

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6750

Wechselspiel von 3dXY-Fluktuationen und
Vortices im Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Rolf Lortz

Institut für Festkörperphysik

Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2002

Impressum der Print-Ausgabe:

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Wechselspiel von 3dXY-Fluktuationen und Vortices im Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
der Fakultät für Physik der Universität (TH)

Karlsruhe

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl. Phys. Rolf Lortz

aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 31.5.2002

Referent: Prof. Dr. H. Wühl

Korreferent: Prof. Dr. H. v. Löhneysen

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die thermische Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen mit $x=6.7-7.0$ in Magnetfeldern bis 12 T gemessen. Untersucht wurden sowohl die supraleitenden Fluktuationen in der Nähe von T_C , wie auch der Schmelzübergang des Vortextgitters. Es konnte gezeigt werden, dass 3dXY-Phasenfluktuationen um T_C und selbst noch deutlich oberhalb auftreten, die durch ein angelegtes Magnetfeld kaum unterdrückt werden. Es wurden keine Anzeichen für das Auftreten von 3dLLL-Amplitudenfluktuationen gefunden. In der Nähe von T_C wird das Divergieren der Kohärenzlänge durch das Anstoßen an die feldinduzierten Vortices verhindert, wodurch die Phasenkohärenz bis zum Vortextschmelzübergang abgesenkt wird. Die Ergebnisse der Fluktuationsanalyse sprechen für einen supraleitenden Ursprung der 'Pseudoenergielücke', die vor allem in unterdotierten Proben oberhalb von T_C auftritt. Es wurden deutliche Hinweise gefunden, dass der Schmelzübergang des Vortextgitters durch die Fluktuationen in der Phase des supraleitenden Ordnungsparameters ausgelöst wird. In Proben mit Flussverankerung traten anstelle eines Vortextschmelzübergangs große irreversible Anomalien in der thermischen Ausdehnung auf. Diese zeigen viele Ähnlichkeiten zum kinetischen Glasübergang, wie man ihn in konventionellen unterkühlten Flüssigkeiten findet. Die großen Anomalien erlaubten eine detaillierte Untersuchung des Relaxationsverhalten der Vortex-Glasphasen. In überdotierten Proben ist dieses extrem komplex, wie man es nur für sehr fragile glasformende Flüssigkeiten erwartet. Als Ursache für diese Komplexität werden auch hier die Phasenfluktuationen diskutiert.

Interplay between 3dXY-fluctuations and vortices in the high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Abstract

In this work thermal expansion measurements have been performed on single crystals of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ with $x=6.7-7.0$ in magnetic fields up to 12 T. The superconducting fluctuations near T_C , as well as the melting transition of the vortex-lattice have been examined. It was possible to show that 3dXY-phase-fluctuations exist near and even well above T_C , which are hardly suppressed by an applied field. No indications for 3dLLL-fluctuations in the amplitude of the order parameter have been found. Close to T_C the divergence of the coherence length is limited by the distance between the field induced vortices and as a result superconducting phase coherence gets suppressed down to the vortex-lattice melting transition. The results of this analysis are in favor of a superconducting origin of the ‘pseudo-gap’, which appears mainly in underdoped samples well above T_C . Strong hints were found, that the vortex-melting-transition is caused by the fluctuations in the phase of the superconducting order-parameter. In samples with some ‘pinning centers’ large irreversible anomalies have been found instead of a vortex-lattice melting-transition. These show a very similar behavior as the kinetic glass transition, which might appear in conventional supercooled liquids. These large anomalies allow a detailed analysis of the relaxations in the vortex-glass phases. In overdoped samples these relaxations show an extremely complex behavior which is believed to appear only in highly fragile glass forming liquids. As a cause of these complex relaxation-processes the phase-fluctuations are discussed.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
1.1 Motivation und Übersicht	3
1.2 Einige Grundlagen und offene Fragen zum Phasendiagramm und zu den Phasenübergängen der Hochtemperatursupraleiter	6
1.2.1 Hochtemperatursupraleiter im Vergleich mit klassischen Supraleitern	6
1.2.2 Was passiert beim λ -Übergang, bzw. bei T_C ?	10
1.2.3 Dotierungsabhängigkeit der Fluktuationen in Hochtemperatursupraleitern	12
1.2.4 Phasendiagramm von Hochtemperatursupraleitern mit Flussverankerung	16
2. Messmethoden	19
2.1 Die thermische Ausdehnung	19
2.2 Die Magnetostriktion (von Supraleitern)	21
2.3 Kapazitive Dilatometrie	22
3. Charakterisierung der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$-Proben	26
3.1 Kristallstruktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($6.0 < x < 7.0$)	26
3.2 Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	27
3.3 Charakterisierung der verwendeten Proben	29
4. Experimente: Thermische Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	32
4.1 Thermische Ausdehnung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ im Nullfeld	32
4.2 Thermische Ausdehnungsmessungen im Magnetfeld: irreversible Proben	33
4.3 Thermische Ausdehnungsmessungen im Magnetfeld: reversible Proben	37
4.4 Bestimmung des Phononenuntergrunds	40
5. Uniaxiale Druckabhängigkeiten des Vortexschmelzübergangs	45
5.1 Berechnung der uniaxialen Druckabhängigkeiten	45
5.2 Diskussion	46
6. Kritisches Verhalten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ im Magnetfeld	53
6.1 Magnetostruktionsmessungen: Der Vortexschmelzübergang und 3dXY-Fluktuationen	54
6.2 Einfluss eines Magnetfeldes auf Fluktuationen oberhalb von T_C	63
6.3 Skalierung der $\mathbf{a}_{b-a}(T, H)$ -Kurven mit dem 3dXY-Modell und dem 3dLLL-Modell, sowie Vergleich mit $C_p(T, \omega)$ von rotierendem ^4He für nahezu optimal dotiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$	65
6.3.1 Spezifische Wärme von rotierendem ^4He	65
6.3.2 Skalierung der $\mathbf{a}_{b-a}(T, H)$ -Kurven mit dem 3dXY-Modell und Vergleich mit rotierendem ^4He	67
Skalierung der $\mathbf{a}_{b-a}(T, H)$ -Kurven mit dem 3dLLL-Modell	73
6.4 Fluktuationen überdotierter Proben	76
6.4.1 Vergleich mit nahezu optimal dotierten Proben	76
6.4.2 3dXY-Skalierung der $\mathbf{a}_{b-a}(T, H)$ -Daten	77
6.4.3 3dLLL-Skalierung der $\mathbf{a}_{b-a}(T, H)$ -Daten	78

6.4.4	<i>H-T</i> -Phasendiagramm der Fluktuationen	79
6.5	Fluktuationen unterdotierter Proben	84
6.6	Diskussion und Fazit der Untersuchung des kritischen Verhaltens von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	87
7.	Vergleich reversibler und irreversibler Proben	90
8.	Vortexmaterie in Gegenwart von Flussverankerung	93
8.1	Magnetostruktions- und Magnetisierungsmessungen: Ursprung der Anomalien bei $T=T_g$ in $\mathbf{a}(T,H)$ irreversibler Proben	93
8.2	Relaxationsexperimente	101
8.2.1	Ein kinetischer Glasübergang in der Vortexmaterie von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$	101
8.2.2	Dotierungs-, Feld- und Winkelabhängigkeit des Glasübergangs	103
8.2.3	Auswertung der Kinetik: Ein sehr fragiler Glasübergang in der Vortexmaterie	108
8.2.4	Hinweise auf die Existenz zweier unterschiedlicher Vortex-Glasphasen	111
8.3	Diskussion	113
8.3.1	Fazit der Experimente	113
8.3.2	Thermodynamische Evidenz für eine extrem fragile Vortexflüssigkeit	113
8.3.3	Vergleich der thermodynamischen Fragilität mit der Kinetik am Glasübergang	116
8.3.4	‘Kauzmann Punkt’ mit gleicher Entropie der flüssigen und festen Phase	118
8.3.5	Universelles Phasendiagramm für einen Schmelzübergang nach Tamman	122
8.3.6	Fazit: Woher kommt die extreme Fragilität der flüssigen Vortexphase?	123
9.	Zusammenfassung	126
10.	Literaturverzeichnis	129

1. Einleitung

1.1 Motivation und Übersicht

In Supraleitern paaren sich Elektronen bei Temperaturen, die selten größer als 20 K sind, zu sogenannten Cooper-Paaren und verhalten sich danach nicht mehr wie Fermionen mit halbzahligem Spin, die durch das Pauli Prinzip einen quantenmechanischen Zustand nie doppelt besetzen können, sondern wie Bosonen, die bei tiefen Temperaturen in einen gemeinsamen makroskopischen Quantenzustand kondensieren können. Um dieses Kondensat, z.B. durch Erhöhung der Temperatur oder durch Anlegen eines Magnetfeldes, zu zerstören, müssen diese Cooper-Paare entweder aufgebrochen werden, oder die Phasenkohärenz des Kondensats gestört werden. Klassische Supraleiter, wie man die Supraleiter mit Sprungtemperaturen kleiner als $T_C \approx 20$ K bezeichnet, haben hohe Ladungsträgerkonzentrationen und sind im normalleitendem Zustand normale Metalle. Die Phasensteifigkeit des Kondensats ist bei ihnen groß, so dass die Supraleitung gewöhnlich dann verschwindet, wenn der gepaarte Zustand der Elektronen instabil wird.

Der supraleitende Phasenübergang in Hochtemperatursupraleitern - wie z.B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -, die dotierte Isolatoren auf CuO-Basis mit relativ kleiner Ladungsträgerdichte sind, zeichnet sich dagegen durch das Auftreten starker Fluktuationen in der Phase des Kondensats aus [Eme95, Pas98, Pas00, Mei01, Schn00]. Dies bedeutet, dass hier bei Erhöhung der Temperatur zuerst die Phasenkohärenz des supraleitenden Kondensats zerstört wird, bevor die Cooper-Paare bei einer Temperatur T^* , die deutlich höher liegen kann, aufgebrochen werden [Eme95, Mei01]. Der Mechanismus, der in Hochtemperatursupraleitern für das Verschwinden der Supraleitung bei einer kritischen Temperatur verantwortlich ist, unterscheidet sich damit stark von demjenigen klassischer BCS-Supraleiter.

Um den Mechanismus der Hochtemperatursupraleiter zu verstehen, ist eine genaue Kenntnis davon, wie die Fluktuationen die Supraleitung bei einer kritischen Temperatur oder einem kritischen Magnetfeld zerstören, wichtig, da sonst z.B. Phasendiagramme falsch interpretiert werden können. Eine wichtige Frage ist außerdem, welche Auswirkung ein Magnetfeld auf die Hochtemperatursupraleitung hat. Häufig wird angenommen, dass ein Magnetfeld die Cooper-Paare aufbricht, so dass man durch Anlegen eines Feldes die Eigenschaften ungepaarter Elektronen untersuchen kann. Die Anomalie am supraleitenden Phasenübergang z.B. in der spezifischen Wärme [Schi97] wird aber durch ein angelegtes Magnetfeld nur verbreitert, was dafür spricht, dass ein Magnetfeld nur die Phasenkohärenz des Kondensats stört, aber die gepaarten Elektronen kaum beeinflusst.

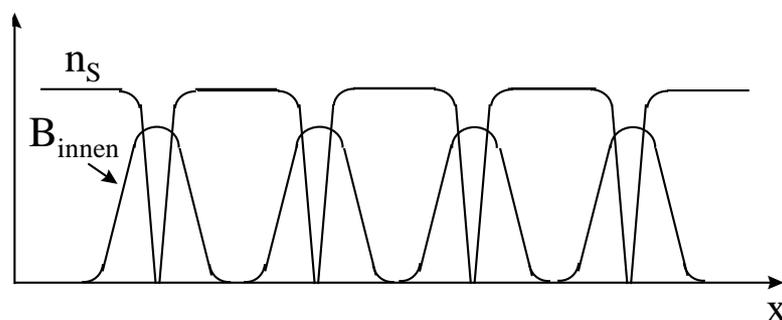


Abbildung 1.1 Lokale magnetische Induktion B_{innen} und Dichte n_s des supraleitenden Kondensats eines Supraleiters vom Typ II [Buc94].

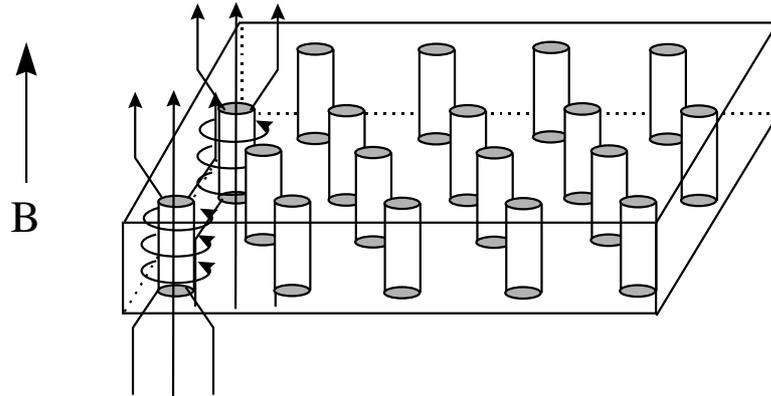
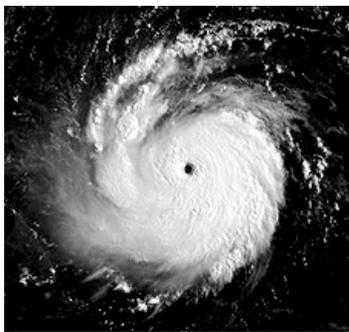
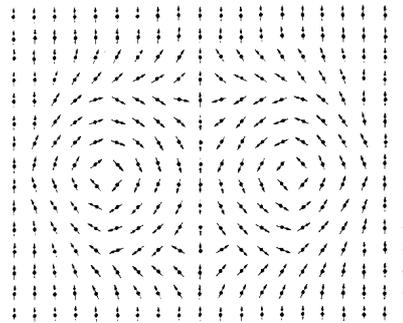


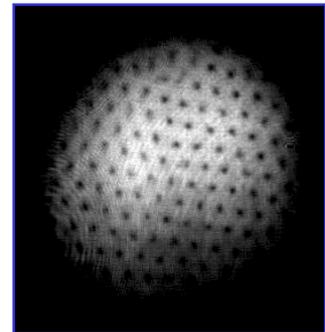
Abbildung 1.2 Vortices dringen in einen Supraleiter Typ II in Form eines hexagonalen ‘Abrikosov Gitters’ ein [Buc94]. Der Verlauf des Magnetfeldes durch den Kernbereich der Vortices und die supraleitenden Abschirmströme um den Kernbereich sind für zwei Vortices eingezeichnet.



a)



b)



c)

Abbildung 1.3 Unterschiedliche Formen von Vortices, wie sie in der Natur auftreten: **a)** Wirbelsturm in der Atmosphäre, **b)** Vortex-Antivortexpaar in einem 2dXY-Ferromagneten [Wil92] **c)** Vortices die in Form eines hexagonalen Vortexgitters in rotierendem ^4He unterhalb des λ -Übergangs bei 2.17 K entstehen [Ket01].

Hochtemperatursupraleiter sind ausgeprägte Typ II Supraleiter, das bedeutet, dass in sie ein Magnetfeld in Form von Flusslinien (Vortices) eindringt, deren normalleitende Kernbereiche genau ein magnetisches Flussquant enthalten und die von supraleitenden Abschirmströmen umflossen werden (**Abbildung 1.1** und **1.2**). Der Begriff Vortex bedeutet nichts anderes als ein Wirbel, wie man sie überall in der Natur findet (siehe **Abbildung 1.3**): im turbulenten Wasser, in Form von Wirbelstürmen in der Atmosphäre, aber auch die kosmische Stringtheorie basiert auf vortexartigen Strukturen [Ant98], die dort als Ursprung der Materie angesehen werden. In der Festkörperphysik findet man Vortices z.B. in 2dXY-Ferromagneten (**Abbildung 1.3 b**). Die Vortices, die im Elektronensystem eines Supraleiters auftreten, ähneln sehr stark denen, wie man sie in rotierenden Supraflüssigkeiten - z.B. ^4He unterhalb des λ -Übergangs bei $T_\lambda=2.17$ K - und in Bose-Einsteinkondensaten findet. Durch die Drehimpulsquantisierung ist in diesen makroskopischen Quantensystemen die Rotation quantisiert: sobald die Drehgeschwindigkeit des Kondensats ein Rotationsquant erreicht, entsteht der erste Vortex in der Probe, bei höherer Rotationsgeschwindigkeit entstehen weitere. Treten mehrere Vortices in einem Kondensat auf, so wechselwirken diese miteinander, da zwischen zwei benachbarten Vortices die zu den beiden einzelnen Vortices gehörenden Ströme in entgegengesetzte Richtungen fließen und so im Bereich zwischen diesen Vortices der Druck erhöht wird. Als Folge davon bilden sie ein hexagonales Vortexgitter aus. In ^4He lässt sich dieses z. B. durch Injizie-

ren von Elektronen in die Kernbereiche der Vortices sichtbar machen, die dort fluoreszieren [Ket01, Wil92]. Mehrere Vortices bilden demnach eine Form von Vortexmaterie aus.

Will man diese Vortexmaterie thermodynamisch charakterisieren, so sind rotierendes ^4He und Bose-Einstein-Kondensate recht schwer zu handhaben, da man eine ausreichende Zahl von Vortices braucht, was sehr hohe Rotationsgeschwindigkeiten voraussetzt. Durch die relativ große Masse der ^4He -Atome entsteht dabei außerdem ein Druckgradient durch die Zentrifugalkraft, wodurch das System inhomogen wird [Hau99]. Einfacher zu handhaben ist das Elektronensystem in Supraleitern: auch dieses bildet eine Art Supraflüssigkeit. Man muss hier aber nicht den Supraleiter rotieren lassen, es reicht das Anlegen eines Magnetfeldes, wodurch in Supraleitern vom Typ II oberhalb eines kritischen Feldes H_{C1} Vortices entstehen. Auch diese bilden ein hexagonales Vortexgitter (**Abbildung 1.2**), wobei deren Wechselwirkung noch durch die Lorentzkraft zwischen den Strömen, die um den Kernbereich der Vortices fließen, und dem magnetischen Fluss durch den Kernbereich, verstärkt wird.

In der Vortexmaterie von Hochtemperatursupraleitern findet man außer der kristallinen Vortexphase auch noch experimentelle und theoretische Hinweise auf eine flüssige Vortexphase, sowie verschiedene glasartige Phasen. Das Phasendiagramm der Vortexmaterie und die Gründe für ihre unterschiedlichen Phasenübergänge werden in der Literatur noch recht kontrovers diskutiert. Es fehlt vor allem ein anschauliches Bild, was mikroskopisch passiert.

Neuere Monte-Carlo-Simulationen und Überlegungen zum λ -Übergang in ^4He [Wil92] und zum supraleitenden Phasenübergang der Hochtemperatursupraleiter [Tes99, Ngu99] sprechen für das Auftreten von Fluktuationen in Form ringförmiger Vortexanregungen, die für das Verschwinden der Supraleitung, bzw. der Suprafluidität, bei einer kritischen Temperatur verantwortlich sein könnten. Andererseits könnten die starken Fluktuationen des Ordnungsparameters in diesen Systemen auch für Anregungen innerhalb der Vortexmaterie verantwortlich sein, und damit für das Auftreten der unterschiedlichen Vortexphasen.

Messungen der thermischen Ausdehnung haben sich schon in vorhergehenden Arbeiten ohne Magnetfeld [Mei91, Kra93, Pas98, Pas00, Nage00, Nage01, Mei01] als sehr nützlich für eine thermodynamische Charakterisierung der elektronischen und strukturellen Eigenschaften dieses Hochtemperatursupraleiters erwiesen. Durch die ausgeprägte Anisotropie von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ innerhalb der orthorhombischen ab -Ebene sind z.B. die Anomalien im linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten am supraleitenden Phasenübergang im Verhältnis zum normalleitenden Untergrund wesentlich größer als in anderen thermodynamischen Meßmethoden (z.B. der spezifischen Wärme).

In dieser Arbeit wird anhand hochauflösender linearer thermischer Ausdehnungsmessungen im Magnetfeld nach experimentellen Hinweisen für ein „Wechselspiel von 3dXY-Fluktuationen und feldinduzierten Vortices“ im Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, wie es im vorhergehenden beschrieben wurde, gesucht. Ziel ist es, das Vortexphasendiagramm zu verstehen und zu überprüfen, zu welcher Universalitätsklasse die Fluktuationen des supraleitenden Ordnungsparameters im Magnetfeld gehören, um die Auswirkung eines angelegten Magnetfeldes auf die Hochtemperatursupraleitung richtig zu verstehen.

Diese Arbeit ist wie folgt aufgebaut: im Rest des **1. Kapitels** werden die offenen Fragen zur Hochtemperatursupraleitung, die in dieser Arbeit untersucht werden, detailliert vorgestellt, sowie die zu deren Verständnis benötigten Grundlagen erläutert. **Kapitel 2** stellt die Messmethoden und Messgrößen vor, die zur experimentellen Untersuchung dieser Fragestellungen verwendet wurden. In **Kapitel 3** werden die speziellen Eigenschaften des Hochtemperatursupraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ diskutiert, sowie die Herkunft und die Dotierung der untersuchten Einkristall-Proben erläutert und ihre Qualität in Hinblick auf Reinheit, Größe und Verzwilligung charakterisiert. **Kapitel 4** stellt eine Übersicht über die unterschiedlichen, während dieser Arbeit durchgeführten Messungen dar, wobei hier kurz die auftretenden Effekte

erläutert werden. Die eigentliche Diskussion dieser Effekte folgt in **Kapitel 5-8**: in **Kapitel 5** werden die uniaxialen Druckabhängigkeiten der Schmelztemperatur des Vortextgitters einer reversiblen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Probe untersucht und mögliche Ursachen des Schmelzübergangs diskutiert. In **Kapitel 6** wird detailliert, in Abhängigkeit von Magnetfeld, Temperatur und Ladungsträgerkonzentration, untersucht, welche Fluktuationen im Magnetfeld bei Erhöhung der Temperatur für die Zerstörung der Supraleitung verantwortlich sind. Diskutiert werden auch die Fragen, welche Rolle die Schmelztemperatur des Vortextgitters hierbei spielt, und wodurch die H_{C2} -Linie, wie man sie von klassischen Supraleitern kennt, ersetzt wird. Die Untersuchung der Fluktuationen erlaubt darüber hinaus Rückschlüsse auf die Feldabhängigkeit der Pseudoenergielücke und auf die Natur des normalleitenden Zustandes der Hochtemperatursupraleiter. In **Kapitel 7** wird die thermische Ausdehnung reversibler und irreversibler Proben verglichen, um anschließend in **Kapitel 8** zur Untersuchung der Vortexphasen in Gegenwart von Flussverankerung überzugehen. Hier wird das Relaxationsverhalten von glasartigen Vortexphasen untersucht und Besonderheiten im Vergleich mit Glasübergängen, Schmelzübergängen und Phasendiagrammen konventioneller Substanzen diskutiert. Auch der zugrunde liegende Mechanismus für die Relaxationsprozesse innerhalb von glasartigen Vortexphasen wird diskutiert, wobei sich hierfür das Verständnis der auftretenden Fluktuationen des supraleitenden Ordnungsparameters aus **Kapitel 6** als sehr nützlich erweisen hat. Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse dieser Arbeit folgt in **Kapitel 9**.

1.2 Einige Grundlagen und offene Fragen zum Phasendiagramm und zu den Phasenübergängen der Hochtemperatursupraleiter

1.2.1 Hochtemperatursupraleiter im Vergleich mit klassischen Supraleitern

Viele reine Metalle und metallische Verbindungen werden supraleitend, wenn man sie unter eine bestimmte kritische Temperatur T_C abkühlt. Vor 1986 war die höchste bekannte kritische Temperatur die von Nb_3Ge mit $T_C \approx 23$ K. 1986 wurde von Bednorz und Müller die Verbindung $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_4$ mit einer supraleitenden Übergangstemperatur von $T_C \approx 30$ K entdeckt. Seither wurden weitere Übergangsmetalloxide auf Basis von Kupferoxiden (Kupratsupraleiter) mit noch weit höheren supraleitenden Übergangstemperaturen entdeckt. Die bekanntesten sind $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x=6.0-7.0$) mit einem maximalen T_C von 93 K, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ mit $T_{C \text{ max}} \approx 120$ K und $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit $T_C \approx 159$ K unter Druck. Im Gegensatz zu klassischen Supraleitern, für die eine starke Elektron-Phonon Kopplung als Paarungsmechanismus der Cooper-Paare angenommen wird, vermuten viele Autoren für die Kupratsupraleiter einen anderen Kopplungsmechanismus. Unter anderem wird eine Kopplung über antiferromagnetische Fluktuationen diskutiert. Kürzlich gefundene 'Hochtemperatursupraleiter', in denen keine magnetische Ordnung auftritt, mit ungewöhnlich hohen Übergangstemperaturen, wie MgB_2 mit $T_C = 39$ K [Naga01] und über den Feldeffekt lochdotiertes C_{60} mit $T_{C \text{ max}} = 52$ K [Schö00a] und $\text{C}_{60}/\text{CHBr}_3$ mit $T_{C \text{ max}} = 117$ K [Schö00b], basieren nicht auf Kupferoxiden und stellen die Annahme, dass eine Elektron-Phonon Kopplung für Übergangstemperaturen von $T > 30$ K ausgeschlossen werden kann, erneut in Frage.

