und Zn zu keinen nennenswerten Strukturänderungen führt, können damit die „reinen“ Dotierungseffekte studiert werden. Gerade die Substitution mit dem unmagnetischen Zink bildet durch dessen im Vergleich zu magnetischen Substitutionselementen (Ni, Fe, Co) großen Einfluß auf T_c ($\partial T_c / \partial x \approx -12K/\%$) ein besonders interessantes System.

Beim Versuch Cu durch Zn zu substituieren gibt es in der Literatur teilweise unterschiedliche Ergebnisse, insbesondere beim Einfluß auf T_c [Kist 88]. Die Ursache hierfür liegt zum Teil an mangelhafter Probenqualität, aber auch an unterschiedlichen Herstellungsbedingungen, d.h. rein präparativ bedingten Eigenschaften (Zn-Verteilung, O-Gehalt). Um den Zn-Einfluß besser herausarbeiten zu können, wurde daher von R. Ahrens [Ahr 90] eine Zn-dotierte YBaCuO-Probenreihe hergestellt, die sich insbesondere dadurch auszeichnet, daß alle Proben unter möglichst identischen Bedingungen hergestellt wurden. Im folgenden ist der Dotierungsgehalt von Zn auf den Cu-Gehalt bezogen, d. h. $x=1\%$ bedeutet, daß 1% des Gesamt-Cu-Gehaltes durch Zn ersetzt wurde. Diese Proben wurden mit unterschiedlichen Methoden charakterisiert und zeigen viele Anzeichen dafür, daß durch die Zn-Substitution von Cu ein Supraleiter ohne Energielücke entsteht [Jee 88]. So degradiert, wie in Abbildung 1.2 dargestellt, der Sprung der spezifischen Wärme bei T_c sehr stark mit steigender Zn-Dotierung [Ahr 90]. Punktkontakt-spektroskopische Untersuchungen [Aki 91] zeigen 'gap'-artige Strukturen, die eine BCS-förmige Temperaturabhängigkeit aufweisen und deren Größe mit steigender Zn-Konzentration ebenfalls stärker abnimmt als T_c .

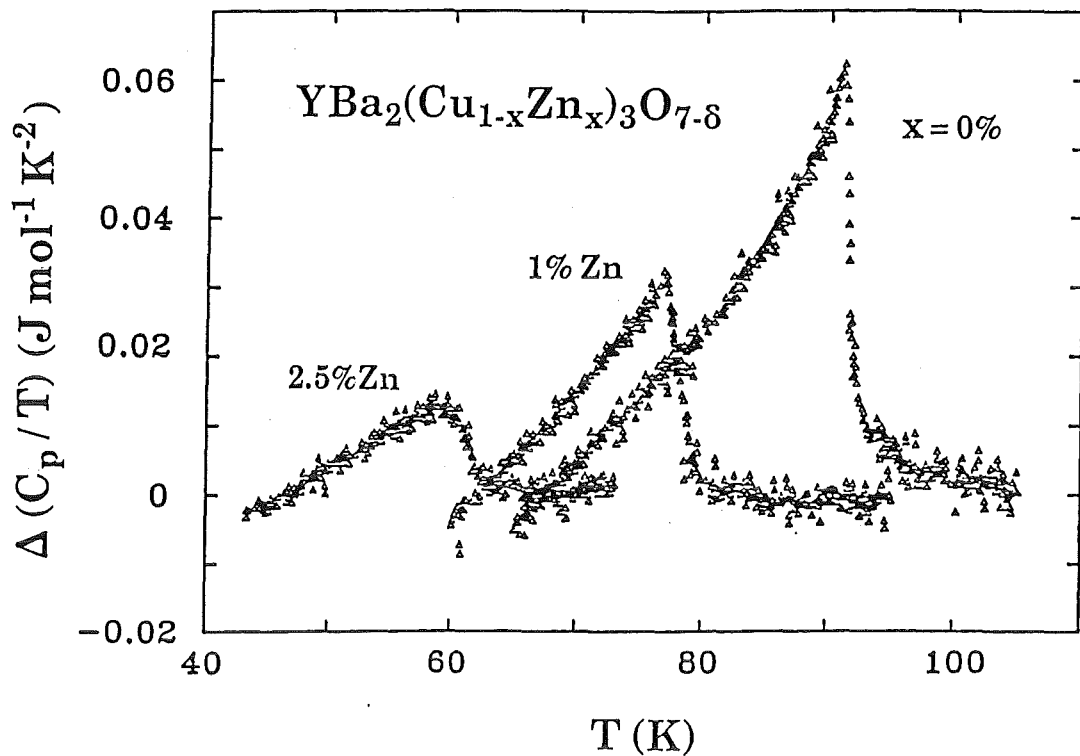


Abb. 1.2: Sprung der spezifischen Wärme bei T_c

Zur Verdeutlichung wurde als Untergrund die spez. Wärme der Probe mit $x=5\%$ abgezogen. Diese zeigt keinen Sprung bei T_c und hat im normalleitenden Zustand den gleichen Verlauf, wie die weniger stark dotierten Proben.

Neben der Interpretation im Rahmen von 'gapless'-Supraleitung gibt es für einige experimentellen Befunde auch die Erklärungsmöglichkeit, daß mit der Substitution von Cu durch Zn eine Abnahme des supraleitenden Volumenanteils verbunden ist [Jun 88].

Das Ziel dieser Arbeit war es, durch Magnetisierungsmessungen eindeutigere Aussagen über den supraleitenden Volumenanteil machen zu können und darüber hinaus durch Bestimmung der magnetischen Eindringtiefe weitere Hinweise für eine Interpretation zu erhalten.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich hierzu wie folgt:

- Zunächst wird in Kap. 2 die verwendete Meßapparatur vorgestellt. Dazu werden zunächst die meßtechnischen Anforderungen erörtert, dann das Meßprinzip und die Spezifikationen der Anlage angegeben.
- In Kap. 3 werden die verwendeten Proben dargestellt.

- Kap.4 ist der Untersuchung des supraleitenden Volumenanteils gewidmet. Dabei wird auch die Eignung verschiedener Probenarten für derartige Untersuchungen diskutiert.
- Durch die Analyse der temperaturabhängigen Magnetisierungs-Daten werden in Kap. 5 die magnetischen Eindringtiefen λ_{ab} und λ_c ermittelt und im Zusammenhang mit anderen Ergebnissen interpretiert.
- Schließlich werden in Kap. 6 die reversiblen magnetischen Eigenschaften bei hohen Magnetfeldern vorgestellt, daraus die thermodynamischen Eigenschaften im Rahmen der Ginzburg-Landau-Theorie ermittelt und mit Meßergebnissen ($\Delta c_p/T_c$, λ_{ab} , λ_c) verglichen.

2. Das Magnetometer

2.1 Überblick

Die dc-Magnetisierungsmessung ist eine sehr aussagekräftige Meßmethode zum Studium der magnetischen Eigenschaften von Supraleitern. Die Stärke dieser Methode liegt darin, daß sowohl die durch Induktion hervorgerufenen Abschirm-eigenschaften als auch die thermodynamisch bedingte Flußverdrängung untersucht werden können. Aus der Vielzahl der mit der dc-Magnetisierung untersuchbaren Fragestellungen werden im folgenden Teilaspekte der Bestimmung des supraleitenden Volumenanteils, der magnetischen Eindringtiefe und der reversiblen Magnetisierung diskutiert, um hieraus die nötigen apparativen Spezifikationen aufzuzeigen.

Die Bestimmung des supraleitenden Volumenanteils mittels der dc-Magnetisierung geschieht grundsätzlich durch die Messung des Meißner-Ochsenfeld-Effekts. Diese Methode hat gegenüber anderen Methoden, wie zum Beispiel der Messung spezifischen Wärme oder der thermischen Ausdehnung, den Vorteil, daß außer der Probengeometrie keine weiteren Informationen, wie z. B. Modellannahmen über den Supraleitungsmechanismus, zur Auswertung benötigt werden. Der thermodynamisch bedingte Flußausstoß aus dem Probeninneren (Meißner-Ochsenfeld-Effekt, im folgenden kurz Meißner-Effekt) ist bei idealen Typ II-Supraleitern ohne 'Pinning' und ohne Entmagnetisierungseffekte nur bei Magnetfeldern unter H_{c1} vollständig. Bei vorhandenem 'Pinning', wie zum Beispiel in YBaCuO, ist im allgemeinen der Meißner-Effekt stark unterdrückt. Nur im Fall sehr kleiner Probendurchmesser d und niedriger Felder kann ein vollständiger Flußausstoß erwartet werden. Gilt für das Magnetfeld H

$$\mu_0 \cdot H \ll \frac{\Phi_0}{d^2} ; \quad \Phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Tm}^2 \quad (2.1)$$

so ist bei $T < T_c$ der mittlere Flußlinienabstand größer als der Probendurchmesser. Hierdurch werden schon in der Schubnikov-Phase nahe T_c nicht mehr mehrere Flußlinien in der Probe ausgebildet, und 'Pinning'-Eigenschaften haben keinen Einfluß mehr. Die obige Bedingung fordert bei einem Probendurchmesser von $10 \mu\text{m}$ eine äußere magnetische Induktion kleiner als $2 \cdot 10^{-5} \text{ T}$. Zwecks einer verlässlichen Auswertbarkeit sollte ein eventuell vorhandenes Hintergrundfeld klein gegenüber dem Meßfeld sein. All diese Forderungen bedingen reproduzierbar einstellbare niedrige Magnetfelder, die Unterdrückung des Laborhintergrundfeldes (ca. 0.5 G) sowie eine hohe Meßempfindlichkeit.

Bei der Bestimmung der magnetischen Eindringtiefe mittels dc-Magnetisierungsmessungen nutzt man den mit der magnetischen Eindringtiefe verknüpften Signalverlust im Meißner-Zustand aus. Ein Supraleiter im Meißner-Zustand verdrängt den magnetischen Fluß nicht aus dem gesamten Volumen. Bedingt durch die endlichen Abschirmströme existiert eine Oberflächenschicht, in der das außen anliegende Magnetfeld exponentiell auf Null abfällt. Der mit dieser Oberflächenschicht korrelierte Volumenanteil trägt nicht zum diamagnetischen Signal bei. Bei Probengeometrien, die vergleichbar sind mit der Größe der Eindringtiefe, ist dieser Effekt besonders deutlich und erstreckt sich über einen großen Temperaturbereich. Kennt man die Probengeometrie so kann man aus den reversiblen $M(T)$ -Daten die Temperaturabhängigkeit und den Wert der Eindringtiefe ermitteln. Da auch bei dieser Analyse das Vorhandensein von 'Pinning' den reversiblen $M(T)$ -Verlauf verschleiern würde, sind auch hier möglichst niedrige Magnetfelder zu verwenden. Des weiteren ist natürlich eine genaue Bestimmung der Proben temperatur nötig.

Im Gegensatz zu pinnenden konventionellen Supraleitern zeigen die Hochtemperatur-Supraleiter bei hohen Magnetfeldern ($H \gg H_{c1}$) in einem magnetfeldabhängigen Temperaturbereich unterhalb der kritischen Temperatur ein reversibles Magnetisierungsverhalten. Da diese reversible Magnetisierung durch die Ginzburg-Landau-Theorie beschrieben werden kann [Wel 89, Hao 91], können damit die thermodynamischen Größen der Supraleitung auf einfache Weise bestimmt werden. Die Messung dieses reversiblen $M(T)$ -Verlaufs fordert eine für steigende und fallende Temperaturen hysteresefreie Temperatur-Bestimmung hoher Güte, sowie hohe Magnetfelder im Tesla-Bereich.

2.2 Meßprinzip

Bei dem hier verwendeten dc-Magnetometer handelt es sich um ein selbstgebautes 'Vibrating Sample' SQUID Magnetometer (VSSM) [Rud 88]. Dieser Magnetometertyp wurde von Beranek und Heiden [Ber 84] eingeführt und besteht aus der Kombination eines 'Vibrating Sample' Magnetometers (VSM) [Fon 59] mit einem SQUID als hochempfindlichem Vorverstärker. Dieses Magnetometer kombiniert die Vorzüge von VSM und SQUID-Technologie: Aufnahme von Magnetisierungsmessungen ohne Zeitverlust und hohe Empfindlichkeit.

Das in Abbildung 2.1 dargestellte Meßprinzip arbeitet auf folgende Weise:

Ein supraleitendes Magnetsystem erzeugt am Probenort ein homogenes vertikales magnetisches Gleichfeld. Der Oszillator eines Lock-in-Verstärkers regt über

einen Leistungsverstärker, eine Antriebseinheit und einen Probenstab die Probe zu sinusförmigen Vertikalschwingungen an ($\nu=84$ Hz). Das Streufeld der schwingenden Probe erzeugt in zwei zur Probenmitte symmetrisch angeordneten Detektionsspulen in Gradiometerschaltung eine dem magnetischen Moment der Probe proportionale Flußänderung. Die Detektionsspulen bilden zusammen mit einer verdrehten Doppelleitung und der Einkoppelspule im SQUID einen Flußtransformator, der die Flußänderung in das RF-SQUID einkoppelt. Das dieser Flußänderung proportionale Ausgangssignal der SQUID-Elektronik wird über einen Bandpaß-Filter und eine Präzisionsdekade dem nicht invertierten Eingang des Lock-in-Verstärkers zugeführt. Als Referenz dient der interne Oszillator. Um das Ausgangssignal unabhängig von der Schwingungsamplitude zu machen, wird ein Rückkoppelkreis mit negativer Rückkopplung verwendet. Dazu befindet sich im Inneren der Antriebseinheit ein Kondensatorsystem, dessen äußere Platten, in gleicher Weise wie die Probe, gegen die feststehenden inneren Platten schwingen. Die resultierende, über einen Widerstand fließende Ladungsverschiebung ist sowohl der an den äußeren Platten anliegenden Rückkoppelspannung als auch der Erregeramplitude proportional. Die am Widerstand abfallende Spannung wird verstärkt und über einen Phasenschieber zum invertierten Eingang des Lock-in-Verstärkers zugeführt. Um das Ausgangssignal unabhängig von der Schwingungsamplitude zu machen, wird ein Rückkoppelkreis mit negativer Rückkopplung verwendet. Dazu befindet sich im Inneren der Antriebseinheit ein Kondensatorsystem, dessen äußere Platten, in gleicher Weise wie die Probe, gegen die feststehenden inneren Platten schwingen. Die resultierende, über einen Widerstand fließende Ladungsverschiebung ist sowohl der an den äußeren Platten anliegenden Rückkoppelspannung als auch der Erregeramplitude proportional. Die am Widerstand abfallende Spannung wird verstärkt und über einen Phasenschieber zum invertierten Eingang des Lock-in-Verstärkers zugeführt.

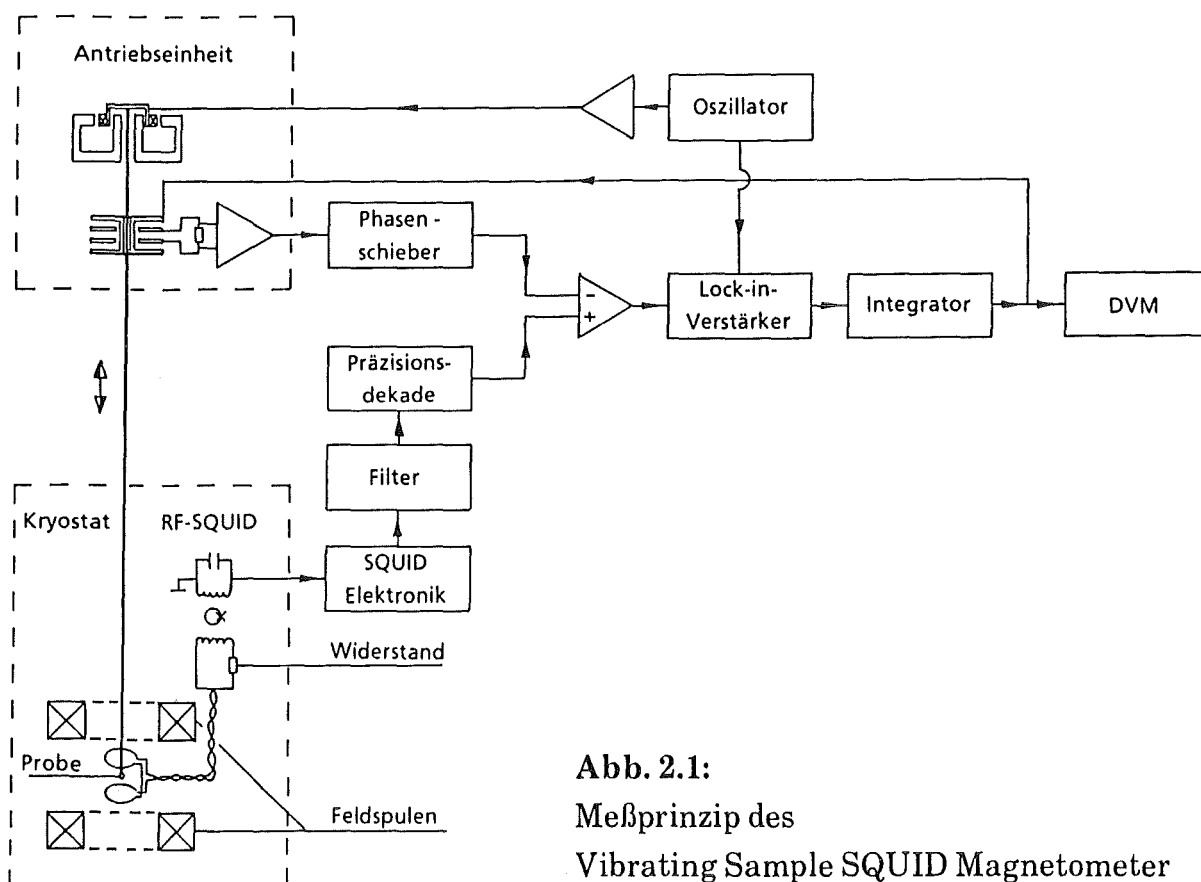


Abb. 2.1:
Meßprinzip des
Vibrating Sample SQUID Magnetometer

Lock-in-Verstärkers geführt. Dessen integriertes Ausgangssignal ist sowohl die Rückkoppelspannung für das Kondensatorsystem als auch die Ausgangsspannung des Magnetometers.

Die technische Realisierung dieses Meßprinzips beinhaltet zwei für den Meßbetrieb wichtige Punkte:

- Der Flußtransformator ist nicht, wie bei konventionellen SQUID-Systemen üblich, vollständig supraleitend, sondern enthält einen kleinen Widerstand (ca. $0.5 \text{ m}\Omega$). Hierdurch erhält der Flußtransformator die Übertragungscharakteristik eines Hochpasses ($\nu_{\text{Grenz}} \approx 20\text{Hz}$), und störende Signalanteile, die zum Beispiel aufgrund nicht vollständig symmetrischer Detektionsspulen oder bei Änderungen des Hintergrundfeldes entstehen, werden nicht in das SQUID eingekoppelt. Dies bewirkt ein stabiles Arbeiten der SQUID-Elektronik auch bei Feld-'sweeps'. Die Wartezeit nach Feldänderungen entfällt dadurch.
- Die Amplituden-Unabhängigkeit des Meßsignals wird aktiv genutzt, indem die Erregeramplitude in einem Bereich von ca. 1 bis $100 \mu\text{m}$ verändert werden kann. Damit können die Probensignale der SQUID-Elektronik optimal angepaßt werden, d. h. das durch die maximale Signalanstiegsrate der SQUID-Elektronik vorgegebene maximale Probensignal kann nach oben erweitert werden.

2.3 Eigenschaften des Magnetometers

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften des verwendeten VSSM etwas detaillierter beschrieben und abschließend tabellarisch zusammengefaßt.

Der Meßbereich für magnetische Momente liegt zwischen 10^{-12} und 10^{-4} Am^2 . Die relative Auflösung innerhalb eines gewählten Meßbereichs liegt im Bereich von ca. 10^{-3} . Der große Meßbereich von acht Dekaden wird durch die Verwendung der Präzisionsdekade und durch die Variationsmöglichkeit der Erregeramplitude erreicht. Die Signalerfassung kann ohne Zeitverlust erfolgen, d. h. die Schnelligkeit des Systems ist nur begrenzt durch die Wahl der Integrationszeiten.

Der nutzbare Temperaturbereich liegt zwischen 4 und 300 K bei einer absoluten Temperaturgenauigkeit von besser als 100 mK. Zum Erreichen dieser Genauigkeit wurden die eingebauten Sensoren (CGR-500 und Pt-100) gegen geeichte Sensoren (CGR-500 und Pt-100, beide von Lake Shore), die an Stelle einer Probe eingebaut waren, kalibriert. Zur Einstellung der Temperatur wird flüssiges Helium über ein Nadelventil aus dem Bad entnommen, durch einen geregelten Heizer verdampft und auf die gewünschte Temperatur gebracht. Dieses Gas

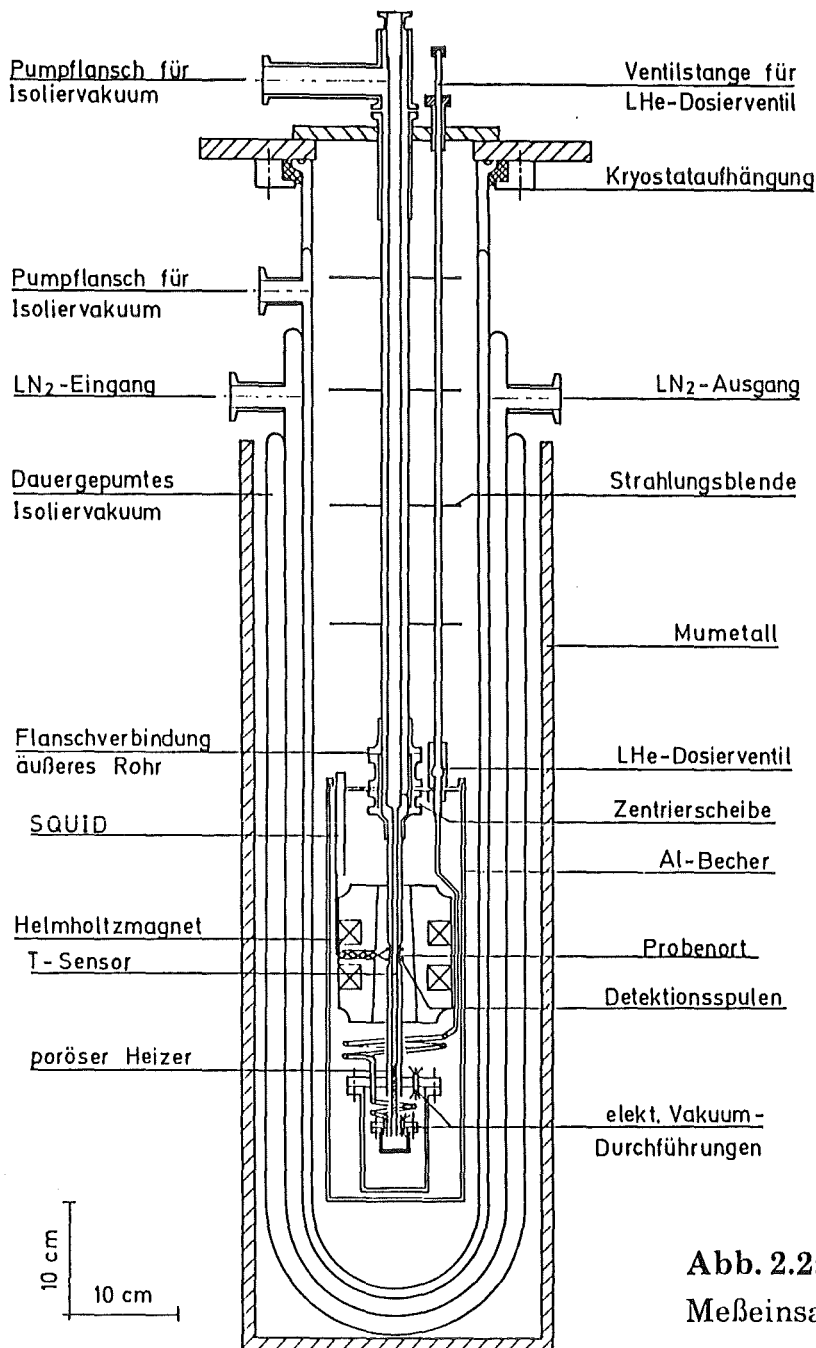


Abb. 2.2:
Meßeinsatz und Kryostat

umströmt dann Temperaturfühler und Probe. Der He-Durchsatz ist so geregelt, daß der Temperaturgradient am Probenort kleiner als ca. 20 mK/mm ist.

Zur Einstellung der magnetischen Gleichfelder werden zwei bipolare Präzisionsstromquellen (Klasse 10⁻⁵) verwendet. Hierdurch ist eine sehr genaue Realisierung von sowohl niedrigen (0 bis ±15 mT) als auch hohen (0 bis ±4 T) Feldern möglich. Durch die Verwendung einer Mumetall-Abschirmung [Vac] außerhalb des Kryostaten wird das Labor-Hintergrundfeld auf Werte kleiner als 10⁻⁶ T reduziert. Dieses Restfeld kann auf Werte kleiner als 10⁻⁷ T kompensiert werden.

Der Magnet besitzt eine Feldhomogenität, die besser als 10^{-5} ist (bezogen auf die maximale Schwingungsamplitude). Nach Hochfeldmessungen ($B > 0.1$ T) vorhandene Remanenzfelder können durch einen Entmagnetisierungszyklus mit anschließendem Erwärmen des Magneten über seine kritische Temperatur reproduzierbar entfernt werden.

Die zu untersuchenden Proben dürfen Abmessungen bis 2 mm besitzen. Ein Probenwechsel benötigt typischerweise ca. 30 min (inklusive Justierzeit am Magnetometer). Damit ist diese Anlage auch vorzüglich zur Untersuchung kleiner Einkristalle geeignet.

Die Anlage ist weitgehend automatisiert. So werden sämtliche Meßgrößen automatisch rechnergestützt erfaßt. Nach Einstellung einer Messung (Starten des menügeführten Meßprogramms, Eingabe der Meßparameter und Einstellen des Lock-in-Verstärkers) wird diese selbständig von der Anlage abgearbeitet. Auch die Füllstände von flüssigem Stickstoff und flüssigem Helium werden überwacht und gegebenenfalls korrigiert.

Abschließend werden in Tabelle 2.1 die wichtigen Anlagenspezifikationen zusammengefaßt.

Größe	Bereich	Bemerkung
magn. Moment	$10^{-12} \div 10^{-4} \text{ Am}^2$	rel. Auflösung besser als 10^{-3}
Temperatur	$4 \div 300 \text{ K}$	$\Delta T_{\text{abs}} < 100 \text{ mK}$
magn. Induktion	$B_a \leq \pm 15 \text{ mT}$ $B_a \leq \pm 4 \text{ T}$	Einstellgenauigkeit = $2 \cdot 10^{-8} \text{ T}$ Einstellgenauigkeit = $6 \cdot 10^{-5} \text{ T}$
Restfeld	typ. $< 10^{-6} \text{ T}$	auf $< 10^{-7} \text{ T}$ kompensierbar

Tab. 2.1: Spezifikationen des 'Vibrating Sample' SQUID Magnetometers

3. Herstellung und Charakterisierung der $Y_1Ba_2[Cu_{1-x}Zn_x]_3O_{7-\delta}$ -Proben

Der Herstellungsprozeß hat bei den Hochtemperatur-Supraleitern einen sehr großen Einfluß auf die supraleitenden Eigenschaften. Daher wird im folgenden die Präparation der untersuchten Proben vorgestellt.

3.1 Sinterproben

Die Herstellung der Sinterproben erfolgte nach der allgemein üblichen Festkörperreaktionsmethode. Dabei werden die Ausgangsmaterialien Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO , ZnO entsprechend der gewünschten Zusammensetzung miteinander vermischt und durch eine geeignete Wärmebehandlung zu $Y_1Ba_2[Cu_{1-x}Zn_x]_3O_{7-\delta}$ reagiert.

Die undotierte Probe wurde von T. Wolf nach der sogenannten „direkten Methode“ [Wol 88] hergestellt. Die Ausgangspulver wurden dabei sehr gründlich miteinander vermischt und dann in einem einzigen Temperprozeß, mit speziellem Temperatur-Zeit-Profil, zu $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ reagiert. Eine anschließende Nachbehandlung in reiner Sauerstoff-Atmosphäre bei $400 \div 450$ °C verbesserte die supraleitenden Eigenschaften nicht merklich.

Die Zn-dotierten Proben wurden von R. Ahrens [Ahr 90] nach der indirekten Methode (in Abbildung 3.1 dargestellt) hergestellt. Dabei wurden zunächst die Einzelkomponenten stufenweise zusammengemischt. Die anschließende Press- und Sinterbehandlung wurde nach einer Zerkleinerung einmal unter identischen Bedingungen wiederholt. Hierdurch sollten Zn-Inhomogenitäten, welche insbesondere aus der Verteilung der relativ kleinen Menge von ZnO ($m < 0,6g$) in der vergleichsweise großen Gesamtmenge (ca. 40g) resultieren könnten, vermieden werden. Das Brechen, Mischen und erneute Sintern soll hierbei eine Verkürzung der Diffusionswege bewirken. Diese indirekte Methode liefert im Fall der undotierten Probe Eigenschaften, welche mit denen der direkten Methode vergleichbar sind. Besonders erwähnenswert ist, daß alle dotierten Proben unter möglichst identischen Bedingungen hergestellt wurden. Damit sollte sichergestellt werden, daß Unterschiede in den Eigenschaften dotierungsbedingt und nicht etwa präparationsbedingt sind.

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben besitzen Zn-Konzentrationen von $x = 0$; 1; 2,5; 3; 4 und 5 %.