Klassische Supraleiter sind ausgeprägte Metalle mit hoher Ladungsträgerdichte, bei denen sich das supraleitende Kondensat durch eine große Kohärenzlänge auszeichnet. Während Supraleiter vom Typ I ein angelegtes Magnetfeld durch den Meissner-Ochsenfeldeffekt vollständig aus der Probe drängen, kann es in Typ II Supraleitern oberhalb eines unteren kritischen Feldes H_{C1} in Form der bereits in **Kapitel 1.1** vorgestellten Vortices in die Probe eindringen

(siehe **Abbildung 1.4**). Der Ordnungsparameter der Supraleitung hat zwei Komponenten: Phase und Amplitude des makroskopischen Quantenzustands. Durch die große Ladungsträgerdichte ist die Phase des Ordnungsparameters sehr steif, der kondensierte Zustand der Cooper-Paare ist damit sehr stabil. Oberhalb der kritischen Temperatur T_C , bzw. oberhalb eines kritischen Feldes H_{C2} , verschwindet das Kondensat, weil die Teilchen (die Cooper-Paare), die es formen, aufgebrochen werden. **Abbildung 1.4** zeigt ein H - T -Phasendiagramm eines solchen Supraleiters vom Typ II. Ab dem unteren kritischen Feld H_{C1} dringen Vortices in die Probe ein, die ein Vortextgitter ausbilden. Dieses verschwindet bei dem oberen kritischen Feld H_{C2} zusammen mit den Cooper-Paaren.

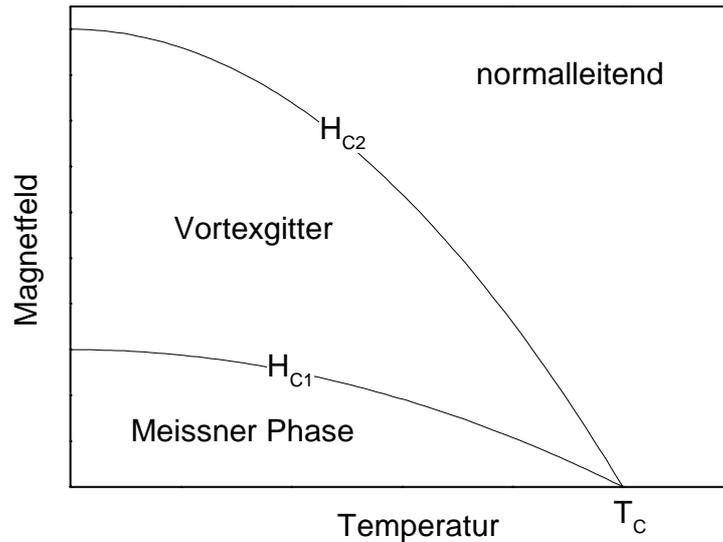


Abbildung 1.4 Phasendiagramm eines klassischen Supraleiters vom Typ II mit einer Meissner Phase unterhalb einer H_{C1} -Phasengrenzlinie und einer Shubnikov Phase unterhalb einer H_{C2} -Grenzlinie, oberhalb derer der supraleitende Zustand verschwindet.

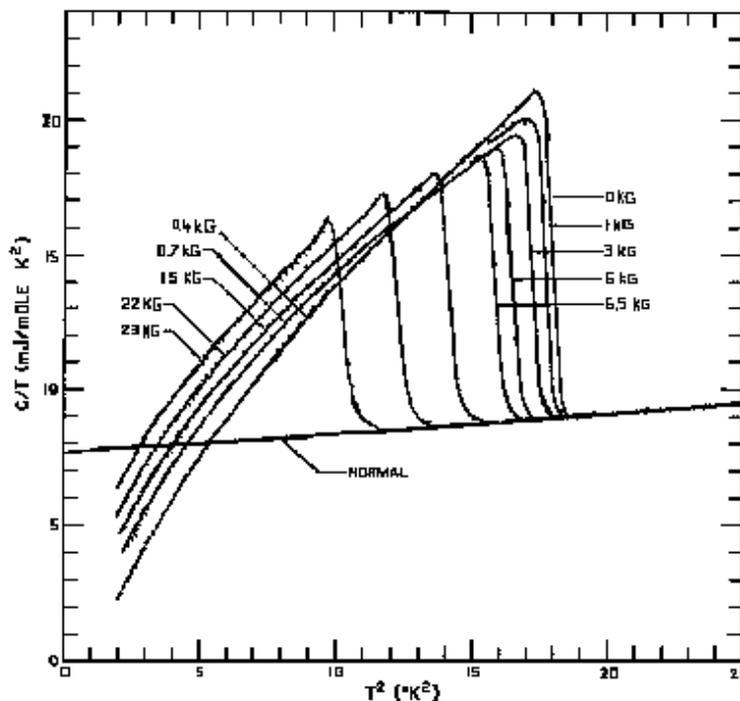


Abbildung 1.5 Supraleitender Beitrag zur spezifische Wärme C_p/T eines klassischen Supraleiters (Ti-Mo-Legierung) im Nullfeld und in verschiedenen Magnetfeldern aufgetragen über T^2 [Bar67].

Als sehr nützliche Messgröße hat sich bei klassischen Supraleitern die spezifische Wärme erwiesen. Der Beitrag der Supraleitung zur spezifischen Wärme eines solchen Supraleiters lässt sich nahe T_C sehr gut durch die Molekularfeldtheorie beschreiben und zeigt eine charakteristische sägezahnartige Form (**Abbildung 1.5**).

Die Hochtemperatursupraleiter auf Cu-O-Basis sind Systeme in der Nähe eines Metall-Isolatorübergangs. Ihre kleine Ladungsträgerdichte hat kleine Kohärenzlängen des supraleitenden Kondensats zur Folge, bei großen magnetischen Eindringtiefen und hohen Übergangstemperaturen sowie hohen kritischen Magnetfeldern. All dies führt dazu, dass man bei höheren Temperaturen eine recht geringe Phasensteifheit des Ordnungsparameters findet. Der supraleitende Übergang im Nullfeld zeichnet sich deshalb durch das Auftreten starker Fluktuationen in der Phase des Ordnungsparameters aus [Eme95, Schn00, Pas98, Pas00, Mei01]. Da der Ordnungsparameter zwei Komponenten hat, fällt der Phasenübergang in die Universalitätsklasse der 3dXY-Fluktuationen. Der Phasenübergang von Hochtemperatursupraleitern zeigt in der spezifischen Wärme ohne angelegtes Magnetfeld die typische Form des griechischen Buchstabens λ , nachdem der Phasenübergang in ^4He benannt ist, der in die gleiche Universalitätsklasse fällt (**Abbildung 1.7**).

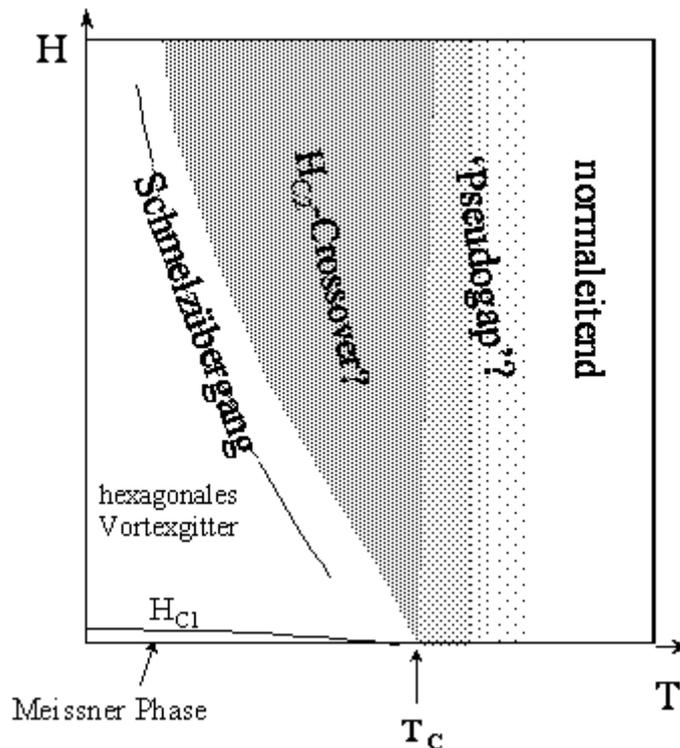


Abbildung 1.6 H - T -Phasendiagramm eines Hochtemperatursupraleiters. Im Nullfeld treten starke Phasenfluktuationen der 3dXY-Universalitätsklasse auf, welche die Übergangstemperatur T_C absenken. Oberhalb von T_C findet man im Anregungsspektrum unterdotierter Proben noch eine verbreiterte Energielücke ('pseudogap'). Im Feld wird der supraleitende Phasenübergang stark zu einem 'H_{C2}-Crossover' verbreitert, die Phasenkohärenz tritt erst zusammen mit der Kristallisation eines Vortexgitters bei deutlich tieferen Temperaturen ein.

Vor allem in unterdotierten Proben findet man oberhalb der supraleitenden Phase unter anderem in winkelaufgelöster Elektronenspektroskopie [Din96], in der elektrischen Leitfähigkeit [Buc93], in der spezifischen Wärme [Lor94] oder in der Tunnelspektroskopie [Ren98] bis zu einer nicht scharf definierbaren Temperatur T^* eine verminderte Zustandsdichte im Anregungsspektrum der Elektronen [Tim99]. Diese wird in Analogie zur Energielücke, die den supraleitenden Zustand auszeichnet, 'Pseudoenergielücke' ('Pseudogap') genannt. Eine Über-

sicht über das H - T -Phasendiagramm zeigt **Abbildung 1.6**. Im Magnetfeld findet man keinen scharfen Phasenübergang entlang der H_{C2} -Linie. Diese ist sehr stark verbreitert und wird häufig als ‘ H_{C2} -Crossover‘ bezeichnet (siehe auch **Abbildung 1.7** in der spezifischen Wärme). Die Ursache für diese Verbreiterung ist noch weitgehend umstritten. Häufig wird sie auf das Auftreten von LLL-Amplitudenfluktuationen des supraleitenden Ordnungsparameters längs der H_{C2} -Linie zurückgeführt [Pie96, Tes99]. **Abbildung 1.8** zeigt ein mögliches Phasendiagramm wie es von verschiedenen Autoren angenommen wird [Ove94, Tes99] mit einem Bereich kritischer 3dXY-Phasenfluktuationen um $T_C(H=0)$ und einem Bereich mit 3dLLL-Fluktuationen in höheren Feldern in der Nähe der H_{C2} -Linie. Experimentell ist aber völlig unklar, bei welchen Feldern der Übergang von 3dXY-Fluktuationen zu 3dLLL-Fluktuationen stattfindet, und ob die 3dXY-Fluktuationen im Feld wirklich ausklingen.

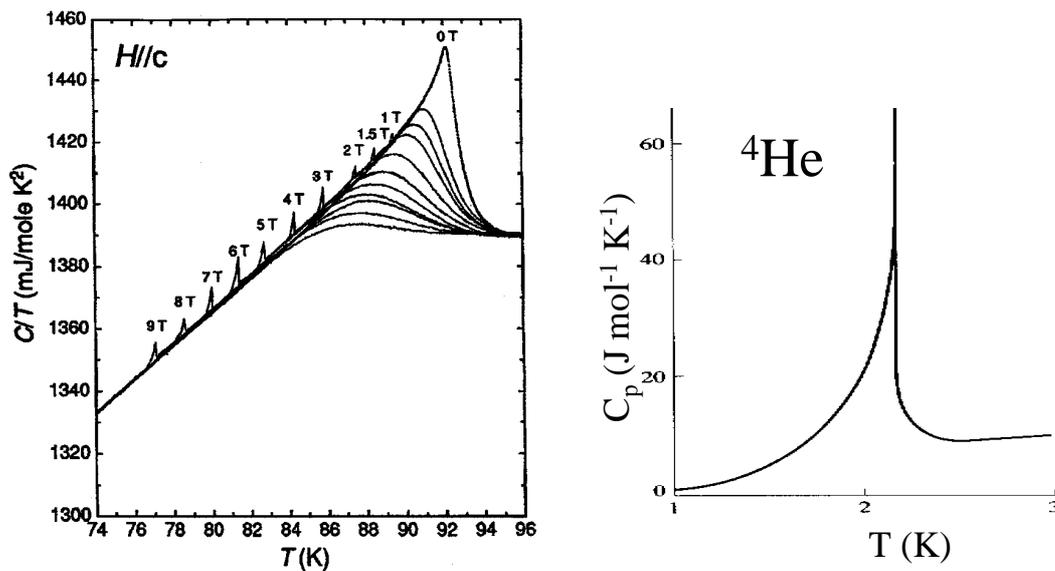


Abbildung 1.7 Links: Spezifische Wärme des Hochtemperatursupraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in unterschiedlichen Magnetfeldern um den supraleitenden Übergang [Schil97], der im Magnetfeld verbreitert wird. Zusätzlich treten spitze Anomalien auf, die auf den Schmelzübergang des Vortextgitters zurückgeführt wurden. **Rechts:** Spezifische Wärme von ^4He [Atk59].

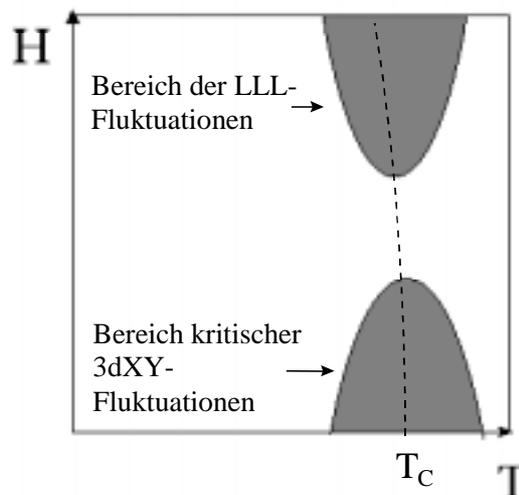


Abbildung 1.8 Angenommene Verteilung der Bereiche im H - T -Phasendiagramm, die durch das Auftreten unterschiedlicher Fluktuationen des supraleitenden Ordnungsparameters ausgezeichnet sein sollen. In kleinen Magnetfeldern wird nahe $T_C(H=0)$ ein Bereich kritischer 3dXY-Fluktuationen angenommen, während in höheren Feldern das Auftreten von 3dLLL-Fluktuationen vermutet wird [Ove94].

Hochtemperatursupraleiter sind mit ihren kleinen Kohärenzlängen und großen magnetischen Eindringtiefen ausgeprägte Typ II Supraleiter. Die hohen Übergangstemperaturen führen dazu, dass das Vortexgitter schon deutlich unterhalb der verbreiterten H_{C2} -Linie schmilzt (siehe z.B. **Abbildung 1.7** in der spezifischen Wärme) – man findet damit bei den Hochtemperatursupraleitern eine weitere, flüssige Vortexphase, die in den klassischen Supraleitern experimentell nicht beobachtbar ist. Weitgehend umstritten ist bisher die Ursache dieses Schmelzübergangs. Die ersten Theorien basieren auf einem Schmelzen durch phononenartige Anregungen des Vortexgitters und verwenden das Lindemann Kriterium [Lin10] für eine Berechnung der Schmelztemperatur [Bla94, Bra95, Houg89], wie man es auch auf den Schmelzübergang konventioneller Kristalle anwendet (**Formel 1.1**). Sobald die mittlere Auslenkung der Vortices durch thermische Fluktuationen in die Größenordnung des Gitterabstandes des Vortexgitters kommt, wird dieses instabil und schmilzt. Andere Theorien basieren dagegen auf einem Schmelzen durch die zunehmenden Fluktuationen des Ordnungsparameters bei Annäherung an die verbreiterte H_{C2} -Linie [Pie98, Ngu99].

$$\langle u^2(T_m) \rangle \approx c_L^2 a_0^2 \quad (1.1)$$

$c_L \approx 0.1-0.2$:Lindemannzahl

$\langle u^2(T_m) \rangle$: mittlere Auslenkung der Flusslinien

a_0 : Gitterabstand des Vortexgitters [Lin10, Blat94]

Die Fragen, die sich im Zusammenhang mit dem H - T -Phasendiagramm der Hochtemperatursupraleiter ergeben sind:

- Was ist das ‘ H_{C2} -Crossover‘?
- Gibt es überhaupt Vortices oberhalb der Schmelzlinie des Vortexgitters?
- Lässt sich mit einem Magnetfeld wie in klassischen Supraleitern die Supraleitung unterdrücken, weil Cooper-Paare aufgebrochen werden, oder wird nur die Phasenkohärenz des Kondensats wie bei ^4He zerstört, während die Cooper-Paare bis zu weit höheren Feldern stabil sind?
- Was für Fluktuationen treten im Magnetfeld auf?
- Warum schmilzt das Vortexgitter? Sind phononenartige thermische Anregungen der Vortices die Ursache, oder eher die zunehmenden Fluktuationen des supraleitenden Ordnungsparameters bei Annäherung an eine verbreiterte H_{C2} -Linie?

1.2.2 Was passiert beim λ -Übergang, bzw. bei T_C ?

Um das H - T -Phasendiagramm zu verstehen, ist es hilfreich, zuerst die gängigen Theorien für den λ -Übergang in ^4He zu verstehen. Bereits in den 50er Jahren wurde von L. Onsager und R. Feynmann angenommen, dass die Vortices in ^4He für das Verschwinden der Suprafluidität verantwortlich sein könnten [Fey55]. Diese Theorie wurde allerdings von ihnen nicht weiterverfolgt.

In den 60er Jahren war dann die Renormalisierungsgruppentheorie, für die K. G. Wilson [Wils75] später den Nobelpreis bekam, sehr erfolgreich in der Beschreibung von thermodynamischen Größen und von Transporteigenschaften in der Nähe eines kritischen Phasenübergangs 2. Ordnung. Die Renormalisierungsgruppentheorie sagt, dass innerhalb dieses ‘kritischen Bereichs’ die statischen Eigenschaften des Systems nur von wenigen Parametern ab-

hängen: der Dimension des Systems, der Symmetrie des Ordnungsparameters und der Reichweite der Wechselwirkung, die zur Symmetriebrechung unterhalb der Phasenübergangstemperatur führt. Im kritischen Bereich gibt es große Volumina in der Größenordnung der Kohärenzlänge ξ , die durch einen phasenkohärenten Zustand ausgezeichnet sind. Benachbarte Volumina unterscheiden sich durch eine andere Phase des supraleitenden Ordnungsparameters [Col89]. In einem unendlich ausgedehnten System divergiert die Kohärenzlänge ξ am kritischen Punkt mit dem kritischen Exponenten ν in folgender Form:

$$\xi = \xi_0 (1 - T/T_C)^{-\nu} \quad (1.2)$$

Am kritischen Punkt, der eine Perkolationsschwelle für diese Volumina darstellt, setzt eine makroskopische Phasenkohärenz des supraleitenden Ordnungsparameters ein. Die typische Lebensdauer der Fluktuationen ist gegeben durch $\tau = \xi^z$ mit dem dynamischen Exponenten z . Während die statischen Eigenschaften völlig durch die Zugehörigkeit zu einer Universalitätsklasse bestimmt sind, können sich die dynamischen Eigenschaften durch die Abhängigkeit vom dynamischen Exponenten z unterscheiden. Im kritischen Bereich zeigen physikalische Größen ein Skalierungsverhalten, welches sich in der Abhängigkeit von nur einem Parameter $t/H^{1/2\nu}$, mit der reduzierten Temperatur $t = (T - T_C)/T_C$ und dem Exponenten ν widerspiegelt. Theoretische Abschätzungen für das dreidimensionale XY-Model ergeben den Wert $\nu = 0.669 \pm 0.003$ [Gui80], während der gemessene Wert in flüssigem ^4He $\nu = 0.672 \pm 0.001$ beträgt [Lip83].

Der Nachteil der Renormalisierungsgruppentheorie ist, dass sie mathematisch abstrakt ist und kein anschauliches Bild liefert, was mikroskopisch in der Nähe des Phasenübergangs passiert. Ein solches anschauliches Bild wurde in den 70er Jahren von Berezinskii, Kosterlitz & Thouless [Kos73] für dünne ^4He -Filme ausgearbeitet. Hier sollen bei tiefen Temperaturen spontan kleine Vortex-Antivortexpaare thermisch aktiviert entstehen (siehe **Abbildung 1.9**). Mit zunehmender Temperatur wird der mittlere Abstand eines solchen Vortex-Antivortex Paares immer größer, bis sie sich bei einer charakteristischen Temperatur T_{KT} voneinander trennen und ein Gas aus Vortices und Antivortices bilden. Das Auftrennen der Vortexpaare bei T_{KT} soll die makroskopische Phasenkohärenz zerstören. Dieses Szenario erklärt die Existenz eines Phasenübergangs in dünnen ^4He -Filmen, während man für ein System der 2dXY-Universalitätsklasse aus der Renormalisierungsgruppentheorie gar keinen Phasenübergang erwartet.

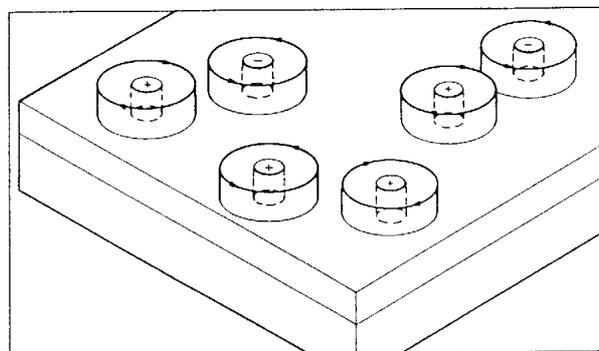


Abbildung 1.9 Vortex-Antivortexpaare, wie sie nach Berezinskii, Kosterlitz & Thouless in dünnen nicht rotierenden ^4He Filmen spontan thermisch aktiviert entstehen sollen [Wil92, Kos73].

In den letzten Jahren ergaben sich aus Monte-Carlo-Simulationen Hinweise darauf, dass die Phasenfluktuationen in dreidimensionalen XY-Systeme eine sehr ähnliche mikroskopische Realisierung haben könnten, wie im Falle der 2dXY-Fluktuationen [Wil91, Ngu99, Tes99].

1. Einleitung

Ein Vortex muss nicht unbedingt von einer Oberfläche bis zur anderen durch ein 3dXY-System laufen, es ist auch denkbar, dass sich ein in sich geschlossener Vortexring ausbildet (siehe **Abbildung 1.10**). In einem dreidimensionalen System könnten bei tiefen Temperaturen selbst im ruhenden ^4He bzw. im Supraleiter ohne angelegtem Magnetfeld solche kleinen Vortexringe entstehen, analog zur Entstehung von Blasen in einer Flüssigkeit unterhalb des Siedepunktes (**Abbildung 1.11a**).

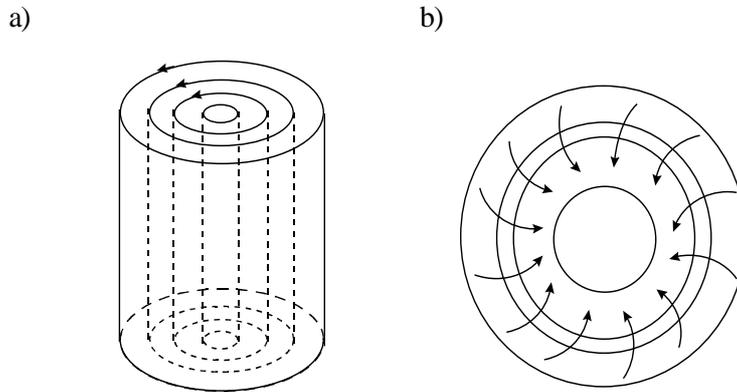


Abbildung 1.10 a) Verlauf der Abschirmströme um einen Vortex. b) Wenn der Kern des Vortex einer in sich geschlossenen Linie folgt, bildet sich ein Vortexring [Wil92].

Mit zunehmender Temperatur würde der mittlere Radius einer solchen Ringanregung immer größer werden, wobei seine Temperaturabhängigkeit proportional zur Kohärenzlänge wäre. Bei der Übergangstemperatur, wo nach der Renormalisierungsgruppentheorie die Kohärenzlänge divergiert, würde auch der Radius einer solchen Ringanregung divergieren, so dass sie langgestreckt durch das ganze System laufen und dadurch die makroskopische Phasenkohärenz zerstören (**Abbildung 1.11 b**). Oberhalb der Übergangstemperatur gäbe es dann vermutlich nur noch stark fluktuierende Vortexsegmente. Dieses Szenario wurde als ‚vortexloop-blowout‘ bezeichnet, da die Ringe bei T_C praktisch aufplatzen. Auch wenn es schwer sein dürfte, das Auftreten solcher Vortexringe experimentell zu beweisen, so stellt dies ein anschauliches Modell dar, wie man sich die Phasenfluktuationen in suprafluiden ^4He oder in Hochtemperatursupraleitern vorstellen kann.

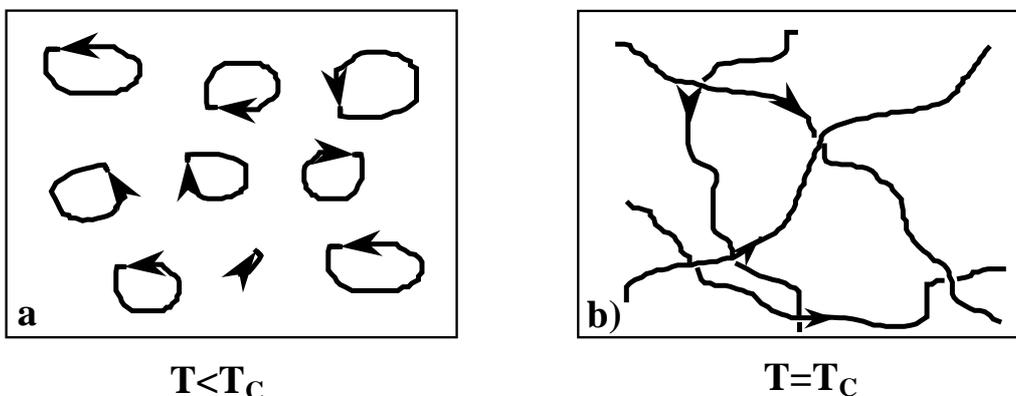


Abbildung 1.11 a) Vortexringe, wie sie bei tiefen Temperaturen in ruhendem, dreidimensionalem ^4He unterhalb des λ -Punktes, oder in dreidimensionalen Hochtemperatursupraleitern im Nullfeld unterhalb der supraleitenden Übergangstemperatur entstehen könnten [Tes99]. b) Bei T_C würde der mittlere Radius der Ringanregungen zusammen mit der Kohärenzlänge divergieren und damit die makroskopische Phasenkohärenz zerstören.