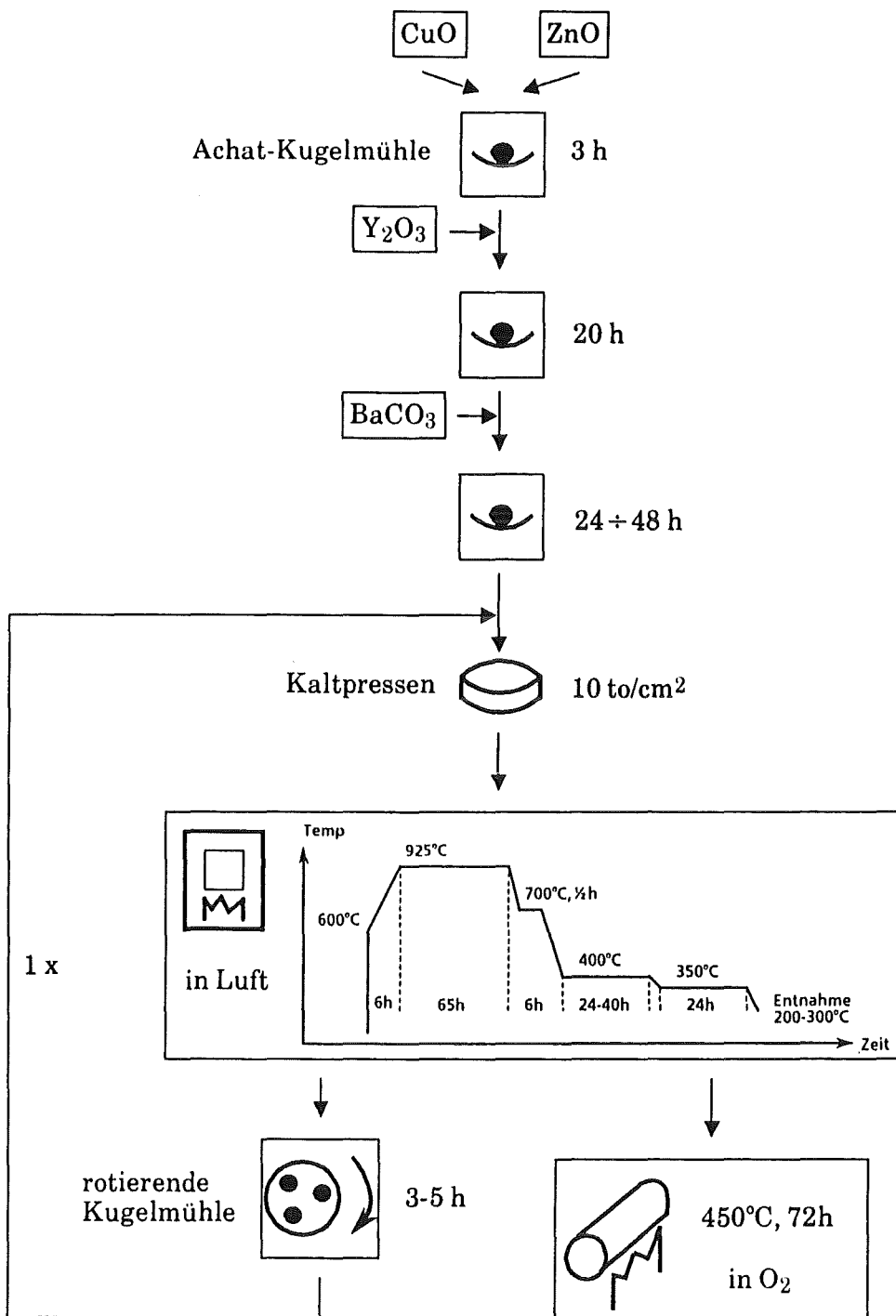


Abb. 3.1: Präparationsablauf der $Y_1Ba_2[Cu_{1-x}Zn_x]_3O_{7-\delta}$ Proben

Zn-Gehalt [%]	0	1	2,5	3	4	5
$\rho/\rho_{\text{Einkristall}}$ [%]	90	87	92	80	78	83

Tab. 3.1: Relative Dichten der Sinterproben, bezogen auf die Einkristall-Dichte

Aus den Proben tabletten ($D \approx 2\text{cm}$, $h \approx 3\text{mm}$), deren relative Dichten in Tabelle 3.1 zusammengestellt sind, wurden dann für die einzelnen Messungen Proben geeigneter Geometrie herausgeschnitten. Die Proben zur Messung des elektrischen Widerstandes bestanden aus Quadern mit einer Querschnittsfläche von ca. $2 \times 2\text{ mm}$ und einer Länge von ca. 10 mm . Dieselben Proben wurden dann für die dc-Magnetisierungs Messungen mittels einer Kugelmühle zu Kugeln mit einem Durchmesser von ca. $1,5\text{ mm}$ umgearbeitet.

Die Untersuchung der Kristallstruktur mittels Röntgen- und Neutronenbeugung ergab, daß alle Proben die orthorhombische Perowskit-Struktur aufweisen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit (ca. 5 Vol\%) wurden bei den Proben mit einem Zn-Gehalt bis $x = 5\%$ keine Fremdphasen nachgewiesen. Bei höheren Dotierungen erschienen im Diffraktogramm strukturfremde Reflexe, die mit steigender Dotierung an Intensität zunahmten. Daher wurden in dieser Arbeit nur Proben mit $x \leq 5\%$ untersucht.

Durch Rietveld-Verfeinerung der Neutronen-Beugungs-Daten [Rot 89] konnten die Positionen der Zn-Atome und der Sauerstoffgehalt bestimmt werden.

In Abbildung 3.2 ist die gefundene Zn-Konzentration als Funktion der nominellen Zn-Konzentration dargestellt. Im Gegensatz zu Ergebnissen in der Literatur [Kis 88, Jee 88] konnte gezeigt werden, daß Zn sowohl in den Ketten (Cu(1)) als auch in den Ebenen (Cu(2)) zu finden ist, und zwar im Verhältnis 50% auf dem Cu(1)-Platz und $2 \times 25\%$ auf den Cu(2)-Plätzen. Die interstrukturellen Abstände ändern sich

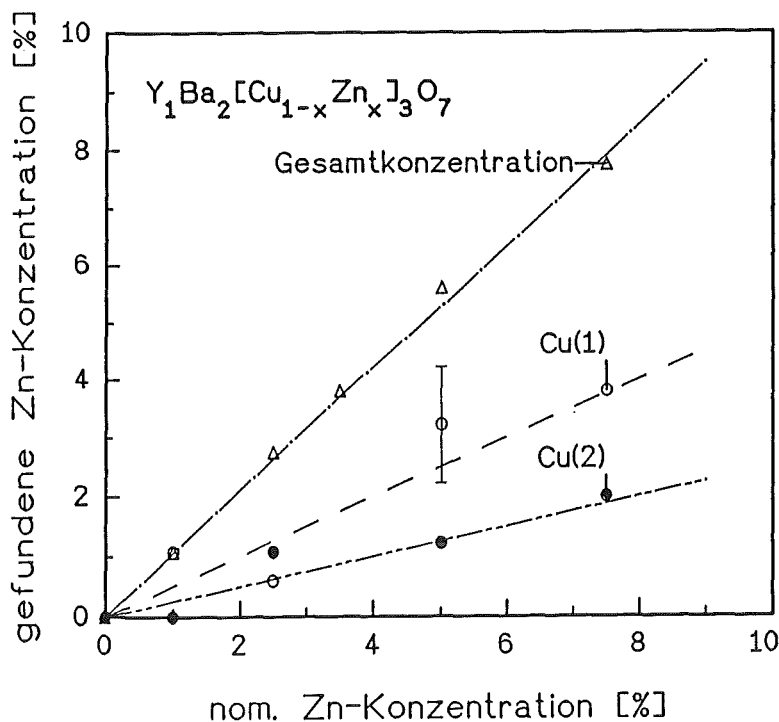


Abb 3.2:

Besetzung der Cu-Plätze durch Zn-Atome nach [Rot 89]

Der angegebene Fehlerbalken ist typisch für alle Punkte.

bei Dotierung bis $\text{Zn} = 5\%$ nur unwesentlich. Die a- und b-Achsen werden mit steigendem x leicht größer ($da/dx = +5.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$, $db/dx = +7.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$), während die c-Achse unverändert bleibt.

Die Bestimmung des Sauerstoffgehalts mit Hilfe der Neutronen-Beugungs-Untersuchungen ergab, in Übereinstimmung mit jodometrischer Bestimmung [Ade 89], einen vom Zn-Gehalt unabhängigen ($x \leq 5\%$) Sauerstoffgehalt von $\text{O}_{6.94 \pm 0.02}$. Dieser wird im folgenden mit O_7 abgekürzt.

Zur Ermittlung möglicher Fremdphasen wurden neben Strukturuntersuchungen auch EDX-Analysen [Obs 89] und Messungen der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen [Nin 89] durchgeführt.

Die EDX (energiedispersive Röntgen)-Analyse ist eine Oberflächenanalysenmethode mit einer durch das Wechselwirkungsvolumen begrenzten, lateralen und transversalen Auflösung von ca. $1 \mu\text{m}$. Die Untersuchung von sowohl Schliff- als auch Bruchflächen zeigte keine Anzeichen für Fremdphasen. Die Untersuchung hinsichtlich der Zn-Homogenität ergab Hinweise auf Schwankungen des Zn-Gehalts von Korn zu Korn, sowie auf einen, im Vergleich zu den Kornmitten, leicht erhöhten Zn-Gehalt an den Korngrenzen. Die Interpretation hinsichtlich der Zn-Homogenität sollte jedoch aufgrund der physikalisch bedingten schlechten Entfaltbarkeit von Cu und Zn (Linienüberlapp) zurückhaltend erfolgen.

Die Ergebnisse der spezifischen Wärme-Messungen im Bereich zwischen 1,4 und 20 K lassen auf einen geringen Anteil ($1 \div 2\%$) an BaCu_{2+x} schließen, welcher jedoch unter der Nachweisgrenze von Diffraktionsuntersuchungen liegt. Das Vorhandensein von $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ kann ausgeschlossen werden.

3.2 C-Achsen texturierte Proben

Die besten und reproduzierbarsten YBaCuO -'Bulk'-Eigenschaften lassen sich zur Zeit in Sintermaterialien herstellen. Eine Separation der Sinterproben in Einzelkörner mit einheitlicher kristallographischer Orientierung erlaubt somit das vielleicht zuverlässigste Studium der anisotropen supraleitenden magnetischen 'Bulk'-Eigenschaften. In dieser Arbeit wurde die Methode des magnetischen Ausrichtens einzelner Körner in einer Epoxidmatrix nach Farrell et al. [Far 87] verwendet. Dieses Texturverfahren hat gegenüber anderen [Kno 89, Mor 89, Lus 89] die für diese Arbeit wichtigen Vorteile einer sehr guten Textur im ganzen Volumen sowie einer elektromagnetischen Isolation der Körner.

Die Methode beruht auf der magnetischen Anisotropie von $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ im normalleitenden Zustand. Bringt man einzelne Körner in ein homogenes Magnetfeld, so richten sich diese so aus, daß deren c-Achsen parallel zur Magnetfeldrichtung

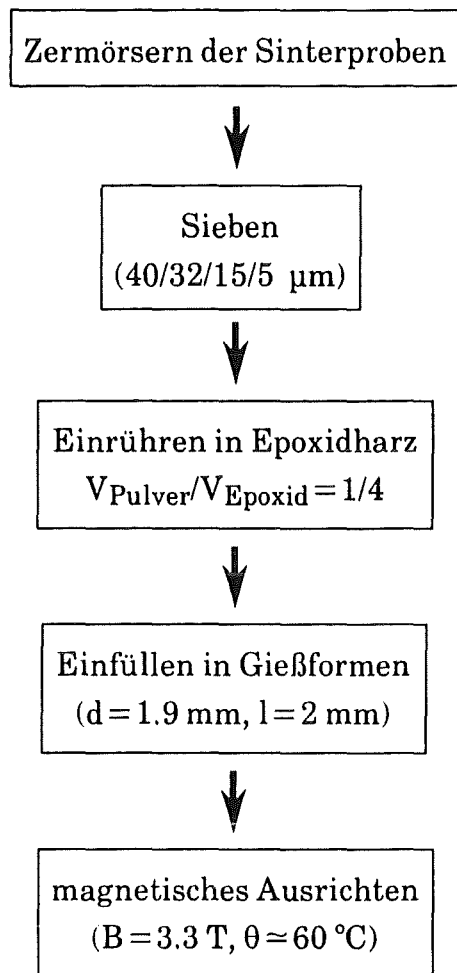


Abb. 3.3:
Herstellungsverfahren
c-Achsen texturierter Proben

liegen. Die a- und b-Achsen können aufgrund vorhandener Zwillinge nicht ausgerichtet werden.

In Abbildung 3.3 ist der hier verwendete Herstellungsprozeß dargestellt. Zunächst wurden die Sinterproben (Korngröße ca. 30 µm) in einem Achat-Mörser manuell zerdrückt und anschließend in einer Siebkolonne gesiebt. Die Fraktion des 15 µm Siebes wurde dann im Volumen-Verhältnis von 1:4 mit Epoxidharz [Eme] vermischt. Zur besseren Durchmischbarkeit empfiehlt es sich, das Harz hierbei auf 60 bis 70 °C zu erwärmen. Das Pulver-Epoxid-Gemisch wurde dann in geeignete Teflon-Formen gefüllt und in einem Magnetfeld von 3,3 T ausgehärtet. Eine Aushärtetemperatur von ca. 60 °C bewirkt, wie später gezeigt wird, sowohl eine bessere Textur als auch eine kürzere Aushärtezeit (ca. 1h bei 60 °C gegenüber ca. 10 h bei 25 °C).

Zunächst wurden zur Überprüfung der Korngeometrie und der Kornabstände lichtmikroskopische Untersuchungen an polierten Oberflächen der ausgerichteten Proben durchgeführt. Abbildung 3.4 zeigt am Beispiel der Probe mit $x = 3\%$ ein typisches Erscheinungsbild. Zu erkennen ist, daß die Kristallite (hell) sehr gut

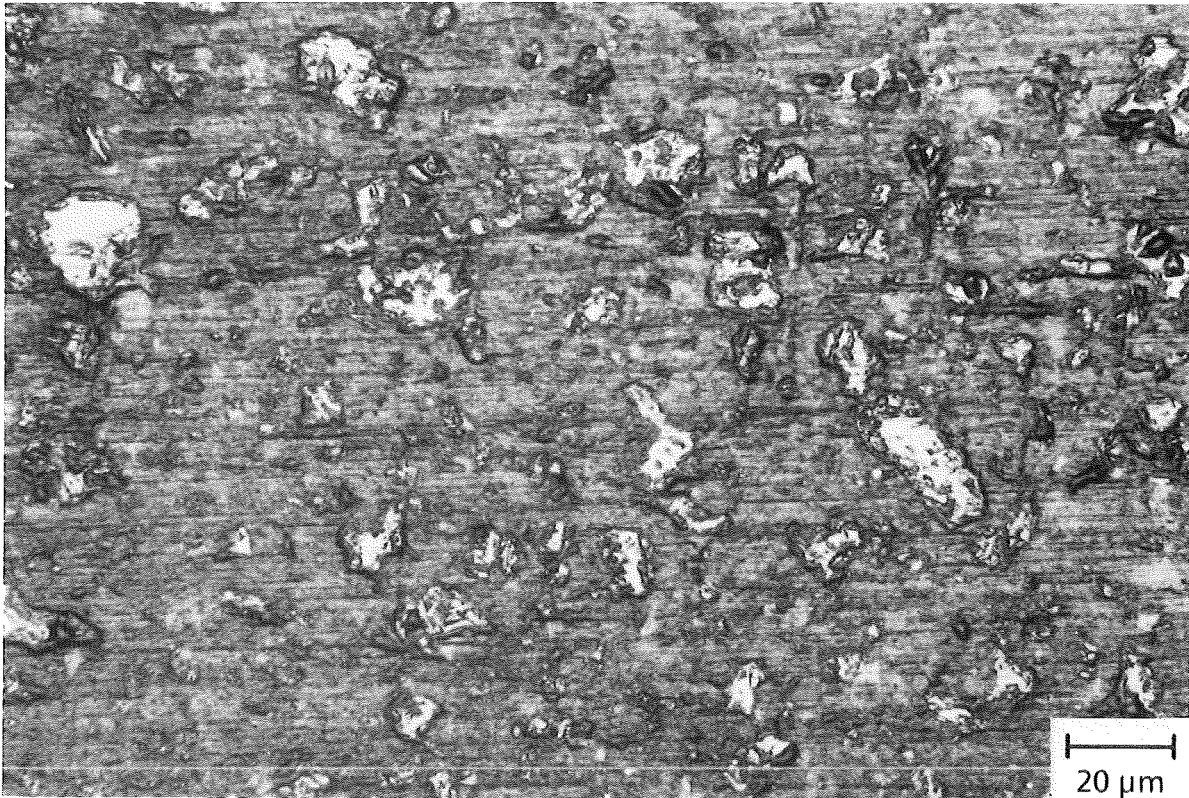


Abb. 3.4: Schliffbild einer c-Achsen texturierten Probe mit $x = 3\%$.

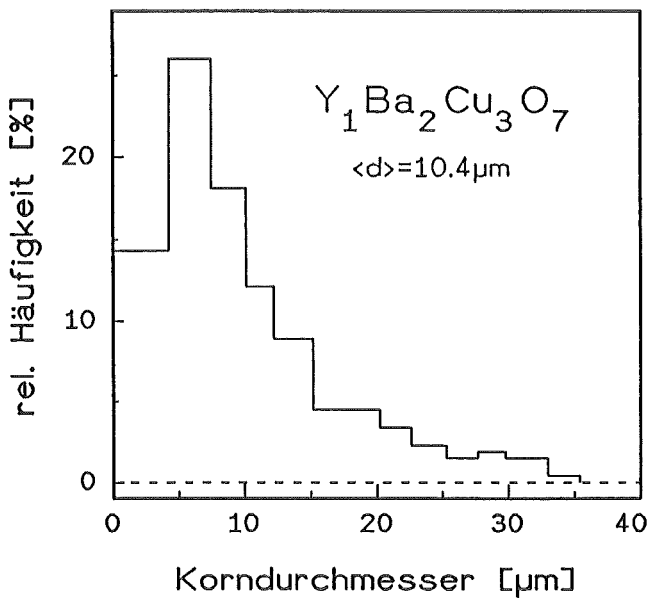


Abb. 3.5:
Korngrößenverteilung einer
c-Achsen texturierten Probe

Zn-Gehalt [%]	$\langle d \rangle$ [μm]
0	10.4
1	9.3
2.5	10.6
3	9.7
4	7.5
5	9.5

Tab. 3.2:
Mittlere Korngröße der c-Achsen
texturierten Proben

voneinander durch Epoxidharz (dunkel) getrennt sind und eine Größenverteilung aufweisen.

Der mittlere Kornabstand ist etwa doppelt so groß wie die mittlere Korngröße. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Kornabstand, der bei einer homogenen Gleichverteilung erwartet wird. Hierdurch kann in guter Näherung eine elektromagnetische Entkopplung der Einzelkörner angenommen werden [Cam 91].

Zur Ermittlung der Korngrößenverteilung wurden die erhaltenen Bilder durch Vergleichen der Kristallite mit geeichten Kreisschablonen ausgewertet. Unabhängig vom Zn-Gehalt zeigten alle Proben sehr ähnliche Größenverteilungen, mit, wie in Abbildung 3.5 am Beispiel der undotierten Probe dargestellt, Korngrößen zwischen 5 und 35 μm . Die aus der Verteilung erhaltenen mittleren Korngrößen $\langle d \rangle$ (Tabelle 3.2) weichen ebenfalls wenig voneinander ab.

Die Qualität der Textur wurde mittels Röntgenbeugung untersucht [Gol 90, Wil 91]. Diese Messungen wurden an allen Proben durchgeführt, mit Ausnahme der Probe mit $x=5\%$. Von dieser Dotierung konnten mangels einer ausreichenden Menge Sintermaterials nur kleine texturierte Proben hergestellt werden, deren Querschnittsfläche keine hinreichend gute Statistik bei den Röntgenuntersuchungen zuließ.

In Abbildung 3.6 werden die Diffraktogramme unterschiedlich dotierter Proben gezeigt. Auffällig ist, daß im wesentlichen nur noch die 00l-Reflexe (von 2-ter bis

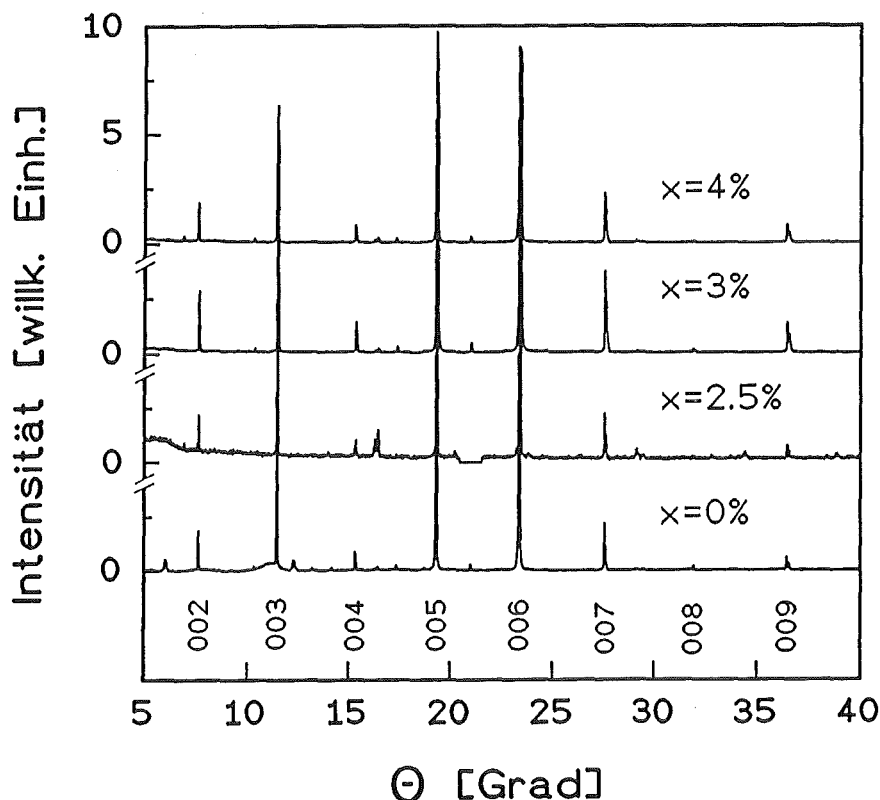


Abb. 3.6:
Röntgendiffraktogramme c-Achsen texturierter $\text{Y}_1\text{Ba}_2[\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x]\text{O}_7$ -Proben
Im wesentlichen werden nur 00l-Reflexe beobachtet.

9-ter Ordnung) zu sehen sind. Dies ist ein erster Hinweis einer starken c-Achsen Textur.

Zur weiteren Analyse wurden Ω -Scans um eine Achse senkrecht zur c-Achse gefahren. Bei einem Ω -Scan wird, bei konstantem Winkel ($180^\circ - 2\Theta$) zwischen Röntgenröhre und Detektor, die Probe in einem kleinen Winkelbereich $\pm \Delta\Omega$ gedreht. Die dabei aufgezeichnete Intensitätsverteilung gibt die Fehlorientierung der einzelnen Körner wieder, d.h. je kleiner die Halbwertsbreite, desto besser die Textur. Abbildung 3.7 zeigt Ω -Scans um den 006-Reflex ($\Theta = 23,3^\circ$) für unterschiedlich dotierte Proben. Bei allen untersuchten Proben ($x \leq 4\%$) war die Halbwertsbreite kleiner als 5° , womit diese eine hinreichend gute Textur aufweisen. Die Aushärtung der Proben mit $x = 0\%$ und $2,5\%$ erfolgte bei Raumtemperatur, wohingegen die Proben mit $x = 3\%$ und 4% bei ca. 60°C ausgehärtet wurden. Die Diffraktogramme zeigen, daß die Halbwertsbreite mit steigender Aushärte-Temperatur abnimmt und mit steigender Zn-Dotierung zunimmt. Die Verbesserung der Texturqualität durch eine Erhöhung der Aushärte-Temperatur liegt in der starken Reduktion der Viskosität des Epoxids bei nahezu konstantem magnetischen Drehmoment der Körner (Paramagnetismus) begründet. Aus der Zunahme der Halbwertsbreite mit steigender Zn-Dotierung bei vergleichbarer Kristallitgröße kann geschlossen werden, daß die magnetische Anisotropie im normalleitenden Zustand mit steigender Zn-Dotierung abnimmt.

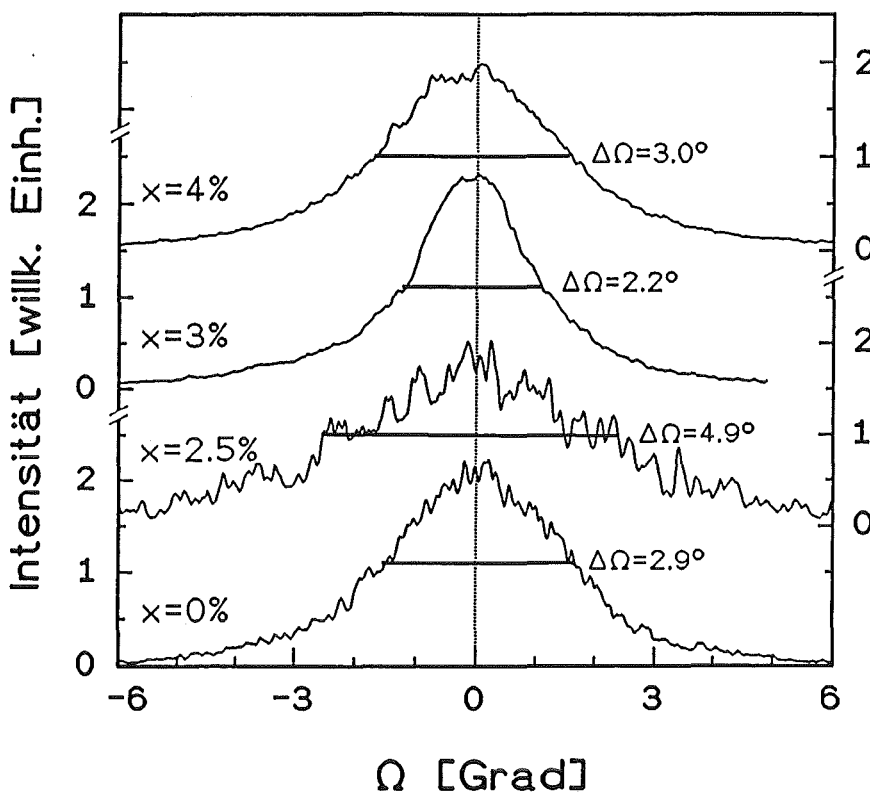


Abb. 3.7:
 Ω -Scans um den
 006-Reflex
 ($\Theta = 23,3^\circ$) c-Achsen
 texturierter
 $\text{Y}_1\text{Ba}_2[\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x]\text{O}_7$ -
 Proben

4. Bestimmung des supraleitenden Volumenanteils

4.1 Meßmethode und Auswertung

Zur Bestimmung des supraleitenden Volumenanteils der Proben wurde das Abschirmverhalten und der Meißner-Effekt gemessen. Die Vorgehensweise war dabei wie folgt:

Zunächst wurde das Abschirmverhalten der Proben untersucht. Dazu wurde das magnetische Moment m als Funktion der äußeren magnetischen Induktion B_a bei $T=4.2$ K gemessen. Bei hinreichend kleinen Feldern sollte man bei idealem Abschirmverhalten, d.h. kein Eindringen von magnetischem Fluß in die Probe ($X=-1$), einen linearen $m(B_a)$ -Verlauf mit einer Steigung

$$\frac{\partial m}{\partial B_a} = -\eta(T) \cdot \frac{1}{\mu_0} \cdot \frac{1}{1-D} \cdot V \quad (4.1)$$

erhalten. Hierbei ist D der Entmagnetisierungsfaktor der Probe, V deren Volumen und $\eta(T)$ eine Größe ($0 \leq \eta \leq 1$), die den Einfluß der magnetischen Eindringtiefe $\lambda(T)$ auf die Größe des Signals beschreibt. Der Einfluß der magnetischen Eindringtiefe rührt daher, daß ein Supraleiter im Meißner-Zustand, bedingt durch die endlichen Abschirmströme an der Oberfläche, nicht im ganzen Volumen feldfrei ist. Das außen anliegende Magnetfeld klingt in einer oberflächenschicht exponentiell auf Null ab. Der mit dieser Schicht korrelierte Volumenanteil besitzt keine diamagnetischen Eigenschaften und trägt somit

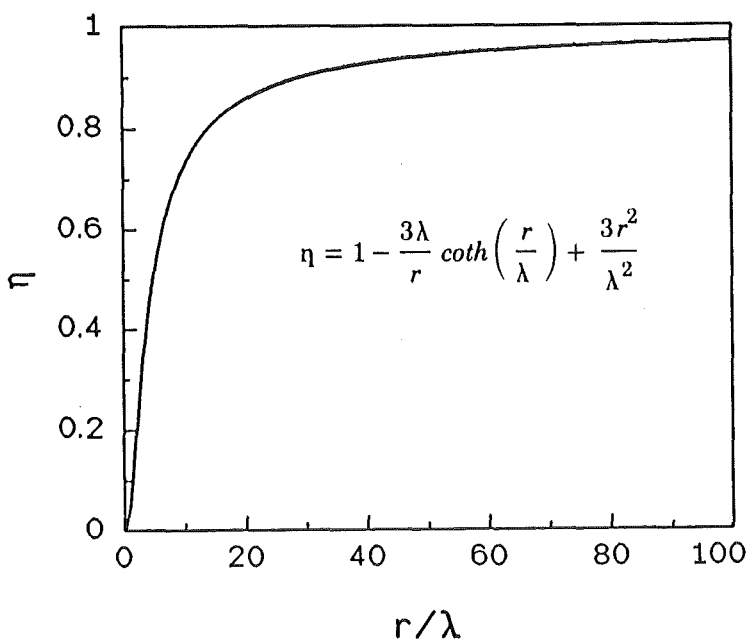


Abb. 4.1:

Abhängigkeit des diamagnetischen Volumenanteils vom Verhältnis von Probenradius r zur magnetischen Eindringtiefe λ für kugelförmige Proben. Der angegebene Zusammenhang ergibt sich aus Gl. (5.1) (S. 36).

nicht zum diamagnetischen Moment des Supraleiters bei. Die Größe η ist das Verhältnis des diamagnetischen Volumenanteils zum Gesamtvolumen und hängt stark von der jeweiligen Probengeometrie ab. In Abbildung 4.1 ist η für kugelförmige Proben als Funktion von r/λ aufgetragen. Deutlich zu sehen ist, daß bei Proben mit r/λ -Werten kleiner als ca. 30 ein signifikanter Einfluß von η vorliegt.

Der Vergleich der nach Gl. (4.1) erwarteten Steigung mit der experimentell ermittelten gibt Auskunft darüber, ob und in welchem Feldbereich bei $T=4,2$ K das Abschirmverhalten einer Probe ideal ist. Der lineare Anfangsbereich der $m(B_a)$ -Kurve endet bei dem Feldwert B_a^* , ab dem magnetischer Fluß in die Probe eindringt

$$B_a^*(T) = (1 - D) \cdot B_{c1}^*(T) \quad ; \quad D = \text{Entmagnetisierungsfaktor} \quad (4.2)$$

Im Fall von homogenen Typ I -Supraleitern ist B_{c1}^* gerade das kritische Feld B_c . Bei homogenen Typ II -Supraleitern ist B_{c1}^* das untere kritische Feld B_{c1} , und im Fall von sogenannten granularen Supraleitern (z. B. YBaCuO-Sinterproben) ist B_{c1}^* das kritische Feld B_{cJ} der 'weak link'-Struktur.

Der Übergang von der flußfreien zur flußbehafteten Phase des Probeninneren ist von mehreren Faktoren abhängig, wie z. B. der Art des Supraleiters, des Entmagnetisierungsfaktors, den Flußverankerungs-Eigenschaften und der Probenhomogenität. Gerade bei Proben mit starkem 'Fluxpinning' beobachtet man einen sehr sanften Übergang, dessen Beginn oft nur sehr schwer zu ermitteln ist.

In dem so ermittelten Feldbereich idealer Abschirmung wurden dann temperaturabhängige Messungen des magnetischen Momentes im Bereich von 4 K bis $T > T_c$ durchgeführt. Hierbei wurden die Proben ausgehend von $T > T_c$ im Nullfeld ($B_a = (0 \pm 1)$ mG) auf $T = 4$ K abgekühlt. Danach wurde das Magnetfeld auf den gewünschten niedrigen Wert hochgefahren. Bei konstantem Magnetfeld wurde nun $m(T)$ bei steigender Temperatur bis über T_c hinaus gemessen. Dieser Teil der $m(T)$ -Kurve wird im folgenden, wie in der Literatur üblich, mit der Abkürzung *zfc* (zero field cooled) bezeichnet. Anschließend wurde dann bei fallender Temperatur und unverändertem Feld die sogenannte Meißner-Kurve, welche im folgenden mit *fc* (field cooled) bezeichnet wird, aufgezeichnet. Die Meißner-Kurve ist bedingt durch die thermodynamische Flußverdrängung aus dem Inneren eines Supraleiters, den 'Fluxpinning'- und den 'Fluxtrapping'-Eigenschaften der Probe. Bei einer homogenen Probe ohne 'Pinning' wäre die *fc*-Kurve mit der *zfc*-Kurve identisch. Wird der magnetische Fluß an Verankerungs-Zentren festgehalten ('Fluxpinning') oder bei inhomogenen Proben in nicht supraleitenden Bereichen eingeschlossen ('Fluxtrapping'), so reduziert sich das *fc*-Signal. Der unvollständige

Flußausstoß aufgrund von 'Fluxpinning'-Effekten kann sehr gut im Rahmen des Bean'schen Modells beschrieben werden [Cam 91].

Unter der Voraussetzung, daß das Abschirmverhalten der Probe vollständigem Diamagnetismus entspricht ($B_a < B_a^*$), ist somit der Meißner-Anteil, d. h. das Verhältnis von fc - zur zfc -Magnetisierung, eine untere Grenze für den supraleitenden Volumenanteil:

$$sl. \text{ Vol. Ant.} \geq \frac{\Delta m_{fc}}{\Delta m_{zfc}} \quad (4.3)$$

Hierbei bezeichnen Δm_{fc} und Δm_{zfc} die maximalen Differenzen zwischen $m(T > T_c)$ und m_{fc} bzw. m_{zfc} (dargestellt in Abbildung 4.2).

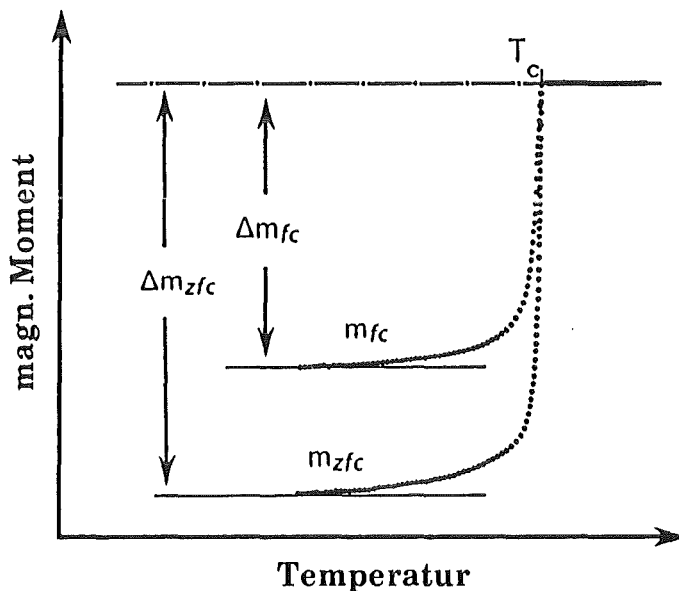


Abb. 4.2:
Ermittlung des supraleitenden Volumenanteils
Dabei muß beachtet werden, daß m_{zfc} dem idealem Diamagnetismus entspricht.

Möchte man den Einfluß von 'Fluxpinning'-Effekten auf das fc -Signal umgehen, so muß man sehr kleine Magnetfelder ($B \ll B_{c1}$) und kleine Probenabmessungen verwenden. Dann wird $T(B_{c1})$ bei Temperaturen erreicht, bei denen die magnetische Eindringtiefe noch sehr groß ist. Das Flußliniengitter ist hierbei nur schwach ausgebildet und die Flußverankerung greift nur schlecht. Des weiteren spielen bei Proben, deren Durchmesser d klein gegenüber dem thermodynamischen Flußlinienabstand ist, Flußverankerungs-Eigenschaften keine Rolle mehr. Dieses Verhalten tritt dann ein, wenn gilt:

$$d < \left(\frac{\Phi_0}{B} \right)^{\frac{1}{2}} ; \quad \Phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Tm}^2 \quad (4.4)$$

4.2 Ergebnisse an Sinterproben

Zur Ermittlung des Abschirmverhaltens wurden bei $T=4\text{ K}$, ausgehend vom sogenannten 'Virgin'-Zustand (Probe wird von $T>T_c$ im Nullfeld abgekühlt), $m(B)$ -Magnetisierungsmessungen aufgenommen. Abbildung 4.3 zeigt einen kompletten $m(B)$ -Zyklus ($B=0 \rightarrow B_{\max} \rightarrow B_{\min} \rightarrow B_{\max}$) für die undotierte Probe.

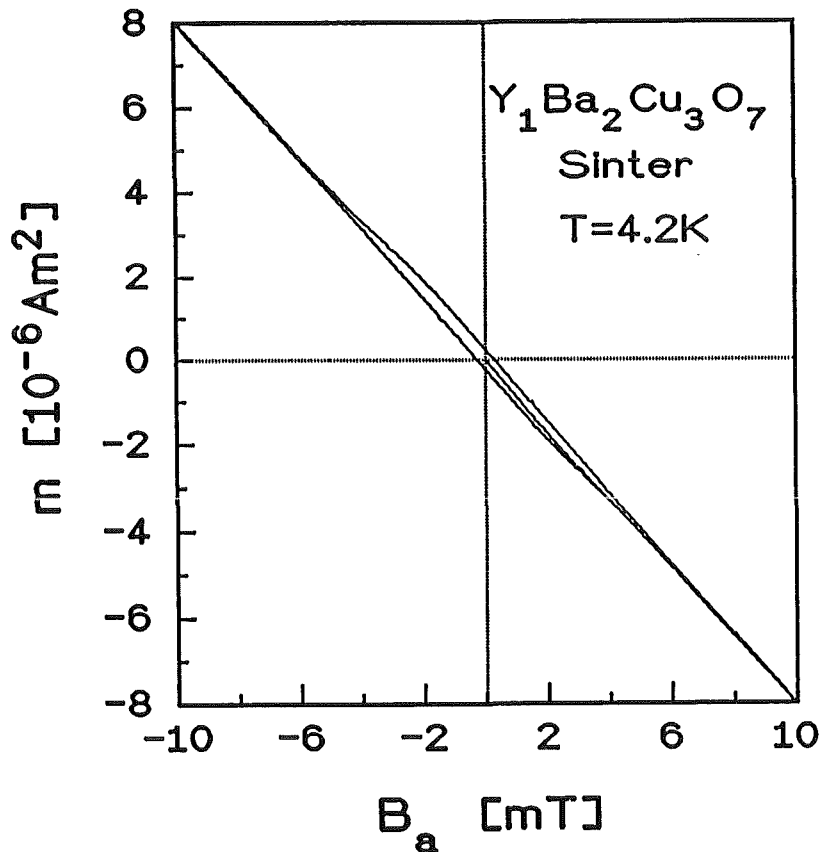


Abb. 4.3:
Typische Magnetisierungskurve einer Sinterprobe

Die sich wieder schließende Niederfeld-Hysterese ist typisch für alle Hoch- T_c -Sintermaterialien und hat Ihre Ursache in der Granularität dieser Materialien [Küp 88]. Granularität bedeutet, daß die Probe hinsichtlich ihrer supraleitenden Transporteigenschaften inhomogen ist, dergestalt, daß die kritischen Ströme innerhalb der Körner (Intrakorn-System) um mehrere Größenordnungen größer sind als die kritischen Ströme über die Korngrenzen (Interkorn-System) hinweg. Diese Granularität kann als 3-dimensionales Netzwerk schwach gekoppelter Bereiche beschrieben werden [Pet 88]. Dabei hat das Interkorn-System die Eigenschaften von 'Josephson weak links'. Eine Ursache für den niedrigen Interkorn-Strom liegt an Fehlorientierungen der Körner [Man 90].

Die Meßkurve in Abbildung 4.3 kann somit wie folgt erklärt werden. Erhöht man, von $B_a=0$ beginnend, das äußere Feld, so ist der zur Abschirmung nötige Strom

zunächst kleiner als der kritische Interkorn-Strom, und die Probe schirmt das äußere Feld vollständig ab. Bei weiterer Felderhöhung dringt oberhalb von B_{cJ} (unteres kritisches Feld der 'Josephson Junctions') magnetischer Fluß in den Zwischenkorn-Bereich ein ($B_{c1}(\text{Körner})$ ist noch nicht erreicht). Zur Verdeutlichung des Flußeindringens in den Zwischenkorn-Bereich wurde der lineare Körneranteil $m_{\text{Körner}}$ von der $m(B_a)$ -Meßkurve subtrahiert. Die so erhaltene Differenzmagnetisierung Δm beschreibt das Abschirmvermögen der 'weak link'-Struktur und ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

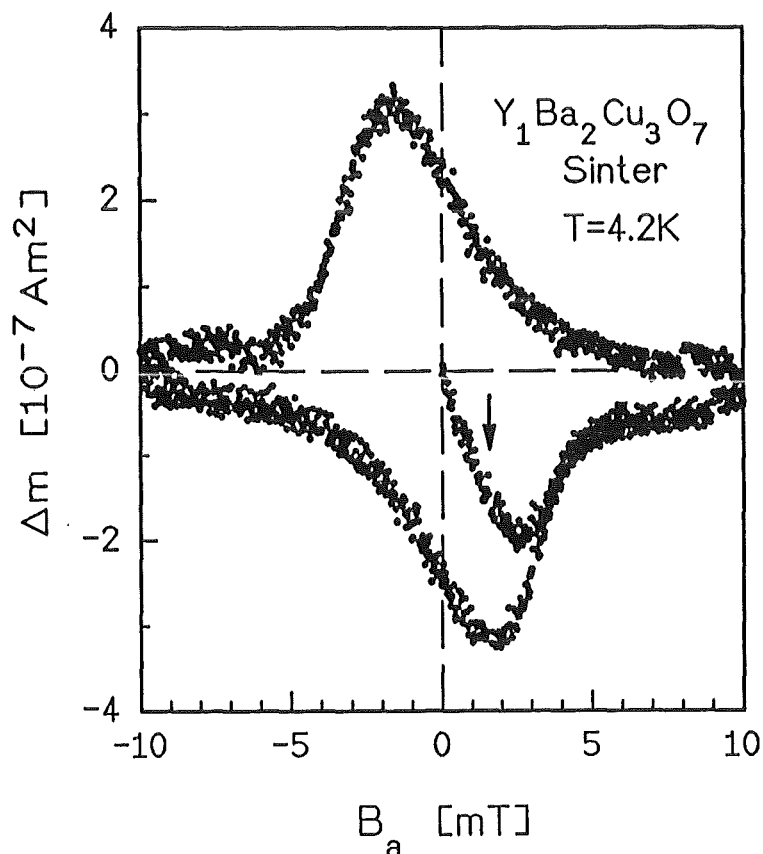


Abb. 4.4:
Differenz des magnetischen Moments
 $\Delta m = m_{\text{mess}} - m_{\text{Körner}}$
als Maß für das Abschirmvermögen der 'weak link'-Struktur. Der Pfeil markiert den Feldwert des ersten Flußeindringens in die Probe.

Aus dieser Auftragung ist zu entnehmen, daß bei $T=4,2$ K die Probe bis zu einer äußeren magnetischen Induktion von ca. 1,5 mT vollständig abschirmt. Damit ergibt sich unter Berücksichtigung des Entmagnetisierungsfaktors ($D=0.66$) B_{cJ} zu 2,2 mT. Trotz der guten Übereinstimmung mit Literaturwerten ist zu sagen, daß dieser Wert stark präparationsabhängig (Dichte und Sauerstoffbeladung) ist.

Die dotierten Proben zeigen qualitativ das gleiche $m(B)$ -Verhalten.

Bei allen Proben stimmt die experimentell ermittelte Anfangssteigung $\partial m / \partial B_a$ mit der erwarteten überein, d.h. bei genügend kleinen Feldern schirmen alle Proben vollständig ab. Aufgrund der Probengöße ($d \approx 1,5$ mm $\Rightarrow r/\lambda > 1000$) konnte bei allen Sinterproben $\eta(4.2 \text{ K})=1$ angenommen werden (siehe Gl. (4.1)). Mit

steigender Zn-Konzentration fallen jedoch die Feldwerte für das erste Flußeindringen stark ab ($B_{cJ}(x=5\%) \approx 0.4 \text{ mT} = 4 \text{ G}$), woraus geschlossen werden kann, daß auch die supraleitenden Transportströme mit steigender Konzentration stark abfallen.

Die zur Ermittlung des supraleitenden Volumenanteils durchgeführten temperaturabhängigen Magnetisierungskurven sind in Abbildung 4.5 am Beispiel der undotierten Probe dargestellt.

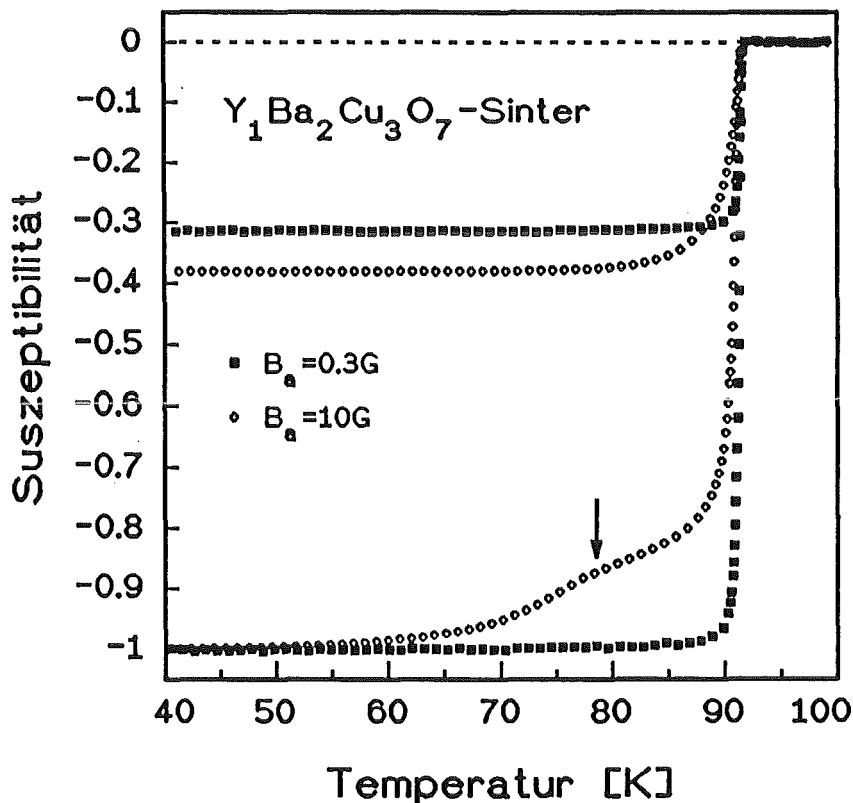


Abb. 4.5:
Temperaturabhängige Messung der Suszeptibilität bei unterschiedlich hohen Magnetfeldern.

Folgende typischen, d.h. vom Zn-Gehalt unabhängigen Eigenschaften sind zu erkennen:

- Die Übergangsbreiten sind stark feldabhängig. Sie werden mit niedrigeren Magnetfeldern immer geringer (der zfc -Übergang für $x=0$ ist bei $B_a = 0,3 \text{ G}$ nur noch $0,9 \text{ K}$ breit).
- Die zfc -Kurven zeigen unterhalb von T_c eine Schulter (Pfeil), deren Temperatur-Lage stark feldabhängig ist. Diese Schulter ist ein typisches Zeichen von Granularität.
- Der Meißner-Anteil ($\Delta m_{fc}/\Delta m_{zfc}$) zeigt eine ungewöhnliche Magnetfeldabhängigkeit. So ist dieser, im Gegensatz zu den üblichen Erwartungen, in dem hier gezeigten Beispiel bei $B_a = 0,3 \text{ G}$ kleiner als bei $B_a = 10 \text{ G}$.

Die ungewöhnliche Magnetfeld-Abhängigkeit des Meißner-Anteils gab Anlaß zu einer detaillierteren Untersuchung im Feldbereich zwischen 10^{-2} und 100 G. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, daß das Restfeld des Magnetometers auf Werte kleiner als 10^{-3} G kompensiert war.

In Abbildung 4.6 ist der relative Meißner-Anteil bezogen auf den Maximalwert bei 10^{-2} G für unterschiedliche Zn-Konzentrationen dargestellt. Der Dotierungsgehalt ändert zwar die Absolut-Werte des Meißner-Anteils (siehe Tabelle 4.1), hat aber nur wenig Einfluß auf dessen relative Feldabhängigkeit. Diese ist geprägt durch das Vorhandensein zweier Maxima, eines bei sehr niedrigen Feldern (<0.1 G) und eines im Feldbereich um 10 G. Diese unerwartete Magnetfeldabhängigkeit der Sinterproben dürfte bedingt sein durch deren Granularität, Poro-

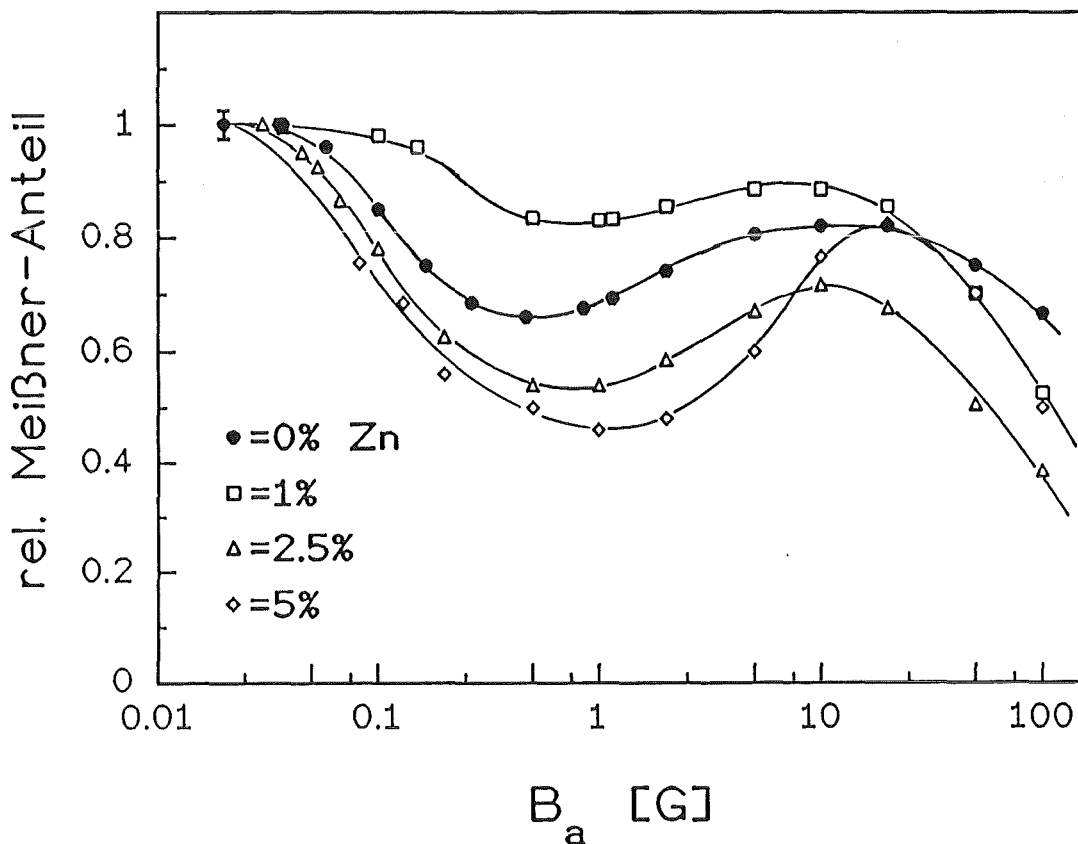


Abb. 4.6: Relativer Meißner-Anteil unterschiedlich dotierter Proben bezogen auf den bei niedrigen Feldern erreichten Maximalwert. Der eingezeichnete Fehlerbalken ist repräsentativ für $B_a < 0,1$ G, bei höheren Feldern ist der Fehlerbalken vergleichbar mit der Symbolgröße.

Zn-Gehalt [%]	0	1	2,5	5
max. Meißner-Anteil [%]	42,0	30,0	30,3	5,2

Tab. 4.1: Maximaler Meißner-Anteil unterschiedlich dotierter Proben.

sität (siehe auch Tabelle 3.1) und 'Pinning'-Eigenschaften. Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte durch folgendes Bild erfolgen:

Bei ausreichend hohen Feldern ($B_a > \text{ca. } 20 \text{ G}$) sind die Einzelkörner hinsichtlich der Supraleitung voneinander entkoppelt (die Paarwellenfunktionen einzelner Körner überlappen nicht mehr) und verhalten sich wie massive pinnende Typ II-Supraleiter: Mit fallendem Magnetfeld sinkt die Zahl der Flußlinien innerhalb der Körner, hierdurch wird der 'Pinning'-Effekt unerheblich und der Meißner-Anteil steigt. Mit kleiner werdendem Feld ($B_a < \text{ca. } 20 \text{ G}$) nimmt in dem für den Flußausstoß relevanten Temperaturintervall ($T(B_{c1}) < T < T(B_{c2})$) die Zahl der hinreichend starken 'weak links' zu, so daß der aus den Körnern verdrängte magnetische Fluß in den Hohlräumen festgehalten wird. Dieser 'Fluxtrapping'-Prozeß wird mit fallendem Feld zunächst immer effektiver, d. h. in den Hohlräumen ist die Flußdichte stark erhöht, wodurch der Meißner-Anteil der Gesamtprobe sinkt. Bei sehr kleinen Feldern ($B_a < \text{ca. } 1 \text{ G}$) wird dann die Kopplung zwischen den Körnern so gut, daß sich die Proben homogen verhalten ($\Delta T_c < 1 \text{ K}$!). Des weiteren wird bei solch niedrigen Feldern $T(B_{c1})$ schon so nahe bei T_c erreicht, daß die magnetische Eindringtiefe noch sehr groß und dadurch das Flußlinengitter nur schwach moduliert ist. Die 'Pinning'-Eigenschaften werden somit verschlechtert. Mit niedrigeren Magnetfeldern gewinnt zum einen dieser 'Depinning'-Effekt an Gewicht und zum anderen sinkt aber auch die Zahl der Flußlinien innerhalb der Probe wodurch 'Pinning'-Effekte ebenfalls an Bedeutung verlieren. Der Meißner-Anteil wird wieder größer.

Zusammenfassend lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Bedingt durch Granularität, Porosität und Pinning beobachtet man bei YBaCuO-Sinterproben einen unvollständigen Meißner-Effekt mit nicht monotoner Feldabhängigkeit. Hierdurch kann mit Hilfe des Meißner-Effektes der supraleitende Volumenanteil nur sehr unbefriedigend bestimmt werden.
- Nimmt man die Maximalwerte des Meißner-Anteils aus Tabelle 4.1 als untere Grenze für den supraleitenden Volumenanteil, so ergibt sich zwischen $x = 0$ und 2,5% eine Abnahme um ca. 28%, dies ist jedoch deutlich weniger als die Degradation des spezifischen Wärme-Sprungs bei T_c (ca. 70%). Somit kann die starke $\Delta c_p/T_c$ -Degradation nicht in der Abnahme des supraleitenden Volumens begründet sein.
- Die mit abnehmendem Magnetfeld immer schärfer werdenden T_c -Übergänge, bei deutlich vorhandener Granularität, zeigen, daß die Übergangsbreite kein gutes Kriterium für die Homogenität der supraleitenden Eigenschaften darstellt.

4.3 Ergebnisse an c-Achsen texturierten Proben

Zur Ermittlung des Abschirmsignals wurden analog zu den Messungen an Sinterproben auch bei diesen Proben $m(B)$ -Messungen bei 4 K durchgeführt und zwar sowohl in der Orientierung $c \parallel B$ als auch $c \perp B$.

Abbildung 4.7 zeigt am Beispiel der undotierten Probe das typische, von Dotierung und Orientierung unabhängige Verhalten:

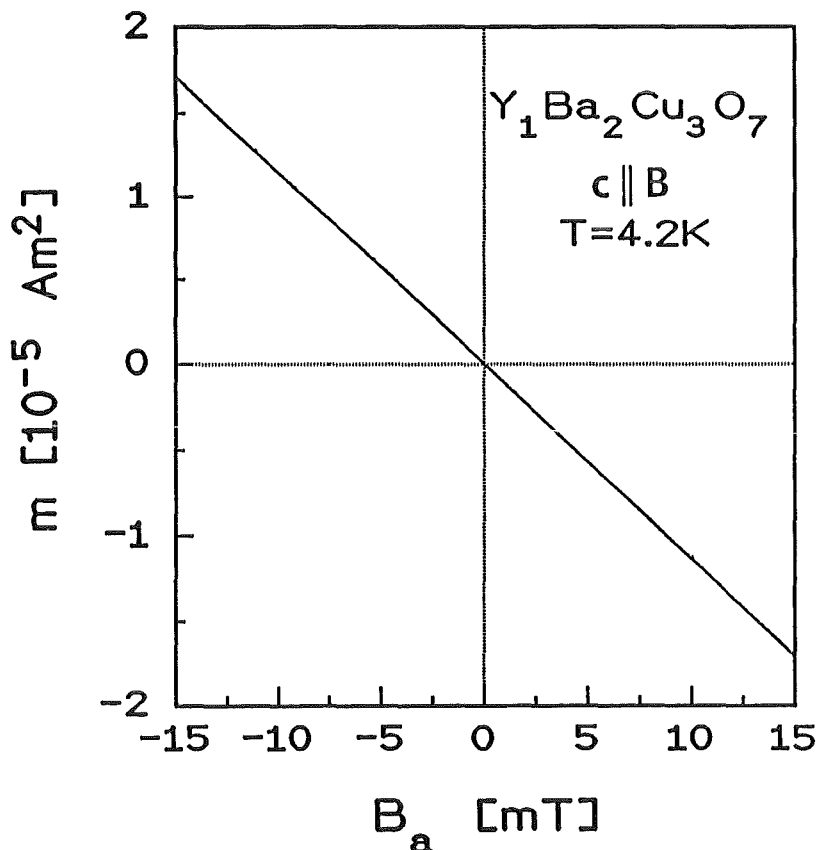


Abb. 4.7:
Vollständiger Magnetisierungszyklus ($B=0 \rightarrow +15 \text{ mT} \rightarrow -15 \text{ mT} \rightarrow +15 \text{ mT}$), ausgehend vom 'Virgin'-Zustand.

Die bei den Sinterproben beobachtete Niederfeld-Hysterese ist nicht mehr vorhanden. Ein erstes Eindringen von magnetischen Fluß beobachtet man im Vergleich zu Sinterproben erst beim ca. 10-fachen Feldwert. Dies ist ein erster Hinweis auf nicht-granulares Verhalten. Der Vergleich der Steigung $\partial m / \partial B_a$ mit dem Erwartungswert für idealen Diamagnetismus (nach Gl. 4.1) ergab die in Abbildung 4.8 dargestellten $\eta(4,2\text{K})$ -Werte. Die Kristallite wurden dabei durch Rotationsellipsoide angenähert mit einem c/a -Verhältnis von 0,7. Diese Abflachung in c -Richtung ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen an freigewachsenen Einkristallen. Die Annahme einer Kugelgeometrie ($c/a=1$) hätte in der Orientierung $c \parallel B$ systematisch zu kleine Erwartungswerte ergeben. Diese

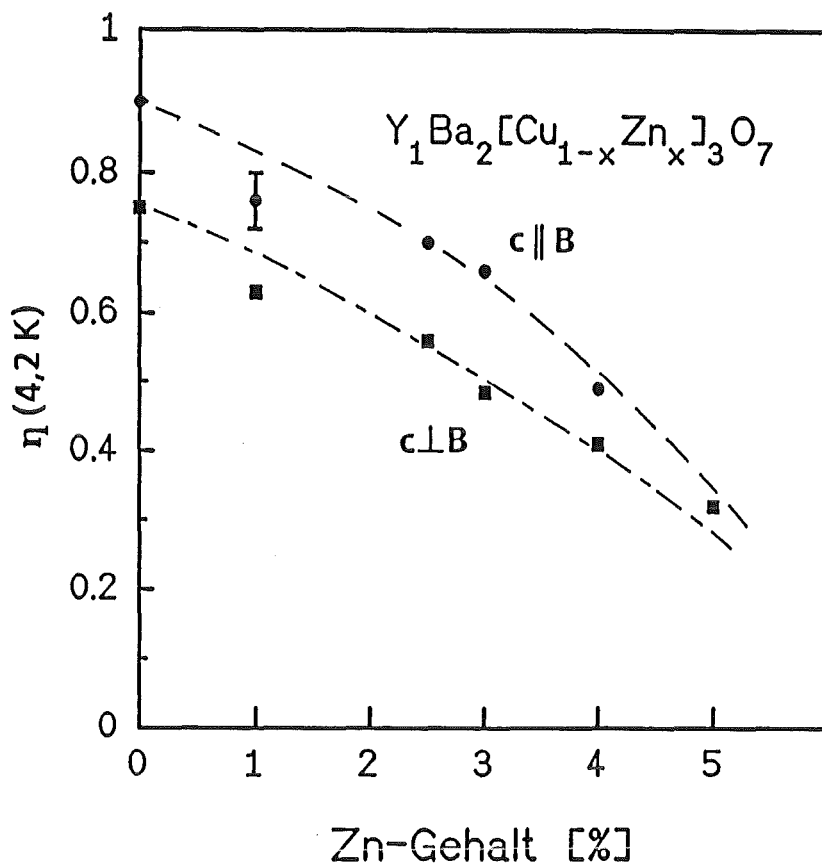


Abb. 4.8:
 Durch Einfluß der magnetischen Eindringtiefen übriger diamagnetischer Signalanteil bei $T = 4,2\text{ K}$.
 Der angegebene Fehler resultiert aus den Fehlerschranken bei der Bestimmung des Volumens und des Entmagnetisierungsfaktors.

$\eta(4,2\text{ K})$ -Werte sind konsistent mit den in Kapitel 5 bestimmten Werten der magnetischen Eindringtiefen.

Das erste Eindringen von magnetischem Fluß in die Kristallite (B_{c1}) erfolgt mit steigender Dotierung bei kleineren Feldern. Aufgrund des starken Pinnings erfolgt jedoch ein Abweichen der $m(B)$ -Kurve von der linearen Anfangssteigung nur sehr sanft. Hierdurch kann B_{c1}^* nicht exakt bestimmt werden und stellt somit einen oberen Grenzwert für $B_{c1}(T)$ dar. Auch temperaturabhängige Untersuchungen ergaben nicht den erwarteten BCS-Verlauf, sondern einen Anstieg der $B_{c1}^*(T)$ -Werte bei tieferen Temperaturen ($T < 0.2T_c$). Da auch dies als ein Indiz dafür gewertet wurde, daß die B_{c1}^* -Werte nicht direkt mit den B_{c1} -Werten korreliert sind, wurden keine weiteren derartigen Untersuchungen durchgeführt. Die Bestimmung von B_{c1} erfolgt, wie in Kapitel 6 gezeigt, durch eine Auswertung der Ginzburg-Landau-Gleichungen.