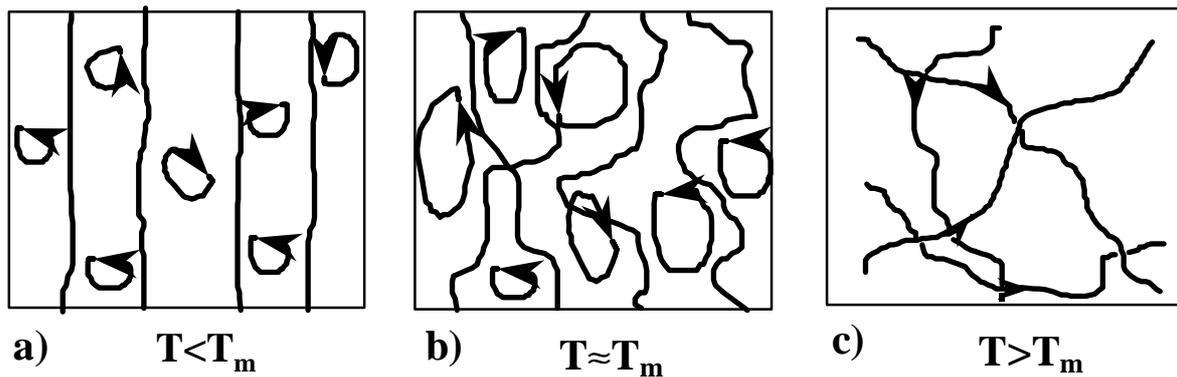


Abbildung 1.12 a) Im Magnetfeld könnten bei tiefen Temperaturen Vortexringe entstehen, deren mittlerer Radius deutlich kleiner als der Gitterabstand der feldinduzierten Vortices (gerade Linien) ist. b) Bei der Schmelztemperatur ($T=T_m$) würde ihr mittlere Radius in die Größenordnung des Vortexgitterabstandes kommen und das Gitter durch Annihilation von einzelnen Vortexsegmenten der feldinduzierten Vortices zum Schmelzen bringen. c) Oberhalb der Schmelztemperatur würden einzelne Vortexsegmente in allen Richtungen durch das System laufen.

Auch der Schmelzübergang des Vortexgitters im Magnetfeld erscheint in diesen Monte-Carlo-Simulationen als eine Folge der größer werdenden Vortexringanregungen. Die Ringanregungen stören das hexagonale Vortexgitter nicht, solange ihr mittlerer Radius deutlich kleiner als der Vortexgitterabstand ist (**Abbildung 1.12 a**). Wenn ihr mittlerer Radius in die Größenordnung der Gitterabstandes kommt, so vernichten die Ringanregungen Stücke der feldinduzierten Vortices und stören das Gitter dadurch schließlich so massiv, dass es schmilzt (**Abbildung 1.12 b**). In der Phase oberhalb des Schmelzübergangs laufen die Vortices in alle Richtungen, so dass sich feldinduzierte Vortices nicht mehr von thermisch induzierten unterscheiden lassen. Durch den Verlust der Phasenkohärenz bei T_m dürfte es sich hierbei allerdings nur noch um mit zunehmender Temperatur immer kürzer werdende Vortexsegmente handeln.

Vortexringanregungen bieten also ein sehr anschauliches mikroskopisches Bild zum Verständnis der 3dXY-Fluktuationen. In diesem Szenario des ‚Vortex-Loop Blowouts‘ sind Vortices für das Verschwinden der Supraleitung bei T_C verantwortlich, wie es L. Onsager und R. Feynmann bereits in den 50er Jahren vermutet haben.

Die Fragen, die sich hier stellen sind:

- Gibt es experimentelle Hinweise für ein solches „Wechselspiel von Fluktuationen und Vortices“ in Hochtemperatursupraleitern?
- Wo im H - T -Phasendiagramm treten überhaupt 3dXY-Fluktuationen auf, deren mikroskopische Realisierung selbst im Nullfeld durch Vortexringanregungen beschrieben wurde?

1.2.3 Dotierungsabhängigkeit der Fluktuationen in Hochtemperatursupraleitern

Neben dem Magnetfeld gibt es einen weiteren, sehr wichtigen Parameter, mit dem man die Eigenschaften der Hochtemperatursupraleiter sehr stark beeinflussen kann: die Ladungsträgerdichte oder Dotierung. Am einfachsten ist eine chemische Dotierung, entweder durch eine Variation des Sauerstoffgehalts der Probe, oder durch Ersetzen von Kationen durch solche mit einer anderen Valenz; z.B. Y^{3+} durch Ca^{2+} . Eine Dotierung ist sowohl mit lochartigen, wie

auch mit elektronenartigen Ladungsträgern möglich. ‘Lochdotierte‘ Kupratsupraleiter haben häufig höhere Übergangstemperaturen als ‘elektronendotierte‘. Desweiteren ist eine Dotierung über Feldeffekt möglich, wenn auch technisch sehr aufwändig [Schö00a, Schö00b]. In Abhängigkeit von der Dotierung haben alle gängigen Kupratsupraleiter ein sehr ähnliches elektronisches Phasendiagramm (siehe **Abbildung 1.13**). Bei kleinen Ladungsträgerdichten findet man einen Isolator mit einer antiferromagnetischen Ordnung unterhalb einer parabel-förmigen Phasengrenzlinie. Mit zunehmender Ladungsträgerdichte wird das System zunehmend metallischer und unterhalb einer parabel-förmigen Phasengrenzlinie tritt Supraleitung auf. Oberhalb der supraleitenden Phase findet man in unterdotierten Proben bis zu einer nicht scharf definierbaren Temperatur T^* die schon im H - T -Phasendiagramm eingezeichnete Pseudoenergielücke.

Im Zusammenhang mit diesem universellen Phasendiagramm ergeben sich einige offene Fragen:

- Warum findet man das Maximum in der T_C -Kurve in nahezu allen Kupratsupraleitern bei immer der nahezu gleichen Ladungsträgerdichte ($n \sim 0.15$)?
- Was ist die Natur der Pseudoenergielücke?
- Ist die Supraleitung magnetischen Ursprungs, und wenn ja, warum ist die supraleitende Phase dann so deutlich von der antiferromagnetischen Phase getrennt?
- Was bestimmt den Verlauf der Phasengrenzlinie, bei der die Supraleitung verschwindet?

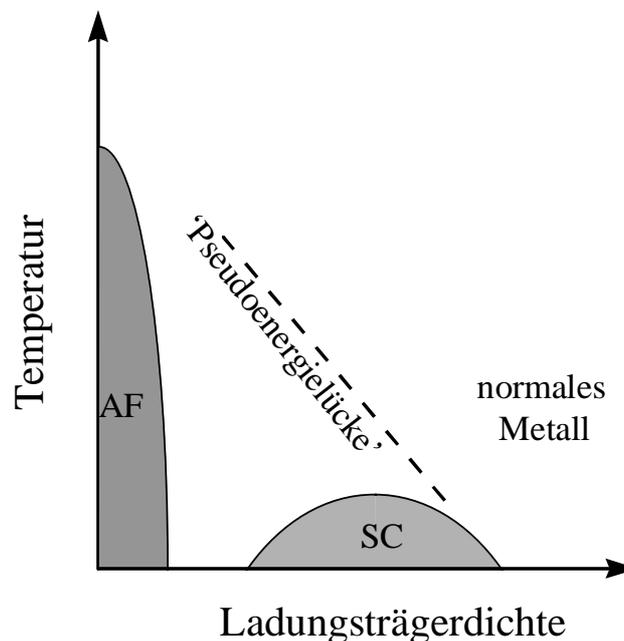


Abbildung 1.13 Universelles Phasendiagramm der Hochtemperatursupraleiter mit antiferromagnetischer Phase (AF) supraleitender Phase (SC) und der Linie, unterhalb derer man eine ‘Pseudoenergielücke‘ im Anregungsspektrum oberhalb der supraleitenden Übergangstemperatur findet.

Diese Fragen werden recht kontrovers diskutiert, wobei im wesentlichen zwei unterschiedliche Szenarien vorgeschlagen werden: im ersten hat die Pseudoenergielücke keinen supraleitenden Ursprung, sondern steht sogar mit der Supraleitung in Konkurrenz [Lor94, Wil98]. Im zweiten Szenario wird sie durch das Auftreten vorgeformter phaseninkohärenter Cooper-Paare erklärt, und die Übergangstemperatur T_C , bei der die Cooper-Paare in einen phasenko-

härenten makroskopischen Quantenzustand kondensieren, ist von der Paarungstemperatur T^* durch Phasenfluktuationen stark abgesenkt [Deu99, Eme95, Mei01].

Im zweiten Szenario lässt das Phasendiagramm wie folgt erklären: in überdotierten Proben ist der Bereich kritischer Fluktuationen um T_C klein und das Verschwinden der Supraleitung, wie bei klassischen Supraleitern, im Wesentlichen durch das Aufbrechen von Cooper-Paaren bestimmt, während in unterdotierten Proben die zunehmende Anisotropie und abnehmende Ladungsträgerdichte dazu führt, dass Phasenfluktuationen immer wichtiger werden und dadurch die supraleitende Übergangstemperatur immer stärker von der Temperatur, bei der sich die Cooper-Paare bilden, abgesenkt wird. **Abbildung 1.14** zeigt ein universelles Phasendiagramm, wie es sich aus diesem Szenario ergibt: in einem kleinem Bereich nahe des T_C -Maximums dominieren 3dXY-Fluktuationen, während sich im unterdotierten Bereich 2dXY-Fluktuationen über einen sehr großen Temperaturbereich erstrecken und T_C stark absenken. Nahe T_C beobachtet man auch hier ein ‘Crossover’ zu dreidimensionalem Verhalten. Im überdotierten Bereich werden Fluktuationen durch die zunehmende Ladungsträgerdichte und Isotropie der Proben immer unwichtiger.

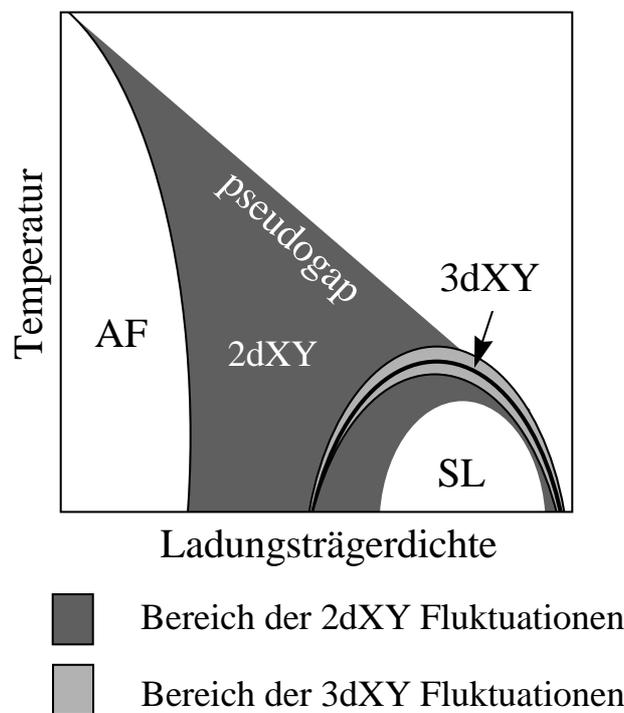


Abbildung 1.14 Universelles Phasendiagramm der Hochtemperatursupraleiter, wie es durch das Auftreten von Phasenfluktuationen erklärt wurde [Schn00, Mei01, Deu99, Eme95].

Thermische Ausdehnungsmessungen im Nullfeld im Vergleich mit Monte-Carlo-Simulationen des anisotropen 3dXY-Modells ergeben ein Bild, dass mit dem Phasendiagramm in **Abbildung 1.14** sehr gut übereinstimmt. Die Anomalien bei der supraleitenden Übergangstemperatur im unterdotierten Bereich lassen sich sehr gut durch ein anisotropes 3dXY-Modell beschreiben, während sich die Form der Anomalie in überdotierten Proben der molekularfeldartigen Anomalie in der spezifischen Wärme eines klassischen Supraleiters annähert [Pas00, Mei01]. Wenn das Phasendiagramm in **Abbildung 1.14** das richtige ist, lassen sich einige der offenen Fragen zum universellen Phasendiagramm der Hochtemperatursupraleiter beantworten:

- Das Maximum in der T_C -Kurve bei $n_h \sim 0.15$ würde als eine Folge der zunehmenden Unterdrückung von T_C durch Phasenfluktuationen mit abnehmender Ladungsträgerdichte entste-

hen. Sein Auftreten bei immer der gleichen Ladungsträgerdichte wäre damit ein Artefakt, hervorgerufen durch die starken Phasenfluktuationen [Eme95, Mei01].

- Das Auftreten von Phasenfluktuationen oberhalb von T_C spricht für einen supraleitenden Ursprung der Pseudoenergielücke [Eme95, Mei01].
- Die starke Unterdrückung von T_C im unterdotierten Bereich erklärt die Trennung der supraleitenden Phase von der antiferromagnetischen Phase. Ohne Phasenfluktuationen gäbe es diese Trennung vermutlich nicht. Eine direkte Nachbarschaft der beiden Phasen spricht für einen magnetischen Ursprung der Supraleitung in den Kupratsupraleitern [Mei01].
- Falls die Elektronen auch weit oberhalb von T_C noch zu Bosonen gepaart wären, ließe sich damit direkt das Nichtfermiflüssigkeitsverhalten in diesem Bereich des Phasendiagramms erklären.

Die offenen Fragen, die sich im Zusammenhang mit dem universellen Phasendiagramm stellen, sind:

- Lassen sich Besonderheiten des universellen Phasendiagramms, wie das Nichtfermiflüssigkeitsverhalten oberhalb von T_C , die Pseudoenergielücke und das Auftreten des Maximums in der T_C -Kurve bei immer der gleichen Ladungsträgerdichte durch gepaarte Elektronen auch außerhalb der eigentlichen supraleitenden Phase erklären?
- Finden sich Hinweise, dass das in **Abbildung 1.14** vorgeschlagene Phasendiagramm richtig ist? Welche Gebiete im Phasendiagramm lassen sich mit Hilfe des anisotropen 3dXY-Modells beschreiben, geht dies auch im Magnetfeld? Wird in unterdotierten Proben selbst die normalleitende Phase durch die Wechselwirkung gepaarter Elektronen bestimmt? Werden die Fluktuationen mit abnehmender Dotierung immer zweidimensionaler?

Für die Beantwortung dieser Fragen stellt ein angelegtes Magnetfeld ein weiterer Parameter dar, der zusätzliche Informationen bietet und die Messungen im Nullfeld aus vorherigen Arbeiten der Arbeitsgruppe [Pas00, Mei01] ergänzt.

1.2.4 Phasendiagramm von Hochtemperatursupraleitern mit Flussverankerung

Nur wenige Proben sind so rein, dass sie ein ‘reversibles’ Vortexphasendiagramm wie in **Abbildung 1.6** haben. Reversible Proben sind schlecht für Anwendungen, da das verlustfreie Fließen eines Stromes in ihrer Gegenwart nur im Grenzfall verschwindend kleiner Ströme möglich ist. Ein endlicher Strom beschleunigt die Vortices über die Lorentzkraft. Dies führt zu einer lokalen Phasenverschiebung im supraleitenden Kondensat und damit zur Dissipation. Einen im technischen Sinne ‘echten’ Supraleiter mit großen kritischen Strömen findet man demnach in Proben mit Störstellen oder lokalen Verunreinigungen in der Kristallstruktur des Supraleiters, die als Haftzentren (‘Pinningzentren’) für die Vortices dienen (‘Flussverankerung’, ‘Pinning’). Flussverankerung kann in Kupratsupraleitern entweder durch zufällig verteilte Punktdefekte in der Kristallstruktur, oder durch Ansammlungen von Sauerstoffleerstellen entstehen (‘Sauerstoffcluster’) [Erb96, Kü96]. Die Flussverankerung hat unterhalb einer Irreversibilitätstemperatur irreversible Eigenschaften, wie das Auftreten einer Hysterese in Magnetisierungsmessungen zur Folge. Durch unterschiedliche Mechanismen der Flussverankerung und eine mit Temperatur, Magnetfeld und Dotierung variierende Steifigkeit der Vortices entlang der Feldrichtung kann es zu komplizierten Phasendiagrammen der ‘Vortexmaterie’ kommen, die bis heute noch nicht völlig verstanden sind. **Abbildung 1.15** zeigt ein

Phasendiagramm mit einer Übersicht über verschiedene Vortexphasen, die bei Flussverankerung auftreten können.

Überwiegt die Pinningkraft der Störstellen die elastische Energie des Vortextgitters, was in hohen Feldern, in Proben mit kleiner Anisotropie oder in Proben mit sehr starker Flussverankerung der Fall ist, so geht die flüssige Vortexphase beim Abkühlen in einem mehr kontinuierlichen Übergang in eine Phase über, die man gewöhnlich *'Vortexglasphase'*¹ nennt [Fis91]. Die Natur dieser Glasphase wird recht kontrovers diskutiert. Es gibt theoretische und experimentelle Anzeichen für einen echten thermodynamischen Phasenübergang 2. Ordnung, mit einem kritischen Verhalten ähnlich dem von Spingläsern [Fis91]. In diesem Fall wäre die Phase eine echte thermodynamische supraleitende Gleichgewichtsphase. Andere Autoren vermuten dagegen einen kinetischen Glasübergang, ähnlich dem struktureller Glasübergänge konventioneller unterkühlter Flüssigkeiten [Rei00]. Die von Fisher *et al.* beschriebene Vortexglasphase soll in Gegenwart starker Flussverankerung auftreten und sich durch das Auftreten eines 'Edwards-Anderson'-Ordnungsparameters auszeichnen.

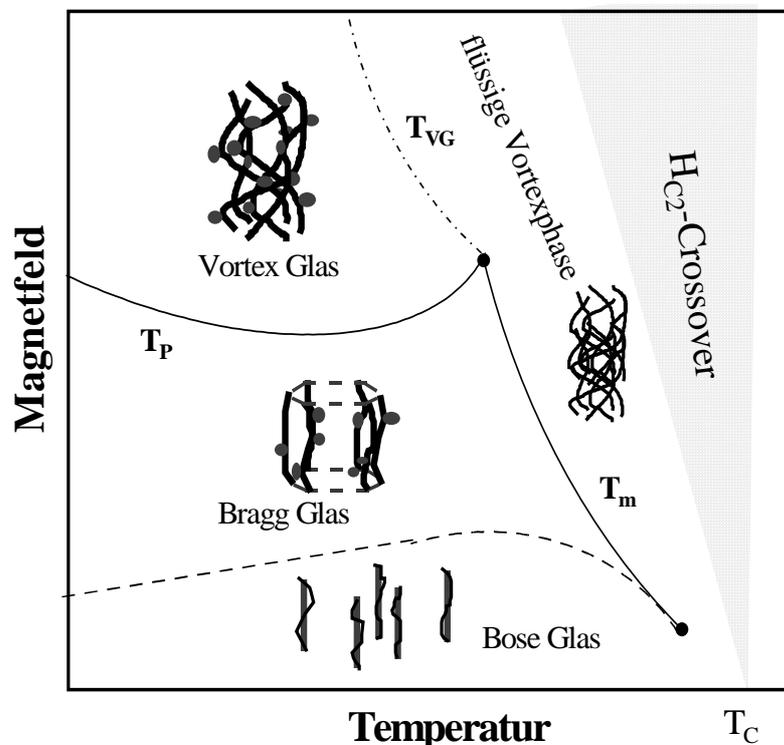


Abbildung 1.15 Schematisches Phasendiagramm der Vortexmaterie eines Supraleiters mit unterschiedlichen Formen der Flussverankerung. Details siehe Text.

Ist die Pinningenergie der Störstellen kleiner als die elastische Energie des Vortextgitters, was in kleinen Feldern, in Proben mit nur schwacher Flussverankerung oder in sehr isotropen Proben der Fall ist, so wird die translatorische Ordnung des Vortextgitters zerstört, während die topologische Ordnung teilweise erhalten bleiben kann. Experimente zeigen für diesen Fall das Auftreten von verbreiterten Bragg-Peaks durch eine schwache hexagonale Symmetrie, die mit zunehmendem Feld kontinuierlich verschwinden [Kle01]. Für diesen Fall wurde die Existenz einer sogenannten *'Bragg-Glas'*² Phase postuliert. Die Bragg-Glasphase soll über einen Phasenübergang 1. Ordnung in die flüssige Phase schmelzen und wäre damit eine thermodynami-

¹ Der Name 'Vortexglas' steht für die Analogie zu Spingläsern.

² Diese 'quasikristalline' Phase soll weiterhin nahezu hexagonale Symmetrie zeigen und damit Braggreflexe in Diffraktionsexperimenten hervorrufen.

sche Gleichgewichtsphase. Auch hier stellt sich die Frage, ob ein thermodynamischer Grundzustand in Gegenwart von Flussverankerung wirklich erreichbar ist, oder ob es sich nicht auch hier um eine kinetische Glasphase handeln könnte.

Die Bragg-Glasphase, in der die elastische Energie der Vortices die Pinningenergie überwiegen soll, soll hauptsächlich aus geradlinigen Vortices bestehen [Gia00]. Im Gegensatz dazu wird angenommen, dass in der Vortexglasphase, in der die Pinningenergie stärker als die elastische Energie der Vortices sein soll, eine starke Verformung und ein 'Ineinanderverschlingen' der Vortices auftritt, wodurch sich diese besser an die komplizierte 'Energielandschaft' der Pinningzentren anpassen können. Man kann in vielen Proben bei tieferen Temperaturen durch Erhöhung des Magnetfeldes von der quasikristallinen Bragg-Glas Phase in die Vortexglasphase gehen. Als die treibende Kraft dieses Übergangs wird die kontinuierliche Abnahme der Steifigkeit der Vortices längs der Feldrichtung mit zunehmendem Magnetfeld angenommen. Ein Überqueren der T_p -Linie durch Erhöhung des Magnetfeldes führt durch die stärkere Flussverankerung zu einer starken Zunahme des kritischen Stromes (Peak-Effekt oder Fishtail-Effekt) [Bra95, Küp98].

In verzwilligten Proben oder Proben mit kolumnaren Defekten findet man bei Feldorientierung längs der Zwillingswände, bzw. längs der kolumnaren Defekte eine weitere sogenannte '*Boseglasphase*³' bei kleinen Feldern [Nel92]. In dieser sind einzelne Vortices an diesen Defekten gepinnt. Bei höheren Feldern wird die Vorticedichte gewöhnlich viel größer als die Dichte der kolumnaren Defekte, so dass deren Anzahl bei weitem nicht ausreicht, um alle Vortices zu verankern. Der Boseglasphase wurde ein ähnlicher Phasenübergang wie der Vortexglasphase zugeschrieben, allerdings mit etwas anderen kritischen Exponenten. Die Existenz eines unteren kritischen Punktes der Schmelztemperatur des Vortexgitters in Proben ohne Flussverankerung wurde in verzwilligten Proben auf die Existenz einer solchen Boseglasphase geschoben [Cra97].

Die Fragen die sich im Zusammenhang mit dem Vortex-Phasendiagramm in Gegenwart von Flussverankerung stellen sind:

- Was für Glasphasen treten auf?
- Findet man in thermodynamischen Messgrößen Hinweise auf thermodynamische Phasenübergänge in der Vortexmaterie, oder sind diese eher von kinetischer Natur, wie man es vom Einfrieren von Fensterglas kennt?

³ Der Name 'Boseglas' steht für die Analogie zu einem System von Bosonen auf einer rauen Unterlage.

2. Messmethoden

Die Messmethoden, die zur Untersuchung der in der Einleitung vorgestellten Fragestellungen verwendet werden, basieren im Wesentlichen auf hochauflösenden Messungen der relativen Längenänderung von Proben in Abhängigkeit von Temperatur oder Magnetfeld. Die relative Längenänderung der Proben wurde mit Hilfe eines kapazitiven Dilatometers gemessen. Daraus lassen sich bei Messung längs einer kristallographischen Achse folgende thermodynamische Messgrößen ableiten: die relative lineare Längenänderung $\Delta L/L_0(T,H)$, der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha(T,H)$ und der Magnetostruktionskoeffizient $\varphi(H,T)$. Durch Aufsummierung der Längenänderungen der einzelnen Kristallachsen lassen sich für ein kubisches, tetragonales oder orthorhombisches Kristallsystem darüber hinaus sehr einfach die dazugehörigen Volumengrößen bestimmen. Als Ergänzung dienen Magnetisierungsmessungen ('Vibrating-Sample'-Magnetometrie und Mikrohallsondenmagnetometrie), die von H. Küpper¹ und M. Reeves² angefertigt wurden. Bevor die apparativen Details in **Abschnitt 2.3** besprochen werden, werden die experimentellen Messgrößen vorgestellt.