Zur Ermittlung des supraleitenden Volumenanteils wurden $m(T)$ -Messungen bei unterschiedlichen Feldern an den Orientierungen $c \parallel B$ und $c \perp B$ durchgeführt. Die am Beispiel der undotierten Probe in der Orientierung $c \parallel B$ in Abbildung 4.9 dargestellten Messungen zeigen folgende wichtige Merkmale :

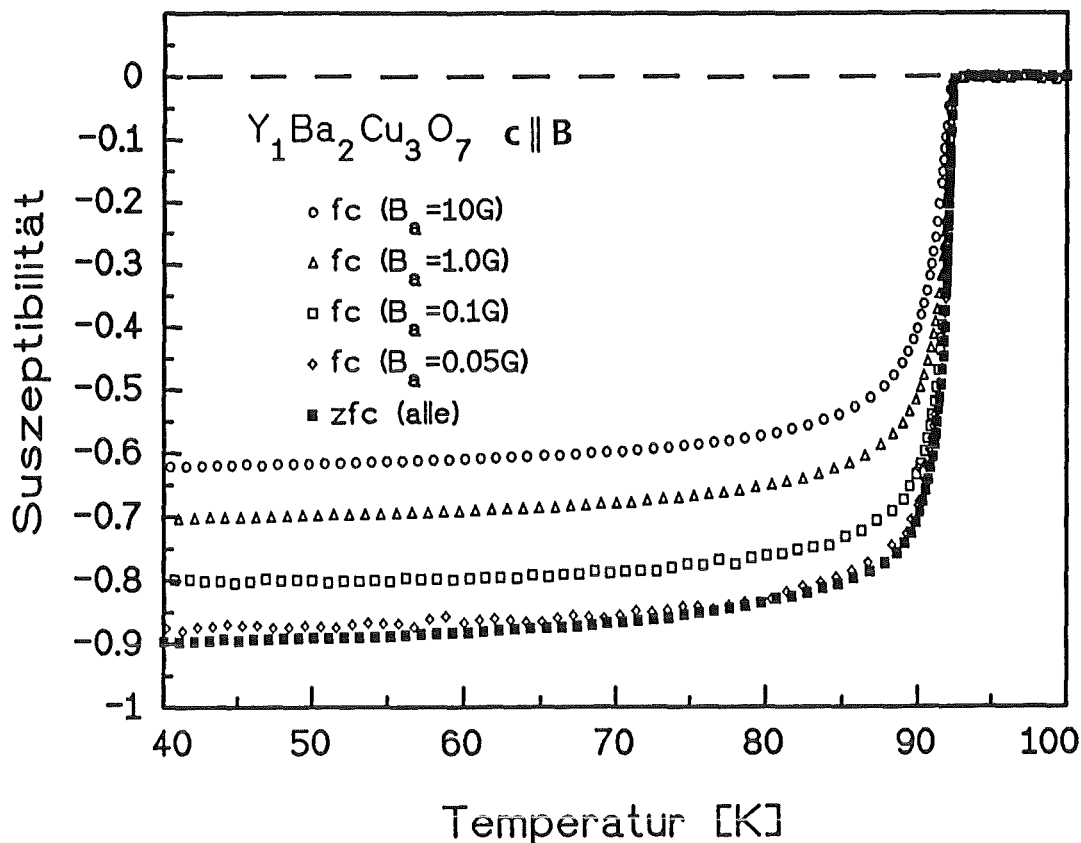


Abb. 4.9: Abschirm(*zfc*)- und Meißner(*fc*)-Kurven für unterschiedliche Felder. Vor Messung der *zfc*-Kurve wurde die Probe im Nullfeld von $T > T_c$ auf $T = 4,2$ K abgekühlt.

- Alle Abschirmkurven (*zfc*) zeigen für die hier verwendeten Magnetfelder die gleiche T -Abhängigkeit. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen der $m(B)$ -Messungen ist dies ein starker Hinweis dafür, daß diese texturierten Proben keine Interkorn-'weak links' mehr besitzen.
- Der Onset des supraleitenden Übergangs stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit (relativer Fehler < 10 mK) mit dem Ergebnis an der Sinterprobe überein. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Kristallite durch die Textur-Präparation nicht in ihren supraleitenden Eigenschaften degradiert sind.
- Mit kleiner werdendem Magnetfeld streben die *fc*-Kurven gegen die *zfc*-Kurven, d.h. der Meißner-Anteil nimmt stetig zu.

Diese Eigenschaften wurden, wie in Abbildung 4.10 und 4.11 für vier Dotierungen mit den Orientierungen $c \parallel B$ und $c \perp B$ gezeigt, ausnahmslos bei allen untersuchten Proben gefunden. Zur leichteren Vergleichbarkeit wurden hierbei alle Meß-

kurven mit den entsprechenden $1/\eta(4,2\text{K})$ -Werten multipliziert, d. h. die *zfc*-Kurven wurden auf -1 normiert.

Da die texturierten Proben keine Granularität mehr zeigten und auch die Diffraktionsuntersuchungen eine gute Textur bestätigten, kann in Übereinstimmung mit den lichtmikroskopischen Untersuchungen gefolgert werden, daß diese Proben zum überwiegenden Anteil aus separierten Einzelkörnern bestehen.

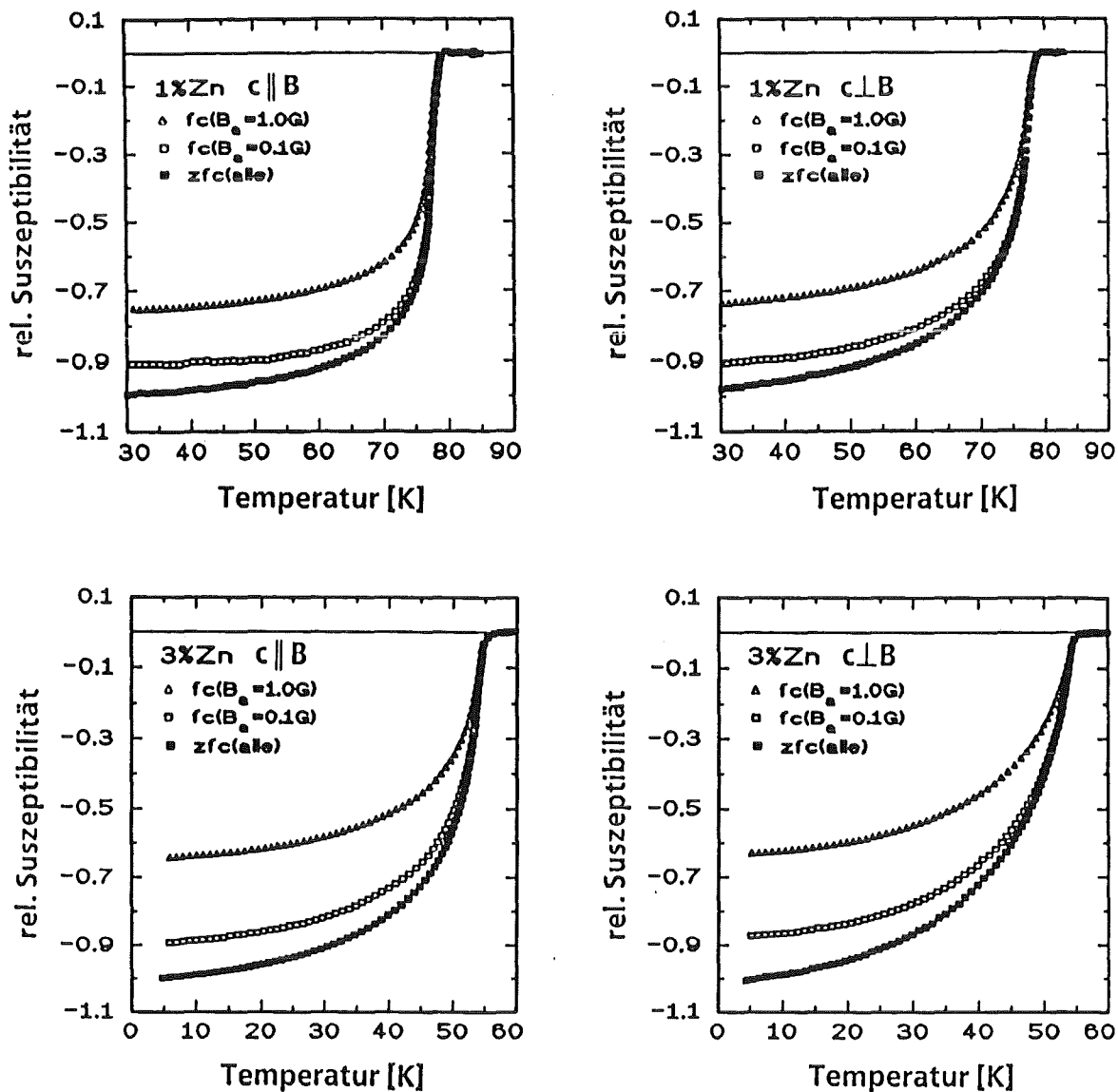


Abb. 4.10: $X(T)$ -Messungen an c-Achsen texturierten $\text{Y}_1\text{Ba}_2[\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x]_3\text{O}_7$ -Proben mit $x = 1$ und 3% und den Orientierungen $c||B$ und $c\perp B$. Die *zfc*-Kurven wurden mit $1/\eta(4,2\text{K})$ multipliziert (siehe Abb. 4.8).

Die Tatsachen, daß die f_c -Kurven mit fallendem Magnetfeld stetig gegen die zfc -Kurve streben, und daß insbesondere alle Proben bei gleichem Magnetfeld im wesentlichen den gleichen Meißner-Anteil zeigen, sind starke Hinweise für vollständige Volumensupraleitung in allen $Y_1Ba_2[Cu_{1-x}Zn_x]_3O_7$ -Proben bis $x=5\%$. Der je nach Magnetfeld etwas unvollständige Meißner-Effekt kann mit großer Sicherheit als 'pinning'-bedingt interpretiert werden. So ist bei relativ starkem 'Pinning' zu erwarten, daß allein die Korngeometrie maßgebend für den Flußausstoß ist, d.h. bei gleicher Korngröße sollte bei gleichem Magnetfeld der gleiche

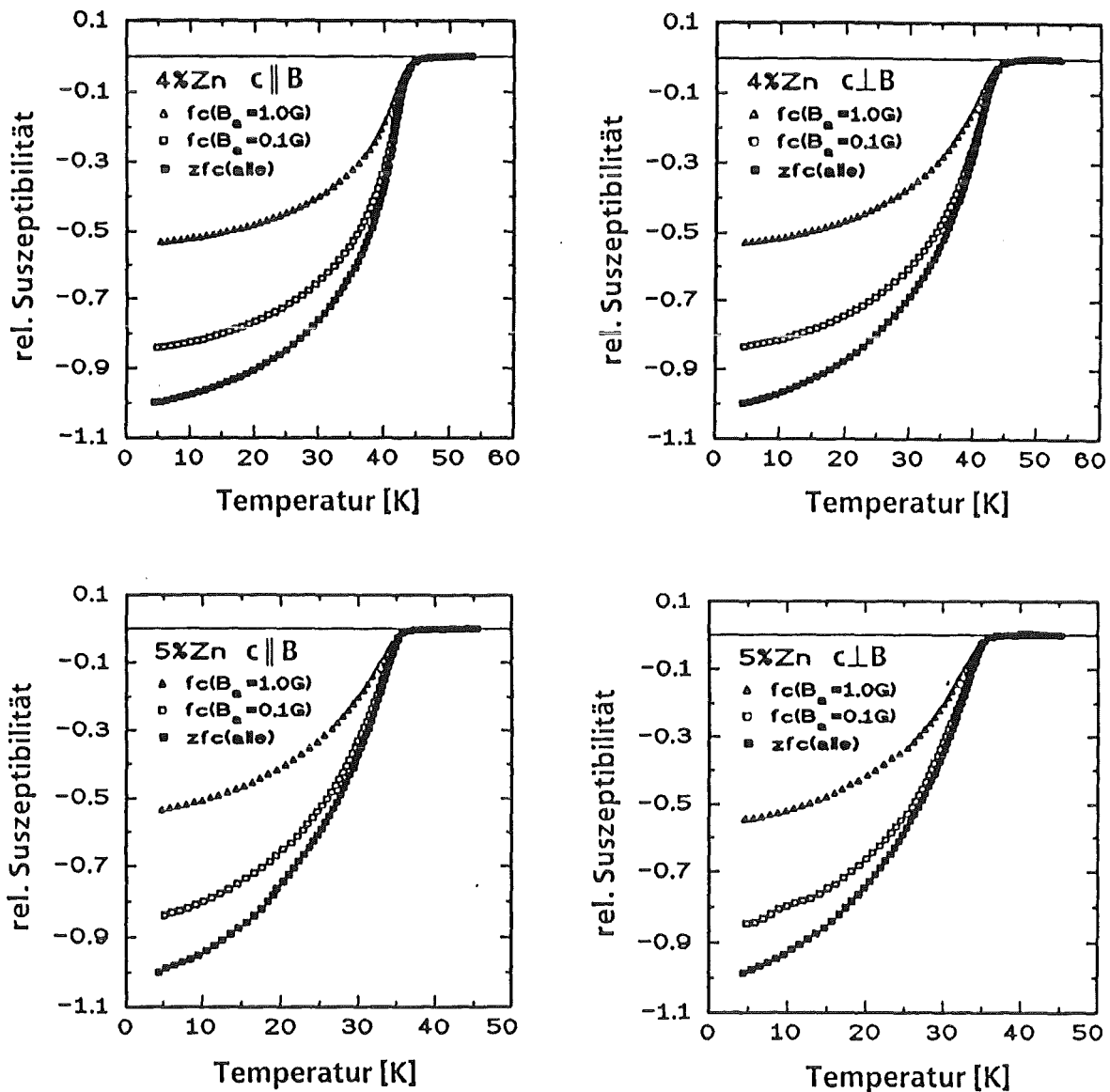


Abb. 4.11: $X(T)$ -Messungen an c-Achsen texturierten $Y_1Ba_2[Cu_{1-x}Zn_x]_3O_7$ -Proben mit $x = 4$ und 5% und den Orientierungen $c||B$ und $c\perp B$. Die zfc -Kurven wurden mit $1/\eta(4,2K)$ multipliziert (siehe Abb. 4.8).

Meißner-Anteil zu beobachten sein. Zur Überprüfung dieses Modells wurde eine Nb₃Sn-Pulverprobe mit etwa gleicher Korngrößenverteilung und gleichem Pulver-Epoxid-Verhältnis hergestellt. Bei gleicher Meß-Prozedur ergaben sich, wie erwartet, bei gleichem Magnetfeld wieder vergleichbare Meißner-Anteile. Die Abschätzung (2.1) läßt, aufgrund der Korngrößenverteilung (Korngrößen bis $d=30\ \mu\text{m}$), erst bei Feldern kleiner 10 mG einen vollständigen Flußausstoß erwarten. Diese Erwartung konnte aufgrund der Feldunsicherheit (ca. 1 mG) leider nicht verifiziert werden.

Das Modell [Jun 88], daß mit steigender Zn-Dotierung der supraleitende Volumenanteil verringert wird, konnte nicht erhärtet werden. In diesem Bild besteht die Probe aus einer supraleitenden Matrix innerhalb der normaleitende Bereiche um die Zn-Atome vorhanden sind. Diese normaleitenden Bereiche sind bei hohen Feldern mit magnetischem Fluß gefüllt. Bei hinreichend kleinen Magnetfeldern ($B < \Phi_0/2d^2$; d = Durchmesser eines normaleitenden Bereichs) sind diese „Hohlräume“ flußfrei. Damit ließe sich auch in diesem Bild ein mit abnehmendem Magnetfeld anwachsender Meißner-Anteil verstehen. Aufgrund der Konzentrations-Abhängigkeit der Anzahl und der Größe dieser normaleitenden Bereiche würde man jedoch eine Korrelation zwischen der Magnetfeldabhängigkeit des Meißner-Anteils und der Zn-Konzentration erwarten. Eine solche Konzentrationsabhängigkeit wurde nicht beobachtet.

5. Bestimmung der magnetischen Eindringtiefe

5.1 Experimentelle Ergebnisse

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, daß bei $M(T)$ -Messungen für alle Proben, unabhängig von Orientierung und Zn-Gehalt, die fc -Kurven mit abnehmendem Magnetfeld gegen die zfc -Kurven streben und anzunehmen ist, daß bei hinreichend kleinem Feld fc - und zfc -Kurven übereinstimmen werden. Des weiteren zeigten die zfc -Kurven für Felder kleiner als ca. 1 mT keine Magnetfeld-Abhängigkeit, so daß angenommen werden kann, daß diese zfc -Kurven die Magnetisierungseigenschaften des thermodynamischen Zustandes wiedergeben. Daher wird im folgenden nur noch die aus der zfc -Magnetisierung bestimmte Suszeptibilität betrachtet.

In Abbildung 5.1 ist die Temperatur-Abhängigkeit der Suszeptibilität aller untersuchten Proben für die Orientierungen $c\parallel B$ und $c\perp B$ dargestellt. Gut erkennbar sind die Anisotropie der $X(T)$ -Verläufe und die mit steigender Zn-Dotierung sinkenden Übergangstemperaturen sowie breiter werdenden Übergänge.

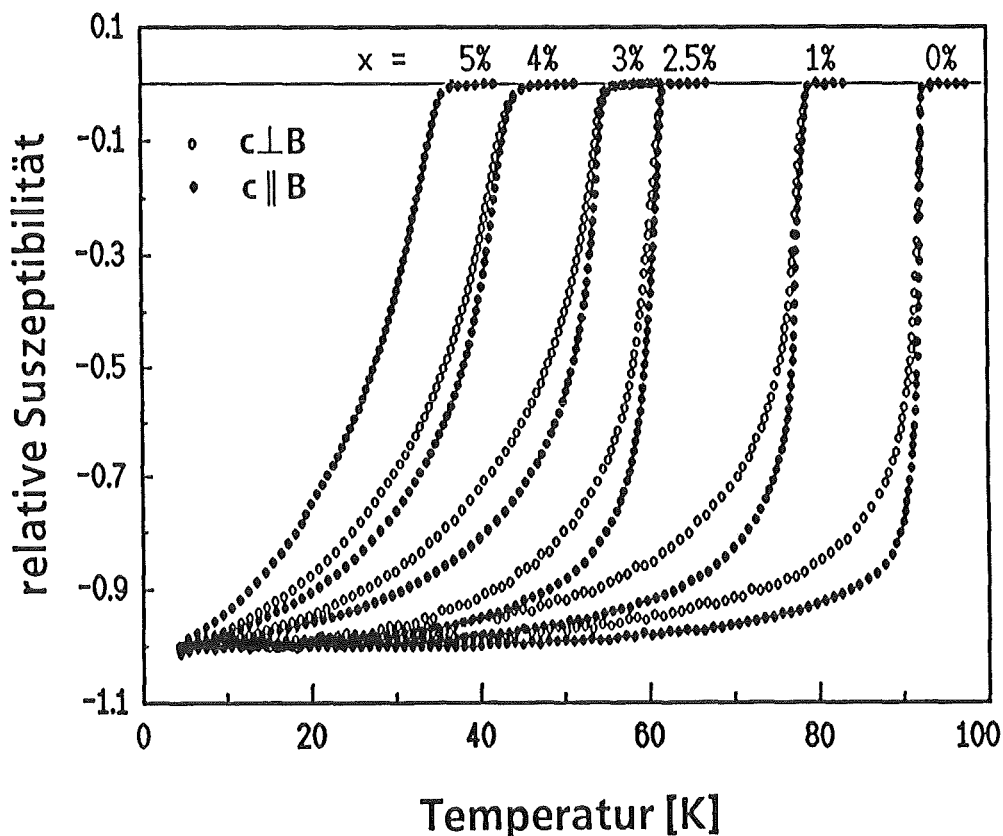


Abb. 5.1: Supraleitender Übergang für $Y_1Ba_2[Cu_{1-x}Zn_x]_3O_7$ für die Orientierungen $c\parallel B$ und $c\perp B$. Alle Kurven wurden mit den entsprechenden $1/\eta(4,2K)$ -Werten multipliziert (siehe Abb. 4.8).

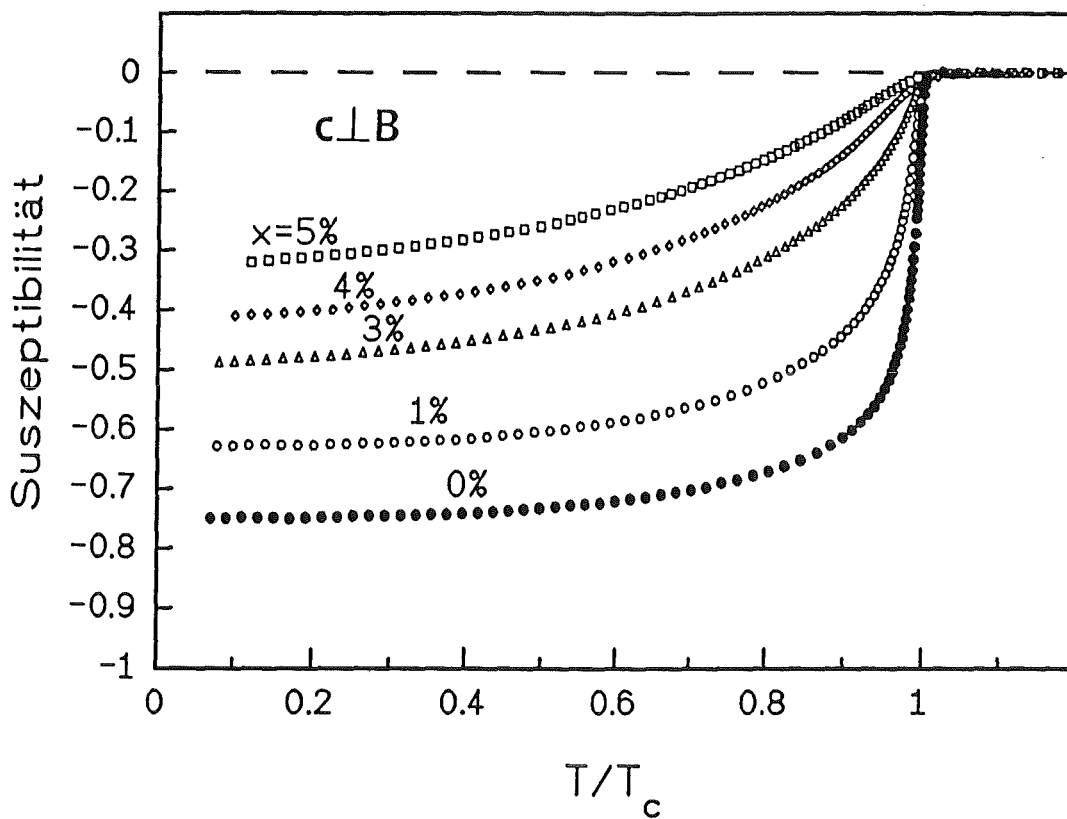
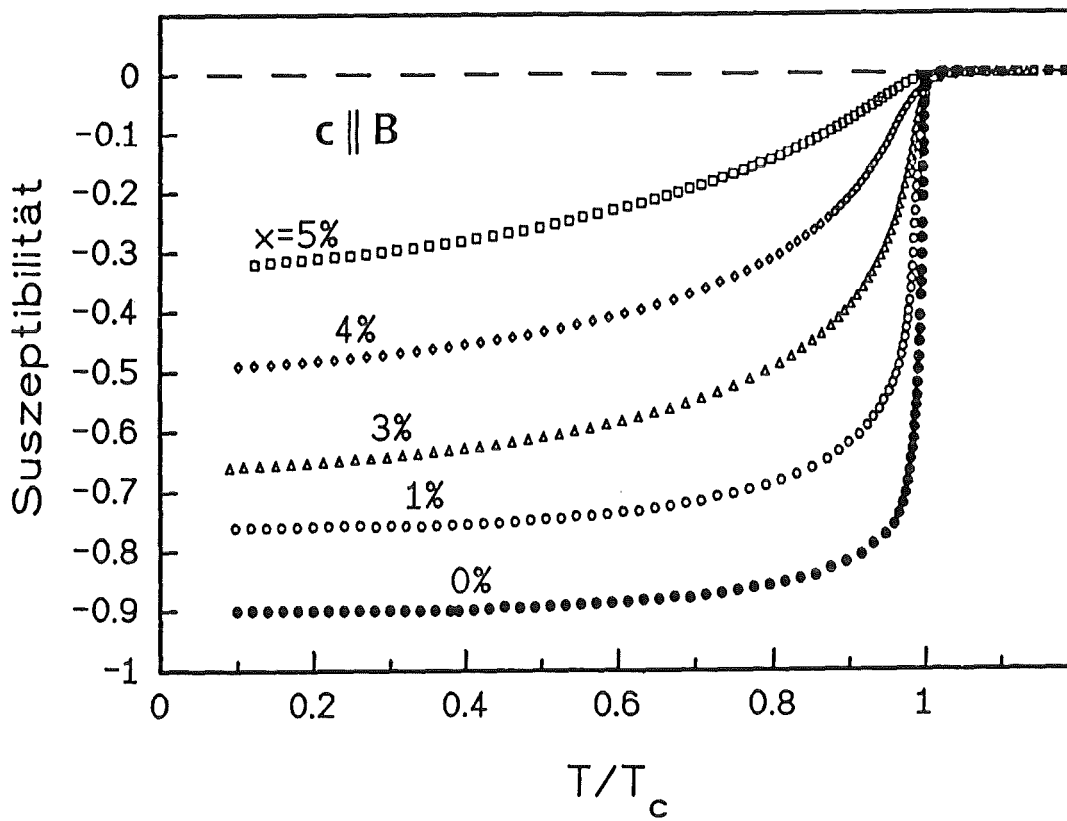


Abb. 5.2: Supraleitender Übergang von $Y_1Ba_2[Cu_{1-x}Zn_x]_3O_7$ für die Orientierungen $c \parallel B$ und $c \perp B$

Trägt man, wie in Abbildung 5.2, die Suszeptibilität über der reduzierten Temperatur $t = T/T_c$ auf, so werden die mit steigender Dotierung zunehmenden Übergangsbreiten besonders deutlich. Die kritische Temperatur T_c wurde durch den Schnittpunkt der linearen Extrapolation von $m(T)$ mit der Linie $m=0$ definiert (Abb. 5.3).

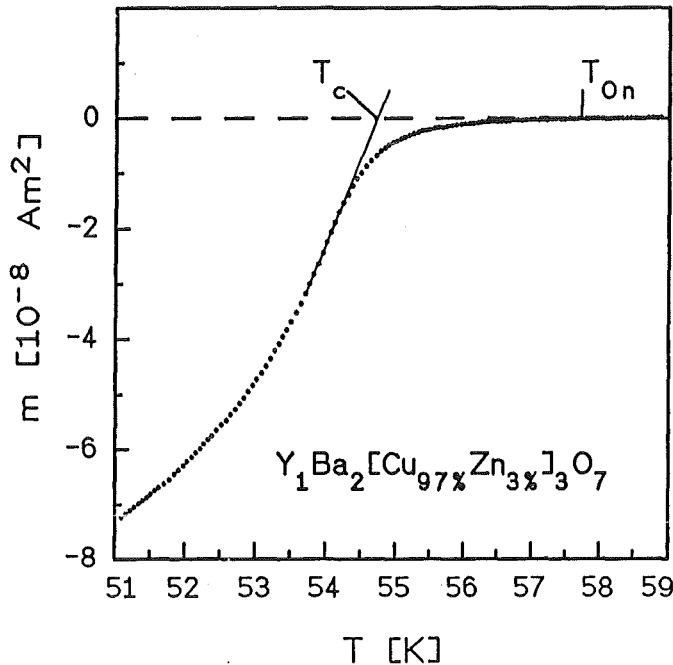


Abb. 5.3: Definition der kritischen Temperatur T_c am Beispiel der Probe mit 3% Zn. Deutlich erkennbar ist der Unterschied zwischen T_c und der 'Onset'-Temperatur T_{on} .

Gerade die beobachtete Anisotropie der T_c -Übergänge (Abb. 5.1) legt die Vermutung nahe, daß die endlichen Übergangsbreiten ihre Ursache in der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eindringtiefe haben. Um dies zu verdeutlichen, werden anhand der Abbildung 5.4 die für die jeweilige Meß-Orientierung ($c \parallel B$ oder $c \perp B$) relevanten Eindringtiefen aufgezeigt. Relevant sind ganz all-

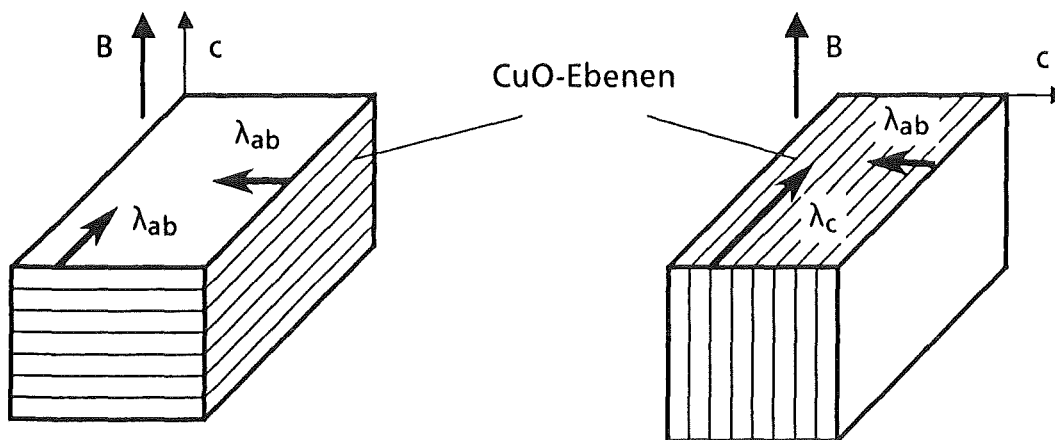


Abb. 5.4: Relevante magnetische Eindringtiefen in den Orientierungen $c \parallel B$ und $c \perp B$

gemein diejenigen Eindringtiefen, die senkrecht zur Richtung des abzuschirmenden Magnetfeldes stehen. In der Orientierung $c\parallel B$ sind dies λ_a und λ_b . Der Index bezeichnet die Richtung des zugehörigen Abschirmstromes (λ_a ist die Eindringtiefe, die zu den in a-Richtung fließenden Abschirmströmen gehört). Aufgrund der Verzwilligung in der ab-Ebene kann nicht zwischen λ_a und λ_b unterschieden werden, sondern man mißt deren Mittelwert λ_{ab} . In der Orientierung $c\perp B$ fließen die Abschirmströme sowohl in der ab-Ebene als auch senkrecht dazu, d. h. sowohl λ_{ab} als auch λ_c nehmen Einfluß auf die gemessene Magnetisierung. Ausschlaggebend für die Auswertung der Messung ist die Kristallitgeometrie. Diese entscheidet, mit welchem Gewicht die relevanten Eindringtiefen zu berücksichtigen sind. Für die hier untersuchten Proben konnten die Kristallite als Kugeln angenähert werden. Hierdurch ergibt sich die effektive Eindringtiefe durch den geometrischen Mittelwert der relevanten Eindringtiefen (d. h.: $\lambda_{\text{eff}}(c\parallel B) = \lambda_{ab}$; $\lambda_{\text{eff}}(c\perp B) = (\lambda_{ab} \cdot \lambda_c)^{1/2}$).