2.1 Die thermische Ausdehnung

Ein Festkörper reagiert auf Änderung seiner Temperatur mit einer thermischen Ausdehnung $\Delta L/L_0$ seiner Gitterparameter. Hierfür kann z.B. die Anharmonizität seines Gitterpotentials verantwortlich sein, aber auch die Druckabhängigkeit elektronischer, magnetischer oder struktureller Freiheitsgrade. Der Volumenausdehnungskoeffizient $\beta(T)$ ist definiert über die Beziehungen **2.1-2.3** [Bar98]:

$$\Delta V(T) = \beta(T)V_0\Delta T \quad (2.1)$$

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2.2)$$

$$\beta = \frac{\gamma C_V}{K_T V} = \frac{\gamma C_p}{K_S V} \quad (2.3)$$

Die Beziehung (2.3) gibt den Zusammenhang des Volumenausdehnungskoeffizienten mit anderen thermodynamischen Größen: Der spezifischen Wärme $C_V = T(\partial S/\partial T)_V = (\partial E/\partial T)_V$ (bei konstantem Volumen (bzw. $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$ bei konstantem Druck) und dem isothermen Bulkmodul $K_T = -V(\partial p/\partial V)_T$ (bzw. der adiabatische Bulkmodul $K_S = -V(\partial p/\partial V)_S$). Der Proportionalitätsfaktor ist gegeben durch den Grüneisenparameter, der den thermischen Druck vibrierender Teilchen repräsentiert:

$$\gamma = \frac{V}{C_V}\left(\frac{dp}{dT}\right)_V \quad (2.4)$$

¹ Institut für Technische Physik, Forschungszentrum Karlsruhe

² George Washington University, Washington DC

Der Volumenausdehnungskoeffizient $\beta(T)$ setzt sich für ein orthogonales Kristallsystem aus der Summe der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_i(T)$ längs der unterschiedlichen Kristallachsen zusammen ($i=a,b,c$ für orthogonale Kristallsysteme):

$$\alpha_i = \frac{1}{L_i} \cdot \left. \frac{\partial L_i}{\partial T} \right|_p \quad (i=a,b,c) \quad (2.5a)$$

$$\beta(T) = \sum_{i=1}^3 \alpha_i(T) \quad (2.5b)$$

Aufgrund der thermodynamischen Beziehung (2.6) ist der Volumenausdehnungskoeffizient $\beta(T)$ ein Maß für die Druckabhängigkeit der Entropie [Bar98] (2.7).

$$\left. \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T} \right|_p = - \left. \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial p} \right|_T \quad (2.6)$$

$$\beta = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial p} \right|_T \quad (2.7)$$

Bei Phasenübergängen 1. Ordnung sind die Anomalien in der relativen Längenänderung $\Delta L_i/L_{i0}$ und in der Entropie über die Clausius-Clapeyron-Beziehung [Adk87] (2.8) thermodynamisch miteinander verknüpft.

$$\frac{dT_c}{dp_i} = \frac{\left(\frac{\Delta L_i}{L_{i0}} \right) \cdot V_{mol}}{\Delta S} \quad (i=a,b,c) \quad (2.8)$$

Für Phasenübergänge 2. Ordnung sind dagegen die Anomalien in den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\Delta \alpha_i(T)$ und in der spezifischen Wärme $\Delta C_p(T)$ über die Ehrenfestbeziehung (2.9) verknüpft [Ehr33].

$$\frac{dT_c}{dp_i} = \frac{\Delta \alpha_i \cdot T_c \cdot V_{mol}}{\Delta C_p} \quad (i=a,b,c) \quad (2.9)$$

Einen allgemeinen Zusammenhang findet man bei Pippard [Pip66]. $\alpha_i(T)$ und $C_p(T)$ zeigen demnach nahe eines Phasenübergangs höherer als erster Ordnung die gleiche Temperaturabhängigkeit. Für einen kritischen Phasenübergang erhält man mit den Fluktuationsamplituden A^\pm für den Verlauf der spezifischen Wärme $C_p(T)$, bzw. des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ in der Nähe des Phasenübergangs die **Beziehung 2.10**:

$$\frac{dT_C}{dp_i} = \frac{A_{\alpha_i}^{\pm} V_m T_C}{A_{C_p}^{\pm}} \quad (i=a,b,c) \quad (2.10)$$

Mit Hilfe der **Gleichungen 2.8-2.10** lassen sich aus der Größe der Anomalien in $\alpha_i(T)$ und $C_p(T)$ die uniaxialen und hydrostatischen Druckabhängigkeiten im Grenzfall $p \rightarrow 0$ von Phasenübergängen indirekt bestimmen, ohne Druck an die Probe anzulegen [Mei90].

2.2 Die Magnetostriktion (von Supraleitern)

Die Magnetostriktion $\lambda = \Delta L(H)/L_0$ beschreibt eine Längenänderung einer Probe durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes. Man muss unterschiedliche Formen der Magnetostriktion unterscheiden, die sich zur gesamten Magnetostriktion der Probe addieren können. Die gesamte Magnetostriktion eines Supraleiters in einer beliebigen Richtung kann sich z.B. aus bis zu 4 Termen zusammensetzen [Brä70] (2.11), wobei in Proben, die magnetische Momente aufweisen, durch diese ein zusätzlicher Beitrag entstehen kann.

$$\lambda_{ges.} = \lambda^E + \lambda^{Ph} + \lambda^F + \lambda^O \quad (2.11)$$

Der erste Term λ^E wird auch als ‘erzwungene’ Magnetostriktion bezeichnet und ist eine Folge des entmagnetisierenden Feldes innerhalb der Probe und stellt eine elastische Kompression der Kristallachsen durch das ausgestoßene Feld dar. Er lässt sich in Form von **Gleichung 2.12** allgemein darstellen:

$$\lambda_{\varphi}^E(H_i) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \sigma_{\varphi}} \right)_{T, H_i} \int_0^{H_i} M dH_i \quad (2.12)$$

H_i ist das lokale Feld in der Probe und σ_{φ} ist die elastische Energie, die sich für ein Ellipsoid von der Komponente des Spannungstensors ableiten lässt, welche der Zugspannung in Richtung φ , längs welcher die Längenänderung gemessen wird, entspricht. Nach G. Brändli [Brä70] ist diese gegeben durch:

$$\sigma = \int_0^{H_i} M dH_i + \int_0^{H_i} \left(\frac{\partial M}{\partial \ln V} \right)_{T, H_i} dH_i + 2\pi M^2 \cos^2 \vartheta \quad (2.13)$$

Der zweite Term λ^{Ph} ist der Beitrag, der sehr ähnlich wie die thermischen Ausdehnung definiert ist: Während die thermische Ausdehnung thermodynamisch äquivalent zur Druckabhängigkeit der Entropie ist (2.6 und 2.7), ist diese Magnetostriktion λ^{Ph} äquivalent zur Druckabhängigkeit der Magnetisierung [Cha71].

$$\left. \frac{\partial V}{\partial H} \right|_p = - \left. \frac{\partial M}{\partial p} \right|_H \quad (2.14)$$

Die linearen Magnetostruktionskoeffizienten φ_{ijk} gehören in diesem Fall zu einem Tensor 3. Stufe, der die Orientierung der Kristallachsen relativ zum angelegten Feld beschreibt. Sie sind definiert über (2.15) und stellen damit ein Maß für die uniaxialen Druckabhängigkeiten der Magnetisierung dar.

$$\varphi_{ijk} = \frac{1}{L_i} \frac{\partial L_i}{\partial H} \Big|_p = - \frac{1}{V} \frac{\partial M}{\partial p_i} \Big|_H \quad (i=a,b,c) \quad (2.15)$$

In Analogie zum 1. Term ergibt sich die allgemeine Darstellung dieses Terms:

$$\lambda_\varphi^{Ph}(H_i) = \int_0^{H_i} \left(\frac{\partial M}{\partial \sigma_\varphi} \right)_{t, H_i} dH_i \quad (2.16)$$

Der dritte Faktor λ^F entsteht bei magnetisierten Proben durch die Verformung der Feldlinien außerhalb der Probe durch das ausgestoßene Feld. Hierfür ist im Wesentlichen die Geometrie der Probe verantwortlich, deshalb wird er gewöhnlich als Formeffekt bezeichnet [Bec39]. Der vierte Term λ^O wird in einem Supraleiter vom Typ II in Gegenwart von Flussverankerung durch Oberflächenströme hervorgerufen, die durch Erhöhung oder Erniedrigung des angelegten Feldes aus dem Gleichgewicht gebracht wurden. Dieser Beitrag ist demnach auf die irreversible Magnetisierung der Probe zurückführbar und damit keine thermodynamische Größe. In diese letzten beiden Terme der Formel 2.11 geht die Probengeometrie in Form einer Funktion g_j ein. Lösungen dieser Funktion für unterschiedliche Probengeometrien lassen sich im Übersichtsartikel von G. Brändli finden. Mit der Poissonzahl ν , dem Elastizitätsmodul E und der über das Vortextgitter gemittelten Permeabilität μ , ergibt sich allgemein für λ^F :

$$\lambda_\varphi^F(M) = \frac{2\pi M^2}{E} (1 - g_j) \quad \text{für } j=1, 5 \quad (2.17a)$$

$$\lambda_\varphi^F(M) = \frac{2\pi M^2}{E} (-\nu - g_j) \quad \text{für } j=2, 3, 4, 6 \quad (2.17b)$$

Und für λ^O :

$$\lambda_\varphi^O(\Delta M) = \frac{H_i \Delta M}{E} [-2\nu + (1 - \mu)g_j] - \frac{2\pi M^2}{E} (-2\nu + g_j) \quad \text{für } j=1, 5 \quad (2.18a)$$

$$\lambda_\varphi^O(\Delta M) = \frac{H_i \Delta M}{E} [1 - \nu + (1 - \mu)g_j] - \frac{2\pi M^2}{E} (1 - \nu + g_j) \quad \text{für } j=2, 3, 4, 6 \quad (2.18b)$$

2.3 Kapazitive Dilatometrie

Bei dem hier verwendeten Messverfahren wird die Längenänderung der Probe relativ zu einer Kupfermesszelle mit einer kapazitiven Methode durch die Änderung der Kapazität eines Plattenkondensators mit einer festen und einer beweglichen Kondensatorplatte gemessen. Die

Probe wird hierfür durch eine Feder von außen gegen die bewegliche Platte gedrückt. Über eine Stellschraube lässt sich vor Beginn der Messung ein gewünschter Plattenabstand d_0 einstellen, der bei einer hochauflösenden Messung typischerweise $d_0 = 10\text{-}20 \mu\text{m}$ beträgt. Der Plattenkondensator mit Einspannvorrichtung der Probe ist in eine Messzelle aus Kupfer oder Kupfer-Beryllium integriert. Ein schematische Darstellung der Messzelle zeigt **Abbildung 2.1** und **Abbildung 2.2** zeigt ein Bild.

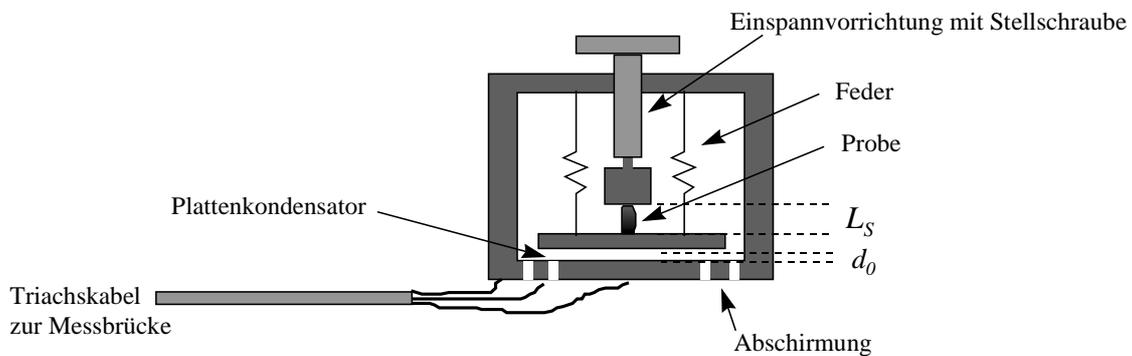


Abbildung 2.1 Schematische Darstellung der Messzelle für die Messung von absoluten Längenänderungen von Proben relativ zum Material der Messzelle.



Abbildung 2.2 Kapazitives Dilatometer

Die maximale Auflösung bei der Messung von Längenänderungen beträgt $\Delta L = 0.1\text{-}0.01 \text{ \AA}$. Daraus ergibt sich für Proben mit einer Länge von $L_0 = 0.1\text{-}10 \text{ mm}$ die sehr hohe Auflösung von relativen Längenänderungen $\Delta L/L_0 = 10^{-7}\text{-}10^{-10}$. Mit Hilfe von sehr genauen Literaturdaten der thermischen Ausdehnung der absoluten Längenänderung von Kupfer [Kro77] und Silizium [Lyo77], sowie einer genauen Messung der Probenlänge L_0 ($T \approx 273 \text{ K}$, $H = 0$) mit einer Mikrometerschraube lassen sich damit die relative Längenänderung $\Delta L/L_0(T, H)$, sowie die davon abgeleiteten und in **Abschnitt 2.1** und **2.2** vorgestellten Messgrößen bestimmen. Die Änderung der Kapazität des Plattenkondensators durch die Längenänderung der Probe relativ zur Längenänderung der Messzelle wird über die Änderung des Wechselstromwiderstandes (2.19) durch die Änderung des Plattenabstandes d (2.20) mit Hilfe einer Kapazitätsmessbrücke der Firma *Eichhorn und Hausmann* bestimmt.

$$Z(\omega) = \frac{1}{i\omega C} \quad (2.19)$$

$$d = \epsilon_0 \frac{A}{C} \quad (2.20)$$

Zur Berechnung der relativen Längenänderung der Probe wird die Ausdehnung der Kupfermesszelle berücksichtigt. Die absolute Längenänderung der Probe wird relativ zu dem Stück Kupfer der Messzelle gemessen, das sich parallel zur absoluten Länge der Probe befindet. Desweiteren ändert die thermische Ausdehnung der Kupfermesszelle die Größe der Kondensatorplattenfläche A und den Spaltabstand d in Formel 2.20. Die exakte Berechnung der relativen Längenänderung der Probe erfolgt nach Formel 2.21 [Nage96]:

$$\Delta L/L_0(H,T) = [(L_0 + (d_{0S} - d_{0Cu}))(\Delta L/L_{0CuLit}(T) - 1) + (\Delta L_S(H,T) - \Delta L_{Cu}(T))(\Delta L/L_{0CuLit}(T))^2] L_0^{-1} \quad (2.21)$$

mit:

d_{0S} : Abstand der Kondensatorplatten beim Start der Messung

d_{0Cu} : Abstand der Kondensatorplatten beim Start einer Leermessung

ΔL_S : relative Längenänderung der Probe

ΔL_{Cu} : relative Längenänderung einer Kupferprobe, mit der die Leermessung durchgeführt wurde

$\Delta L/L_{0CuLit}$: relative Längenänderung von Kupfer aus Literaturdaten [Kro77]

L_0 : Absolute Probenlänge bei Raumtemperatur

Berücksichtigt werden dabei reproduzierbare apparative Effekte, die nicht auf reiner thermischer Ausdehnung der Messzelle beruhen und z.B. durch Verspannungen des Materials zustande kommen. Um diese Beiträge zu separieren, wird eine Probe aus dem gleichen Material der Messzelle gemessen. Das erhaltene Signal wird von den Daten aus der Messung der eigentlichen Probe abgezogen.

Die Messungen wurden im Temperaturbereich von (4.8-320 K) in einem ^4He -Durchflusskryostataten durchgeführt, der in einen Badkryostataten mit supraleitender Magnetspule für Magnetfelder bis 12 T integriert war. Die thermische Ankopplung der Messzelle erfolgt durch 100 mbar ^4He -Austauschgas. Einige Messungen entstanden in einem ^4He -Gasflusskryostataten bei Temperaturen von $T=1.4-309$ K und Magnetfeldern bis 10 T. Hier befand sich das Dilatometer in einem He^4 -Gasstrom dessen Temperatur geregelt wurde. Dies erwies sich für Magnetostriktionsmessungen bei konstanter Temperatur als vorteilhaft.

Die Längenänderung der Probe wird 'dynamisch' gemessen. Die Temperatur bzw. das Magnetfeld wird hierbei kontinuierlich mit einer konstanten Rate geändert. In der Messzelle stellt sich bei hinreichend langsamer Rate ein Quasigleichgewichtszustand ein. Diese Methode erlaubt eine sehr hohe Auflösung bei hoher Dichte der Datenpunkte (ca. 10 pro Kelvin, 100 pro Tesla). Der Vorteil einer solchen dynamischen Messung ist, dass auch zeitabhängige bzw. kinetische Effekte in der Nähe von glasartigen Übergängen untersucht werden können. Die Heizrate in der Messung ist dann direkt proportional zur Relaxationszeit des untersuchten Systems [DeB76, Gug92, Mei96, Nage96, Nage00, Nage01]. Für die temperaturabhängigen Messungen wurde teilweise auch eine Methode verwendet, bei der die Probe erst zu tiefen Temperaturen abgekühlt und anschließend mit einer konstanten Heizleistung aufgewärmt wurde. Diese Methode erlaubt eine etwas höhere Auflösung, da keine Temperaturschwankungen auftreten.

Um eine möglichst genaue Temperaturmessung über den gesamten Temperaturbereich auch in hohen Magnetfeldern zu ermöglichen, sind in Bohrungen der Messzelle zwei Sensoren der Firma *Lake Shore* integriert. Bei tiefen Temperaturen wird ein Glass-Kohle-Widerstand verwendet. Unterhalb von $T=20$ K sorgt der halbleiterartige Verlauf seines elektrischen Widerstands für eine hohe Auflösung der Temperaturmessung. Der Magnetowiderstand ist in die-

sem Temperaturbereich vernachlässigbar klein ($\Delta T/T = -1.1\%$ bei $\mu_0 H = 8\text{T}$ und $T = 10\text{ K}$) [Lsh02]. Höhere Temperaturen werden mit einem Platin-Widerstand (*Lake Shore*: Pt-100) gemessen. Da Platin einen deutlichen Magnetowiderstand hat, wurde dieser im Feld mit Hilfe der Temperaturwerte des Glass-Kohle-Widerstandes, sowie eigenen Messungen des Magnetowiderstandes des Pt-100-Sensors, die während Magnetostruktionsmessungen bei konstanter Temperatur entstanden sind, geeicht. Die Temperatur des Kryostaten wurde über einen nahezu feldunabhängigen ‘Cernox-Sensor’ der Firma *Lake Shore* geregelt.

Für thermische Ausdehnungsmessungen im Magnetfeld ist es von Interesse, die Längenänderung der Probe parallel und senkrecht zum angelegten Feld zu messen. Dazu wurde eine Halterung für das Dilatometer konstruiert, um die Messzelle für Messungen in transversaler und longitudinaler Geometrie zu orientieren (siehe **Abbildung 2.3**).

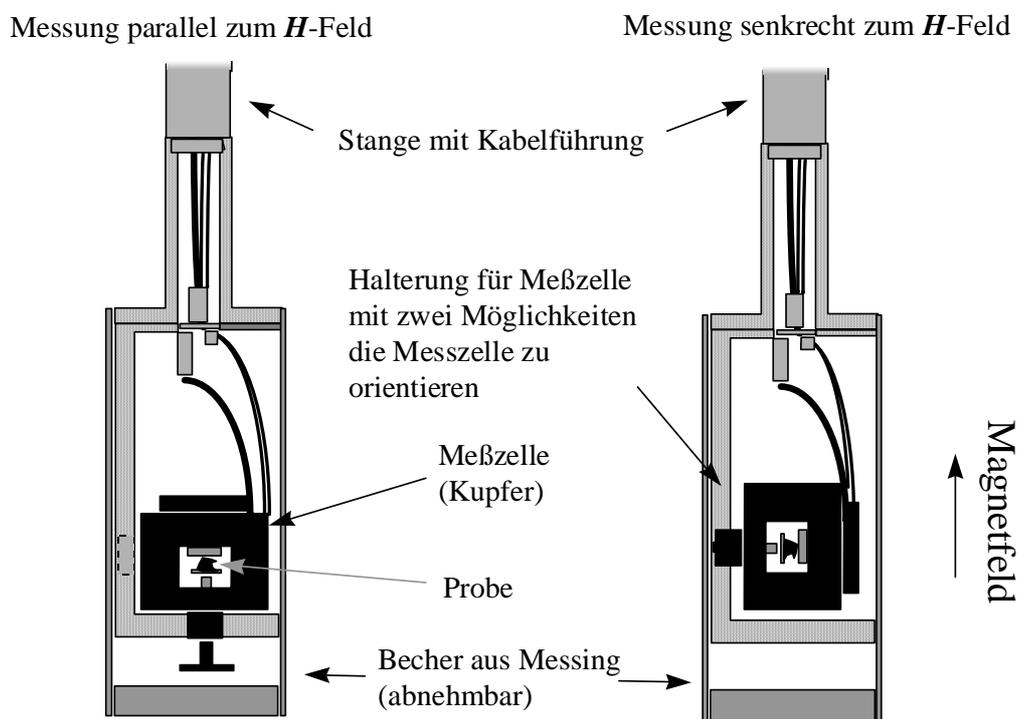


Abbildung 2.3 Halterung mit Messzelle für Messungen der Längenänderung senkrecht und parallel zum angelegten Magnetfeld.

3. Charakterisierung der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben

In der vorliegenden Arbeit werden $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kupratsupraleiter ($\text{Re}=\text{Y}, \text{Nd}$) untersucht, bei denen die Ladungsträgerkonzentration durch Variation des Sauerstoffgehalts zwischen $x=6.0$ und $x=7.0$ geändert werden kann. Zunächst wird die Kristallstruktur vorgestellt, anschließend das elektronische und strukturelle Phasendiagramm.

3.1 Kristallstruktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($6.0 < x < 7.0$)

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist das bekannteste Beispiel einer ganzen Klasse von Kupratsupraleitern, den sogenannten '123-Verbindungen', bei denen das Y-Ion durch andere Ionen der seltenen Erden ausgetauscht sein kann. Die supraleitende Übergangstemperatur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ beträgt bei optimaler Dotierung $T_C \approx 93$ K. Obwohl andere 123-Verbindungen teilweise eine etwas höhere Übergangstemperatur haben - z.B. $T_C \approx 95$ K für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ - werden in dieser Arbeit hauptsächlich $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben untersucht, da sehr große, entzwilligte Einkristalle von guter Qualität zur Verfügung stehen.

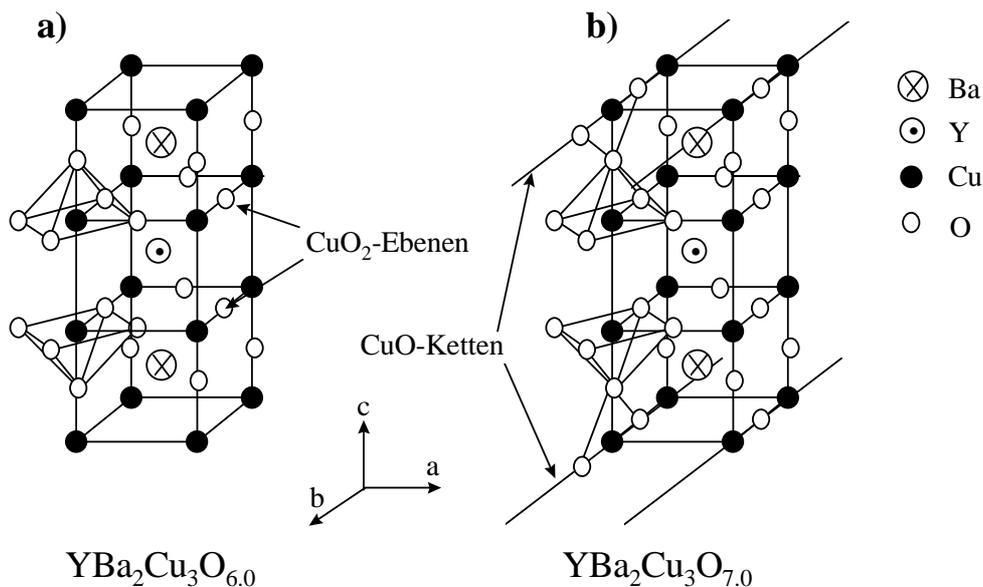


Abbildung 3.1 Kristallstruktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($6.0 < x < 7.0$): a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ und b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ besitzt je nach Sauerstoffgehalt x eine tetragonale ($P/4mmm$) oder eine orthorhombische Kristallstruktur ($Pmmm$). Die Einheitszelle ist in **Abbildung 3.1** für die zwei Grenzfälle des Sauerstoffgehalts von $x=6.0$ und $x=7.0$ dargestellt. Für die Supraleitung besonders wichtig sind die CuO_2 -Ebenen, die man in allen Kupratsupraleitern findet, und die parallel zur b -Achse verlaufenden CuO -Ketten, die mit zunehmendem Sauerstoffgehalt mit Sauerstoffionen aufgefüllt werden und typisch für 123-Verbindungen sind. Da die Ketten mit zunehmender Sauerstoffkonzentration einen immer metallischeren Charakter zeigen, sorgen sie außerdem für eine elektronische Kopplung der CuO_2 -Ebenen und sind damit für die relativ geringe elektronische Anisotropie der 123-Verbindungen verantwortlich, im Gegensatz zu anderen Kupratsupraleitern, die ohne CuO -Ketten relativ zweidimensionale elektronische Eigenschaften zeigen.

Die tetragonale Phase tritt bei kleinen Sauerstoffgehalten auf, bei denen die mittleren Kettenlängen der Cu-O-Ketten klein sind. Diese kurzen Stücke verlaufen hier ungeordnet in die beiden Kristallrichtungen in der ab -Ebene. Beim Übergang von der tetragonalen in die orthorhombische Phase ordnen sich die Ketten und verlaufen dann nur in Richtung der b -Achse. Man findet typischerweise eine Tendenz zur ‘Verzwilligung’. Dies bedeutet eine Bildung von vielen Domänen in denen sich längs einer Kristallrichtung die orthorhombische a -Achse mit der b -Achse abwechselt. Dies wird von der Ähnlichkeit beider Gitterkonstanten begünstigt. Da die 123-Verbindungen eine ausgeprägte Anisotropie innerhalb der orthorhombischen ab -Ebene zeigen, und eine Verzwilligung außerdem einen starken Einfluss auf die Flussverankerung haben kann, ist sie für viele Experimente der Grundlagenforschung unerwünscht. Die Verzwilligung kann jedoch durch Anlegen uniaxialen Drucks beim Überschreiten der tetragonal-orthorhombischen Phasengrenzlinie verhindert werden [Sch89, Vor93] (ein strukturelles Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zeigt **Abbildung 3.2**).

Der Sauerstoffgehalt von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ lässt sich durch Tempern in einem Beladungssofen über ein genaues Regeln von O_2 -Partialdruck und Beladungstemperatur mit Hilfe von Literaturwerten [Lin89], sehr genau zwischen $x=6.0$ und $x=7.0$ variieren. Geändert wird dabei die Zahl der verhältnismäßig beweglichen Sauerstoffatome in den längs der b -Achse verlaufenden CuO-Ketten. Erhöhung des Sauerstoffgehalts hat eine Dotierung der Probe mit lochartigen Ladungsträgern zur Folge [Vea91]. Die entsprechenden Beladungsparameter für die hier untersuchten Proben sind in **Kapitel 3.3** aufgelistet.

3.2 Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Abbildung 3.2 zeigt ein strukturelles Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nach Nagel [Nage01]. Aufgetragen ist die Temperatur über dem Sauerstoffgehalt der Probe. Man findet bei kleinem Sauerstoffgehalt eine tetragonale Phase (T), die bei höherem Sauerstoffgehalt von einer orthorhombischen Phase (O) abgelöst wird. Innerhalb dieser Phase gibt es Ordnungsprozesse der Sauerstoffionen in den CuO-Ketten (1d-Ordnung), aber auch der Ketten untereinander (2d-Ordnung). Die 2d-Ordnung führt zum Auftreten von Überstrukturen bei denen sich mit Sauerstoffatomen gefüllte Ketten mit leeren Ketten ablösen. In thermischen Ausdehnungsexperimenten konnte nur die Existenz einer OII Phase (jede gefüllte Kette ist zu einer ungefüllten Kette benachbart) unterhalb eines kritischen Punktes experimentell nachgewiesen werden [Nage01], während man in der Literatur auch Hinweise auf Überstrukturen höherer Ordnung findet. Unterhalb Raumtemperatur ‘frieren’ die Sauerstoffordnungsprozesse in einem glasartigen Übergang ein [Nage00, Nage01]. Die Sauerstoffordnungsprozesse oberhalb von Raumtemperatur spielen für die Flussverankerung eine wichtige Rolle. Die Ordnungsprozesse führen zum Auftreten von sogenannten ‘Sauerstoffclustern’ die in hohen Feldern als sehr effektive ‘Pinningzentren’ wirken und hohe kritische Ströme ermöglichen [Küp96, Küp98]. Die Pinningkraft kann durch die Abkühlgeschwindigkeit der Probe nach der Beladung mit Sauerstoff bei hohen Temperaturen beeinflusst werden [Erb96, Küp96, Küp98].

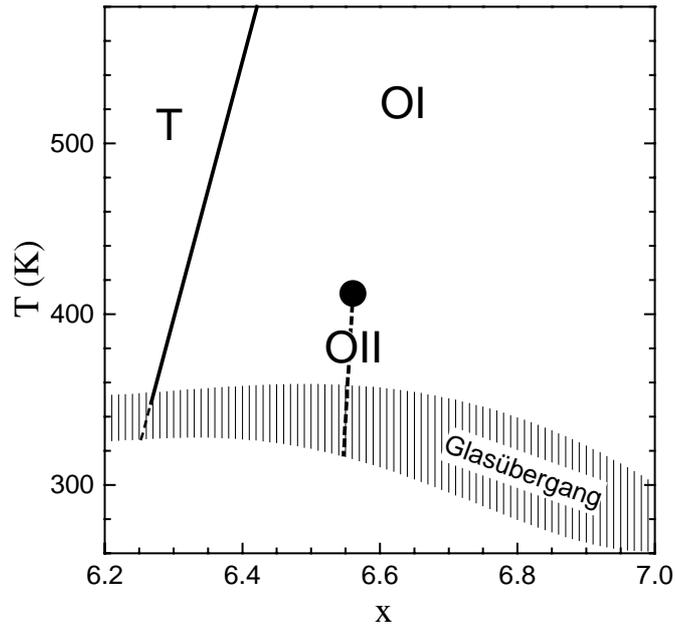


Abbildung 3.2 Strukturelles Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit tetragonalen Phase (T) und verschiedenen orthorhombischen Phasen (OI-OIII). Der schattierte Bereich bei tiefen Temperaturen zeigt einen Bereich, in dem die Sauerstoffordnung einfriert [Nage01].

Abbildung 3.3 zeigt das elektronische Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt. Für kleine Sauerstoffgehalte findet man die antiferromagnetische Phase, die hier bei einem Sauerstoffgehalt von $x \approx 6.4$ verschwindet und von der supraleitenden Phase abgelöst wird. Durch die Variation des Sauerstoffgehalts in den Cu-O-Ketten ist eine Dotierung bis in den leicht überdotierten Bereich möglich, wobei die maximale Übergangstemperatur $T_{C \max} \approx 92-93$ K beträgt, und für $x=7.0$ durch Überdotierung etwa auf $T_C \approx 87$ K abgesenkt wird.

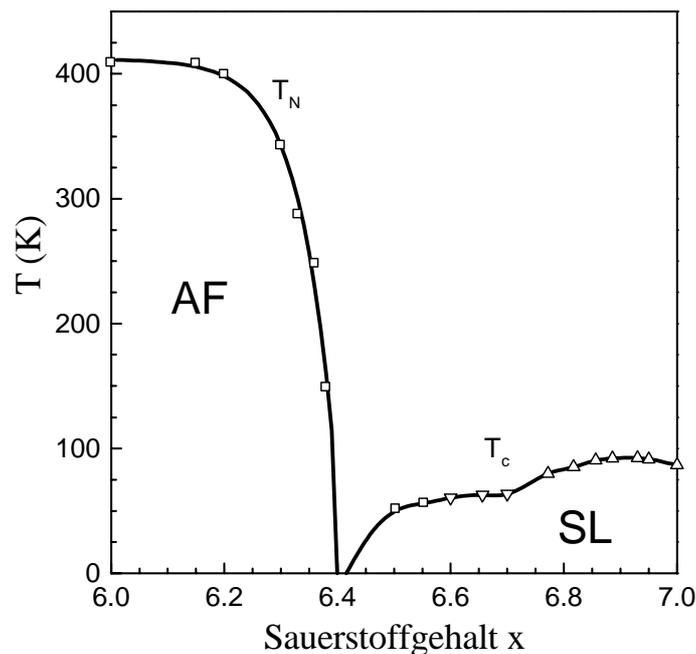


Abbildung 3.3 Elektronisches Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit antiferromagnetischer Phase (AF) und supraleitender Phase (SL), bei Auftragung über dem Sauerstoffgehalt x . (Daten aus [Nage01]).

Auffallend ist die Abweichung der T_C -Kurve - z.B. durch ein ausgeprägtes '60 K-Plateau' - vom parabelförmigen Verlauf, wie er im universellen Phasendiagramm von Hochtemperatursupraleitern über der Ladungsträgerdichte aufgetragen z.B. von Tallon *et al.* angenommen wird [Tal95]. Die Ursache hierfür ist ein nicht linearer Zusammenhang zwischen Ladungsträgerdichte und Sauerstoffkonzentration.

3.3 Charakterisierung der verwendeten Proben

Die Messungen für diese Arbeit wurden im Wesentlichen an entzwillingten und unverzwillingt gewachsenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben durchgeführt. Als Ergänzung dienten Messungen an verzwillingten und kleinen entzwillingten $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben. Um die Eigenschaften der Vortexmaterie mit und ohne Flussverankerung zu untersuchen, wurden Proben von unterschiedlicher Reinheit untersucht. Dabei genügt eine kleine Zahl von Störstellen, um die Vortexmaterie zu verankern. Die Supraleitung ist durch diese geringe Unordnung so gut wie nicht gestört: sie zeigen sehr kleine Übergangsbreiten des supraleitenden Phasenübergangs von $\Delta T_C < 0.15$ K bei optimaler Dotierung und ihre Übergangstemperatur erreicht $T_{C \max} \approx 92-93$ K bei optimaler Dotierung [Pas00]. Die entzwillingten Proben zeigten bei Untersuchungen mit inelastischer Neutronenstreuung durch P. Schweiss¹ eine Restverzwilligung von $< 1\%$. EDX-Untersuchungen von B. Obst² ('Energy Dispersive X-ray Diffraction') ergaben innerhalb der experimentellen Auflösung (Gewichtsanteil $< 0.1\%$) keine Verunreinigungen [Pas00].

- $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben (Re=Y, Nd,...), die bis weit unterhalb des fest-flüssig Übergangs der Vortexmaterie ein reversibles Verhalten ohne Flussverankerung zeigen, sind relativ selten. So zeigen **$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben** vom *Argonne National Laboratory*³, die in einem Gold Tiegel gezüchtet wurden, ein **reversibles Verhalten** [Cla93, Schi97, Wei96, Saf92, Bou01]. Es wurde gezeigt, dass Goldverunreinigungen die Supraleitung kaum stören und nicht als Pinningzentren wirken [Cla93]. Außerdem war es möglich relativ große, unverzwilligt gewachsene Einkristalle zu züchten. Für diese Arbeit stand kurzzeitig eine solche Probe (interne Bezeichnung **AS1**) zur Verfügung, von der auch spezifische Wärmedaten des Schmelzübergangs des Vortextgitters in der Literatur erhältlich sind [Schi97].
- Eine weitere **entzwillingte reversible Probe** (interne Bezeichnung SRLW) stammt vom *Superconductivity Research Laboratory, International Superconductivity Technology Center*, (ISTEC, Tokyo, Japan) von T. Masui und S. Tajima. Sie zeichnet sich durch ihre Größe von $4.35 \times 4.1 \times 1.3 \text{ mm}^3$ längs der orthorhombischen a -, b - und c -Achsen aus und ist damit ideal für eine Untersuchung der Thermodynamik der Vortexmaterie.
- Von der Gruppe von S. Tajima (ISTEC) stammen außerdem zwei **weitere entzwillingte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben** (**SRL86** und **SRLCP**), die **nicht reversibel** sind. Diese wurden zur Untersuchung der Dotierungsabhängigkeit der Vortexmaterie in Gegenwart von Flussverankerung und des supraleitenden Phasenübergangs im Magnetfeld verwendet.
- **Verzwilligte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben** von A. Erb aus einem BaZrO_2 -Tiegel (Walther-Meissner-Institut, Garching) zeigen einen Schmelzübergang des Vortextgitters in der spezifischen Wärme [Rou98, Rou98b] und sind damit **nahezu reversibel**. Eine Probe (AE480g) stand kurzzeitig für diese Arbeit zur Verfügung. Sie zeigte jedoch - vermutlich durch Flussveran-

¹ Institut für Festkörperphysik, Forschungszentrum Karlsruhe

² Institut für Technische Physik, Forschungszentrum Karlsruhe

³ Argonne, Illinois 60439

kerung entlang der Zwillingswände - leicht irreversible Eigenschaften in der thermischen Ausdehnung und war aufgrund der Verzwilligung für eine Untersuchung der reversiblen anisotropen Beiträge zur Thermodynamik nicht geeignet.

- **Entzwilligte $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben** von T. Wolf⁴ aus der **WAX191**-Serie mit $x=7.0$ zeigen **reversible Eigenschaften** in Magnetisierungsmessungen [Küp00] und in der spezifischen Wärme [Jun02]. Da sie recht spröde sind, lassen sie sich nur schwer entzwilligen und sind für die Untersuchung reversibler anisotroper Eigenschaften innerhalb der orthorhombischen *ab*-Ebene weniger geeignet. Sauerstoffdefizitäre Proben wurden jedoch verwendet, um Vortexphasen in Gegenwart von Flussverankerung durch Unordnung innerhalb der Cu-O-Ketten zu untersuchen.

Eine Übersicht über die Eigenschaften der unterschiedlichen Proben findet man in **Tabelle 3.1** am Ende dieses Kapitels. Die Proben **SRL86** und **SRLCP** wurden schon in vorhergehenden Arbeiten zur Untersuchung des supraleitenden Phasenübergangs im Nullfeld und der Thermodynamik und Kinetik der Sauerstoffordnung verwendet [Pas00, Nage01]. In diesen Arbeiten wurde gezeigt, dass eine Änderung des Sauerstoffgehalts der Proben im Ofen bei einer Temperatur von 450°C unter kontrollierter Sauerstoffatmosphäre möglich ist, ohne dass diese Proben verzwilligen. In dieser Arbeit wurden diese Proben bei Sauerstoffgehalten von $x=6.7, 6.86, 6.9, 6.95$ und 7.0 untersucht. Der Sauerstoffgehalt der Proben wurde in einem öl- und fettfreien Beladungssofen, der von reinem Sauerstoffgas (99.9999 % O_2) durchströmt wird, geändert. Der Sauerstoffgehalt x eines $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalls ($\text{Re}=\text{Y, Nd, \dots}$) lässt sich in einem Bereich von $6.0 < x < 7.0$ ändern, indem man ihn in einer Sauerstoffatmosphäre bei fest vorgegebenem Druck und Temperatur belädt [Lin89, Tet92, Nage01]. An diesem Ofen lässt sich der Durchfluss (typischerweise 10^{-2} mol/h), wie auch der Druck der Sauerstoffatmosphäre (Druckbereich: 0.01 - 100 mbar) über zwei Regelventile am Einfluss und am Ausfluss des Ofens auf einen konstanten Wert einstellen. Durch den O_2 -Austausch der Probe mit der ihn umgebenden Sauerstoffatmosphäre stellt sich nach einiger Zeit ein konstanter Sauerstoffgehalt der Probe ein. Die Relaxationszeit hängt dabei entscheidend von der Temperatur ab. Die Beladung wurde bei 450°C durchgeführt. Die Relaxationszeit von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen mit einer Größe von ca. 1 mm^3 beträgt etwa 15 Stunden (Kläser). Als typische Beladungszeit wurde deshalb 336-504 Stunden (2-3 Wochen) gewählt. Messdaten für den Zusammenhang von Sauerstoffkonzentration x mit dem Beladungsdruck und Temperatur [Lin89, Tet92, Hon91] wurden von P. Nagel in **Abbildung 3.4** zusammengetragen [Nage01] und durch eine leicht modifizierte Gleichung von Hong *et al.* [Hon91] beschrieben:

$$\frac{x \cdot (x - 6)^2}{7 - x} = a \cdot e^{\frac{E_a}{k_B T}} \cdot 2.11 \sqrt{p_{\text{O}_2}} \quad (3.1)$$

$$\text{mit } E_a = 0.83 \text{ eV und } a = 3.594 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-0.5}$$

Beim Umbeladen entzwilligter Proben muss beachtet werden, dass man bei der Beladung nicht in die Nähe des tetragonal-orthorhombischen Phasenübergang kommt, da sonst die Gefahr besteht, dass die Proben verzwilligen. Deshalb wurden hier keine Sauerstoffkonzentrationen unterhalb von $x=6.7$ eingestellt.

⁴ Institut für Festkörperphysik, Forschungszentrum Karlsruhe

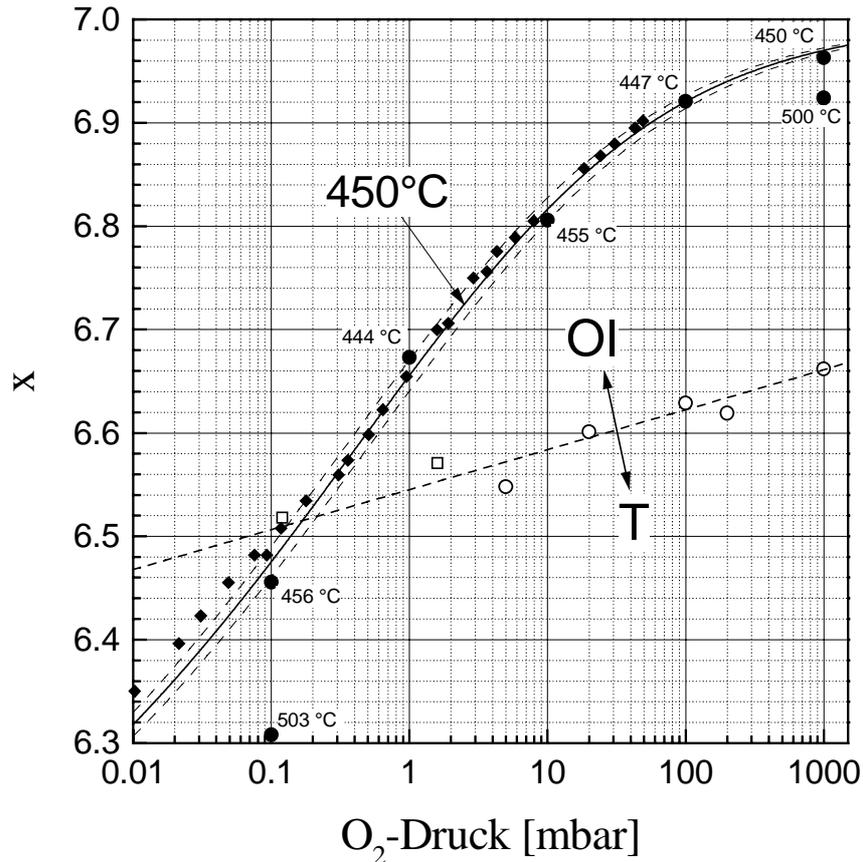


Abbildung 3.4 Sauerstoffgehalt x als Funktion des O_2 -Drucks bei $450^\circ C$ für $YBa_2Cu_3O_x$ nach Linde-mer *et al.* [Lin89] (\bullet), Tetenbaum *et al.* [Tet92] (\blacklozenge) und Hong *et al.* [Hon91] (Linie) zusammengetra-gen von P. Nagel [Nage01]. Die dünnen gestrichelten Linien entsprechen Beladungstemperaturen von $T=445^\circ C$ und $T=455^\circ C$. Zusätzlich ist der tetragonal-orthorhombische Phasenübergang nach Specht *et al.* [Spe88] und Shaked *et al.* [Sha93] eingezeichnet. Die dicke Linie entspricht dem Verlauf der Gleichung 3.1.

Name	T_C	x	rever-sibel?	entzwillingt?	Tiegel	Hersteller	Größe $a \times b \times c$ (mm^3)
AS1	92.4 K	~6.92	ja	unverzwillingt	Au	Welp?	1.06 x 0.83 x 0.64
SrlW	87.6 K	7.0	ja	entzwillingt	?	T. Masui	4.35 x 4.0 x 1.3
Srl86	66 K	6.7	nein	entzwillingt	Y,ZrO ₂	A. I. Rykov	5.77 x 2.97 x 1.89
	90.3 K	6.86					
	86.6 K	7.0					
SrlCp	92.84 K	6.90	nein	entzwillingt	Y,ZrO ₂	A. I. Rykov	2.86 x 2.86 x 1.62
	91.82 K	6.95					
	86.6 K	7.0					
AE480g	87.9 K	7.0	?	verzwillingt	BaZrO ₂	A. Erb	?
W191a	95.4 K	7.0	H<6T	verzwillingt	?	T. Wolf	2.60 x 0.84 x 1.95

Tabelle 3.1 Übersicht über die verwendeten $ReBa_2Cu_3O_x$ -Proben (Re= Y, Nd). Y,ZrO₂: Y-stabilisier-ter ZrO₂-Tiegel.

4. Experimente: Thermische Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

In diesem Kapitel werden die thermischen Ausdehnungsmessungen an den unterschiedlichen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben vorgestellt und die unterschiedlichen Effekte, die hier bei Anlegen eines Magnetfeldes beobachtet werden, kurz besprochen. Desweiteren wird in **Abschnitt 4.3** gezeigt, wie der elektronische Beitrag zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten vom Phononenbeitrag separiert werden kann. Die detaillierte Auswertung und Diskussion der Daten in Hinblick auf die Thermodynamik und Kinetik der Vortexmaterie sowie das kritische Verhalten um den supraleitenden Phasenübergang folgt in **Kapitel 5-8**.

4.1 Thermische Ausdehnung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ im Nullfeld

Abbildung 4.1 zeigt eine typische Messung der thermischen Ausdehnung längs der drei orthorhombischen Kristallachsen eines leicht überdotierten entzwillingten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ -Einkristalls im Nullfeld [Pas00, Nage01]. Oberhalb von 300 K erkennt man einen extra Beitrag zur thermischen Ausdehnung, der durch Ordnungsprozesse der Sauerstoffionen innerhalb der Cu-O-Ketten längs der b -Achse zustande kommt [Nage01]. Diese frieren ungefähr bei Raumtemperatur in einem glasartigen Übergang ein. Bei $T_C=91.4$ K findet man in den Ausdehnungskoeffizienten λ -förmige Anomalien bei der supraleitenden Übergangstemperatur, deren Form durch das Auftreten von $3dXY$ -Fluktuationen erklärt wurde [Pas98, Mei01]. Das entgegengesetzte Vorzeichen der Anomalien weist auf uniaxiale Druckabhängigkeiten von T_C mit unterschiedlichem Vorzeichen innerhalb der a - und b -Achse hin: bei uniaxialem Druck längs der a -Achse, wird T_C abgesenkt, während Druck längs der b -Achse T_C erhöht. Die Anomalie in den Daten der c -Achse ist wie bei der Messung längs der a -Achse negativ, aber deutlich kleiner. Druck entlang der c -Achse sollte T_C demnach nur geringfügig absenken.

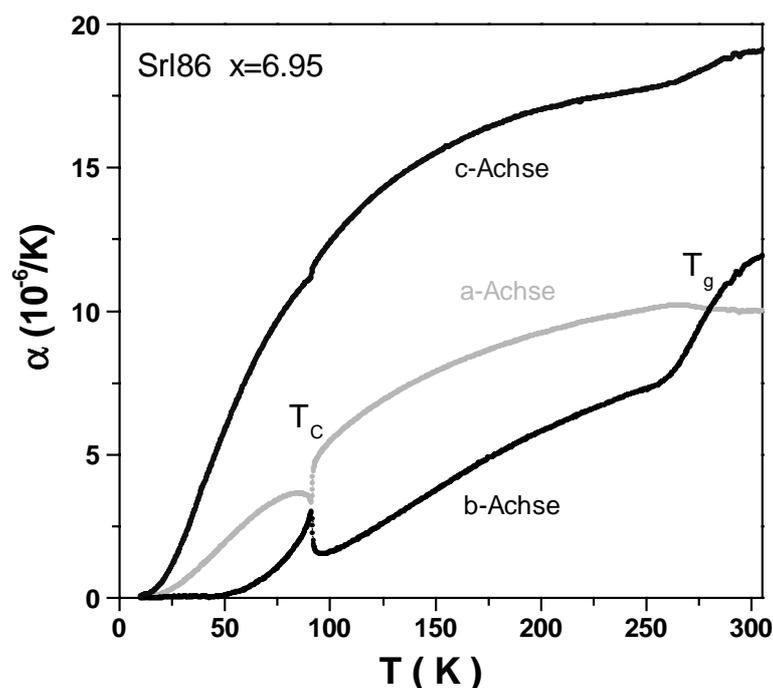


Abbildung 4.1 Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient der orthorhombischen a - b - und c -Achse eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ -Einkristalls mit $T_C = 91.4$ K [Pas00, Nage01].

Um die Fluktuationen des supraleitenden Übergangs zu untersuchen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Differenz der Daten der a - und b -Achse ($\alpha_{b-a}(T)$) zu betrachten [Pas98]: durch das entgegengesetzte Vorzeichen der Anomalien bei T_C in den Daten der beiden Achsen verdoppelt sich in dieser Größe der supraleitende Beitrag zur thermischen Ausdehnung nahezu, während gleichzeitig der Phononenbeitrag sehr stark reduziert wird. Das Ergebnis ist in **Abbildung 4.2** für die selbe Probe wie in **Abbildung 4.1** im linken Bild zu sehen. Das rechte Bild zeigt zum Vergleich eine spezifische Wärmemessung von S. Pelzer¹ der selben Probe [Pas00]. Der Beitrag zur thermischen Ausdehnung vom supraleitenden Phasenübergang ist in $\alpha_{b-a}(T)$ so groß, dass eine Analyse der kritischen Fluktuationen ohne Abzug des Phononenuntergrunds möglich ist [Pas98]. In der spezifischen Wärme erscheint bei T_C eine - zwar hochauflösend messbare - aber vergleichbar winzige Anomalie, die auf einem riesigen Phononenuntergrund sitzt, dessen genauer Verlauf unbekannt ist.