Aus der Approximation der Kristallite durch eine Kugelgeometrie mit Radius r ergibt sich für die $m(T)$ -Abhängigkeit [Lon 60]:

$$m(T) = m_0 \cdot \left(1 - \frac{3}{x} \coth(x) + \frac{3}{x^2} \right) ; \quad x = \frac{r}{\lambda_{\text{eff}}(T)} \quad (5.1)$$

Hierbei ist m_0 das magnetische Moment für vernachlässigbare Eindringtiefe ($\lambda = 0$).

Aus der Analyse des $m(T)$ -Verlaufs kann nicht nur der $\lambda(T=0)$ -Wert ermittelt werden, sondern auch die Temperatur-Abhängigkeit $\lambda(T)$. Aus dieser lassen sich Aussagen über die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung machen. Denn je schneller $\lambda(T)$ dem Wert $\lambda(T=0)$ zustrebt, desto stärker ist die Kopplung. Aufgrund der vorhandenen Kristallitgrößen-Verteilung und, wie später gezeigt werden wird, einer teilweise vorhandenen T_c -Verteilung, wurde jedoch von der Entfaltung der T-Abhängigkeit Abstand genommen. Die λ -Analyse erfolgte im Rahmen des sogenannten Zweiflüssigkeiten-Modells von Gorter und Casimir.

$$\lambda(T) = \lambda_0 \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right)^{-\frac{1}{2}} ; \quad \lambda_0 = \lambda_{\text{eff}}(T=0) \quad (5.2)$$

Diese Art der T-Abhängigkeit beschreibt die experimentellen $\lambda(T)$ -Daten von $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ sehr gut [Har 89, Kel 89, Kru 89] und liegt in dem für YBaCuO allgemein angenommenen Bereich starker Kopplung [Ram 89]. Deutliche Hinweise für starke Kopplung resultieren zum Beispiel aus Raman-Spektroskopie-Untersuchungen [Fri 90], die eine Energielücke von $2\Delta/kT_c = 4,95 \pm 0,1$ ergaben (z. Vgl.: schwache BCS-Kopplung: $2\Delta/kT_c \approx 3,5$).

Da sich die Kristallitgrößen-Verteilung durch lichtmikroskopische Untersuchungen ergab und T_c durch die in Abbildung 5.3 dargestellte Methode bestimmt wurde, beinhaltet diese Beschreibung des $m(T)$ -Verlaufs nur einen frei wählbaren Parameter $\lambda_{\text{eff}}(T=0)$.

Abbildung 5.5 zeigt am Beispiel der undotierten Probe mit den Orientierungen $c \parallel B$ und $c \perp B$ die sehr gute Übereinstimmung zwischen Messung und der gewählten Beschreibung, insbesondere auch im Hinblick auf den Signalverlust (Abb. 4.8).

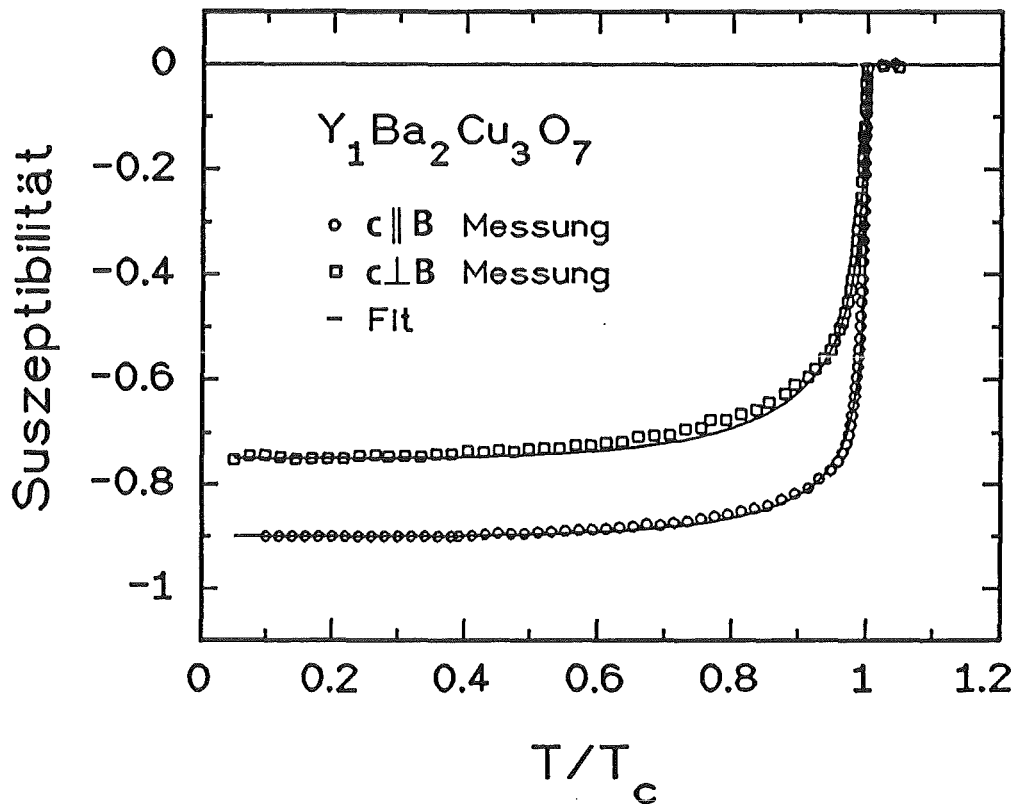


Abb. 5.5: Vergleich der gemessenen $X(t)$ -Verläufe von $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ mit der Beschreibung im Rahmen des Zweiflüssigkeiten-Modells.

$$T_c = 92,35 \text{ K} ; \lambda_{\text{eff},c \parallel B}(0) = 1450 \text{ \AA} ; \lambda_{\text{eff},c \perp B}(0) = 3320 \text{ \AA}$$

Die dotierten Proben ließen sich ähnlich gut beschreiben, jedoch mußte zum Erzielen qualitativ gleich guter Fits eine T_c -Verteilung angenommen werden, die mit steigendem Zn-Gehalt breiter wird. Ohne eine solche Annahme ließen sich die $m(t)$ -Verläufe für $x \geq 3\%$ nicht mehr konsistent beschreiben, da die Steigung $\partial m/\partial t$ für $t < 0.2$ immer noch größer Null ist. Dieses Verhalten ist selbst für $\lambda(0) \rightarrow \infty$ nicht zu erwarten. Die Annahme einer 'weak link'-bedingten Temperaturabhängigkeit der effektiven Kristallitgröße kann dieses Verhalten nicht beschreiben (bei hoher Temperatur wären weak links inaktiv, d.h. die Kristallite

beständen aus mehreren kleinen supraleitenden Einzeldomänen; mit sinkender Temperatur würden mehr und mehr weak links supraleitend aktiv, d.h. die supraleitenden Einzeldomänen würden bei gleichzeitiger Reduktion der Anzahl wachsen).

Ein weiterer Hinweis auf T_c -Inhomogenitäten läßt sich aus der mit steigendem Zn-Gehalt anwachsenden Differenz zwischen T_{on} und T_c ableiten. Die Dotierungsabhängigkeit dieser Differenz ist in Abbildung 5.6 dargestellt.

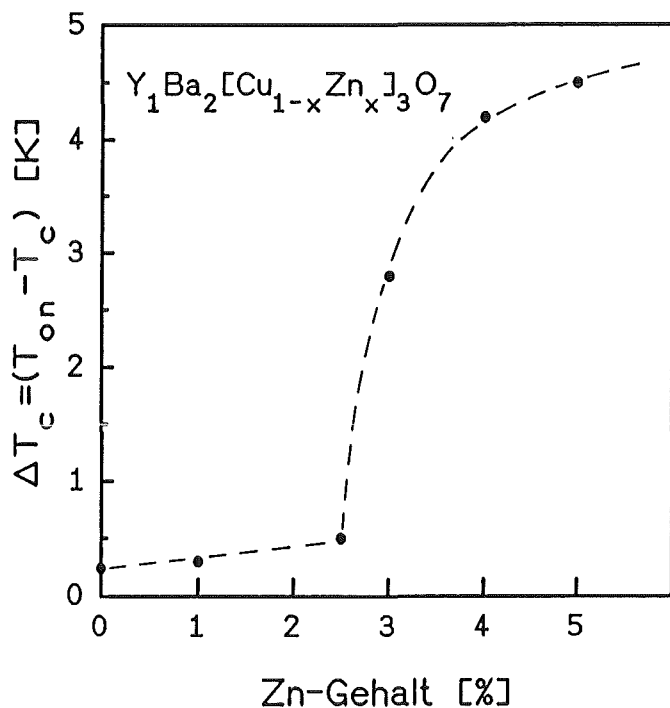


Abb. 5.6:
Dotierungsabhängigkeit der Differenz zwischen T_{on} und T_c von $Y_1Ba_2[Cu_{1-x}Zn_x]_3O_7$.

T_{on} = sl. Onset
 T_c = krit. Temp.
(Definition siehe Abbildung 5.3)

Bei niedrigem Zn-Gehalt ($x \leq 2,5\%$) ist die Differenz sehr gering, um dann bei $x = 3\%$ abrupt auf Werte von einigen Kelvin anzusteigen. Auffallend ist, daß ab dieser Konzentration die angenommene T_c -Verteilung bis zu $T = 0$ reicht (Tabelle 5.1). Auch Kalorimetrie-Ergebnisse können als Hinweis für eine vorhandene T_c -Inhomogenität gedeutet werden, denn die dotierten Proben zeigen im Gegensatz zur undotierten Probe nicht mehr diese ausgeprägten Fluktuationsbeiträge von c_p bei T_c , die man nur bei sehr homogenen Proben beobachtet.

Die hier angenommenen T_c -Inhomogenitäten sind weniger auf kristallographische Mehrphasigkeiten zurückzuführen (siehe auch Kap. 3.1) als vielmehr auf lokale Schwankungen des Zn-Gehalts. Eine merkliche T_c -Verteilung aufgrund des starken Einflusses des Zn-Gehalts auf T_c ($\partial T_c / \partial x \approx -12$ K/%) erscheint sehr plausibel. So genügt z. B. bei der Probe mit $x = 4\%$ ($T_c = 48$ K) schon eine lokale Verdopplung des Zn-Gehalts, um T_c ganz zu unterdrücken. Als Ursachen für die lokalen Schwankungen des Zn-Gehalts wären neben den statistischen Schwan-

kungen zum einen eine bei Legierungen häufig auftretende Nahordnung oder Entmischung (ähnlich der Fe-Cluster in $Y_1Ba_2[Cu_{1-x}Fe_x]_3O_{7-\delta}$) und zum anderen eine eventuell vorhandene Löslichkeitsgrenze von Zn in YBaCuO zu nennen. Für letzteres spricht, daß der T_c -Onset der Probe mit $x=7.5\%$ (in dieser Arbeit nicht vorgestellt) mit 42 K höher ist, als der der 5%Zn-Probe.

Als T_c -Verteilung wurde eine Gaußsche Normalverteilung angenommen, deren Niedertemperaturseite für größere Zn-Dotierungen ($x > 2.5\%$) linear bis $T=0$ abfällt. Abbildung 5.7 zeigt die angenommene Verteilung am Beispiel der Probe mit

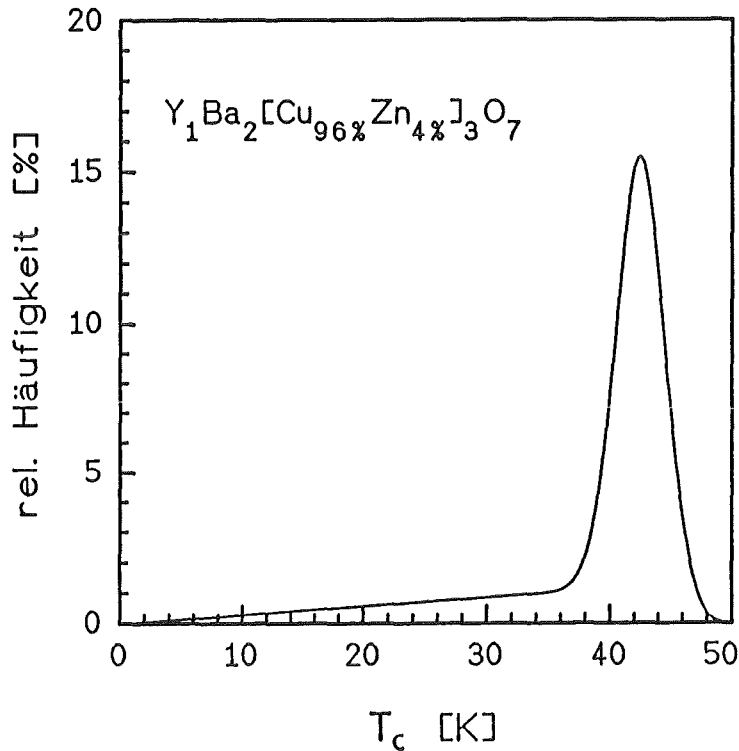


Abb. 5.7:
 T_c -Verteilung am Beispiel der Probe mit $x=4\%$. Aufgetragen ist die relative Häufigkeit der vorkommenden T_c -Werte.

Zn-Gehalt [%]	T_c [K]	T_0 [K]	σ [K]	Gauß-Anteil [%]	lin. Anteil [%]
0	92.35	-	-	-	-
1	79.0	78,0	0,60	100	-
2,5	61,8	61,5	0,55	95	5
3	54,7	54,0	1,25	82	18
4	43,6	42,5	2,00	72	28
5	35,5	34,0	1,80	60	40

Tab. 5.1: Parameter für T_c -Verteilung: T_0 und σ sind Schwerpunkt bzw. Halbwertsbreite der Gauß-Verteilung, T_c die gemäß Abb. 5.3 ermittelte kritische Temperatur.

$x = 4\%$. Tabelle 5.1 gibt die verwendeten Verteilungs-Parameter an. Zu erwähnen ist, daß die für die jeweilige Dotierung angenommene Verteilung für beide Feld-Orientierungen ($c\parallel B$ und $c\perp B$) dieselbe ist.

Die Ergebnisse der λ -Analyse aller Proben sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Da die Eindringtiefe λ_c nicht direkt aus der Auswertung der Meßdaten ($c\perp B$) folgt, sind, zur Verdeutlichung der Vorgehensweise bei der Auswertung, auch die ermittelten effektiven Eindringtiefen in dieser Orientierung angegeben. Aus λ_{ab} und $\lambda_{c\perp B}$ ergibt sich dann λ_c zu $\lambda_c = \lambda_{c\perp B}^2 / \lambda_{ab}$. Die magnetischen Eindringtiefen λ_{ab} und λ_c nehmen beide mit steigender Dotierung zu. Bei der Probe mit $x = 5\%$ konnte keine Anisotropie des $m(T)$ -Verlaufs festgestellt werden. Es ist zu vermuten, daß diese Probe, aufgrund zu kleiner Drehmomente während des Aushärteprozesses, nicht mehr c-Achsen orientiert ist.

Betrachtet man die Anisotropie der magnetischen Eindringtiefen λ_c / λ_{ab} , so stellt man fest, daß diese mit steigender Dotierung abnimmt (Abbildung 5.9). Das Ergebnis der 5%Zn-Probe ($\lambda_c / \lambda_{ab} = 1$) kann als Artefakt, bedingt durch ungenügend ausgerichtete Kristallite, gedeutet werden. Zu vermuten ist eine eher asymptotische Abnahme der Anisotropie, wie durch die durchgezogene Linie angedeutet. Folgt man dieser Interpretation, so würde sich für $x = 5\%$ der Wert $\lambda_c / \lambda_{ab} \approx 2$ ergeben. Damit lassen sich bei dieser Probe die Werte für λ_{ab} und λ_c entfalten (mit

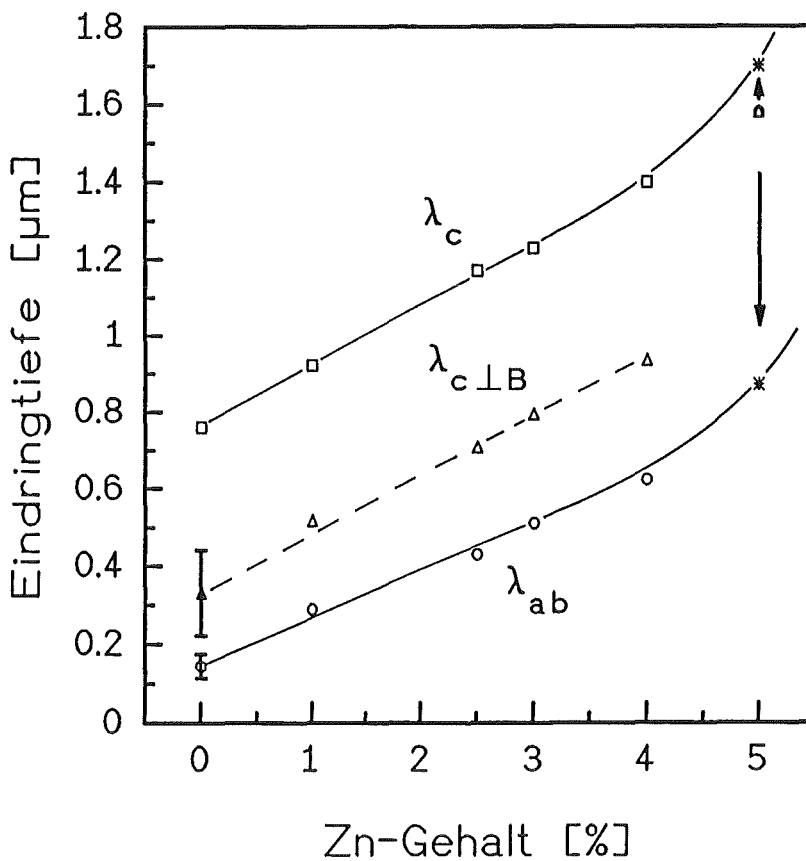


Abb. 5.8:
Dotierungsabhängigkeit der magnetischen Eindringtiefen von $\text{Y}_1\text{Ba}_2[\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x]_3\text{O}_7$. $\lambda_{c\perp B}$ ist die effektive Eindringtiefe in der Orientierung $c\perp B$. Aus ihr ergibt sich mit Kenntniss von λ_{ab} dann λ_c .

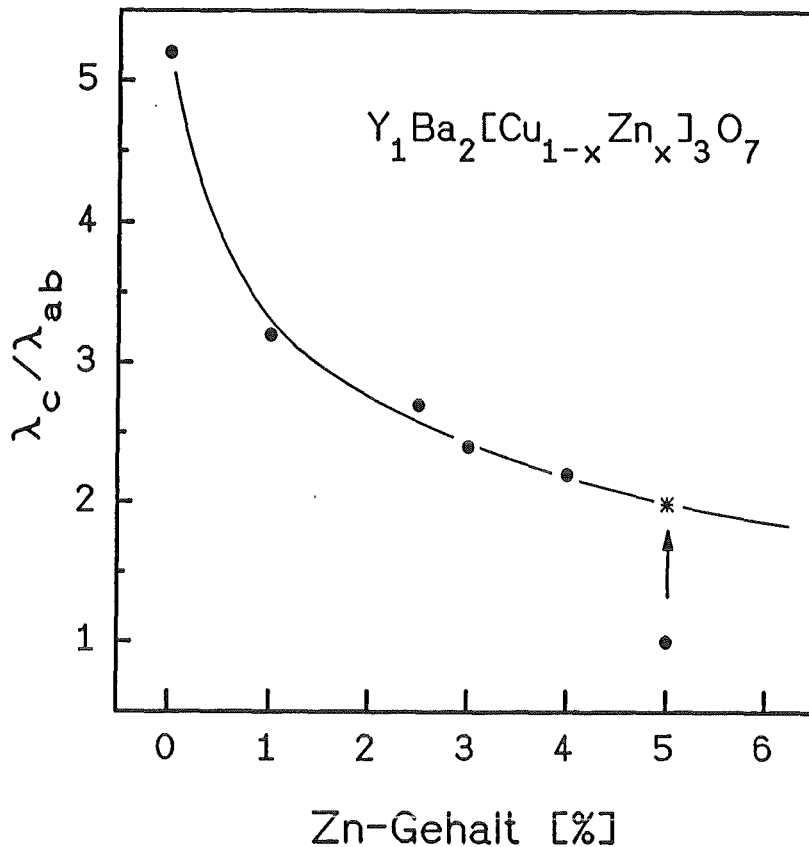


Abb. 5.9:
 Abnahme der Anisotropie der magnetischen Eindringtiefe mit steigendem Zn-Gehalt.
 Der eingezeichnete Punkt für $x = 5\%$ (*) ergibt sich aus der Annahme einer asymptotischen Angleichung von λ_{ab} und λ_c .

Sternen gekennzeichnete Werte in Abb. 5.8), und man kann ein steileres Ansteigen der magnetischen Eindringtiefen für Zn-Konzentrationen größer als 4% erkennen. Diese Konzentrationsabhängigkeit zeigt eine starke Ähnlichkeit mit dem Verhalten von 'gapless'-Supraleitern und wird im nächsten Abschnitt näher diskutiert.

Messtechnik	Probentyp	λ_{ab} [Å]	λ_c [Å]	Zitat
μ SR	Sinter	1300	5000-8000	[Kel 90]
μ SR	Einkristall	1415	>7000	[Har 89]
n-Reflexion	Dünnsfilm	1400	-	[Man 89]
m (T)	Einkristall	1400	>4200	[Kru 89]
m (T)	c-Achsen or. Pulver	1290	6430	[Mit 89]
m (T)	c-Achsen or. Pulver	1450	7600	diese Arbeit

Tab. 5.2: Vergleich von mit unterschiedlichen Methoden gewonnenen Daten der magnetischen Eindringtiefen von $Y_1Ba_2Cu_3O_7$

Die in dieser Arbeit erhaltenen Werte der magnetischen Eindringtiefen für die undotierte Probe stimmen, wie in Tabelle 5.2 zusammengefaßt, sehr gut mit den Ergebnissen anderer Arbeiten überein. Hieraus läßt sich vermuten, daß die hier gewonnenen Daten die intrinsischen Eindringtiefen sind und nicht etwa durch 'weak link'-Einflüsse bedingte effektive Eindringtiefen [Hyl 89].

5.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Zunahme der magnetischen Eindringtiefen mit steigender Zn-Dotierung fügt sich sehr gut in das Modell, wonach durch die Substitution von Cu durch Zn ein Supraleiter ohne Energielücke (gapless) entsteht. Dieses Modell wird in diesem Abschnitt anhand eines Vergleichs einiger experimenteller Ergebnisse mit Erwartungen, die aus der Theorie zur 'gapless'-Supraleitung stammen, diskutiert. Zu diesem Vergleich werden zwei im Ansatz verschiedene Modelle herangezogen. Zum einen das Modell von Abrikosov und Gorkov [Abr 61, Ska 64], welches auf einem störungstheoretischen Ansatz (keine Berücksichtigung einer speziellen paarbrechenden magnetischen Austauschwechselwirkung) basiert und zu einer temperaturunabhängigen Paarbrechung mit universellem Verhalten führt. Zum anderen das Modell von Müller-Hartmann und Zittartz [Mül 71], dessen Aussagen stark von der Art und der Stärke der paarbrechenden Austauschwechselwirkung abhängen (Konzentrationsabhängigkeit ist nicht universell, sondern abhängig vom Verhältnis der Kondotemperatur (T_K) zur kritischen Temperatur (T_c)) und das zu einer temperaturabhängigen Paarbrechung führen kann. Alle hier gezeigten experimentellen Ergebnisse wurden an Proben gewonnen, welche aus jeweils derselben Probenplatte stammten.

Trägt man die auf das T_c der undotierten Probe normierten Übergangstemperaturen (bestimmt nach der in Abb. 5.3 beschriebenen Methode) über der Konzentration auf (Abbildung 5.11), so zeigt sich in sehr guter Näherung eine lineare T_c -Absenkung ($\partial T_c / \partial x \approx -12\text{K}/\%$). Dies ist in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen, die an epitaktischen Dünnschichten (abgeschieden auf SrTiO_3) erzielt wurden [Tho 91a]. Im Fall von 'gapless'-Supraleitung, hervorgerufen durch Paarbrechung an paramagnetischen Verunreinigungen, erwartet man ebenso einen, bei niedrigen Dotierungen zunächst linearen Abfall [Map 76]. Ein Anpassen dieser Anfangssteigung an die experimentellen Ergebnisse ergibt eine sehr gute Übereinstimmung bis $x = 4\%$. Eingezeichnet in Abbildung 5.11 ist sowohl der erwartete Verlauf für temperaturunabhängiges Paarbrechen (Abrikosov und Gorkov), als auch für temperaturabhängiges Paarbrechen (Vorhersage von Müller-Hartmann und Zittartz für antiferromagnetische Austauschwechselwirkung

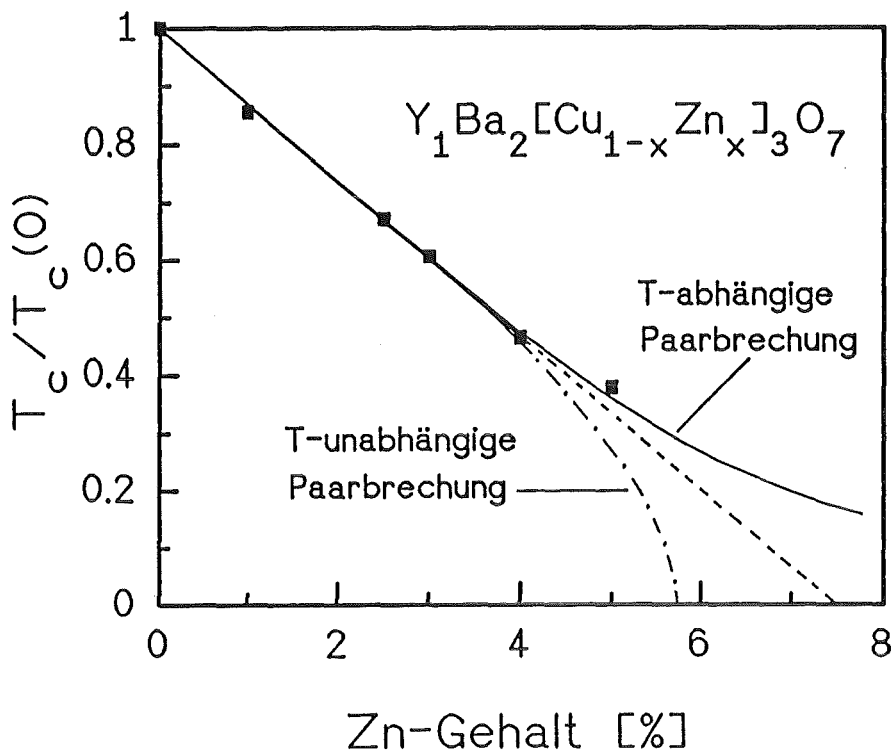


Abb. 5.11:
Abhängigkeit der
Übergangstem-
peraturen vom
Dotierungsgehalt.

Zum Vergleich
mit Vorhersagen
der 'gapless'-
Theorie sind die
Übergangstem-
peraturen auf das
 T_c der undotierten
Probe normiert.

$$T_c(0) = 92.35 \text{ K}$$

($J < 0$, $T_{\text{Kondo}} = T_c(x=0)$). Die Vorhersage für T-unabhängige Paarbrechung ergibt eine kritische Konzentration von ca. 6%, oberhalb der keine Supraleitung mehr zu beobachten sein sollte. Nach der Vorhersage für T-abhängige Paarbrechung ($T_{\text{Kondo}} > T_c$) ergibt sich keine kritische Konzentration. Die Übereinstimmung mit dem Verhalten T-abhängiger Paarbrechung scheint besser zu sein. Aufgrund der starken T_c -Verteilung für $x \geq 3\%$ und der Tatsache, daß es noch nicht gelang, einphasige Proben mit $x > 5\%$ herzustellen, kann jedoch keine Aussage gemacht werden, welcher 'gapless'-Typ vorliegt.

Die Konzentrationsabhängigkeit der magnetischen Eindringtiefe wurde von Skalski et al. [Ska 64] für den Fall T-unabhängiger Paarbrechung berechnet. Theoretische Vorhersagen für T-abhängige Paarbrechung existieren derzeit noch nicht. Zum Vergleich mit der Vorhersage von Skalski et al. sind in Abbildung 5.12 λ_{ab} und λ_c normiert auf die Werte der undotierten Probe aufgetragen. Die Anpassung der Anfangssteigung an die Daten ergibt auch in diesem Fall eine exzellente Übereinstimmung, mit dem Hinweis auf eine Divergenz bei einer kritischen Konzentration $x \approx 6\%$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Bestimmung der kritischen Konzentration aus der Konzentrations-Abhängigkeit von T_c . Nach Skalski lassen sich die für λ_{ab} und λ_c unterschiedliche Konzentrationsabhängigkeit als Folge unterschiedlicher Verhältnisse von direkter zu indirekter Streuung verstehen (für λ_{ab} : $\Gamma_{\text{dir}}/\Gamma_{\text{indir}} \approx 50$; für λ_c : $\Gamma_{\text{dir}}/\Gamma_{\text{indir}} \approx 8$; Γ ist die sog. inverse Streuzeit).

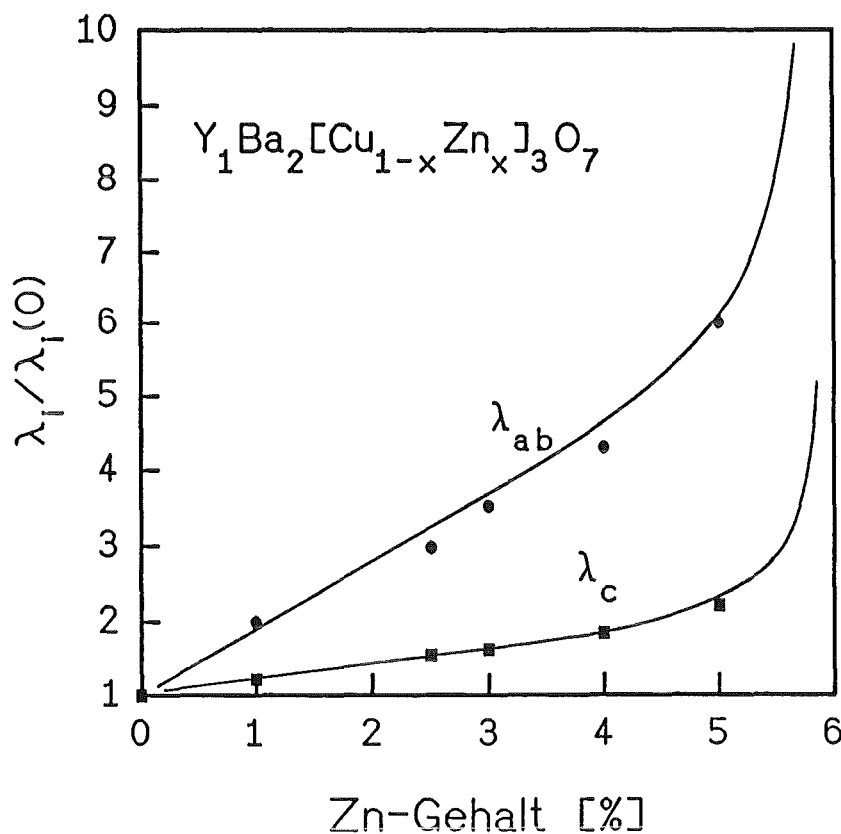


Abb. 5.12:
 Dotierungsabhängigkeit der auf die undotierte Probe normierten anisotropen magnetischen Eindringtiefen. Die durchgezogenen Kurven sind Fits nach Skalski und beschreiben das Verhalten für T-unabhängige Paarbrechung paramagnetischer Verunreinigungen.