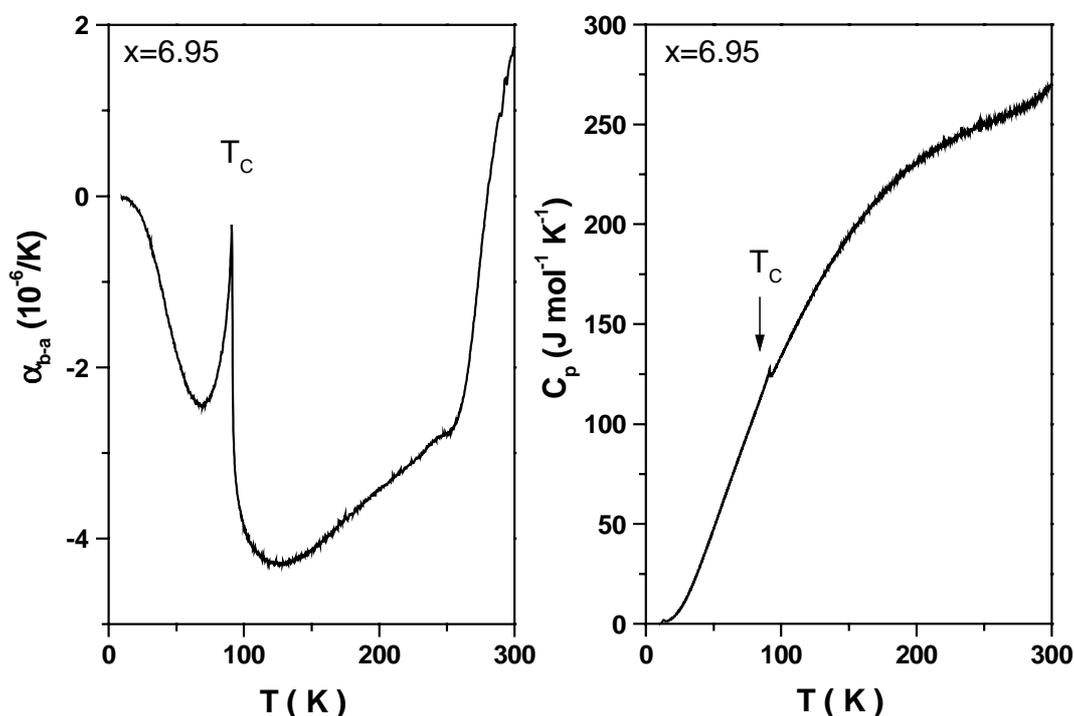


Abbildung 4.2 Differenz des linearer thermischer Ausdehnungskoeffizienten eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ -Einkristalls längs der orthorhombischen b -Achse und der a -Achse (links) im Vergleich mit einer spezifischen Wärmemessung von S. Pelzer¹ der selben Probe (rechts) [Pas00].

4.2 Thermische Ausdehnungsmessungen im Magnetfeld: irreversible Proben

Die Messungen wurden an den entzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Proben von ISTEK (Srl86 und SrlCp) durchgeführt. Diese Proben zeigen, vermutlich durch zufällig verteilte kleine Verunreinigungen, unterhalb der Irreversibilitätstemperatur Flussverankerung. Die **Abbildungen 4.3-4.6** zeigen den linearen thermische Ausdehnungskoeffizienten längs der orthorhombischen a - und b -Achsen, in Feldern bis zu $\mu_0 H = 12$ T parallel zur orthorhombischen c -Achse angelegt, für einen Sauerstoffgehalt von $x = 7.0, 6.95, 6.90, 6.86$ und 6.70 beim Aufheizen mit einer Heizrate von $+18$ mK/s nach vorhergehendem schnellem Abkühlen. Die bei $T_C(H=0)$ scharfe Anomalie wird durch ein angelegtes Magnetfeld stark verbreitert. Durch die großen uniaxialen Druckabhängigkeiten der supraleitenden Übergangstemperatur sind die Anomalien

¹ Institut für Technische Physik, Forschungszentrum Karlsruhe

auch im Feld sehr groß und erlauben eine Analyse der im Magnetfeld auftretenden Fluktuationen (siehe **Kapitel 6**).

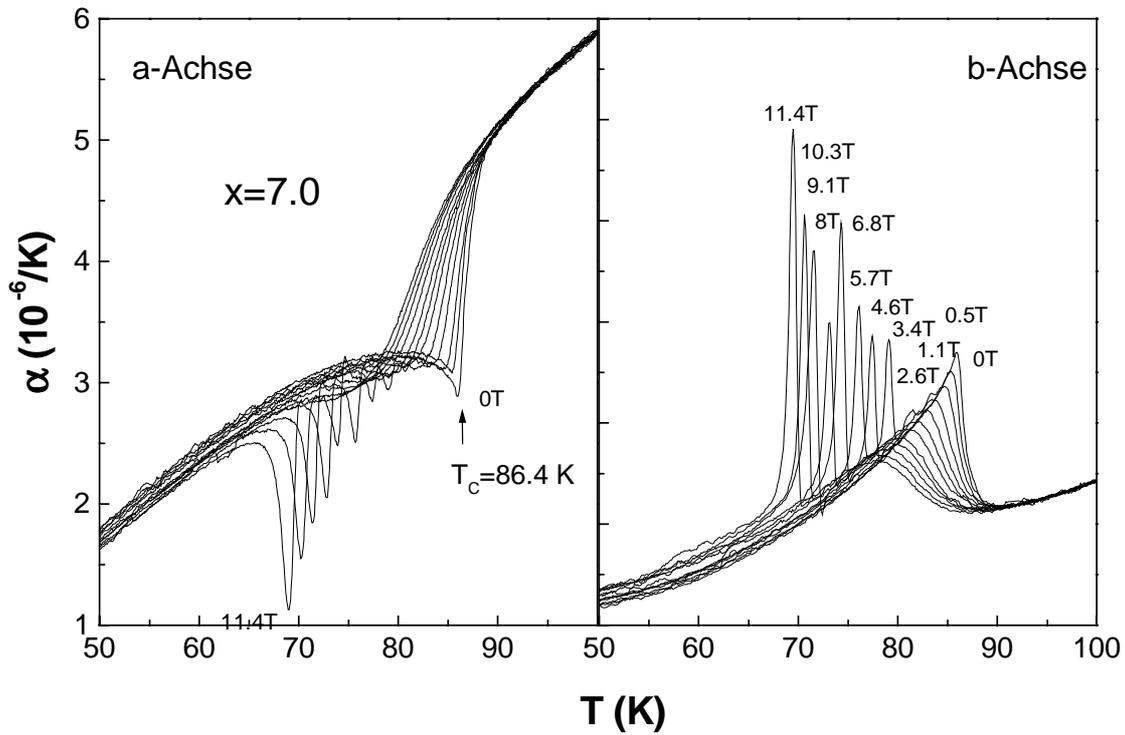


Abbildung 4.3 Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient längs der orthorhombischen a - und b -Achse für den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ Einkristall Srl86 in Magnetfeldern von $\mu_0 H=0$ bis 11.4 T parallel zur c -Achse angelegt. Alle Daten wurden während des Aufheizens der Probe bei einer Heizrate von +18 mK/s aufgenommen. Die Abkühlrate im vorhergehenden Abkühlzyklus betrug -90 mK/s. Die scharfe Anomalie bei $T_C = 86.4$ K ist die Nullfeldmessung, die mit zunehmendem Magnetfeld stark verbreitert wird.

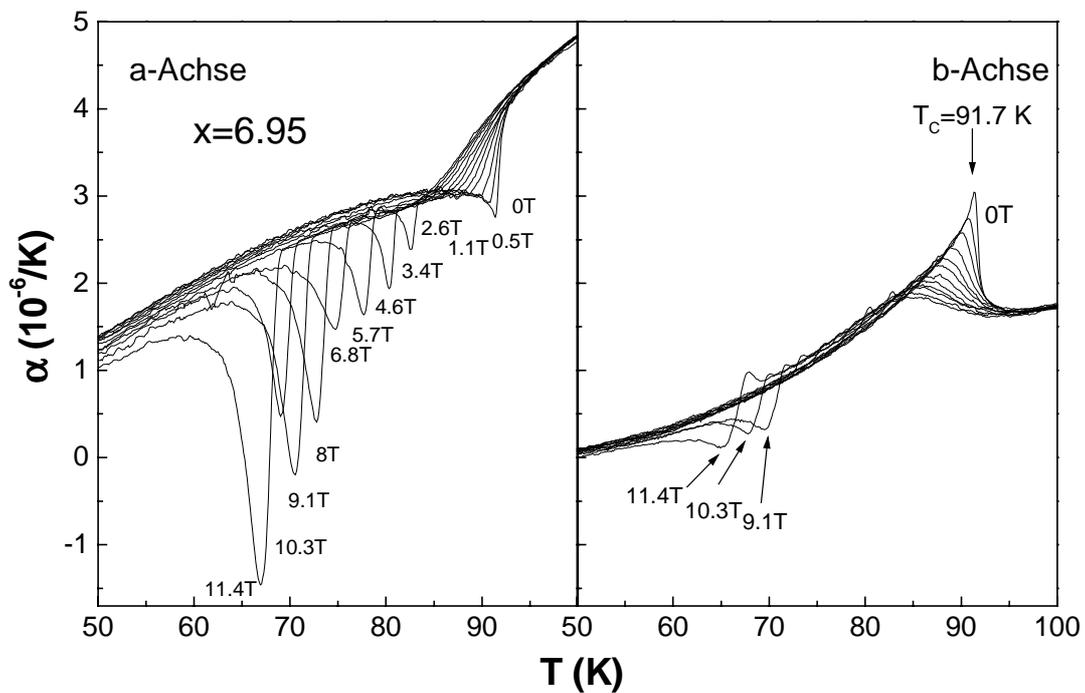


Abbildung 4.4 Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient längs der orthorhombischen a - und b -Achse der Probe SrlCp für einen Sauerstoffgehalt von $x=6.95$ in Magnetfeldern von $\mu_0 H=0$ -11.4 T parallel zur c -Achse angelegt.

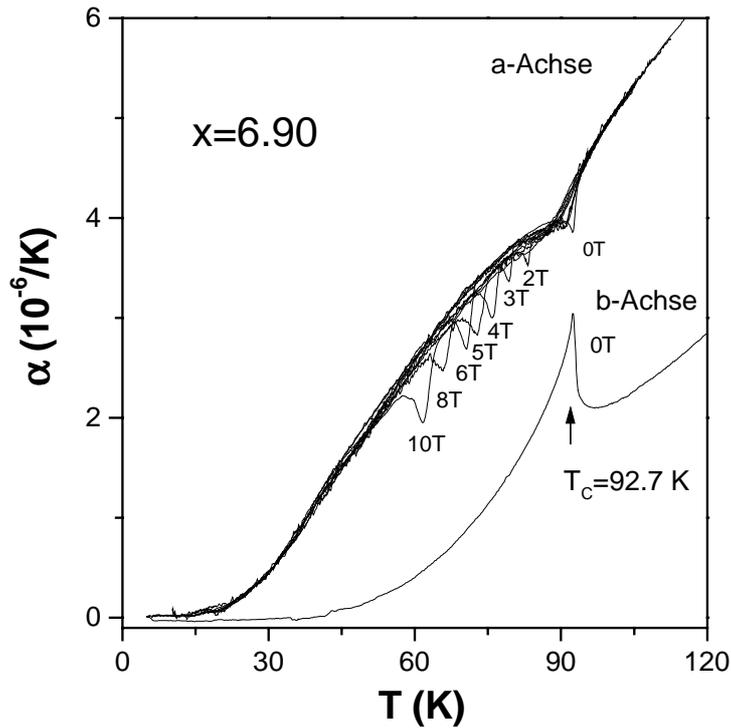


Abbildung 4.5 Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient längs der orthorhombischen *a*- und *b*-Achse der Probe Sr1Cp für einen Sauerstoffgehalt von $x=6.90$ in Magnetfeldern von $\mu_0H=0$ bis 10 T parallel zur *c*-Achse angelegt.

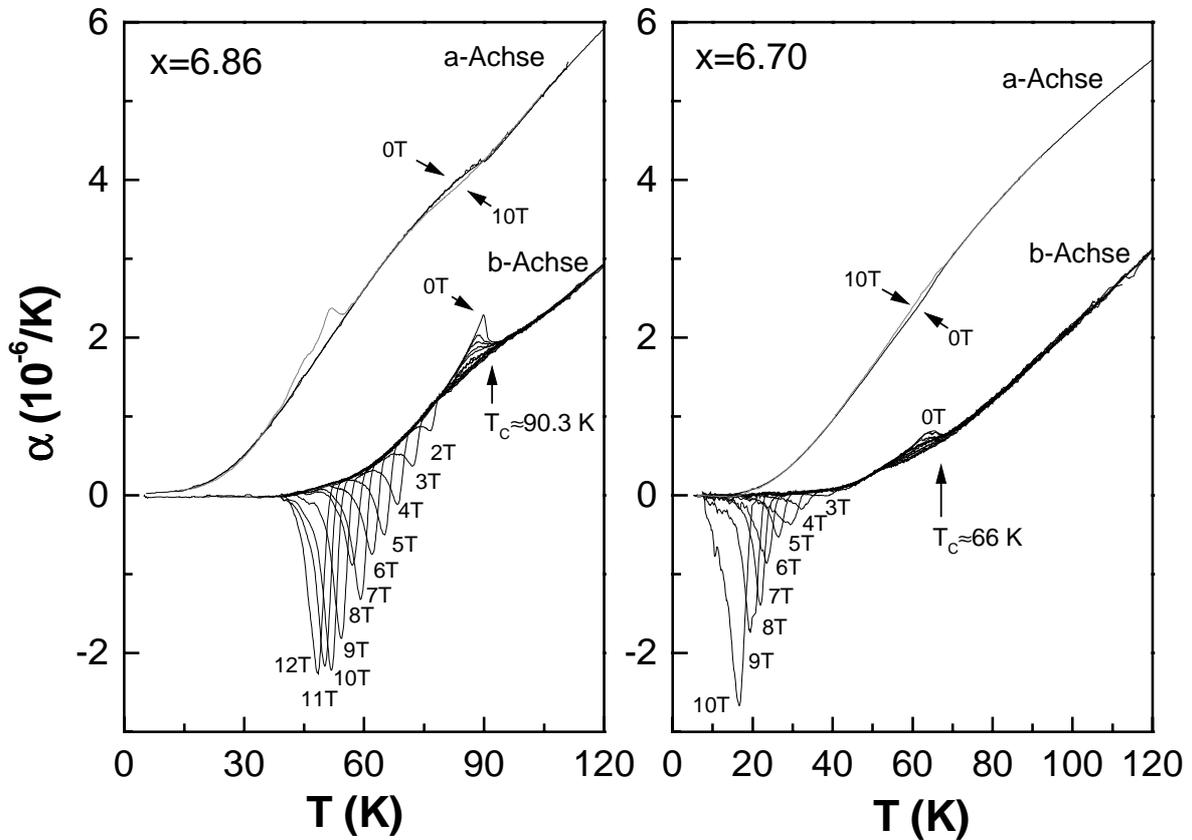


Abbildung 4.6 Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient längs der orthorhombischen *a*- und *b*-Achse der Probe Sr186 für einen Sauerstoffgehalt $x=6.86$ (links) in Magnetfeldern von $\mu_0H=0, 1, 2, \dots, 12$ T parallel zur *c*-Achse angelegt und $x=6.70$ (rechts) in $\mu_0H=0, 1, 2, \dots, 10$ T (*a*-Achse jeweils nur $\mu_0H=0, 10$ T) während des Aufheizens der Probe mit einer Heizrate von $+18$ mK/s.

In den Daten der a -Achse verschwindet die uniaxiale Druckabhängigkeit gerade bei den Dotierungen $x=6.7$ und $x=6.86$, die hier gemessen wurden (**Abbildung 4.6**). Die sonst negative Druckabhängigkeit von T_C für uniaxialen Druck längs der a -Achse wechselt für $6.7 < x < 6.86$ das Vorzeichen und ist in diesem Dotierungsbereich positiv. Obwohl hier kein Beitrag durch die Druckabhängigkeit der supraleitenden Übergangstemperatur in Form einer λ -förmigen Anomalie erscheint, ist trotzdem eine Knickstelle erkennbar. Es lässt sich nicht sagen, ob die Knickstelle durch einen zusätzlichen Beitrag zu $\alpha(T)$ in der supraleitenden Phase entsteht, oder ob mit der Supraleitung Beiträge verschwinden.

Nimmt man an, dass der Beitrag unterhalb von T_C entsteht, so zeigt dieser in etwa den Verlauf, den man für die Temperaturabhängigkeit des supraleitenden Ordnungsparameters erwartet. Es können - abgesehen von der Druckabhängigkeit von T_C - auch weitere Größen, die etwas mit der Supraleitung zu tun haben, druckabhängig sein und deshalb als ein Beitrag zur thermischen Ausdehnung sichtbar werden. Denkbar wäre die Druckabhängigkeit des elektronischen Beitrags zur spezifischen Wärme $d\gamma/dp$ [And62] oder die Druckabhängigkeit bosonischer Anregungen schon oberhalb von T_C gepaarter Elektronen, die mit dem Einsetzen der Phasenkohärenz verschwinden, aber auch die Druckabhängigkeiten der suprafluiden Dichte dn_s/dp oder die der Kondensationsenergie, welche mit dem Einsetzen der Phasenkohärenz hinzukommen könnten.

Die Druckabhängigkeit dieser Größe wechselt das Vorzeichen zwischen $x=6.7$ und $x=6.86$, ungefähr bei der Dotierung, wo auch die hydrostatische Druckabhängigkeit von T_C ein Maximum hat [Kra93, Pas00, Fie96].

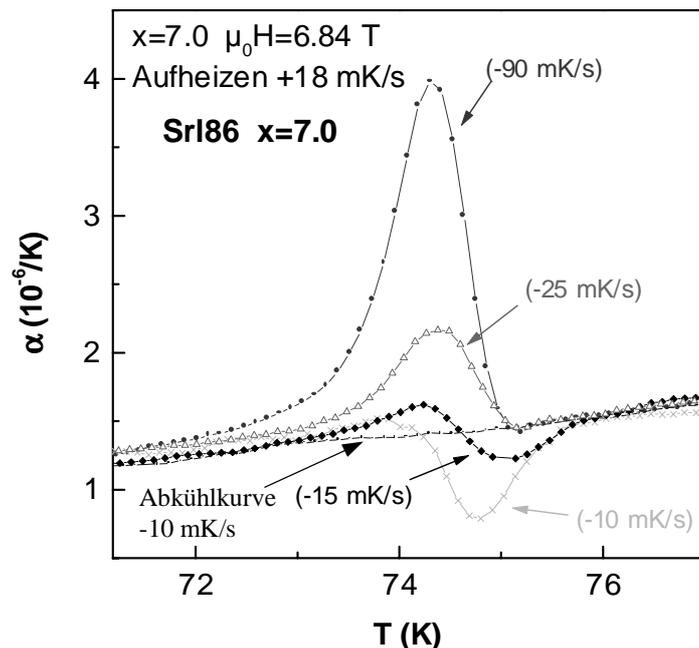


Abbildung 4.7 Abhängigkeit der Form der Anomalie bei T_g der Probe Srl86 mit $x=7.0$, längs der b -Achse beim Aufheizen mit einer Rate von $+18 \text{ mK/s}$ in $\mu_0 H=6.84 \text{ T}$ gemessen, von der vorhergehenden Abkühlgeschwindigkeit vor der eigentlichen Messung (in den Klammern stehen die zu den einzelnen Messungen gehörenden Abkühlraten). Gezeigt ist außerdem eine Abkühlkurve mit der Abkühlrate von -10 mK/s (Kurve ohne Anomalie).

Zusätzlich zur λ -förmigen Anomalie, die durch ein angelegtes Feld stark verbreitert wird, findet man beim Aufheizen erstaunlich große Anomalien, bei einer Temperatur (im Folgenden als T_g bezeichnet) knapp unterhalb derer man in einer Probe ohne Flussverankerung einen Schmelzübergang des Vortextgitters erwarten würde. Mit abnehmendem Sauerstoffgehalt vergrößert sich der Abstand dieser Anomalien zu T_C deutlich (vergleiche **Kapitel 8**).

Die Anomalien sind klar nicht thermodynamischen Ursprungs: ihre Größe und Form hängt beim Aufheizen sehr stark von der vorherigen Abkühlgeschwindigkeit ab, während beim Abkühlen kaum eine Anomalie zu erkennen ist (siehe **Abbildung 4.7**). In **Kapitel 8** wird gezeigt, dass die Anomalie die typischen Eigenschaften eines kinetischen Glasübergangs zeigt, während der Ursprung der Anomalien vermutlich auf magnetostruktive Effekte durch den Zerfall von Nichtgleichgewichtströmen beim Durchlaufen des Glasübergangs zurückzuführen sind, die beim Abkühlen entstanden sind.

4.3 Thermische Ausdehnungsmessungen im Magnetfeld: reversible Proben

Die folgenden Messungen wurden an der reversiblen zwillingsfreien Probe AS1 durchgeführt, die nahezu optimal dotiert ist. **Abbildung 4.8** zeigt den thermischen Ausdehnungskoeffizienten längs der orthorhombischen a -, b - und c -Achse. In der a - und b -Achse erscheint der λ -förmige Phasenübergang im Nullfeld bei $T_C(H=0)=92.3$ K mit entgegengesetztem Vorzeichen, wie bei den irreversiblen Proben, und ist in den Daten der c -Achse deutlich kleiner. In einem Magnetfeld von $\mu_0 H=6$ T wird der Phasenübergang auch hier stark verbreitert. Bei $T_m=81.7$ K erkennt man kleine, spitze Anomalien bei der gleichen Temperatur, wo sie von A. Schilling *et al.* auch in der spezifischen Wärme der gleichen Probe beobachtet wurden [Schi97]. Die Anomalien zeigen die typische Form eines Phasenübergangs 1. Ordnung und sind von entgegengesetztem Vorzeichen in den Daten der a - und b -Achse, haben aber jeweils das gleiche Vorzeichen wie die Anomalie bei T_C .

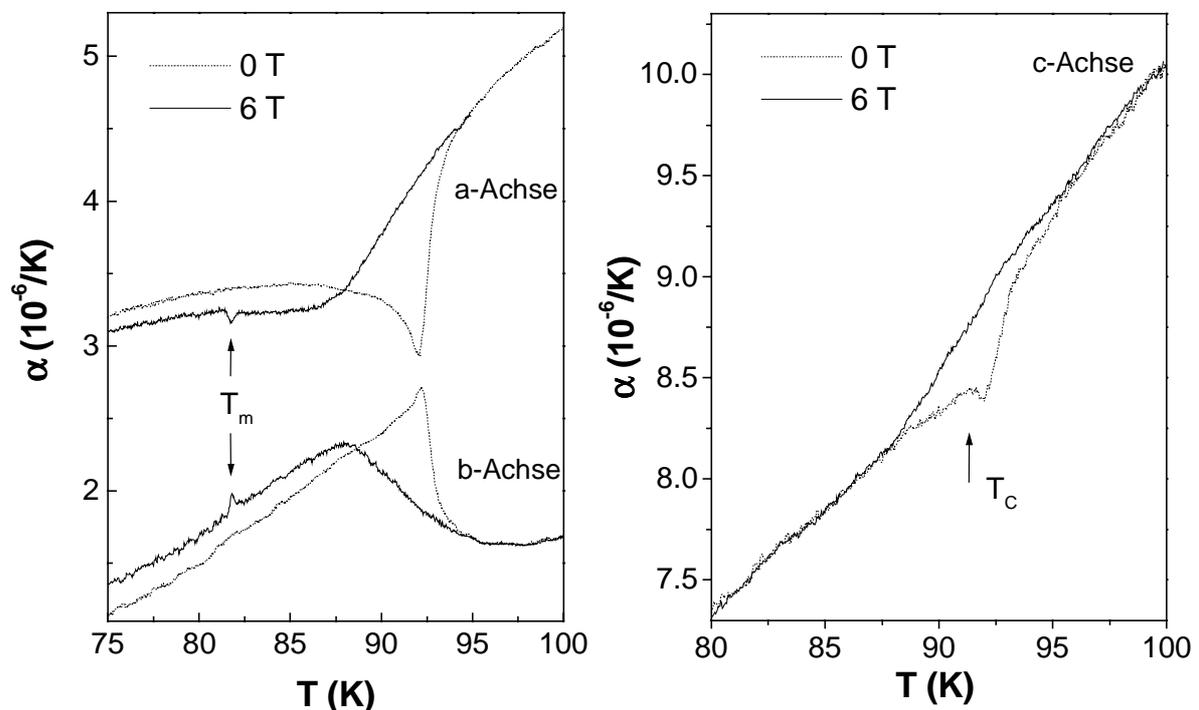


Abbildung 4.8 Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient der orthorhombischen a - und b -Achse (links) und c -Achse (rechts) im Nullfeld (gestrichelte Linien) und in $\mu_0 H=6$ T (durchgezogene Linien). Zusätzlich zur Verbreiterung der supraleitenden Phasenübergangstemperatur im Magnetfeld erkennt man in den Daten der a - und b -Achse im Feld kleine Anomalien bei $T_m=81.7$ K von entgegengesetztem Vorzeichen.

In **Abbildung 4.9 a)** wurde für die Daten der a -, b - und c -Achse die Nullfeldmessung als Untergrund abgezogen. Man erkennt jetzt deutlich, dass die spitze Anomalie auf einer kleinen Stufe sitzt. Das Auftreten einer Stufe ist typisch für Schmelzübergänge, bei denen zusätzliche Beiträge zu thermodynamischen Messgrößen durch die größere Zahl an Freiheitsgraden in der flüssigen Phase entstehen. Die große Anomalie ganz rechts im Bild entsteht durch das Abziehen der Anomalie bei T_C im Nullfeld. Im Rahmen der Auflösung ist keine Anomalie bei T_m in der c -Achse erkennbar.

Die thermischen Ausdehnungsmessungen mussten wegen der geringen Probengröße mehrmals wiederholt und die besten Datensätze gemittelt werden, um die winzigen Anomalien am Schmelzübergang des Vortexgitters aufzulösen. Die Messpunkte liegen 0.03 K auseinander. Die so erhaltenen Datensätze wurden jeweils nochmals über 10 Punkte gemittelt. Durch diese Mittelung wurde die sehr scharfe Anomalie etwas verbreitert. **Abbildung 4.9 b)** enthält zusätzlich zu den Daten der a -Achse eine Simulation, die zeigt, wie scharf der Schmelzübergang ohne die Mittelung über 10 Punkte wäre.

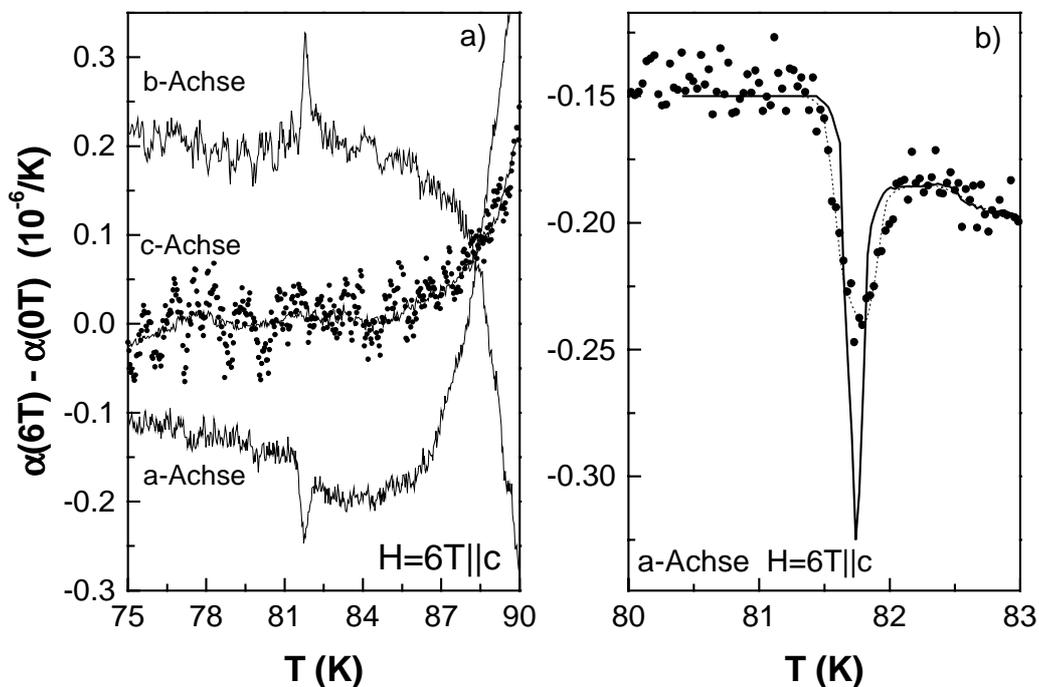


Abbildung 4.9 a) Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient der a -, b - und c -Achse nach Abzug der Nullfeldmessung als Untergrund über 10 Punkte gemittelt (c -Achse: Punkte: Daten über 10 Punkte gemittelt, Linie: über 40 Punkte gemittelt). Die Anomalie bei Temperaturen oberhalb von 87 K entsteht durch Abzug der Anomalie bei T_C in der Nullfeldmessung. **b)** Über 10 Punkte gemittelte Daten der a -Achse (Kreise) zusammen mit einer Simulation (Linien), die zeigt wie stark der Schmelzübergang durch diese Mittelung verbreitert wird: die durchgezogene Linie simuliert ungemittelte Daten ohne Rauschen, die bei Mittelung über 10 Punkte die gestrichelte Linie ergibt.

Eine weitere reversible Probe (SrlW) stand kurz vor Abschluss dieser Arbeit zur Verfügung. Um Flussverankerung durch Sauerstofffehlstellen zu vermeiden, wurde diese vollständig mit Sauerstoff beladen ($x=7.0$, überdotiert). Auch bei dieser Probe zeigte sich der Schmelzübergang des Vortexgitters in Form einer spitzen Anomalie, sehr ähnlich wie bei der nahezu optimal dotierten Probe AS1. **Abbildung 4.10** zeigt den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der a -Achse, für unterschiedliche Magnetfelder. Auch hier haben die Anomalien beim Schmelzübergang der a - und b -Achse ein entgegengesetztes Vorzeichen, das für jede Achse das gleiche ist wie das der Anomalie bei T_C (**Abbildung 4.11**).

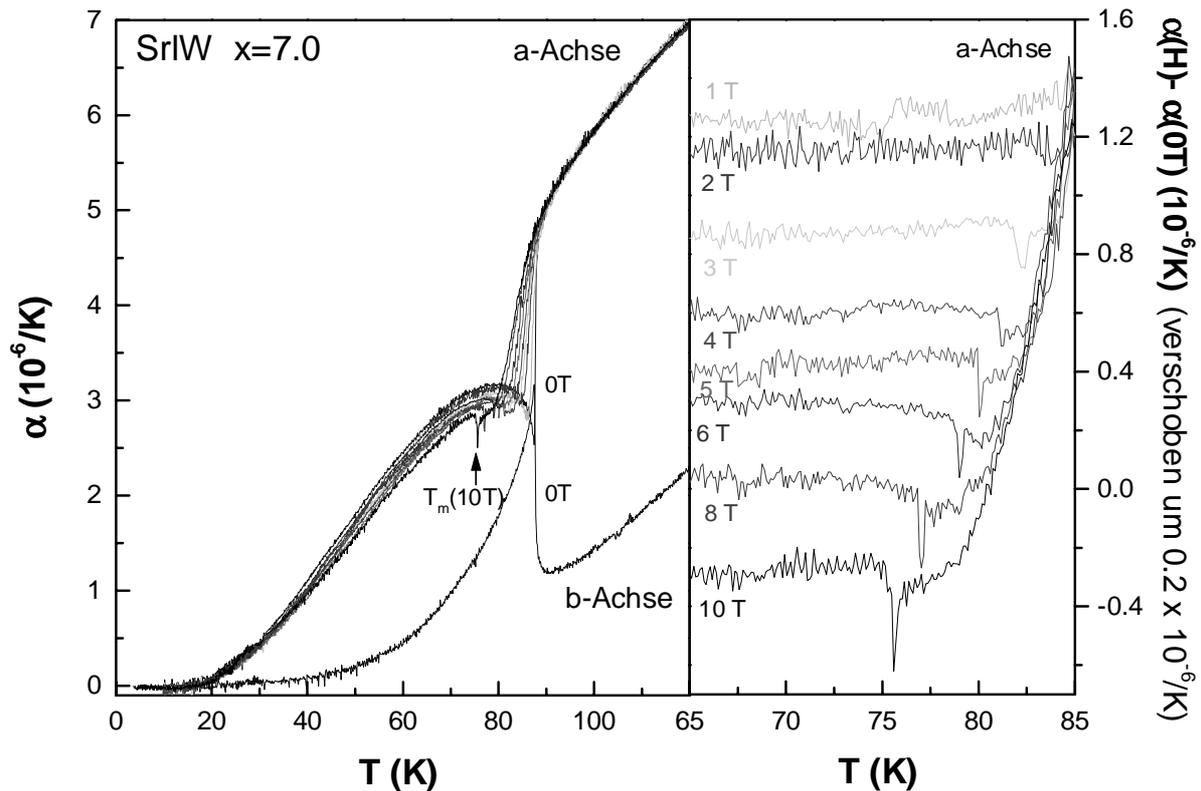


Abbildung 4.10 Links: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient der *a*- (in $\mu_0 H=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8$ und 10 T) und *b*-Achse (nur 0 T) des reversiblen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ -Einkristalls von ISTECH. Rechts: Daten der *a*-Achse nach Abzug der Nullfeldmessung als Untergrund. Die spitzten Anomalien sind der Schmelzübergang des Vortextgitters. Der starke Anstieg bei hohen Temperaturen entsteht durch Abzug der Anomalie bei T_C in der Nullfeldmessung.

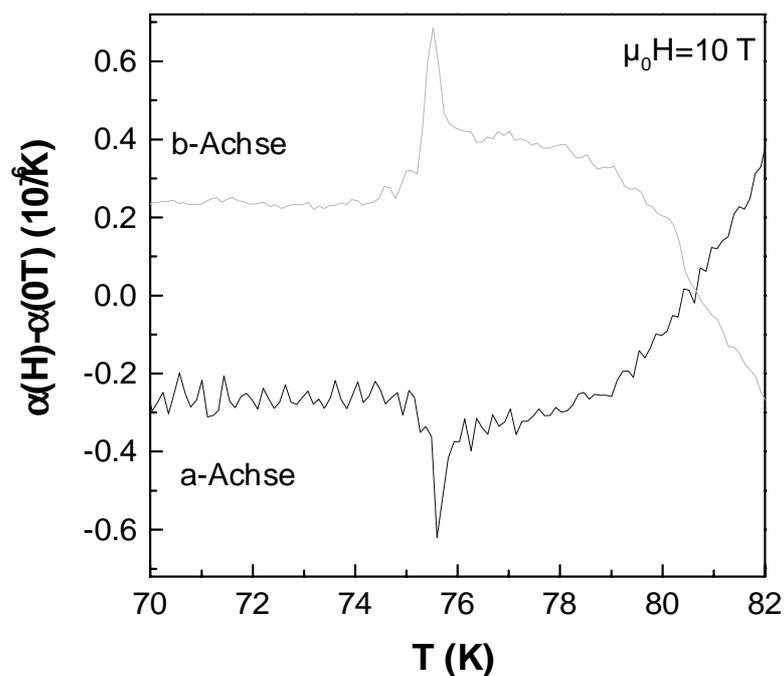


Abbildung 4.11 Anomalien bei T_m in 10 T in der *a*- und *b*-Achse nach Abzug der Nullfeldmessung.

4.4 Bestimmung des Phononenuntergrunds

Ein Problem bei der Untersuchung von Fluktuationen stellt in allen thermodynamischen Messgrößen der unbekannte Phononenuntergrund dar. Dies reduziert den Temperaturbereich, der untersucht werden kann, auf wenige Kelvin um T_C . In der thermischen Ausdehnung kann das unterschiedliche Vorzeichen des elektronischen Beitrags innerhalb der ab -Ebene ausgenutzt werden, indem die Differenz der thermischen Ausdehnungen längs der a - und b -Achse, $\alpha_{b-a} = \alpha_b - \alpha_a$, untersucht wird. Da sich im unterdotierten das Vorzeichen der Anomalie in der a -Achse bei einer Dotierung von $x=6.86$ ändert, lässt sich außerdem der Verlauf des Phononenuntergrunds sehr gut abschätzen: zwischen $x=6.7$ und $x=6.86$ hat die Anomalie in der a -Achse ein positives Vorzeichen. Bei einer Dotierung von $x=6.77$ kompensieren sich die supraleitenden Anomalien in α_{b-a} gerade [Pas00]. Diese Kurve bietet eine gute Approximation des Phononenuntergrundes $\alpha_{b-a}^{\text{back}}$ [Mei01]. Durch einfaches vertikales Skalieren kann die glatte α_{b-a} -Kurve ($x=6.77$) bei hohen Temperaturen deutlich oberhalb von T_C bis nahezu Raumtemperatur an die α_{b-a} Daten für verschiedene Dotierungen $x > 6.77$ angepasst werden (siehe **Abbildung 4.12**).

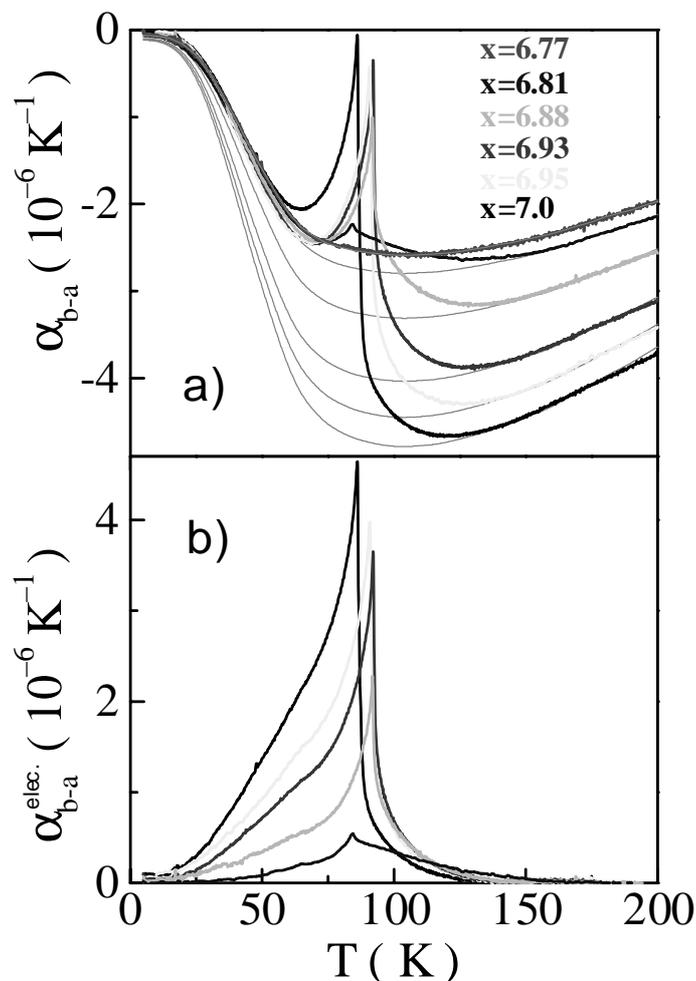


Abbildung 4.12 **a)** Unterschied der thermischen Ausdehnungen längs der a - und b -Achse $\alpha_{b-a}(T)$ für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit $x=6.77-7.0$ von Meingast *et al.* [Mei01]. Die dünnen Linien stellen den Phononenuntergrund dar, der durch vertikales Skalieren der geglätteten $x=6.77$ Daten gewonnen wurde (siehe Text). **b)** Die gleichen Daten nach Abzug des Untergrunds.

Der so erhaltene Untergrund ist ein recht physikalisch sinnvoller Untergrund, er beschreibt den Verlauf der Daten bei hohen Temperaturen für alle x -Werte größer als $x=6.77$ sehr gut, und die Variation des Untergrundes mit x passt sehr gut zu dem, was man für eine schrittweise Reduzierung von Sauerstoffatomen in den CuO-Ketten erwarten würde: der Ursprung von α_{b-a}^{back} ist die orthorhombische Struktur, die durch die CuO-Ketten längs der b -Achse charakterisiert wird. Im vollständig oxidierten Zustand bei $x=7.0$ ist die Orthorhombizität am größten, man erwartet deshalb hier den größten Wert für α_{b-a}^{back} , bei Sauerstoffreduzierung wird sie kleiner, bis die Probe bei $x \approx 6.35$ tetragonal wird und damit auch $\alpha_{b-a}^{back} = 0$ werden muss. Genau dieses Verhalten wird in α_{b-a} beobachtet [Mei01] und rechtfertigt die Verwendung dieses Untergrundes.

Der so erhaltene Untergrund wird hier für die Messungen im Magnetfeld verwendet. Eine Magnetfeldabhängigkeit des normalleitenden Untergrundes wird oberhalb von T_C nicht beobachtet, deshalb wird der gleiche Untergrund für Daten in allen Feldern verwendet (siehe **Abbildung 4.13**). Diese Ausdehnungsdaten werden im Folgenden mit α^{elek} bezeichnet, da sie auf rein elektronische Beiträge zurückzuführen sein sollten. Der elektronische Beitrag nach Abzug des b - a -Untergrundes für $x=6.86$, 6.95 und 7.0 ist in **Abbildung 4.14** zu sehen. Bei einer noch stärker unterdotierten Probe mit $x=6.70$ ließ sich allerdings der b - a -Untergrund oberhalb von T_C nicht mehr an die Daten anpassen, so dass eine Fluktuationsanalyse der bei dieser Dotierung sehr kleinen Anomalie schwierig ist (siehe **Abbildung 4.15**).

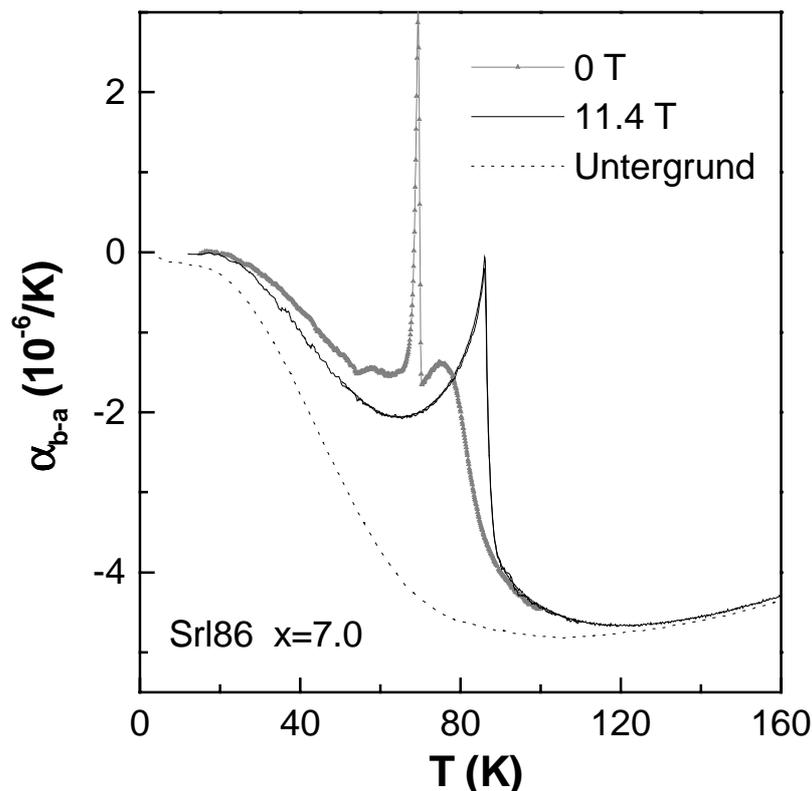


Abbildung 4.13 $\alpha_{b-a}(T)$ für eine irreversible $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit $x=7.0$ in $\mu_0 H=0$ T und in 11.4 T, sowie des Untergrundes (gestrichelte Linie) aus den skalierten $x=6.77$ Daten (siehe Text).

4. Experimente: Thermische Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

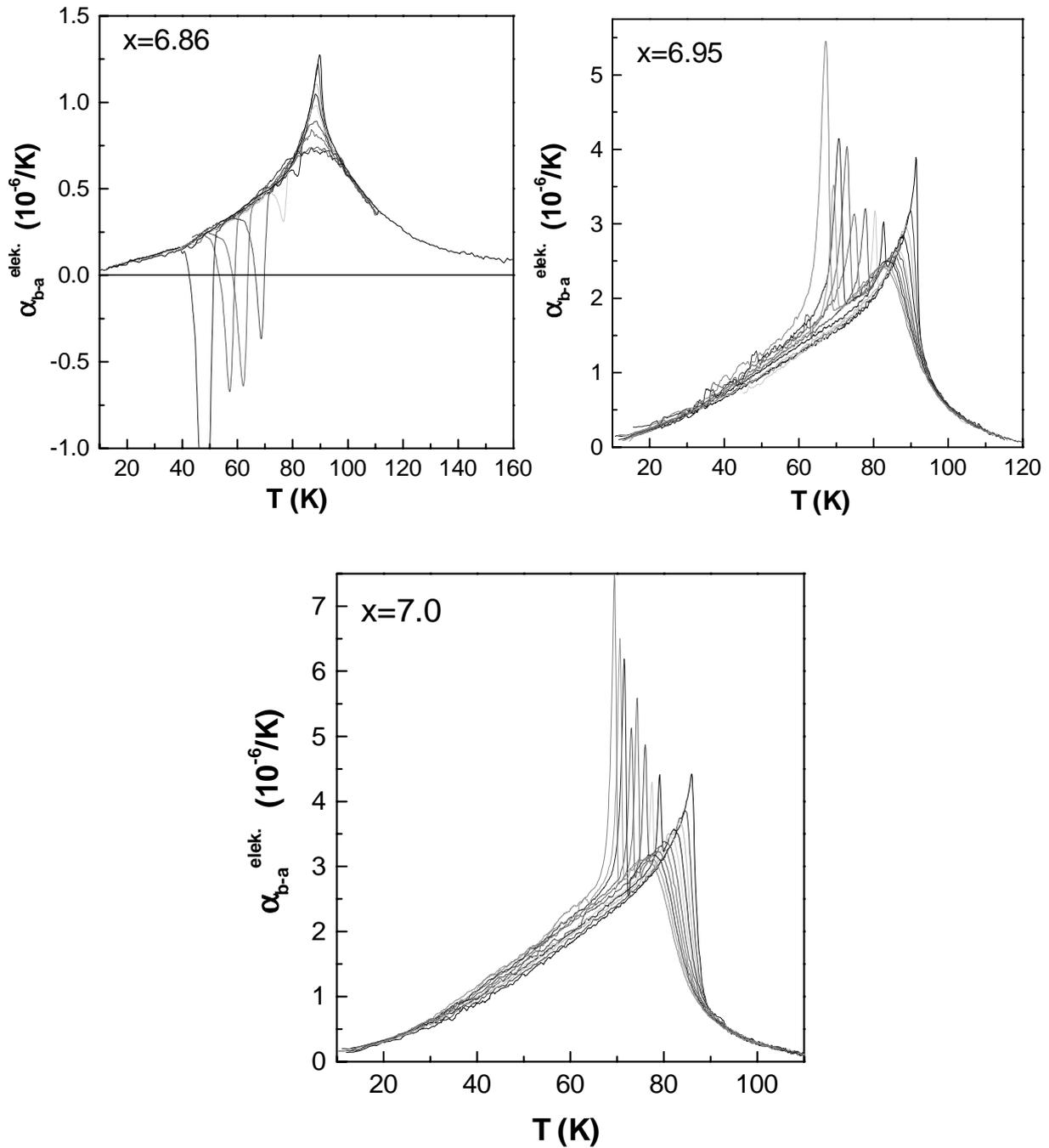


Abbildung 4.14 a) Elektronischer Beitrag zur thermischen Ausdehnung für eine unterdotierte Probe ($x=6.86$) in Magnetfeldern von $\mu_0 H = 0, 0.2, 0.7, 1, 2, 4, 6, 8, 12$ T (eine zunehmende Verbreiterung von T_C entspricht zunehmendem Feld), eine nahezu optimal dotierte Probe ($x=6.95$), und eine überdotierten Probe ($x=7.0$) (jeweils in Magnetfeldern von $\mu_0 H = 0, 1.1, 2.4, 3.4, 4.6, 5.7, 6.8, 8, 9.1, 10.26$ und 11.4 T), der aus der Differenz der Ausdehnungen der a - und der b -Achse gewonnen wurde, nach Abzug des Untergrunds.

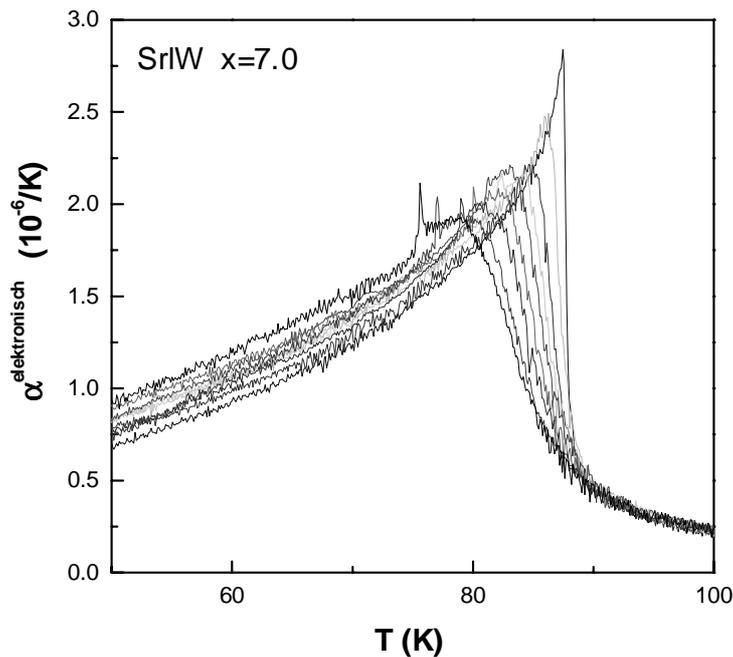


Abbildung 4.14 b) Elektronischer Beitrag zur thermischen Ausdehnung der überdotierten reversiblen Probe Sr₁W mit $x=7.0$.

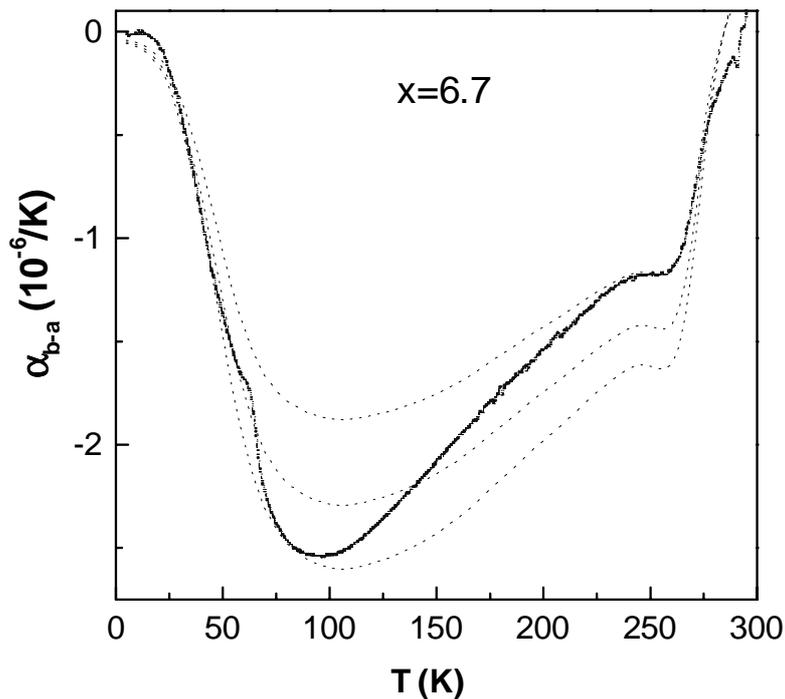


Abbildung 4.15 α_{b-a} für $x=6.70$ zusammen mit dem Untergrund, der durch vertikales Skalieren der geglätteten $x=6.77$ Daten gewonnen wurde und sich sehr gut an Messungen von Proben mit $x>6.77$ anpassen lies. Keine der hier gezeigten drei Kurven beschreibt den Untergrund oberhalb von T_C .