Auch die Degradation des spezifischen Wärme-Sprungs bei T_c ('mean field'-Anteil ohne Fluktuationen) zeigt auffallende Ähnlichkeiten mit einem nach der 'gapless'-Theorie erwarteten Verlauf. Zum Vergleich mit den Angaben von Maple [Map 76] wurden in Abbildung 5.13 wieder normierte Werte aufgetragen. Der Sprung der spez. Wärme bei T_c sowie die kritische Temperatur wurden auf die Werte des undotierten Systems normiert. Dieser Vergleich zeigt zwar eine deutlich bessere Übereinstimmung der experimentellen Daten mit der Vorhersage für T-abhängige Paarbrechung, doch sollte aufgrund der Unsicherheiten bei der Sprunghöhen-Bestimmung keine zu strenge Interpretation erfolgen. Denn zur Ermittlung des 'mean field'-Anteils (mit der Ginzburg Landau-Theorie beschreibbar) ist die Kenntnis des normalleitenden Untergrundes und des Anteils von Fluktuations-Effekten unerlässlich. Gerade die relativ großen Beiträge des normalleitenden Untergrundes am Gesamtsignal (mehr als 90%) und der Fluktuationen am elektronischen Anteil bei T_c beeinflussen die Auswertung sehr stark. Hierdurch ergeben sich je nach Interpretation der Daten unterschiedliche Δc_p -Werte. So zeigte insbesondere die undotierte Probe einen ausgeprägten Fluktuations-Anteil (ca. $\frac{1}{3}$ des elektronischen Anteils bei T_c) [Bür 90]. Als Folge ergaben sich bei dieser Probe 'mean field'-Anteile, die zwischen $\Delta c_p/T_c = 40$ und 52 mJ/mol·K² lagen. Mit steigender Dotierung wurden die Fluktuations-Anteile bei T_c deutlich weniger ausgeprägt. Hierdurch konnte zwar der 'mean field'-Anteil

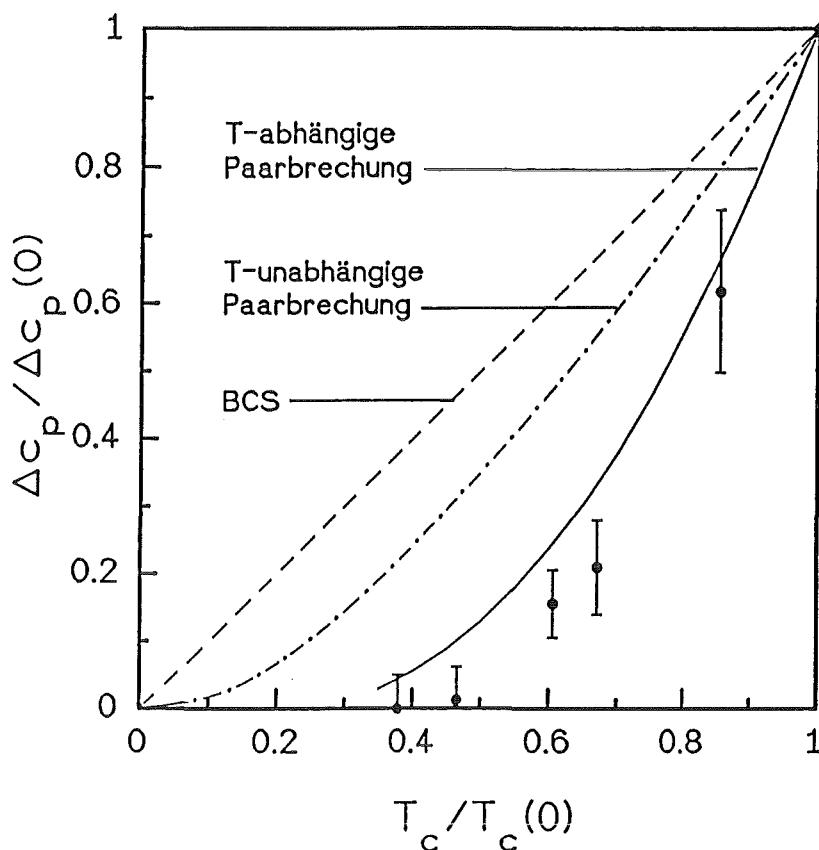


Abb. 5.13:
 Vergleich der spezifischen Wärmesprünge bei T_c von $Y_1Ba_2[Cu_{1-x}Zn_x]_3O_7$ mit Vorhersagen der 'gapless'-Theorie. Die Werte von Δc_p und T_c wurden auf die Daten des undotierten Systems normiert.
 $\Delta c_p(0) = 4,16 \text{ J/molK}$
 $T_c(0) = 92.35 \text{ K}$
 Die dargestellten Kurven für 'gapless'-Supraleitung stammen von [Map 76].

leichter extrahiert werden, jedoch mit der Einschränkung, daß dieser, aufgrund der anzunehmenden ausgedehnten T_c -Verteilung, eventuell zu klein ist (d.h. die Datenpunkte der dotierten Proben könnten in Abb. 5.13 höher und damit näher an dem Verlauf für T-unabhängige Paarbrechung liegen).

Eine Interpretation im Rahmen von paramagnetischen Verunreinigungen wird durch neuere NMR-Untersuchungen an $Y_1Ba_2[Cu_{1-x}Zn_x]_3O_7$ gestützt. So fanden Ishida et al. [Ish 91], daß die Analyse der ^{63}Cu -Knight-Shift auf eine endliche Zustandsdichte an der Fermikannte schließen läßt (d. h. Zustände im Bereich der Energielücke) und daß die Spin-Gitter-Relaxationszeit von ^{63}Cu und ^{65}Cu eindeutig auf magnetischen Ursprung zurückzuführen ist. Auch diese Autoren interpretieren diese Ergebnisse dahingehend, daß niedrige Zn-Dotierungen eine 'gapless'-Supraleitung hervorrufen. Im Gegensatz zum undotierten System wurden magnetische Ordnungen (antiferromagnetische Effekte) ebenso in den Fällen von Sauerstoff-defizitärem $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,5}$ [Tra 90] oder Praseodym-dotiertem $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ [Fel 89] gefunden.

Auch Messungen des elektrischen Widerstandes [Run 89] können als Hinweise für das Vorhandensein von magnetischen Streuzentren gedeutet werden. In Abbildung 5.14 ist der spezifische elektrische Widerstand für unterschiedlich dotierte Sinterproben dargestellt. Die Interpretation von Messungen an Sinter-

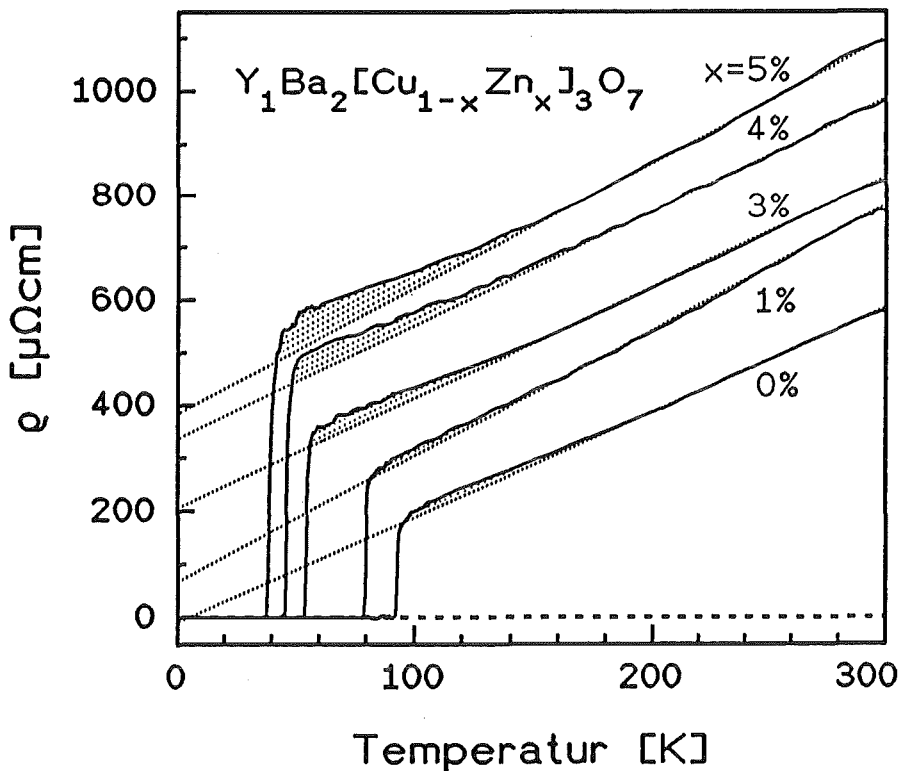


Abb. 5.14: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von Sinterproben. Die punktierten Flächen deuten den Anteil mit halbleitendem Charakter an.

proben sollte im Fall von Hoch- T_c -Materialien sehr vorsichtig erfolgen, da zum einen die Leitfähigkeit der Einzelkörner sehr anisotrop ist [Pen 88, Bra 89, Wel 90] und zum anderen das Korngrenzenmaterial mit eventuell schlechteren Transporteigenschaften starken Einfluß auf $\rho(T)$ nehmen könnte. Untersuchungen an epitaktischen $\text{Y}_1\text{Ba}_2[\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x]_3\text{O}_7$ -Dünnschichten [Tho 91b] zeigten jedoch ein qualitativ ähnliches Verhalten, wodurch die hier angeführte Interpretation eine gewisse Berechtigung erhält.

Bei Betrachtung der $\rho(T)$ -Verläufe fällt auf, daß die Steigung $\partial\rho/\partial T$ bei vergleichsweise hohen Temperaturen ($T > 180$ K) im wesentlichen unabhängig vom Zn-Gehalt ist und mit steigender Dotierung sowohl der Restwiderstand ansteigt als auch eine Abweichung vom linearen Verlauf im Bereich $T_c < T < 180$ K immer stärker wird.

Die Temperatur-Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes läßt sich bei diesen Proben sehr gut durch die Matthiessen-Regel

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_T(T) \quad (5.3)$$

beschreiben. Hierbei ist ρ_0 der temperaturunabhängige Restwiderstand und $\rho_T(T)$ der temperaturabhängige Anteil.

Da alle Proben supraleitend werden, ist die direkte experimentelle Bestimmung des Restwiderstandes unmöglich. Als Maß wird daher die Extrapolation des bei hohen Temperaturen ($T > 180$ K) linearen $\rho(T)$ -Verlaufs genommen. Der mit dem

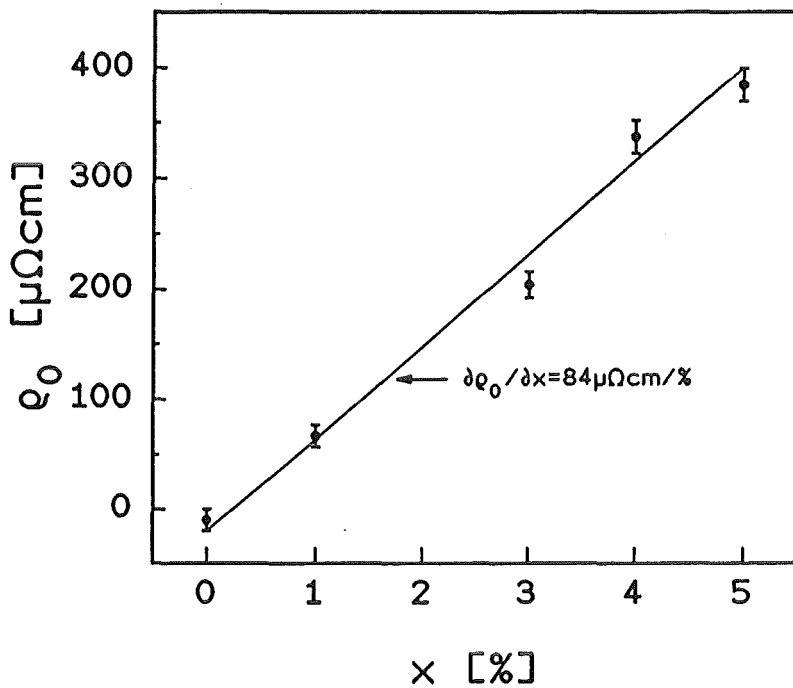


Abb. 5.15:
„Restwiderstand“ von $Y_1Ba_2[Cu_{1-x}Zn_x]_3O_7$ -Sinterproben. Der Restwiderstand wurde durch lineare Extrapolation der $\rho(T)$ -Verläufe gewonnen (Abb.5.14).

Dotierungsgehalt linear ansteigende Restwiderstand (Abbildung 5.15) kann dahingehend interpretiert werden, daß durch die Zn-Substitution Störstellen eingebracht werden, die die freie Weglänge begrenzen.

Aus der dotierungsunabhängigen Steigung von $\rho(T)$ bei hohen Temperaturen kann unter Annahme eines Bloch Grüneisen-Verhaltens [Wil 65]

$$\rho(T) = C \frac{\sqrt{m^*}}{n \Theta} T \quad ; \quad \text{für } T > 0,2 \cdot \Theta \quad (5.4)$$

geschlossen werden, daß in diesem T-Bereich die Konzentration und die Beweglichkeit der Ladungsträger praktisch unverändert ist (Θ ist die Debey-Temperatur (nach [Ahr 90] ca. 420 ± 10 K und unabhängig vom Zn-Gehalt), m^* die effektive Masse, n die Ladungsträgerkonzentration und C eine Konstante).

Die bei mittleren Temperaturen mit steigender Dotierung stärker werdende Abweichung vom linearen Verlauf wird nicht als einen Übergang ins Restwiderstandsverhalten gedeutet, sondern als einen wachsenden Anteil mit halbleitendem Charakter. Diese Interpretation ergab sich durch die Berücksichtigung auch höher dotierter Proben (hier nicht gezeigt).

Eine geschlossene Beschreibung des temperaturabhängigen Anteils $\rho_T(T)$ ist durch mehrere Ansätze möglich.

Eine Beschreibungsweise ergibt sich durch den Ansatz eines temperaturabhängigen Aktivierungsmodells, wie es Buchgeister et al. [Buc 91] zur Beschreibung des Widerstandsverhaltens von Sauerstoff-defizitärem $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\delta > 0,3$) anregen.

$$\rho_T(T) = A T e^{-(E(T)/k_B T)} \quad (5.5)$$

Hierbei ist $E(T)$ eine von der Temperatur abhängige Aktivierungsenergie und A eine anzupassende Konstante. Die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie hat den Charakter einer Fermiverteilung (Unterhalb einer kritischen Temperatur T_{kr} hat $E(T)$ den konstanten Wert E_{max} , oberhalb ist $E(T)=0$. Der Übergang von E_{max} nach 0 erfolgt in einem schmalen Temperaturintervall). Hierdurch wird erreicht, daß oberhalb einer sogenannten kritischen Temperatur keine Lokalisierungs-Effekte mehr wirksam sind.

Eine andere Beschreibungsweise ergibt sich durch eine Aufspaltung von $\rho_T(T)$ in einen Anteil „normaler“ metallischer Leitfähigkeit ρ_{Met} und einen korrelationsbedingten Anteil ρ_{Kor} .

$$\rho_T(T) = \rho_{Met}(T) + \rho_{Kor}(T) \quad (5.6)$$

Der Anteil der „normalen“ metallischen Leitfähigkeit wäre dotierungsunabhängig und durch ein Bloch-Grüneisen-Verhalten beschreibbar. Der korrelationsbedingte Anteil würde, ähnlich wie beim Kondo-Effekt, die dotierungsabhängigen Abweichungen vom metallischen Verhalten beschreiben.

Die in den beiden Beschreibungsmodellen verwendeten Begriffe Lokalisierung und Korrelation beinhalten nicht nur die reinen Effekte, wie die Reduktion der freien Ladungsträger beziehungsweise die Erhöhung der effektiven Masse, sondern auch Mischungen zwischen beiden. Eine Interpretation im Rahmen von Korrelations-Effekten würde einen direkten Zusammenhang zum Modell der durch magnetische Verunreinigungen induzierten 'gapless'-Supraleitung aufzeigen, indem die Zn-Atome als magnetische Streuzentren für die freien Ladungsträger wirken. Die bisherigen Daten lassen jedoch noch keine endgültige Aussage über den tatsächlichen Mechanismus zu.

Aus dem mit steigendem Zn-Gehalt deutlicher werdenden halbleitenden Anteil $\rho_T(T)$ läßt sich eine Brücke zwischen den normal- und supraleitenden Eigenschaften schlagen. Denn sowohl im normalleitenden Zustand, durch das Anwachsen dieses halbleitenden Anteils, als auch im supraleitenden Zustand, durch das Anwachsen der magnetischen Eindringtiefen, findet man Anzeichen für eine mit steigender Zn-Konzentration abnehmende Anzahl der freien Ladungsträger und (oder) Erhöhung der effektiven Masse. Die magnetische Eindringtiefe ist direkt mit der Dichte n_s und der effektiven Masse m^* der supraleitenden Ladungsträger verknüpft.

$$\lambda(T=0) = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 e^2 n_s}} \quad (5.7)$$

Das Ansteigen der magnetischen Eindringtiefen ist somit ein Anzeichen dafür, daß die effektive Masse zu- und (oder) die Ladungsträger-Dichte abnimmt. Ein Aufschlüsseln, wie stark sich die einzelnen Größen ändern, kann jedoch nicht erfolgen. Aus der mit steigender Dotierung abnehmenden Anisotropie der magnetischen Eindringtiefe (λ_c/λ_{ab}) kann jedoch geschlossen werden, daß die Anisotropie der zugehörigen effektiven Massen ebenfalls abnimmt ($m_c^*/m_{a,b}^* = \lambda_c^2/\lambda_{ab}^2$).

Ein mehr direkter Hinweis für das Entstehen eines 'gapless'-Supraleiters konnte durch Punktkontakt-Spektroskopie an Sinterproben geliefert werden [Aki 91]. Diese Methode liefert zwar nicht das exakte Abbild der Energielücke, doch können damit immerhin Strukturen gemessen werden, die im direkten Zusammenhang mit der Energielücke stehen. So zeigen die gemessenen Mehrfach-'Gap'-Strukturen eine BCS-artige Temperaturabhängigkeit, d.h. sie sind wirklich mit der Supraleitung korreliert. Dazu wurde an jeder Probe eine große Anzahl von Kontakten (Ag-Spitze \leftrightarrow Sinterprobe) durchgemessen. Hierbei ergab sich jeweils eine relativ breite Verteilung auftretender Strukturen, jedoch mit der Eigenschaft, daß ein minimales Gap (Δ_{\min}) und ein maximales Gap (Δ_{\max}) zu extrahieren war. Diese Anisotropie wird von den Autoren als eine Richtungsanisotropie der Energielücke interpretiert. Eine Aussage über die genaue Winkelverteilung kann jedoch nicht gemacht werden. In Abbildung 5.16 ist die auf die Werte der undotierten Probe normierte Dotierungsabhängigkeit von Δ_{\min} und Δ_{\max} angegeben. Auffallend ist, daß $\Delta_{\max}/k_B T_c$ praktisch keine Dotierungsabhängig-

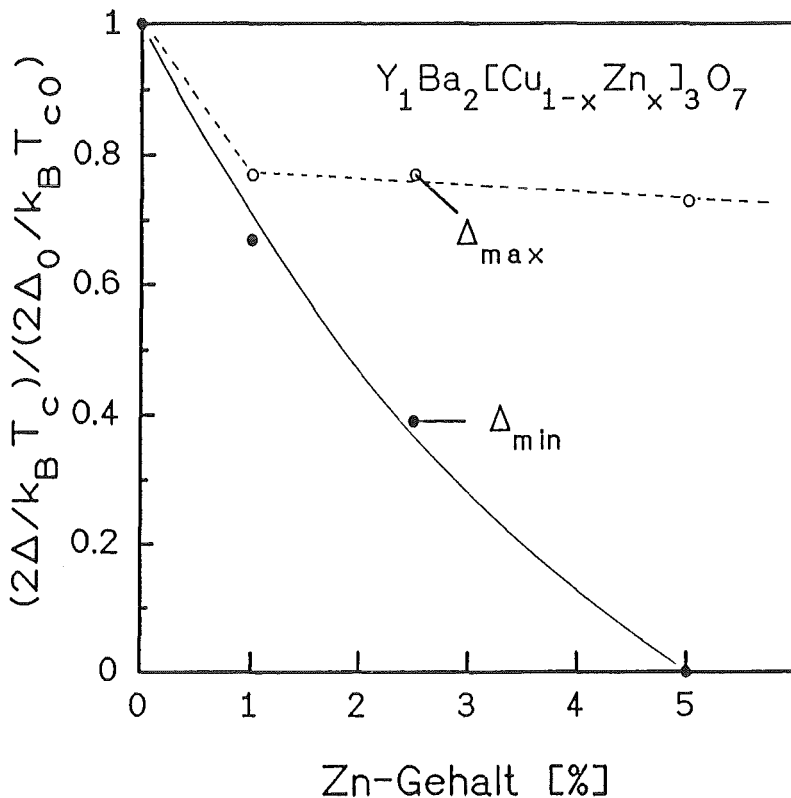


Abb. 5.16:
 Dotierungsabhängigkeit der durch Punktkontaktspektroskopie ermittelten minimalen und maximalen Gapstruktur. Die Werte sind auf die undotierte Probe normiert:
 $2\Delta_{\max}(0)/k_B T_c = 7,3$
 $2\Delta_{\min}(0)/k_B T_c = 1,8$
 [Aki 91]

keit zeigt ($\Delta_{\max}(x) \sim T_c(x)$), jedoch $\Delta_{\min}/k_B T_c$ schnell mit steigendem x gegen Null geht (Proben mit $x \geq 5\%$ weisen ein Δ_{\min} von Null auf, d.h. es ist keine Mindestlücke vorhanden). Derzeit ist die Interpretation des unterschiedlichen Verhaltens von Δ_{\max} und Δ_{\min} zwar noch unklar, doch auch diese Autoren sehen in Ihren Ergebnissen starke Hinweise für 'gapless'-Verhalten. Nimmt man an, daß sich die Energielücke (oder zumindest der gemittelt über alle Raumrichtungen dominierende Anteil) mit steigender Zn-Dotierung ähnlich wie Δ_{\min} verhält, so resultiert daraus, daß bei Zn-Konzentrationen größer als 5% keine Energielücke mehr vorhanden ist. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kalorimetrie (oberhalb von $x=4\%$ wurde kein Sprung mehr aufgelöst) und der Bestimmung der magnetischen Eindringtiefe (oberhalb von $x=4\%$ deutet sich eine Divergenz an, die eine kritische Konzentration von 6% vermuten läßt).

Abschließend kann gesagt werden, daß zwar die mit steigender Zn-Konzentration deutlicher werdenden T_c -Inhomogenitäten keine endgültigen Aussagen zulassen, jedoch die qualitativ und auch teilweise quantitativ guten Übereinstimmungen zwischen experimentellen Befunden und Vorhersagen der 'gapless'-Theorie das Modell erhärten, daß durch die Substitution von Cu durch Zn ein Supraleiter ohne Energielücke entsteht. Insbesondere durch die Bestimmung der magnetischen Eindringtiefen konnte ein neuer starker Hinweis für dieses Modell erarbeitet werden. Des weiteren konnte durch konsistente Aussagen von magnetischer Eindringtiefe und spezifischem Widerstand hinsichtlich effektiver Masse und Konzentration der Ladungsträger eine Verknüpfung von normal- und supraleitenden Eigenschaften aufgezeigt werden.

6. Reversible Magnetisierung nahe T_c

In diesem Kapitel werden Messungen der reversiblen Magnetisierung nahe T_c bei hohen Feldern vorgestellt. Die Messungen werden auf zwei Arten ausgewertet, zum einen im sogenannten Abrikosov-Limit der Ginzburg-Landau-Theorie und zum anderen durch das Anpassen einer numerischen allgemeineren Form der Ginzburg-Landau-Theorie. Aus diesen Ergebnissen werden dann durch Anwenden von bekannten Beziehungen der Ginzburg-Landau-Theorie die thermodynamischen Supraleitungs-Parameter bestimmt und mit auf direktem Wege erhaltenen Werten verglichen.

YBaCuO zeigt, wie die meisten Hoch- T_c -Supraleiter, im Gegensatz zu „konventionellen“ Supraleitern, bei hohen Magnetfeldern einen Temperaturbereich, in dem die Magnetisierungseigenschaften reversibel sind. Erst unterhalb einer sogenannten Irreversibilitäts-Temperatur T_{irr} , deren Lage stark vom Meßkriterium abhängt, ist das Magnetisierungsverhalten hysteretisch, d. h. erst dann kann ein supraleitender Transportstrom getragen werden. Oberhalb von T_{irr} kann die reversible Magnetisierung sehr gut durch die Ginzburg-Landau-Theorie beschrieben werden, wodurch ein direkter Zugang zu den thermodynamischen Supraleitungs-Parameter besteht.

Feldabhängige $m(B)$ -Messungen bei konstanter Temperatur nahe T_c haben allerdings diverse Nachteile. So ist es nötig, während der Messung die Temperatur extrem stabil zu halten ($\Delta T < 10$ mK), und die Auswertung erweist sich durch die Berücksichtigung der normalleitenden Suszeptibilität und eventuell vorhandenen paramagnetischen Verunreinigungen als schwierig. Meß- und auswertungstechnisch einfacher sind $m(T)$ -Messungen bei konstantem Magnetfeld, welche deshalb in dieser Arbeit verwendet wurden. Bei diesen Messungen wird die Probe zunächst im Nullfeld abgekühlt, dann das Magnetfeld angelegt und nun bei konstantem Feld und steigender Temperatur das magnetische Moment (zfc -Zweig) bis über T_c hinaus gemessen. Schließlich wird die Probe bei unverändertem Feld wieder abgekühlt und hierbei der fc -Zweig aufgenommen. Bei Temperaturen oberhalb von T_{irr} stimmen sowohl fc - als auch zfc -Zweig überein und können entsprechend ausgewertet werden. Im Hinblick auf eine möglichst gute Auswertbarkeit ist es angebracht, einen großen reversiblen Bereich zur Verfügung zu haben. Zur Vergrößerung des, wie oben beschrieben, echt reversiblen Bereichs ist es bei geringer Hysterese teilweise erlaubt, durch die Mittelung über fc - und zfc -Zweig einen ebenso auswertbaren quasi-reversiblen Bereich zu erzeugen.

$$\langle m \rangle = \frac{1}{2} (m_{fc} + m_{zfc}) \quad (6.1)$$

6.1 Ergebnisse im Abrikosov-Limit

Der von Abrikosov behandelte Grenzfall der Ginzburg-Landau-Theorie beschreibt den nahe B_{c2} linear verlaufenden Teil der $M(B)$ -Kurve. Diese Linearität wird auch in der $M(T)$ -Kurve nahe T_c beobachtet und bei der Auswertung verwendet. Diese im folgenden dargestellte Bestimmungsmethode wichtiger Supraleitungs-Parameter wurde für YBaCuO erstmals von Welp et al. [Wel 89] durchgeführt.

Der Schnittpunkt der linearen Extrapolationen der normal- und supraleitenden Magnetisierung wird als Übergangstemperatur $T(B_{c2})$ oder als $B_{c2}(T)$ bezeichnet, wobei B_{c2} das jeweilige Magnetfeld B einer Messung ist. In Abbildung 6.1 ist am Beispiel der undotierten Probe das Auswerteverfahren dargestellt. Trägt man die auf diese Weise ermittelten $B_{c2}(T)$ -Werte über der Temperatur auf, so erhält man die Phasengrenzlinien, wie sie in Abbildung 6.2 und 6.3 für die Orientierungen $c\parallel B$ und $c\perp B$ der Proben mit $x=0$ und 1% dargestellt sind.

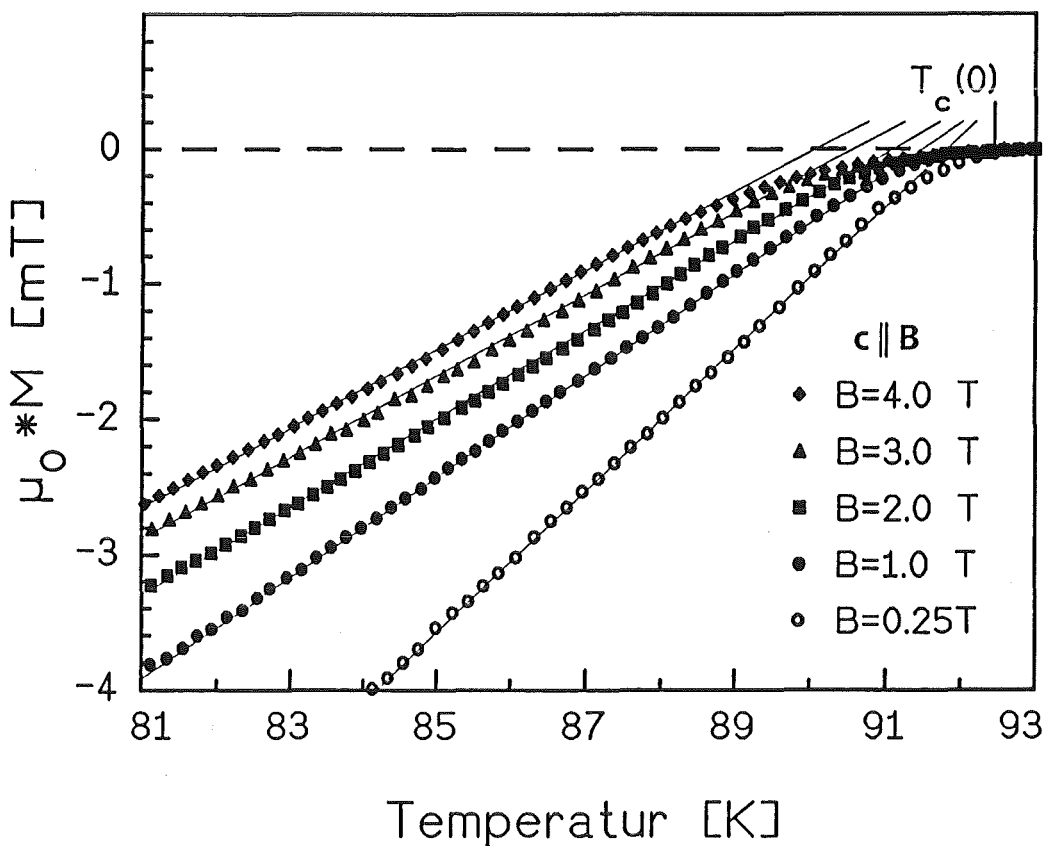


Abb. 6.1: Reversible Magnetisierung von $Y_1Ba_2Cu_3O_7$. Das obere kritische Feld ergibt sich aus dem Schnittpunkt der linearen Extrapolation der Magnetisierung im supraleitenden Zustand mit $\mu_0 M = 0$. Die Magnetisierung bei $T > T_c$ wurde subtrahiert ($\rightarrow M(T > T_c) = 0$).

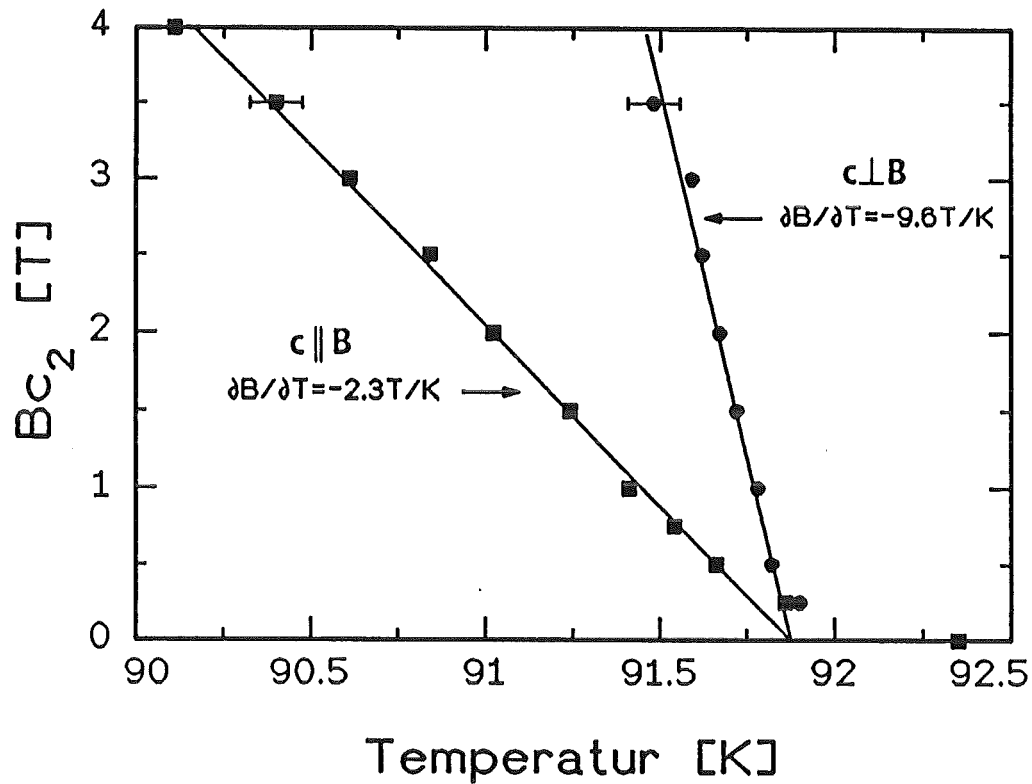


Abb. 6.2: Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes B_{c2} von $Y_1Ba_2Cu_3O_7$.

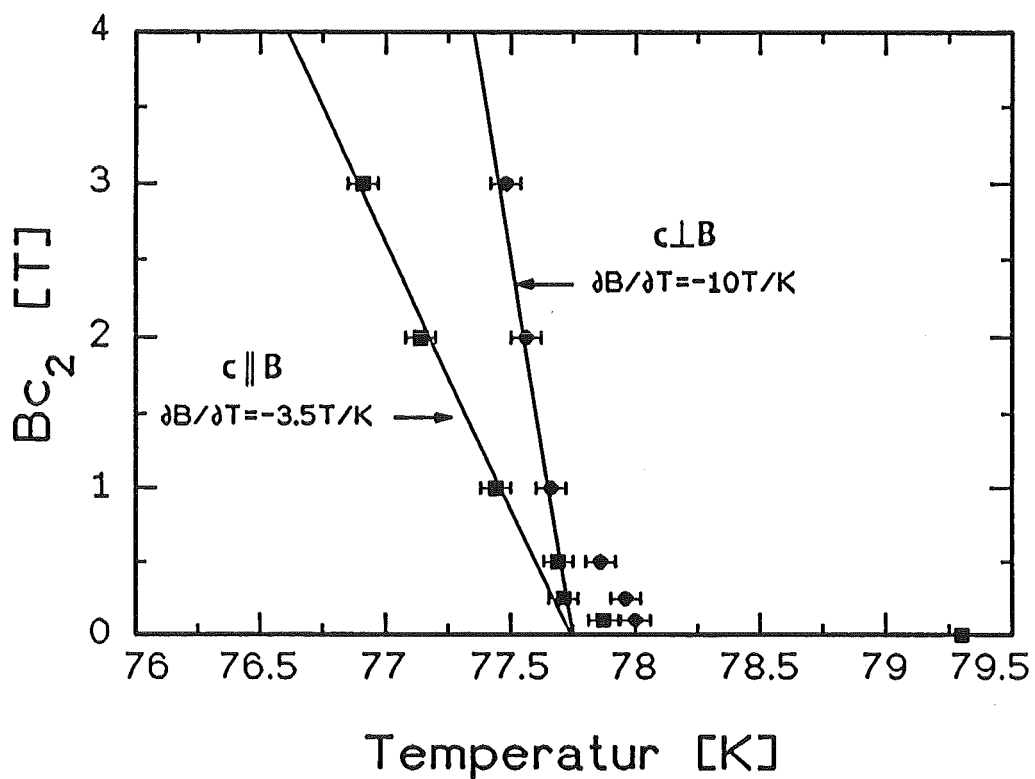


Abb. 6.3: Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes B_{c2} von $Y_1Ba_2[Cu_{1-x}Zn_x]_3O_7$, $x = 1\%$.

Aus der Steigung $\partial B_{c2}/\partial T$ können mittels der Werthamer-Helfand-Hohenberg-Formel für ein dreieckiges Flußliniengitter [Wer 66]

$$B_{c2}(0) = -0.69 \frac{\partial B_{c2}}{\partial T} \cdot T_c \quad (6.2)$$

die oberen kritischen Felder $B_{c2,c\parallel B}$ und $B_{c2,c\perp B}$ für $T=0$ bestimmt werden. Damit lassen sich durch die Beziehungen [Wel 89]

$$B_{c2,c\parallel B}(0) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{ab}^2(0)} \quad (6.3)$$

und

$$\frac{\xi_c(0)}{\xi_{ab}(0)} = \frac{B_{c2,c\parallel B}(0)}{B_{c2,c\perp B}(0)} \quad (6.4)$$

die Kohärenzlängen ξ_c und ξ_{ab} ermitteln (die Indizes c bzw. ab geben die relevante Kristallrichtung an (ξ_c ist die Kohärenzlänge in c-Richtung)). Aus den Steigungen $\partial M/\partial T$ bei B_{c2} und $\partial B_{c2}/\partial T$ lassen sich gemäß [Buc 84]

$$\frac{\partial M}{\partial T} = - \frac{1}{\beta\mu_0(2\kappa^2-1)} \frac{\partial B_{c2}}{\partial T} \quad (6.5)$$

($\beta=1.16$ für ein dreieckiges Flußliniengitter) die Ginzburg-Landau-Parameter $\kappa_{c\parallel B}$ und $\kappa_{c\perp B}$ berechnen. Hiermit sind alle Größen bekannt, um die magnetischen Eindringtiefen λ_{ab} und λ_c , die unteren kritischen Felder $B_{c1,c\parallel B}$ und $B_{c1,c\perp B}$ und das thermodynamische kritische Feld $B_{c,th}$ gemäß folgender Beziehungen [Buc 84] ermitteln zu können:

$$\lambda_{ab}(0) = \xi_{ab}(0) \kappa_{c\parallel B} \quad (6.6)$$

$$\lambda_c(0) = \frac{\kappa_{c\perp B}^2 \xi_{ab}(0) \xi_c(0)}{\lambda_{ab}(0)} \quad (6.7)$$

$$\frac{B_{c1}}{B_{c2}} = \frac{\ln \kappa}{2 \kappa^2} \quad (6.8)$$

$$B_{c,th} = \frac{B_{c2}}{\kappa \sqrt{2}} \quad (6.9)$$

Die so gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 (S. 63) im Vergleich mit den Ergebnissen aus Abschnitt 6.3 sowie mit direkt gemessenen Größen zusammengestellt.

Diese Art der Auswertung basiert im wesentlichen auf der Bestimmung der Phasengrenze $B_{c2}(T)$ sowie auf Anwendung der Gleichung (6.5). Gerade in (6.5) spiegelt sich der Abrikosov-Limit wieder, wobei die Steigung $\partial M/\partial T$ in diesem Fall nicht feldabhängig sein sollte. Im Gegensatz hierzu beobachtet man experimentell sehr wohl eine ausgeprägte Magnetfeld-Abhängigkeit der Steigung. Die Steigung $\partial M/\partial T$ wird mit zunehmendem Feld immer geringer und scheint bei höheren Feldern asymptotisch einem Grenzwert zuzustreben. Aufgrund der sich verändernden Steigung muß geschlossen werden, daß die Auswertung im Rahmen des Abrikosov-Limit strenggenommen falsch ist. Daß die Rahmenbedingungen des Abrikosov-Limits zumindest bei Magnetfeldern, die klein gegenüber $B_{c2}(0)$ sind, nicht erfüllt sind, wurde in der Arbeit von Hao et al. [Hao 91] gezeigt. Eine Analyse der dort vorgestellten Daten (Einkristall; $T_c=94,1$ K; $B_{c,th}=1,1$ T; $\kappa_{c||B}=57$) zeigt, daß nur Datenpunkte, welche die Bedingung

$$\frac{B}{T_c - T} \geq 0,5 \frac{T}{K} \quad (6.10)$$

erfüllen im Abrikosov-Limit liegen. Dies bedeutet, daß bei einem Meßfeld von 2 T nur Punkte oberhalb von ca. 90 K innerhalb des zulässigen Bereichs liegen. Diese Temperaturen liegen jedoch schon so nahe an $T_c(0)$, daß Fluktuations-Effekte signifikanten Einfluß haben ($M(T)$ ist nicht linear, sondern konkav gekrümmt) und diese Datenpunkte nicht mehr auf diese Weise ausgewertet werden dürfen. Folgt man dieser Interpretation, so ist evident, daß nur bei Messungen mit Magnetfeldern größer als 5 T gut auswertbare Daten zu erwarten sind, d. h. $\partial M/\partial T$ sollte feldunabhängig werden, und es sollte ein für die Auswertung geeigneter Temperaturbereich $T_c - T$ existieren, der größer als 10 K ist. Ergebnisse, die bei Magnetfeldern unter 5 T auf der Basis des Abrikosov-Limit erzielt wurden, sollten zurückhaltend beurteilt werden.

6.2 Numerische Ginzburg-Landau-Beschreibung

Die allgemeine Form der Ginzburg-Landau-Theorie vermag das reversible $M(H)$ -Verhalten im ganzen Feldbereich zwischen $B=0$ und B_{c2} sowie, unter Kenntnis der $H_c(T)$ -Abhängigkeit, auch den $M(T)$ -Verlauf zu beschreiben. Da diese Beschreibung nicht in analytisch geschlossener Form darzustellen ist, haben Hao et al. [Hao 91] eine numerische Methode vorgeschlagen, die im wesentlichen der von Koppe und Willebrand [Kop 70] gleicht und in der Lage ist, das $M(H)$ -Verhalten im Bereich $B_{c1} < B \leq B_{c2}$ richtig wiederzugeben. Damit kann, mit der Kenntnis der $H_c(T)$ -Abhängigkeit, auch das $M(T)$ -Verhalten in einem wesentlich

größeren T-Bereich beschrieben werden als im Abrikosov-Limit. Im folgenden wird das Auswertungsverfahren von Hao et al. für das M(H)-Verhalten sowie die daraus folgende M(T)-Berechnung unter Verwendung einer geeigneten H_c(T)-Abhängigkeit skizziert.

Hao et al. leiteten für einen reversiblen Typ II-Supraleiter folgenden h(b)-Zusammenhang (Angaben im CGS-System) ab:

$$h(b) = \frac{\kappa f_\infty^2 \xi_v^2}{2} \left(\frac{1-f_\infty^2}{2} \ln \left(\frac{2}{b \kappa \xi_v^2} + 1 \right) - \frac{1-f_\infty^2}{2+b \kappa \xi_v^2} + \frac{f_\infty^2}{(2+b \kappa \xi_v^2)^2} \right) + \frac{f_\infty^2 (2+3b \kappa \xi_v^2)}{2\kappa (2+b \kappa \xi_v^2)^3} +$$

$$+ b + \frac{f_\infty}{2 \kappa \xi_v K_1(f_\infty \xi_v)} \left(K_0(\xi_v (f_\infty^2 + 2b \kappa)^{1/2}) - \frac{b \kappa \xi_v K_1(\xi_v (f_\infty^2 + 2b \kappa)^{1/2})}{(f_\infty^2 + 2b \kappa)^{1/2}} \right) \quad (6.11)$$

Hierbei sind h und b das Magnetfeld bzw. die magnetische Induktion in reduzierten Einheiten ($h = H/(\sqrt{2}H_{c, th})$; $b = B/(\sqrt{2}B_{c, th})$) und $K_n(x)$ modifizierte Besselfunktionen n-ter Ordnung [Lac 55]. f_∞ bzw. ξ_v sind zwei Variationsparameter, die die Ausdehnung des effektiven Flußlinien-Kerns bzw. die Unterdrückung des Ordnungsparameters darstellen, und durch folgende Beziehungen gegeben sind:

$$f_\infty^2 = 1 - \left(\frac{b}{\kappa} \right)^4 \quad (6.12)$$

$$\left(\frac{\xi_v}{\xi_{v0}} \right)^2 = \left(1 - 2 \left(1 - \frac{b}{\kappa} \right)^2 \frac{b}{\kappa} \right) \left(1 + \left(\frac{b}{\kappa} \right)^4 \right) \quad \text{für } \kappa > 10 \quad (6.13)$$

$$\xi_{v0} = \sqrt{2} \kappa \left(1 - \frac{K_0^2(\xi_{v0})}{K_1^2(\xi_{v0})} \right)^{1/2} \quad (6.14)$$

Durch diese implizite Darstellung der B(H)-Abhängigkeit läßt sich die Magnetisierung wie üblich (hier wieder SI-System) bestimmen:

$$M(H) = \frac{B}{\mu_0} - H \quad (6.15)$$

In (6.15) ist H das innere Magnetfeld, d. h. im allgemeinen Fall müssen Entmagnetisierungskorrekturen berücksichtigt werden. Für Felder $H \gg H_{c1}$ ist die Magnetisierung jedoch klein gegenüber H, und das innere Feld kann in guter Näherung dem äußeren Feld gleichgesetzt werden. Diese Beschreibung des M(H)-Verhaltens benötigt, wie in der Ginzburg-Landau-Theorie üblich, nur 2 Parameter: das thermodynamische kritische Magnetfeld H_c sowie den Ginzburg-Landau-Parameter κ.

Zur Bestimmung von $M(T)$ benötigt man die Temperaturabhängigkeit von $H_c(T)$, durch die die Kopplungsstärke in die Beschreibung einfließt. Hao et al. haben die BCS-Temperaturabhängigkeit

$$\frac{H_c}{H_c(0)} = 1.7367 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \left(1 - 0.2730 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) - 0.0949 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^2\right) \quad (6.16)$$

zum Beschreiben Ihrer Daten verwendet (Die T-Abhängigkeit von (6.16) beschreibt den wahren BCS-Verlauf für Werte von $T/T_c > 0.6$ besser, als die üblicherweise verwendete $(1 - (T/T_c)^2)$ -Abhängigkeit [Cle 66]). Da jedoch viele Hinweise für eine starke Kopplung in YBaCuO sprechen, ist es angebracht, einen $H_c(T)$ -Zusammenhang zu verwenden, der diesem eher gerecht wird. Bei Analysen spezifischer Wärme-Sprünge bei T_c von $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ -Proben zeigte es sich, daß nach Abzug von Fluktuations-Anteilen die spezifische Wärme im supraleitenden Zustand sehr gut durch ein verallgemeinertes Zweiflüssigkeits-Modell [Gor 34] zu beschreiben war (das Anpassen eines BCS-Verlaufs führte zu deutlich schlechteren Übereinstimmungen) [Fra 91]. Die allgemeine Form des Zweiflüssigkeiten-Modells ergibt folgende Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes (Herleitung siehe Anhang):

$$\left(\frac{H_c(T)}{H_c(0)}\right)^2 = 1 + \frac{1-\alpha}{\alpha} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \quad (6.17)$$

Hierin ist α ein Anpass-Parameter mit zulässigen Werten zwischen Null und Eins, der die Kopplungsstärke beschreibt. Für $\alpha=0.395$ ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit dem BCS-Verhalten, $\alpha=0.5$ entspricht gerade dem sonst üblichen Zweiflüssigkeiten-Modell (vgl. Kap. 5.1). Eine auffallend gute Übereinstimmung zwischen Modell und spezifischer Wärme-Daten ergab sich bei der Wahl von $\alpha \approx 0,6$ [Fra 91], wodurch auch diese Ergebnisse für einen stark koppelnden Charakter sprechen. Hierdurch und in Anlehnung an die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eindringtiefe (Kap 5.1) wird bei den folgenden Auswertungen das Zweiflüssigkeiten-Modell mit $\alpha=0,6$ zugrunde gelegt. In Abbildung 6.4 ist die Temperaturabhängigkeit der BCS-Beschreibung, des Zweiflüssigkeiten-Modells sowie der $(1 - (T/T_c)^2)$ -Verlauf von $H_c(T)$ normiert auf $H_c(0)$ dargestellt. Deutlich zu sehen ist der gegenüber dem BCS-Verlauf stärker koppelnde Charakter für $\alpha=0,6$.

In dieser Arbeit erfolgt die numerische Berechnung von $M(T)$ für ein vorgegebenes Magnetfeld H nun auf folgende Weise: Nach Vorgabe der thermodynamischen kritischen Temperatur T_c , des thermodynamischen kritischen Feldes $H_{c,th}$ und dem für die untersuchte Orientierung entsprechenden Ginzburg-Landau-

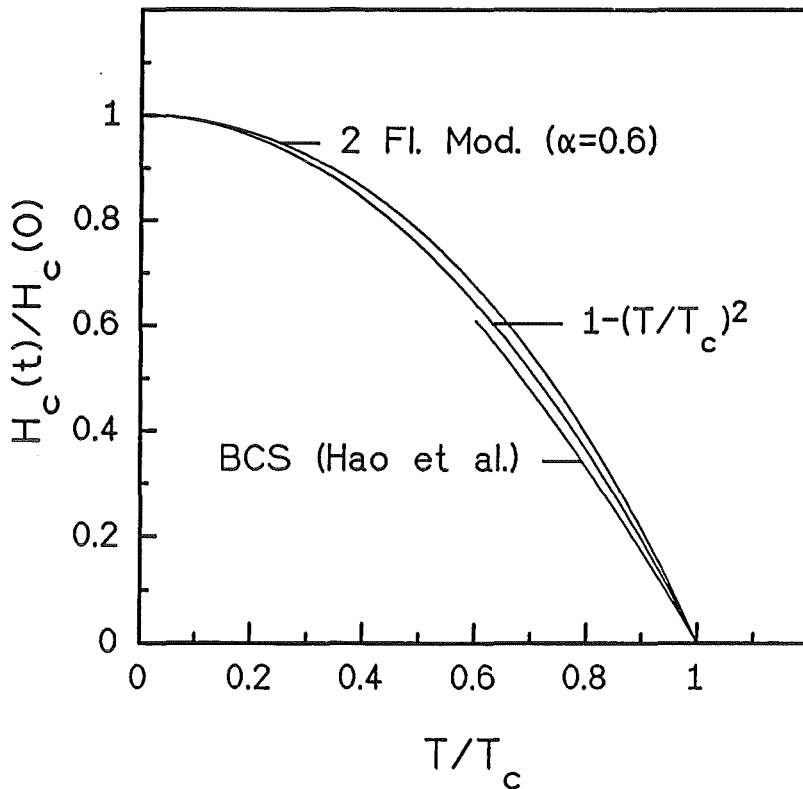


Abb. 6.4:
 Vergleich der Temperaturabhängigkeiten von BCS-, Zweiflüssigkeits-Modell- sowie dem parabolischen $(1-(T/T_c)^2)$ -Verhalten. Zu erkennen ist das gegenüber dem BCS-Verlauf stärker kopelnde Verhalten des Zweiflüssigkeits-Modells mit $\alpha=0,6$.

Parameters $\kappa_{c\parallel B}$ bzw. $\kappa_{c\perp B}$ wird, unter Verwendung von Gl. (6.17), das entsprechende reduzierte Magnetfeld

$$b = \frac{H}{\sqrt{2} H_{c,th}(T)} \quad (6.18)$$

bestimmt. Mit Gl. (6.11) ergibt sich hieraus die reduzierte magnetische Induktion und mit Gl. (6.15) die zugehörige Magnetisierung $M(T,H)$.

Für die Steigung $\partial H_c/\partial T$ bei T_c ergibt sich:

$$\left. \frac{\partial H_c}{\partial T} \right|_{T=T_c} = - \left(\frac{2}{1-\alpha} \right)^{1/2} \frac{H_c(0)}{T_c} = - \sqrt{5} \frac{H_c(0)}{T_c} \quad (6.19)$$

Damit kann die Sprunghöhe der spezifischen Wärme bei T_c bezogen auf das Einheitsvolumen gemäß der Rutgers-Formel [Rut 36]

$$\frac{\Delta c_p}{T_c} = \mu_0 \left(\left. \frac{\partial H_{c,th}}{\partial T} \right|_{T=T_c} \right)^2 \quad (6.20)$$

bestimmt und mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden.

6.3 Ergebnisse der numerischen Anpassung und Zusammenstellung der Daten

Zur Beschreibung der experimentellen Daten in der numerischen Form der Ginzburg-Landau-Theorie wurden die in Tabelle 6.1 zusammengestellten thermodynamischen Parameter verwendet.

x [%]	T_c [K]	$B_{c, th}$ [T]	$\kappa_{c B}$	$\kappa_{c\perp B}$
0	93,4	$1,10 \pm 0,07$	62 ± 5	275 ± 20
1	79,0	$0.61 \pm 0,05$	59 ± 5	220 ± 20

Tab. 6.1: Zusammenstellung der zur numerischen Beschreibung der experimentellen $M(T)$ -Daten von $Y_1Ba_2[Cu_{1-x}Zn_x]_3O_7$ nötigen Parameter

In den Abbildungen 6.5 und 6.6 sind die $M(T)$ -Meßdaten zusammen mit den Fit-ergebnissen für die Proben mit $x=0$ und 1% und den Orientierungen $c||B$ und $c\perp B$ dargestellt. Bei der Anpassung wurden den Messungen bei hohen Feldern mehr Gewicht gegeben, da dort der echt reversible Temperaturbereich größer war.

Bei der undotierten Probe ist die Übereinstimmung zwischen Fit und Meßdaten nur grob erfüllt. Zwar wird, insbesondere in der Orientierung $c||B$, die Magnetfeldabhängigkeit einigermaßen wiedergegeben, aber die Steigungen der Fitkurven unterscheidet sich bei tiefen Temperaturen doch merklich von der der Meßdaten (Fitkurve ist konkav gekrümmt während die Meßkurve sehr gut linear verläuft (vgl. auch Abb. 6.1)). Möchte man eine bessere Übereinstimmung, insbesondere im Krümmungsverhalten, haben, so gelingt dies nur durch deutlich größere κ - und $B_{c, th}$ -Werte (z. B. $\kappa_{c||B} > 100$, $B_{c, th} \approx 2$ T), die aber aufgrund der daraus resultierenden sehr großen spez. Wärme Sprünge ($\Delta c_p/T_c > 100$ mJ/mol K²) und sehr kleinen Kohärenzlängen ($\xi_{ab} < 10\text{\AA}$) sehr fragwürdig sind.

Im Fall der Probe mit $x=1\%$ ist die Übereinstimmung zwischen Fit und Messung besser, sowohl in der Beschreibung der Feldabhängigkeit als auch in der Krümmung der Kurven. Der Grund für diese bessere Übereinstimmung liegt darin, daß die $M(T)$ -Daten gegenüber den der undotierten Probe leicht konkav gekrümmt sind. Bei der Anpassung an die Meßdaten der Orientierung $c\perp B$ wurde die Messung bei $B=3$ T aufgrund von Unsicherheiten bei den Rohdaten weniger stark berücksichtigt.

Vergleicht man nun die unterschiedliche Fitqualität für $x=0$ und 1% mit Ergebnissen der spezifischen Wärme (Abb. 1.2), so stellt man fest, daß die undotierte Probe im Gegensatz zur Probe mit $x=1\%$ deutlich ausgeprägtere Fluktuations-

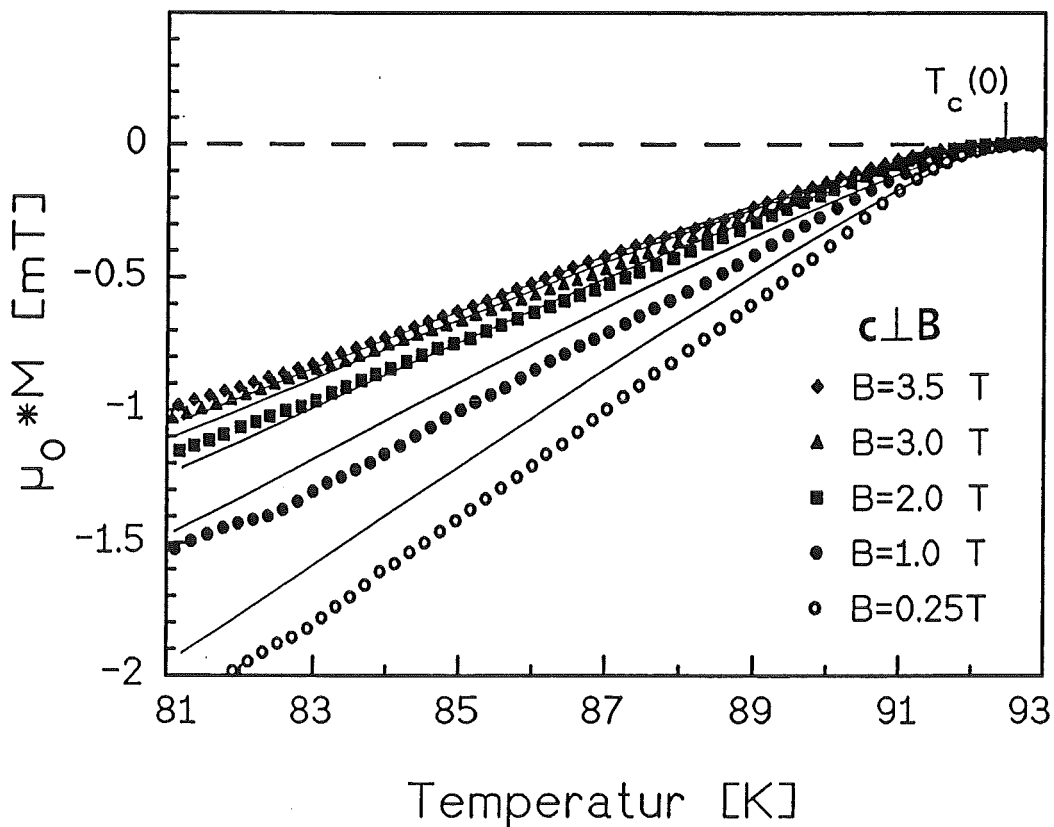
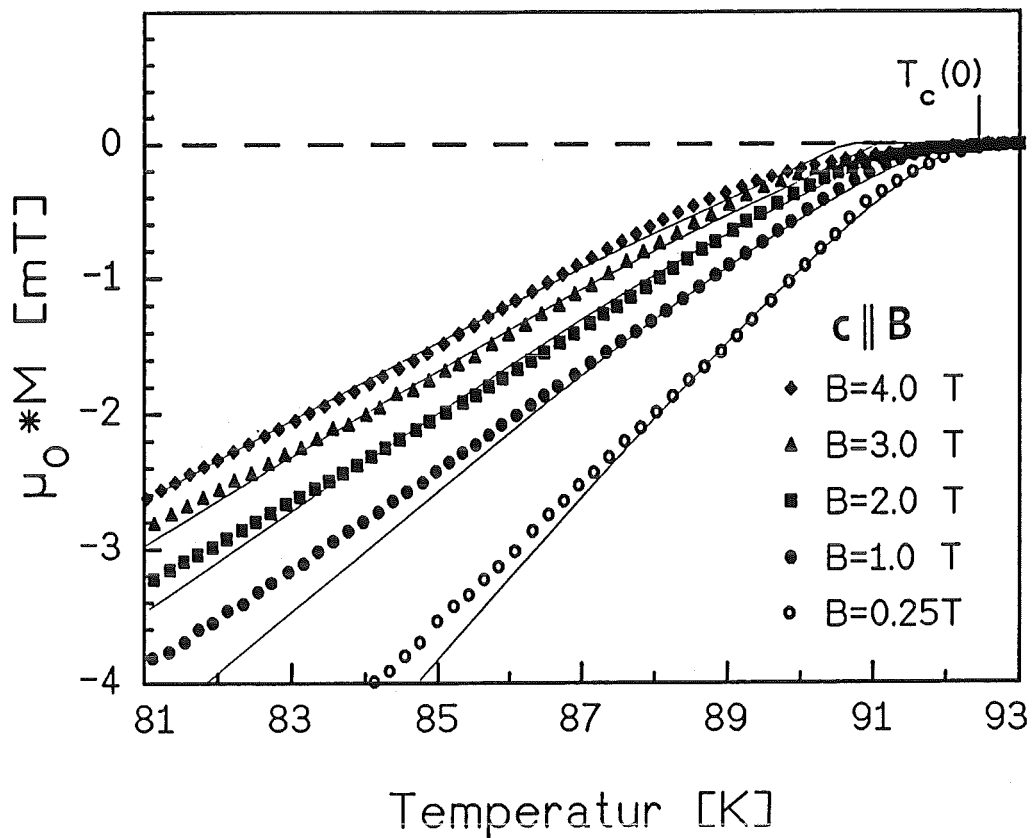


Abb. 6.5: Vergleich der experimentell ermittelten reversiblen Magnetisierung von $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ mit Fits (durchgezogene Linien), die aus einer numerischen Form der Ginzburg-Landau-Theorie resultieren.

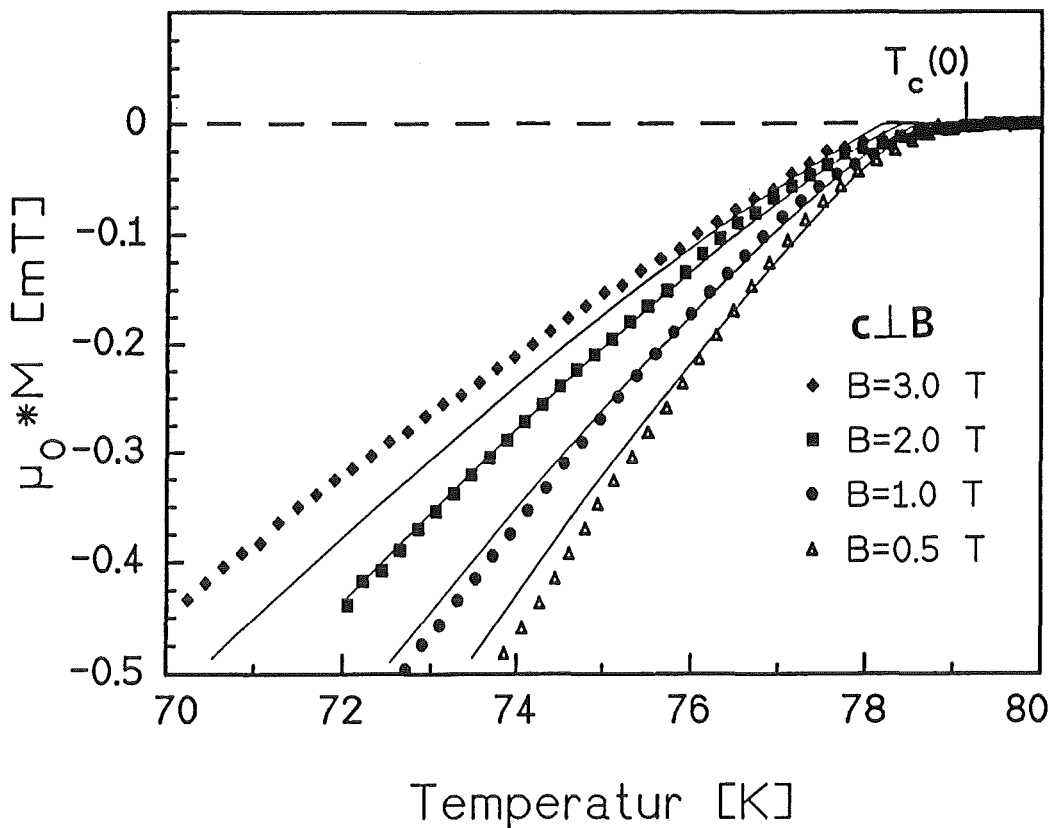
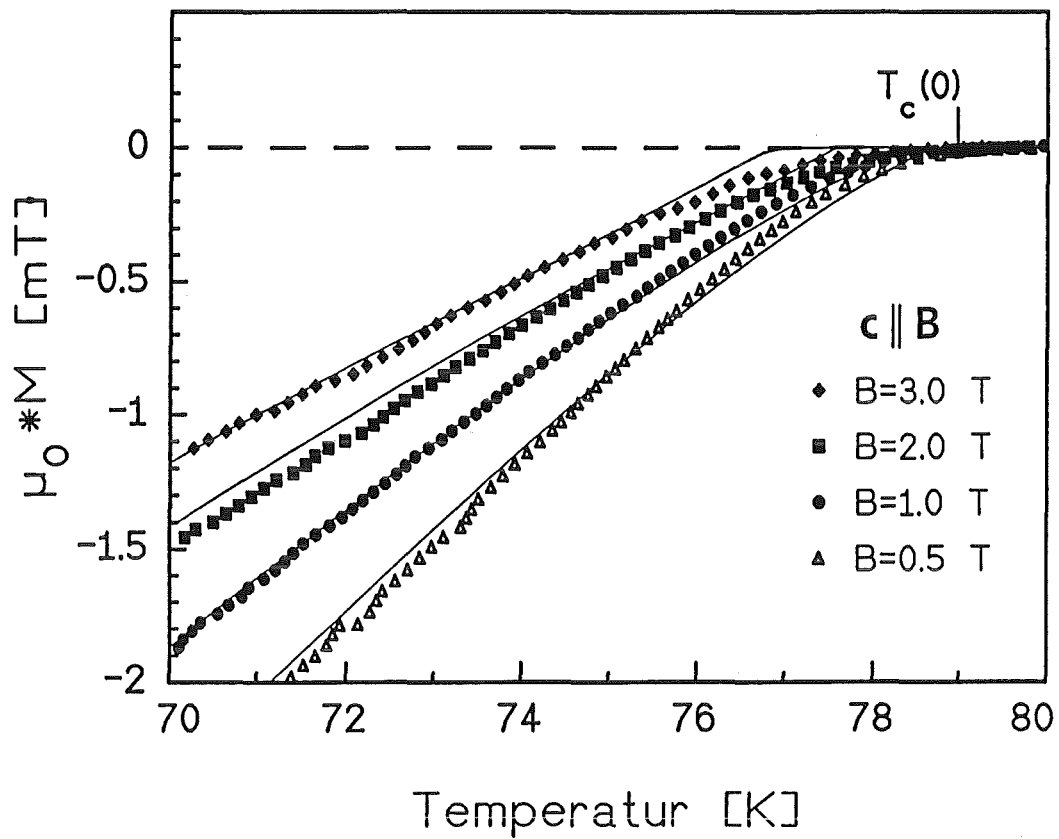


Abb. 6.6: Vergleich der experimentell ermittelten reversiblen Magnetisierung von $Y_1Ba_2[Cu_{99\%}Zn_{1\%}]_3O_7$ mit Fits (durchgezogene Linien), die aus einer numerischen Form der Ginzburg-Landau-Theorie resultieren.

effekte zeigt. Man könnte daher vermuten, daß gerade die Fluktuationen eine Ursache für den extrem linearen $M(T)$ -Verlauf sein könnten. Als Folge ergäbe sich, daß bei der Auswertung zunächst die Fluktuations-Anteile beschrieben und subtrahiert werden müssen, ehe die Anpassung der Ginzburg-Landau-Theorie erfolgt.

Aus den in Tabelle 6.1 gegebenen thermodynamischen Größen lassen sich nun mittels der Gleichungen (6.2) bis (6.9) sowie (6.19) und (6.20) alle thermodynamischen Supraleitungs-Parameter bestimmen. In Tabelle 6.2 sind die Ergebnisse für die untersuchten c -Achsen texturierten Proben mit $x=0$ und 1% im Vergleich zu den an Einkristallen gewonnenen Ergebnissen von Welp et al. und Hao et al., und zu direkt gemessenen Größen ($\Delta c_p/T_c$, λ_{ab} , λ_c) dargestellt.

Die Daten der undotierten Probe (ausgewertet im Abrikosov-Limit) sind vergleichbar mit den Werten, die Welp et al. gefunden haben. Die dotierte Probe zeigt, bei gleicher Auswertung, im Vergleich dazu ein unerwartetes Verhalten. So erscheint das Ergebnis, daß die Kohärenzlänge innerhalb der ab -Ebene ab - und gleichzeitig in der c -Richtung stark zunimmt, ebenso unverständlich, wie die bei nur geringem Dotierungsgehalt stark angestiegenen κ -Werte. Ein Vergleich des errechneten Sprungs der spezifischen Wärme mit Meßwerten erteilt diesem Auswertverfahren jedoch aufgrund der Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen keine definitive Absage.

Die durch Anpassung des numerischen Ginzburg-Landau-Verhaltens erhaltenen Daten der undotierten Probe stimmen sowohl sehr gut mit den Ergebnissen von Hao et al., als auch mit den von Welp et al. überein. Diese Übereinstimmung kann zwar als gewisse Legitimation der obigen Auswertung angesehen werden, doch ist zu bedenken, daß die extreme Linearität der $M(T)$ -Daten im Rahmen des allgemeineren numerischen Verfahrens unverstanden ist und eventuell fluktuationsbedingt ist. Falls letzteres der Fall sein sollte (Analysen spezifischer Wärmemessungen zeigen starke Fluktuationsanteile bis zu Temperaturen weit unterhalb von T_c ($T-T_c > 30K$) [Ind 91, Fra 91]) wären die Ergebnisse beider Auswertverfahren in Frage zu stellen.

Bei der dotierten Probe unterscheiden sich jedoch die mittels der numerischen Anpassung ermittelten Größen drastisch von den durch lineare Extrapolation erzielten Daten. Da hier das numerische Verfahren eindeutig leichter befriedigend durchzuführen war als die lineare Auswertung, erscheinen diese Ergebnisse, auch durch die Werte selbst, glaubhafter. So zeigte die dotierte Probe deutliche Anzeichen für eine geschwächte Supraleitung (T_c und B_c 's sind abgesenkt), die Ginzburg-Landau-Parameter sind, wie für niedrige Dotierungsanteile erwartet,

	Zn=0% AL	Zn=1% AL	Zn=0% num. GL	Zn=1% num GL	Welp AL	Hao num. GL
T_c [K]	92,4	79,0	92,4	79,0	92,5	94,1
$B_{c, th}$ [T]	$1,68 \pm 0,1$	$1,20 \pm 0,1$	$1,10 \pm 0,07$	$0,61 \pm 0,05$	$1,35 \pm 0,15$	$1,10 \pm 0,06$
$B_{c2, c B}$ [T]	149 ± 19	192 ± 22	$96,5 \pm 8$	$49,2 \pm 4$	122	112 ± 16
$B_{c1, c B}$ [mT]	79 ± 5	48 ± 9	52 ± 9	31 ± 6	78	78 ± 1
ξ_{ab} [Å]	$14,9 \pm 1$	$13,1 \pm 0,8$	$18,5 \pm 0,8$	$25,9 \pm 1$	16,2	$17,2 \pm 1,2$
$\kappa_{c B}$	60 ± 6	95 ± 9	62 ± 5	57 ± 5	56 ± 4	57 ± 5
λ_{ab} rech [Å]	920 ± 150	1250 ± 220	1150 ± 150	1480 ± 190	960	980 ± 150
λ_{ab} mess [Å]	1450 ± 290	2890 ± 580	1450 ± 290	2890 ± 580	-	-
$B_{c2, c\perp B}$ [T]	610 ± 58	548 ± 109	428 ± 31	198 ± 17	674	-
$B_{c1, c\perp B}$ [mT]	26 ± 6	15 ± 7	16 ± 3	10 ± 3	14	-
ξ_c [Å]	$3,6 \pm 1$	$7,6 \pm 1,1$	$4,16 \pm 0,8$	$6,42 \pm 0,8$	3,0	-
$\kappa_{c\perp B}$	260 ± 20	330 ± 25	275 ± 20	230 ± 20	380 ± 30	-
λ_c rech [Å]	3940 ± 790	8600 ± 2500	5070 ± 1600	5960 ± 1900	7300	-
λ_c mess [Å]	7600 ± 1500	9200 ± 2000	7600 ± 1500	9200 ± 2000	-	-
$\Delta c_p / T_c$ rech [mJ/molK ²]	53 ± 5	41 ± 6	59 ± 4	$24,8 \pm 4$	36 ± 6	-
$\Delta c_p / T_c$ mess [mJ/molK ²]	46 ± 6	32 ± 4	46 ± 6	32 ± 4	-	-

Tab. 6.2: Vergleich thermodynamischer Supraleitungs-Parameter
Mit Ausnahme von T_c und $\Delta c_p / T_c$ beziehen sich alle Angaben auf $T=0$.
num GL = Auswertung mittels numerischer Form der Ginzburg-Landau-Theorie; AL = Abrikosov-Limit-Auswertung; mess = direkte Messung; rech = errechneter Wert

nur sehr gering verändert und alle Kohärenzlängen und Eindringtiefen sind erhöht. Diese Ergebnisse fügen sich dadurch sehr gut in das bestehende Bild einer durch Zn-Dotierung induzierten 'gapless'-Supraleitung. Denn in Übereinstimmung mit Vorhersagen der 'gapless'-Theorie beobachtet man nicht nur eine Schwächung der Supraleitung, sondern auch eine Abschwächung des zwei-dimensionalen Charakters der undotierten Probe in Richtung auf einen drei-dimensionalen isotropen Supraleiter.

Die ermittelten magnetischen Eindringtiefen lagen bei beiden Auswertverfahren tendenziell immer unter den experimentellen Werten, insbesondere bei der Orientierung $c \parallel B$. Daher muß man sich fragen, ob entweder die Auswertverfahren diesbezüglich fehlerhaft sind oder ob die Meßwerte nicht die wahren intrinsischen Eindringtiefen darstellen. Letzteres wäre dann der Fall, wenn durch sogenannte Intrakorn-'weak links' die gemessenen effektiven Eindringtiefen größer als die intrinsischen Eindringtiefen werden [Hyl 89]. Gegen dieses Modell spricht jedoch die gute Übereinstimmung der an verschiedenen $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ -Proben und mittels unterschiedlicher Methoden ermittelten experimentellen Daten von Tabelle 5.2. Auch die *zfc*-Zweige der Niederfeld-Messungen ($B_a < 10$ G) zeigen keine feststellbare Magnetfeldabhängigkeit. Hieraus kann geschlossen werden, daß falls doch Intrakorn-'weak links' vorhanden sein sollten, diese von sehr einheitlicher Qualität sind und nicht um Größenordnungen niedrigere Transportströme tragen, wie das eigentliche 'bulk'-Material.

Zusammenfassend kann zu diesen thermodynamischen Daten gesagt werden, daß die Auswertung im Rahmen der numerischen Form der Ginzburg-Landau-Theorie die besseren Ergebnisse liefert, insbesondere wenn, wie bei der dotierten Probe, Fluktuationseffekte weniger stark ausgeprägt sind. Die so gewonnenen Supraleitungs-Parameter sind im wesentlichen konsistent mit direkt gemessenen Werten, wodurch die Auswertung eine gewisse Abrundung erfährt. Die Unterschiede bei den Absolutwerten der magnetischen Eindringtiefen sind zwar noch unverstanden, doch stimmt zumindest qualitativ die Dotierungs-Abhängigkeit mit den direkten Messungen überein. Das für Zn-dotiertes $YBaCuO$ vorgeschlagene Modell einer 'gapless'-Supraleitung wird durch diese Daten gestützt, denn wie durch das Verhalten klassischer 'gapless'-Systeme erwartet, beobachtet man eine Schwächung der Supraleitung und einen Abbau der Anisotropie.

7. Zusammenfassung

Die Substitution von Cu durch Zn in $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ hat viele interessante Effekte zur Folge, die denjenigen klassischer 'gapless'-Systeme sehr ähnlich sind. Zur Beschreibung dieser dotierungsabhängigen Effekte gab es zwei im Ansatz völlig gegensätzliche Modelle: Zum einen, daß durch die Zn-Substitution ein 'gapless'-Supraleiter entsteht, und zum anderen, wonach die Zn-Substitution lediglich den supraleitenden Volumenanteil reduzieren sollte, d. h. die Probe mehrphasig wird.

Zur Lösung der Frage, welches der beiden Modelle zu favorisieren ist, wurden in der vorliegenden Arbeit an einer qualitativ hochwertigen $Y_1Ba_2[Cu_{1-x}Zn_x]_3O_7$ -Probenserie mittels Magnetisierungsmessungen sowohl der supraleitende Volumenanteil ermittelt als auch Supraleitungs-Parameter bestimmt.

Die Untersuchung des supraleitenden Volumenanteils an Sinterproben mittels Messung des Meißner-Effekts zeigte, daß diese Probenart bei derartigen Untersuchungen nur sehr unbefriedigende Aussagen zuläßt. Die Gründe hierfür liegen in der Granularität, der Porösität und dem Pinning dieser Proben.

Qualitativ wesentlich bessere Ergebnisse lieferten Messungen an Proben mit guter c-Achsen Textur. Diese zeigten einen Meißner-Anteil, der bei allen Proben die gleiche Magnetfeldabhängigkeit aufwies und dessen Abweichung vom vollständigen Flußausstoß sehr gut durch 'Pinning'-Effekte verstanden werden kann. Damit konnte bei allen Proben, d. h. unabhängig vom Zn-Gehalt ($x \leq 5\%$) und der Orientierung, auf vollständige Volumensupraleitung geschlossen werden. Hierdurch kann eine substitutionsbedingte Unterdrückung des supraleitenden Volumenanteils mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden.

Aufgrund der an den c-Achsen texturierten Proben nicht mehr beobachtbaren Granularität und der Magnetfeldunabhängigkeit der $M(T)_{zfc}$ -Zweige ($B_a \leq 1mT$) konnten aus diesen die magnetischen Eindringtiefen extrahiert werden. Mit steigender Zn-Dotierung steigen sowohl λ_{ab} als auch λ_c an, während deren Anisotropie (λ_c/λ_{ab}) abnimmt. Das Ansteigen der Eindringtiefen und die Abnahme der Anisotropie können verstanden werden im Bild einer durch magnetische Störstellen induzierten 'gapless'-Supraleitung. Vergleiche von experimentellen Befunden mit theoretischen Vorhersagen zur 'gapless'-Supraleitung zeigten zum Teil überzeugend gute Übereinstimmung. Messungen des spezifischen Widerstandes ergaben einen mit steigendem Zn-Gehalt anwachsenden halbleiterähnlichen Anteil, der möglicherweise auf magnetisch bedingte Korrelationseffekte zurückzuführen ist. Diese mit den Daten der magnetischen Eindringtiefen konsistente Erklärung zeigt eine Verknüpfung von normal- und supraleitenden

Eigenschaften auf. Eindeutige Aussagen über den tatsächlichen Mechanismus ließen sich jedoch aufgrund anzunehmender T_c -Inhomogenitäten nicht machen. Es gibt Hinweise dafür, daß diese T_c -Inhomogenitäten ihre Ursache in lokal unterschiedlichen Zn-Konzentration haben und daß ein möglicherweise vorhandenes Löslichkeitsproblem den eigentlichen 'gapless'-Bereich ($x > 3\%$) prinzipiell verschleiert.

Messungen der reversiblen Magnetisierung ermöglichten den Zugang zu allen thermodynamischen Supraleitungs-Parametern. Dabei offenbarte die Analyse der Daten der undotierten Probe ein gewisses Auswertungs-Dilemma. So ist die bisher üblicherweise in der Literatur verwendete Auswertung im sogenannten Abrikosov-Grenzfall zumindest für YBaCuO bei magnetischen Induktionen kleiner als 4 T weit außerhalb dessen Gültigkeitsbereichs. Die Auswertung im Rahmen einer allgemeineren numerischen Formulierung der Ginzburg-Landau-Theorie lieferte jedoch aufgrund der extrem guten Linearität der $M(T)$ -Daten nicht ganz befriedigende Ergebnisse. Möglicherweise liegt die Ursache hierfür in den bislang nicht berücksichtigten Fluktuationseffekten, welche bei der Auswertung kalorimetrischer Daten sehr wohl bis zu tiefen Temperaturen ($T_c - T \approx 30$ K) zu berücksichtigen sind. Die Auswertung der 1%Zn-Probe zeigte, daß im Vergleich zur Auswertung im Abrikosov-Limit der Beschreibung mit der numerischen Form der Ginzburg-Landau-Theorie zuverlässigere Werte zu entnehmen sind.

Ein Vergleich der an der undotierten und der 1%Zn-Probe gewonnenen Daten ergab ein mit Aussagen der 'gapless'-Theorie konsistentes Bild. So bewirkt die Zn-Dotierung eine Schwächung der Supraleitung, indem T_c und die kritischen Felder abgesenkt werden, und induziert durch den Abbau der Anisotropie und das Anwachsen der Kohärenzlängen und Eindringtiefen ein eher isotropes Verhalten.

8. Anhang

Herleitung des $H_c(T)$ -Verlaufs im Rahmen des allgemeinen Zweiflüssigkeiten-Modells.

Das phänomenologische Zweiflüssigkeiten-Modell von Gorter und Casimir [Gor 34] benutzt als Ausgangspunkt zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften eines Supraleiters das auf die Volumeneinheit bezogene Gibbspotential.

$$G = -\eta \frac{\mu_0 H_c^2(0)}{2} - \frac{1}{2} \gamma T^2 (1-\eta)^\alpha \quad (8.1)$$

Hierin ist η der Anteil der supraleitenden Elektronen, $H_c(0)$ das thermodynamische kritische Feld bei $T=0$ und α ein Kopplungsparameter mit gültigen Werten zwischen Null und Eins, der die Temperaturabhängigkeit der Phasenanteile (Elektronen im supraleitenden \leftrightarrow normaleitenden Zustand) bestimmt. Die Terme $\mu_0 H_c^2/2$ und $\gamma T^2/2$ beschreiben die Kondensationsenergie bzw. die Energie eines freien Elektronengases.

Ein thermodynamischer Zustand ist dadurch gekennzeichnet, daß sich das Gibbspotential in einem stabilen Minimum befindet. Dies liefert die Bedingungen:

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0 \quad (8.2)$$

und

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} > 0 \quad (8.3)$$

Aus der Bedingung (8.2) folgt mit der Randbedingung, daß $\eta(T \geq T_c) = 0$ ist:

$$\frac{\mu_0 H_c^2(0)}{2} = \frac{1}{2} \gamma T^2 \alpha \quad (8.4)$$

d.h.

$$H_c^2(0) = \frac{1}{\mu_0} \gamma \alpha T_c^2 \quad (8.5)$$

und

$$\eta(T, \alpha) = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{2}{1-\alpha}} \quad (8.6)$$

Die Bedingung (8.3) definiert den zugelassenen Wertebereich von α :

$$0 < \alpha < 1 \quad (8.7)$$

Aus Gleichung (8.6) ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eindringtiefe:

$$\lambda(T) = \lambda(0) \cdot \eta(T, \alpha)^{1/2} = \lambda(0) \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{2(1-\alpha)}\right)^{1/2} \quad (8.8)$$

Setzt man die Gleichungen (8.5) und (8.6) in (8.1) ein, so ergibt sich für die spezifische Wärme im supraleitenden Zustand:

$$c_s(T) = -\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = \frac{1+\alpha}{1-\alpha} \gamma T_c^{2\alpha-1} T^{1-\alpha} \quad (8.9)$$

Die Differenz der spezifischen Wärme zwischen dem Normal- und dem supraleitenden Zustand ist mit der Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes verknüpft [Mes 69].

$$\begin{aligned} c_s(T) - c_n(T) &= \mu_0 T \left(H_c(T) \frac{d^2 H_c(T)}{dT^2} + \left(\frac{dH_c(T)}{dT} \right)^2 \right) \\ &= \frac{1}{2} \mu_0 T \frac{d^2 H_c^2(T)}{dT^2} \end{aligned} \quad (8.10)$$

Die zweimalige Integration von Gl. (8.10) ergibt unter Benutzung von Gl.(8.9) und $c_n = \gamma T$:

$$\frac{2\gamma}{\mu_0} \left(\frac{1-\alpha}{2} T_c^{2\alpha-1} T^{1-\alpha} - \frac{1}{2} T^2 \right) + A T + B = H_c^2(T) \quad (8.11)$$

Aus den Randbedingungen

$$H_c(T = T_c) = 0 \quad (8.12)$$

und

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dH_c(T)}{dT} = 0 \quad (8.13)$$

ergeben sich:

$$A = 0 \quad \text{und} \quad B = H_c^2(0) = \frac{1}{\mu_0} \gamma \alpha T_c^2$$

Durch Einsetzen in Gl. (8.11) ergibt für die Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes:

$$\frac{H_c^2(T)}{H_c^2(0)} = 1 + \frac{1-\alpha}{\alpha} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{2(1-\alpha)} - \frac{1}{\alpha} \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \quad (8.14)$$

Literaturverzeichnis

- [Abr 61] A.A. Abrikosov und L.P. Gorkov, Sov. Phys. JETP **12**, 1243 (1961)
- [Ade 89] P. Adelman unveröffentlicht
- [Ahr 90] R. Ahrens, Dissertation, Universität Karlsruhe (1990)
- [Aki 91] A.I. Akimenko, G. Goll, I.K. Yanson, H. v. Löhneysen, R. Ahrens, T. Wolf, und H. Wühl, Z. Phys. **B 82**, 5 (1991)
- [Ber 84] R. Beranek und C. Heiden, Journ. Mag. Mat. **41**, 247 (1984)
- [Bra 89] D.A. Brawner, Z.Z. Wang und N.O. Ong, Phys. Rev. **B 40**, 9329 (1989)
- [Buc 84] W. Buckel, *Supraleitung*, Physik Verlag, Weinheim (1984)
- [Buc 91] M. Buchgeister, S.M. Hosseini, K. Kopitzki, D. Wagener, Z. Huamin, T. Krekels und G. van Tendeloo, Preprint eingereicht bei Physica C
- [Bür 90] H. Bürkle, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1990)
- [Cam 91] A.M. Campbell, F.J. Blunt, J.D. Johnston und P.A. Freeman, Cryogenics **31**, 732 (1991)
- [Cle 66] J.R. Clem, Ann. Phys. **40**, 268 (1966)
- [Eme] verwendetes Epoxidharz: Emerson & Cuming, Stycast 1266
- [Far 87] D.E. Farrell, B.S. Chandrasekhar, M.R. De Guire, M.M. Fang, V.G. Kogan, J.R. Clem und D.K. Finnemore, Phys. Rev. **B 36**, 4025 (1987)
- [Fel 89] I. Felner, U. Yaron, I. Nowik, E.R. Bauminger, Y. Wolfus, E.R. Yacoby, G. Hilscher und N. Pillmayr, Phys. Rev. **B 40**, 6739 (1989)
- [Fon 59] S. Foner, Rev. Sci. Instr. **30**, 548 (1959)
- [Fra 91] B. Frank, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1991)
- [Fri 90] B. Friedl, C. Thomsen und M. Cardonna, Phys. Rev. Lett. **65**, 915 (1990)
- [Gol 90] W. Goldacker unveröffentlicht

- [Gor 34] C.J. Gorter und H. Casimir, *Phys. Z.* **35**, 963 (1934)
- [Har 89] D.R. Harshman, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak, G.Aeppli, R.J. Cava, B. Batlogg und L.W. Rupp, *Phys. Rev. B* **39**, 851 (1989)
- [Hao 91] Z. Hao, J.R. Clem, M.W. McElfresh, L. Civale, A.P. Malozemoff und F. Holtzberg, *Phys. Rev. B* **43**, 2844 (1991)
- [Hyl 89] T.L. Hylton und M.R. Beasley, *Phys. Rev. B* **39**, 9042 (1989)
- [Ind 91] S.E. Inderhees, M.B. Salamon, J.P. Rice und D.M. Ginsberg, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 232 (1991)
- [Ish 91] K. Ishida, Y. Kitaoka, T. Yoshitomi, N. Ogata, T. Kamino und K. Asayama, *Physica C* **179**, 29 (1991)
- [Jee 88] C.S. Jee, D. Nichols, A. Kebede, S. Rohmann, J.E. Crow, A.M. Ponte Concalves, T. Mihalisin, G.H. Myer, I. Perez, R.E. Salomon, P. Schlottmann, S. H. Bloom, M.V. Kuvic, Y.S. Yao und R.P. Guertin, *Journ. Supercond.* **1**, 63 (1988)
- [Jun 88] A. Junod, A. Bezing, D. Eckert, T. Graf und J. Müller, *Physica C* **152**, 495 (1988)
- [Kel 90] H. Keller, in *Earlier and Recent Aspects of Superconductivity*, Hrsg. J.G. Bednorz und K.A. Müller, Springer Verlag Berlin (1990)
- [Kis 88] T. J. Kistenmacher, *Phys. Rev. B* **38**, 8862 (1988)
- [Kno 89] D.B. Knorr und J.D. Livingston, *Supercond. Sci. Techn.* **1**, 302 (1989)
- [Kop 70] H. Koppe und J. Willebrand, *Journ. Low Temp. Phys.* **2**, 499 (1970)
- [Küp 88] H. Küpfer, I. Apfelstedt, R. Flükiger, C. Keller, R. Meier-Hirmer, B. Runtsch, A. Turowski, U. Wiech und T. Wolf, *Cryogenics* **28**, 650 (1988)
- [Kru 89] L. Krusin-Elbaum, R.L. Green, F. Holtzberg, A.P. Malozemoff und Y. Yeshurun, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 217 (1989)
- [Lac 55] N.W. McLachlan, *Bessel Funktionen for Engineers*, Clarendon Press, Oxford (1955)

- [Lev 91] L.E. Levine und M. Däumling, Preprint eingereicht bei Phys. Rev. Lett.
- [Lon 60] F. London, *Superfluids*, Vol. I, 2. Ausg., Dover Publications, New York (1960)
- [Lus 89] A. Lusnikov, L.L. Miller, R.W. McCullum, S. Mitra, W.C. Lee und D.C. Johnston, Journ. Appl. Phys. **65**, 3136 (1989)
- [Man 89] A. Mansour, R.O. Hilleke, G.P. Felcher, R.B. Laibowitz, P. Chaudari und S.S.P. Parkin, Physica B **156**, 868 (1989)
- [Man 90] J. Mannhart, R. Gross, R.P. Huebener, P. Chaudari, D. Dimos und C.C. Tsuei, Cryogenics **30**, 397 (1990)
- [Map 76] M.B. Maple, Appl. Phys. **9**, 179 (1976)
- [Mes 69] R. Meservey und B.B. Schwarz in *Superconductivity* Vol. I, Hrsg. R.D. Parks, Marcel Dekker Inc., New York (1969)
- [Mit 89] S. Mitra, J.H. Cho, W.C. Lee, D.C. Johnston und V.G. Kogan, Phys. Rev. B **40**, 2674 (1989)
- [Mor 89] Y. Morii, S. Funahashi, K. Ozawa, M. Okada, T. Matsumoto, K. Aihara und S. Matsuda, Jap. Journ. Appl. Phys. **28**, 618 (1989)
- [Mül 71] E. Müller-Hartmann, J. Zittartz, Phys. Rev. Lett. **26**, 428 (1971)
- [Nin 89] M. Nindel, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1989)
- [Obs 90] B. Obst unveröffentlicht
- [Pen 88] T. Penney, S. von Molnár, D. Kaiser, F. Holtzberg und A.W. Kleinasser, Phys. Rev. B **83**, 2918 (1988)
- [Pet 88] R.P. Peterson und J.W. Ekin, Phys. Rev. **B37**, 9848 (1988)
- [Ram 88] J. Rammer, Europhys. Lett. **5**, 77 (1988)
- [Rot 89] G. Roth, P. Adelman, R. Ahrens, B. Blank, H. Bürkle, F. Gompf, G. Heger, M. Hervieu, M. Nindel, B. Obst, J. Pannetier, B. Raveau, B. Renker, H. Rietschel, B. Rudolf und H. Wühl, Physica C **162**, 518 (1989)

- [Rud 88] B. Rudolf, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1988)
- [Run 89] B. Runtsch unveröffentlicht
- [Rut 36] A.J. Rutgers, *Physica* **3**, 399 (1936)
- [Ska 64] S. Skalski, O. Betbeder-Matibet und P.R. Weiss, *Phys. Rev.* **136**, A1500 (1964)
- [Tho 91a] C.Thomé-Rosa, M. Paulson, P.Wagener, A. Walkenhorst, M. Maul, G. Jakob, M. Schmitt, H. Adrian und A. Elschner, *Verhandlungen der DPG, Frühjahrstagung in Münster*, **TT 13.7** (1991)
- [Tho 91b] C.Thomé-Rosa (TH Darmstadt) private Mitteilungen
- [Tra 90] J.M. Tranquada, D.E. Cox, W. Kunnmann, H. Mouden, G. Shirane, M. Suenaga, P. Zolliker, D. Vaknin, S.K. Sinha, M.S. Alvarez, A.J. Jacobson und D.C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 156 (1990)
- [Vac] Mumetall ist eine hochpermeable Legierung der Vacuumschmelze GmbH, Hanau
- [Van 91] K.G. Vandervoort, Dissertation, University of Illinois, Chicago (1991)
- [Wel 89] U. Welp, W.K. Kwok, G.W. Crabtree, K.G. Vandervoort und J.Z. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1908 (1989)
- [Wel 90] U. Welp, S. Fleshler, W.K. Kwok, J. Downey, Y. Fang, G.W. Crabtree und J.Z. Liu, *Phys. Rev. B* **42**, 10189 (1990)
- [Wer 66] N.R. Werthamer, E. Helfand und P.C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **147**, 295 (1966)
- [Wil 65] A.H. Wilson, *The Theory of Metals*, 2. Ausg, University Press, Cambridge (1965)
- [Wil 91] U. Wildgruber unveröffentlicht
- [Wol 88] T. Wolf, W. Goldacker, B. Obst, G. Roth und R. Flükiger, *Journ. Cryst. Growth* **96**, 1010, (1988)
- [Wu 87] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.T. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, C. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang und C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987)