Die Anomalie der unterdotierte Probe mit $x=6.86$ bei T_C ist nach Abzug des Untergrunds nahezu symmetrisch. Im Bereich zwischen 80 K und 100 K wird die Anomalie durch Anlegen eines Magnetfeldes sehr stark verbreitert. Außerhalb dieses Temperaturbereichs ist, mit Ausnahme der Anomalie beim glasartigen Übergang in der Vortexmaterie, keine Auswirkung eines angelegten Magnetfeldes erkennbar. Innerhalb des Temperaturbereichs der Verbreiter-

ung liegen außerdem die Daten für Felder $\mu_0 H > 8$ T nahezu übereinander. Auch die Kurven für $x=6.95$ und $x=7.0$ zeigen einen Temperaturbereich, in dem ein angelegtes Magnetfeld die Anomalie bei T_C sehr stark verbreitert. Bei höheren Temperaturen liegen auch hier die Kurven in allen Magnetfeldern übereinander, bei denen noch ein deutlicher Beitrag durch Fluktuationen erkennbar ist. Bei Temperaturen unterhalb des Bereichs, in dem die Anomalien im Magnetfeld verbreitert werden, hat für diese Dotierungen ein angelegtes Magnetfeld aber eine gewisse Auswirkung auf den Verlauf von $\alpha_{b-a}^{elek.}(T)$: die Kurven in unterschiedlichen Feldern schneiden sich in der Nähe des Randbereichs der Verbreiterung. Die Anomalien bei T_C für $x=6.95$ und $x=7.0$ sind asymmetrisch und zeigen die typische λ -Form, wie man es für einen Phasenübergang der 3dXY-Universalitätsklasse erwartet. Die Anomalie für $x=7.0$ im Nullfeld ähnelt aber etwas mehr den sägezahnartigen Anomalien, die man von der spezifischen Wärme klassischer Supraleiter kennt. In **Kapitel 6** werden diese Daten über eine Fluktuationsanalyse untersucht.

5. Uniaxiale Druckabhängigkeiten des Vortexschmelzübergangs

In diesem Kapitel wird die Thermodynamik des Schmelzübergangs 1. Ordnung des hexagonalen Vortextgitters einer reversiblen Probe anhand der im vorhergehenden Kapitel vorgestellten thermischen Ausdehnungsdaten, zusammen mit spezifischen Wärmedaten der selben Probe von A. Schilling [Schil97, Schil98] (**Abbildung 5.1**) untersucht. Dazu werden die uniaxialen Druckabhängigkeiten der Schmelztemperatur berechnet. Mögliche Hinweise auf die Ursache des Schmelzübergangs werden diskutiert.

5.1 Berechnung der uniaxialen Druckabhängigkeiten

Das Auftreten von Anomalien am Schmelzübergang des Vortextgitters in der thermischen Ausdehnung zeigt eine Kopplung der Vortexmaterie an das Kristallgitter. Zunächst würde man diese Kopplung in Abwesenheit von Flussverankerung nicht erwarten. Eine thermodynamische Kopplung tritt jedoch auf, wenn der Schmelzübergang des Vortextgitters druckabhängig ist. Die Anomalien am Schmelzübergang des Vortextgitters lassen sich, wie die des supraleitenden Phasenübergangs im Nullfeld, auf rein elektronische Beiträge zurückführen. Die supraleitende Übergangstemperatur ist druckabhängig und zeigt recht große anisotrope uniaxiale Druckabhängigkeiten von entgegengesetztem Vorzeichen in der a - und b -Achse [Mei91, Kra93, Pas98, Pas00, Wei94]. Die gefundenen Anomalien im thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei $T=T_m$ zeigen eine sehr ähnliche ab -Anisotropie, was ein Hinweis darauf sein könnte, dass der Schmelzübergang die gleiche Ursache hat, wie der supraleitende Übergang im Nullfeld, bei dem thermodynamische Größen durch Phasenfluktuationen des supraleitenden Ordnungsparameters der 3dXY-Universalitätsklasse bestimmt werden.

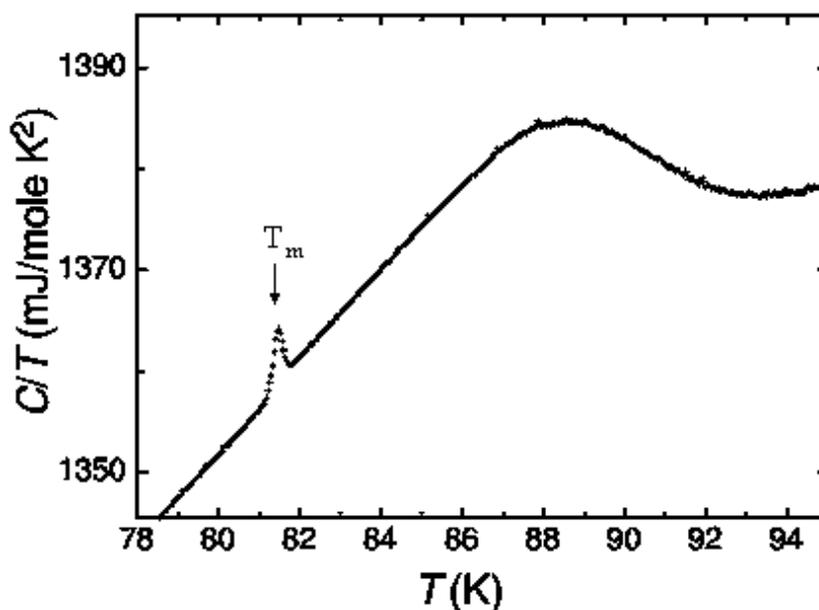


Abbildung 5.1 Schmelzübergang des Vortextgitters in der spezifischen Wärme in einem Magnetfeld von $\mu_0 H = 6$ T parallel zur kristallographischen c -Achse angelegt (Daten von A. Schilling) [Schil97].

Zur Bestimmung der Größe des Sprungs in der relativen Längenänderung wurde die Fläche unterhalb der spitzen Anomalien im linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch Integration bestimmt. Die Werte betragen $\Delta L/L_0(6\text{ T})=(-2.5\pm 0.25)\cdot 10^{-8}$ für die a -Achse und $\Delta L/L_0(6\text{ T})=(+2.1\pm 0.5)\cdot 10^{-8}$ für die b -Achse. Der relativ große Fehler beim Wert für die b -Achse erklärt sich durch die schlechtere Auflösung durch die geringe Probenlänge in diese Kristallrichtung. Aus den Sprüngen in der relativen Längenänderung lassen sich mit dem Entropiesprung aus spezifischen Wärmedaten von $\Delta S(6\text{ T})=(1.25\pm 0.2)\cdot 10^{-3}\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ von A. Schilling *et al.* [Schil98] die uniaxialen Druckabhängigkeiten für den Phasenübergang 1. Ordnung bei T_m über die Clausius-Clapeyron-Gleichung (**Formel 2.8**) berechnen. Die uniaxialen Druckabhängigkeiten für den Phasenübergang 2. Ordnung bei T_C können mit Hilfe der Ehrenfest Gleichung (**Formel 2.9**) berechnet werden. Als molares Volumen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ wurde der Wert $V_{\text{mol}}=1.04\cdot 10^{-4}\text{ m}^3/\text{mol}$ verwendet, der sich aus den Gitterkonstanten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ (a -Achse: $3,82\text{ \AA}$, b -Achse $3,88\text{ \AA}$, c -Achse $11,7\text{ \AA}$ [Krü97]) ergibt. T_C bezieht sich in **Formel 2.8** und **2.9** auf die Übergangstemperatur des jeweiligen Phasenübergangs. Die berechneten Druckabhängigkeiten für die Schmelztemperatur T_m des Vortexgitters sind in **Tabelle 5.1** im Vergleich zu den Druckabhängigkeiten der supraleitenden Übergangstemperatur $T_C(H=0)$ im Nullfeld eingetragen.

$i=$	dT_C/dp_i	dT_m/dp_i
a	$- 2.7 \pm 0.02\text{ K/GPa}$	$- 2.1 \pm 0.5\text{ K/GPa}$
b	$+ 1.9 \pm 0.08\text{ K/GPa}$	$+ 1.8 \pm 0.7\text{ K/GPa}$
c	$- 0.9 \pm 0.6\text{ K/GPa}$	$0 \pm 1.0\text{ K/GPa}$

Tabelle 5.1 Uniaxiale Druckabhängigkeiten von T_C und T_m .

Ähnliche Werte für die uniaxialen Druckabhängigkeiten von $T_C(H=0)$ an einem vergleichbaren Kristall wurden von Welp *et al.* [Wel94] durch direktes Anlegen von uniaxialem Druck bestimmt. Es zeigt sich, dass beide Phasenübergänge im Rahmen der Fehlergrenzen eine sehr ähnliche Druckabhängigkeit haben. Deshalb wird im folgendem Abschnitt untersucht, ob 3dXY-Phasenfluktuationen als Ursache für das Schmelzen des Vortexgitters in Frage kommen.

5.2 Diskussion

Viele Theorien zum Schmelzübergang des Vortexgitters [Houg89] basieren auf einem Schmelzen des Vortexgitters durch phononenartige Anregungen des Vortexgitters und benutzen das Lindemannkriterium (2.1) [Lin10] zur Abschätzung der Schmelztemperatur. Diese Theorien vernachlässigen jedoch Fluktuationen in der Phase des supraleitenden Ordnungsparameters, die sich aus der Nähe zu einem kritischen Phasenübergang bei $T_C(H=0)$ ergeben. Während sich dieses Modell als sehr nützlich für eine qualitative Beschreibung der Schmelzlinie im H - T -Phasendiagramm erwiesen hat, ist die mikroskopische Ursache des Schmelzens noch umstritten.

Neuere experimentelle Arbeiten [Pas98, Pas00, Mei01] sprechen dafür, dass der Temperaturbereich kritischer 3dXY-Phasenfluktuationen um T_C viel größer ist als ursprünglich angenommen und stellen die Annahme in Frage, die Schmelzlinie des Vortexgitters liege deutlich außerhalb des kritischen Bereichs. Auf dieser Annahme basieren aber Theorien für ein Schmelzen rein durch phononenartige thermische Anregungen des Vortexgitters [Bra95, Bla94]. Es gibt aber Experimente, die zeigen, dass sich der Verlauf der Schmelzlinie im H - T -

Phasendiagramm durch einen kritischen Exponenten der 3dXY-Universalitätsklasse beschreiben lässt [Coo97, Rou98], was man für einen Phasenübergang 1. Ordnung nur verstehen kann, wenn dieser durch die 3dXY-Fluktuationen des benachbarten supraleitenden Phasenübergangs bei $T_C(H=0)$ ausgelöst wird. Andere Experimente zeigen, dass die Phasenkohärenzlinie des supraleitenden Ordnungsparameters im Magnetfeld mit der Schmelzlinie zusammenfällt [Saf92, Coo97]. Diese Experimente sprechen für ein Schmelzen des Vortexgitters, ausgelöst durch die Zunahme der 3dXY-Phasenfluktuationen bei Annäherung an $T_C(H=0)$. Neuere Monte-Carlo-Simulationen unterstützen die Idee eines Schmelzens durch das Entstehen von ‘Vortexringanregungen‘ im Vortexgitter und zeigen, dass ein Schmelzübergang bei einem festen Wert der Skalierungsvariablen des kritischen Phasenübergangs 2. Ordnung bei T_C auftritt, wenn man diesen durch ein angelegtes Magnetfeld stört. Dies stellt eine mikroskopische Beschreibung eines durch 3dXY-Phasenfluktuationen induzierten Schmelzens dar [Ngu99, Tes99]. Im Folgenden wird untersucht, ob die gefundenen Druckabhängigkeiten von T_m zu diesem Bild passen und abgeschätzt, was für Beiträge in die uniaxialen Druckabhängigkeiten der Schmelzlinie eingehen.

Da die berechneten uniaxialen Druckabhängigkeiten von T_m sind im Rahmen der Fehlergrenzen sehr ähnlich wie die von $T_C(H=0)$, ist zu vermuten, dass das Schmelzen des Vortexgitters stark an $T_C(H=0)$ gekoppelt ist. Dies spiegelt sich auch in der Tatsache wider, dass man den Verlauf der Phasengrenzlinie im H - T -Phasendiagramm mit einem Potenzgesetz (5.1), welches in $T_C(H=0)$ endet, beschreiben kann (siehe **Abbildung 5.2**) [Coo97, Rou98]:

$$H_m = a \cdot (1 - T_m / T_C(0T))^{2\nu}, \quad \nu \approx 0.67 \quad (5.1)$$

$$\xi = \left[\frac{T - T_C}{T_C} \right]^{-\nu} \quad (5.2)$$

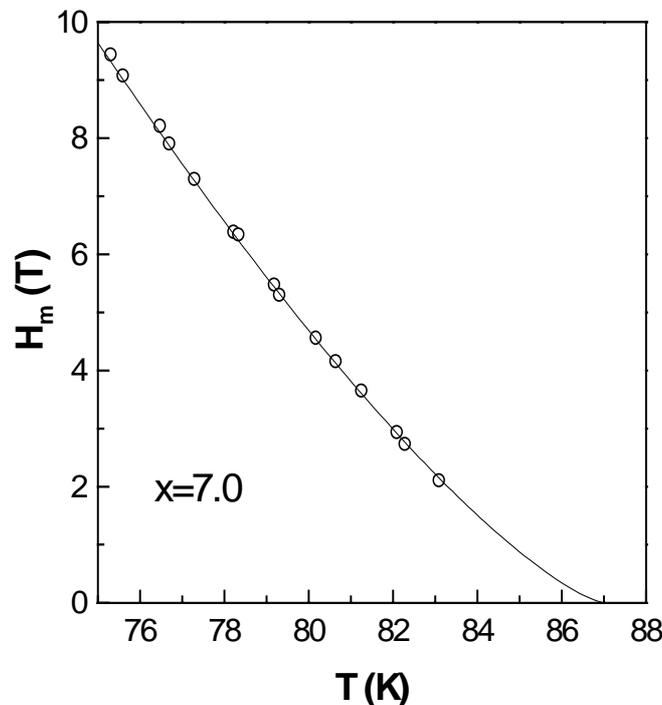


Abbildung 5.2 Schmelzlinie des Vortexgitters des reversiblen Einkristalls Sr1W im H - T -Phasendiagramm, an die ein Potenzgesetz der **Form 5.1** mit dem kritischen Exponenten ν der 3dXY-Universalitätsklasse angepasst wurde.

Der Exponent ν ist der kritische Exponent der 3dXY-Universalitätsklasse, der die Divergenz der Kohärenzlänge beim kritischen Punkt bei $T_C(H=0)$ beschreibt (5.2). Der Faktor zwei geht von einer weiteren charakteristischen Längenskala in das Potenzgesetz ein: der Abstand des Vortexgitters ist umgekehrt proportional zur Wurzel des Magnetfeldes (5.3):

$$l \sim H^{-1/2} \quad (5.3)$$

Formt man das Potenzgesetz (5.1) etwas um, so resultiert daraus **Formel 5.4**, in der auf der linken Seite der Abstand des Vortexgitters steht, der bis auf eine Konstante gleich der Kohärenzlänge ist. Dies heißt anschaulich, dass das Vortexgitter schmilzt, wenn die Kohärenzlänge in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem bestimmten Magnetfeld einen gewissen Bruchteil des Abstandes des Vortexgitters erreicht (5.5). Der Schmelzübergang wäre in diesem Modell durch die Divergenz der Kohärenzlänge bei $T_C(H=0)$ ausgelöst und damit durch die 3dXY-Fluktuationen des im Phasendiagramm benachbarten supraleitenden Phasenübergangs bei $H=0$.

$$H^{-1/2} \sim t^{-\nu}, \text{ mit: } t = \frac{T - T_C}{T_C} \quad (5.4)$$

$$l \sim \xi \quad (5.5)$$

Löst man die **Gleichung 5.1** nach T_m auf (5.6) und leitet sie nach den uniaxialen Drücken p_i längs der a -, b - oder c -Achse ab, so ergibt sich die uniaxiale Druckabhängigkeit für T_m , welche man für ein Schmelzen des Vortexgitters, ausgelöst durch die starken Phasenfluktuationen des supraleitenden Ordnungsparameters der 3dXY-Universalitätsklasse, erwarten würde (5.7):

$$T_m = T_C \left(1 - \left(\frac{H_m}{a} \right)^{\frac{1}{2\nu}} \right) \quad (5.6)$$

$$\frac{dT_m}{dp_i} = \frac{dT_C}{dp_i} \left(1 - \left(\frac{H_m}{a} \right)^{\frac{1}{2\nu}} \right) + \frac{1}{2\nu} T_C H_m^{\frac{1}{2\nu}} a^{-\frac{1}{2\nu}-1} \frac{da}{dp_i} \quad (5.7)$$

Für die Probe AS1 ergibt sich mit den Werten $\mu_0 H_m = 6$ T und $T_m = 81.7$ K und $T_C = 92.3$ K ein Vorfaktor $a \approx 108.6$ T in **Formel 5.1**. Setzt man diese Werte in **Gleichung 5.7** ein, findet man die **Beziehung 5.8**, welche die Druckabhängigkeit der Probe AS1 in $\mu_0 H = 6$ T wiedergeben sollte, falls die Annahme eines durch 3dXY-Phasenfluktuationen induzierten Schmelzens richtig ist:

$$\frac{dT_m}{dp_i} \approx 0.9 \frac{dT_C}{dp_i} + \left(7.3 \cdot 10^{-2} \frac{K}{\text{Tesla}} \right) \frac{da}{dp_i} \quad (5.8)$$

Der erste Term gibt direkt die Verschiebung der Schmelzlinie durch Erhöhung, bzw. Erniedrigung der supraleitenden Übergangstemperatur durch uniaxialen Druck wieder (siehe **Abbild-**

ung 5.3). Der zweite Term hat eine Steigungsänderung der Schmelzlinie durch uniaxialen Druck zur Folge. Die Größe dieses Terms wird im Folgenden abgeschätzt.

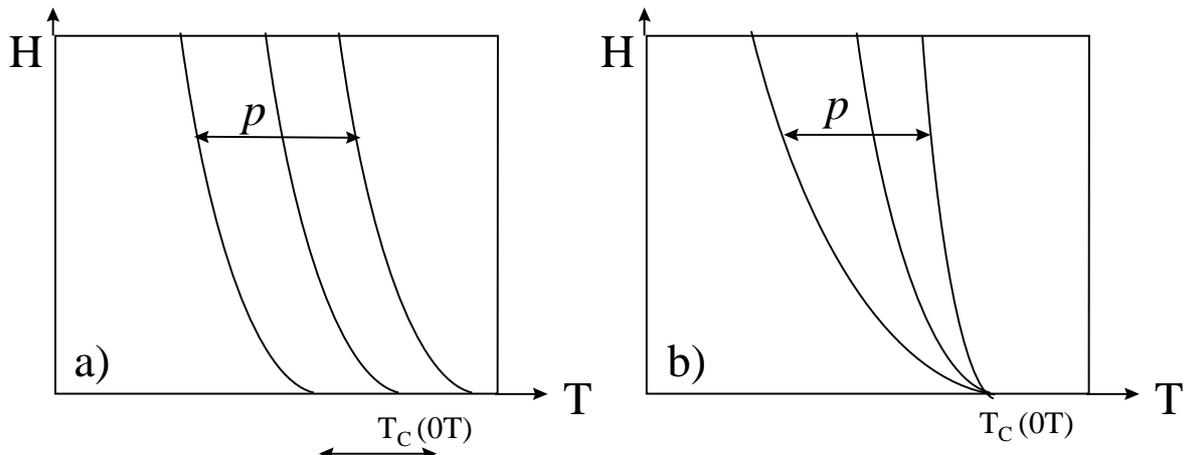


Abbildung 5.3 Veranschaulichung der unterschiedlichen Auswirkungen der zwei Terme in **Formel 5.7** bzw. **5.8**: der erste Term beschreibt im Wesentlichen die Verschiebung der gesamten Schmelzlinie nach **Formel 5.1** durch die Verschiebung von $T_C(H=0)$, während der zweite Term die Steigung der Schmelzlinie bei festem $T_C(H=0)$ ändert.

Eine solche Änderung des Vorfaktors a lässt sich bei Änderung der Anisotropie von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ beobachten: T_m reagiert sehr empfindlich auf eine Änderung der Anisotropie [Rou98], die entweder direkt über eine Änderung der Gitterparameter der Kristallstruktur beeinflusst werden kann, oder indirekt durch Änderung der Ladungsträgerdichte in den CuO_2 -Ebenen über Ladungstransfer von den CuO -Ketten in die CuO_2 -Ebenen. Eine Änderung der Anisotropie ändert die Steigung der über der reduzierten Temperatur aufgetragenen Schmelzlinie im Phasendiagramm (Vorfaktor a im Potenzgesetz **5.1**) und hat damit über den zweiten Term der **Gleichung 5.8** eine Druckabhängigkeit von T_m unabhängig von einer T_C -Änderung zur Folge.

$$\frac{da(n_h)}{dp_i} = \left(\frac{da}{dn_h} \right)_p \left(\frac{dn_h}{dp_i} \right)_T \quad (5.9)$$

Ändert man den Sauerstoffgehalt der Probe bei $\mu_0 H = 6$ T von $x = 7.0$ auf $x = 6.95$ wird T_m um $\Delta T_m \approx -2$ K relativ zu $T_C(H=0)$ erniedrigt [Rou98], wodurch sich der Vorfaktor um $\Delta a \approx -22.4$ T verkleinert. Die Ladungsträgerkonzentration n_h (Lochkonzentration pro Cu-O Ebene) ändert sich dabei etwa um $\Delta n_h \approx 0.02$ [Tal95]. Mit Hilfe eines einfachen Ladungstransfermodells findet man bei optimaler Dotierung als Werte für die transferierte Ladung durch uniaxialen Druck [Pas00]:

$$\begin{aligned} dn_{h \text{ Ebene}}/dp_a &= +0.0024 \text{ GPa}^{-1} \\ dn_{h \text{ Ebene}}/dp_b &= -0.0008 \text{ GPa}^{-1} \\ dn_{h \text{ Ebene}}/dp_c &= +0.0017 \text{ GPa}^{-1} \end{aligned}$$

Mit Hilfe der **Beziehung 5.9** ergeben sich damit die Druckabhängigkeiten des Vorfaktors da/dp_i :

$$\begin{aligned} (da/dp_a)_{\text{Ladungstransfer}} &= -2.69 \text{ T/GPa} \\ (da/dp_b)_{\text{Ladungstransfer}} &= +0.90 \text{ T/GPa} \\ (da/dp_c)_{\text{Ladungstransfer}} &= -1.90 \text{ T/GPa} \end{aligned}$$

Und daraus ein aus dem zweiten Term der **Gleichung 5.8** resultierender Beitrag zu dT_m/dp_i :

$$\begin{aligned}(dT_m/dp_a)_{\text{Ladungstransfer}} &= -0.20 \text{ K/GPa} \\ (dT_m/dp_b)_{\text{Ladungstransfer}} &= +0.07 \text{ K/GPa} \\ (dT_m/dp_c)_{\text{Ladungstransfer}} &= -0.14 \text{ K/GPa}\end{aligned}$$

Mit Ausnahme des Wertes der c -Achse, sind die so abgeschätzten Beiträge zu dT_m/dp_i eine Größenordnung kleiner, als die aus den Messungen bestimmten Werte der gesamten Druckabhängigkeit, so dass Ladungstransfer für die Änderung von T_m durch uniaxialen Druck längs der a - und b -Achse im Vergleich zum Beitrag durch die Druckabhängigkeit von dT_C/dp_i (erster Term in **5.8**) vernachlässigbar sein dürfte.

Zusätzlich zur Druckabhängigkeit durch die Änderung von $T_C(H=0)$ und durch Ladungstransfer, ist auch ein Beitrag zu dT_m/dp_c zu erwarten, da Druck entlang der c -Achse auch direkt die Anisotropie des Kristalls ändert. Für die a - und b -Achse sollte dieser Effekt durch deren relativ große Härte [Lei93] ein vernachlässigbar kleiner Effekt sein.

Die Abhängigkeit der Irreversibilitätslinie vom Abstand der CuO_2 -Ebenen, die in reinen Proben mit der Schmelzlinie zusammenfällt und welche die gleiche Abhängigkeit von der Anisotropie wie die Schmelzlinie zeigt [Rou98], wurde von J.L. Tallon [Tal96] für unterschiedliche Kupratsupraleiter bestimmt. Er fand eine Abhängigkeit des Irreversibilitätsfeldes H^* von der Dicke der isolierenden Zwischenschicht d_B zwischen den metallischen CuO_2 -Ebenen der Form **5.10** mit der Kohärenzlänge ξ , wobei für die Kupratsupraleiter, die wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ metallische CuO -Ketten in der Kristallstruktur längs der orthorhombischen b -Achse zwischen den CuO_2 -Ebenen enthalten, für d_B der Abstand von den CuO_2 -Ebenen zu den CuO -Ketten gewählt werden muss.

$$H^* \propto \exp\left(\frac{-d_B}{\xi}\right) \quad (5.10)$$

In **Abbildung 5.4** wurde eine Graphik von J. L. Tallon *et al.* [Tal96] reproduziert. Sie zeigt die Irreversibilitätsfelder H^* unterschiedlicher Kupratsupraleiter bei der Temperatur $T=0.75 \cdot T_C$ als Funktion von d_B . Sie folgen dem durch **Formel 5.10** beschriebenen Verlauf, der in der einfach logarithmischen Auftragung durch die eingezeichnete Gerade der **Form 5.11** beschrieben wird.

$$\log_{10}(H^*) = 2.14 - 2.38 \cdot d_B \quad (5.11)$$

Die Änderung einer Gitterkonstante von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bei einem angelegten uniaxialen Druck lässt sich mit Hilfe der elastischen Konstanten aus Referenz [Lei93] mit **Formel 5.12** berechnen.

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{p}{c_{ij}}. \quad (5.12)$$

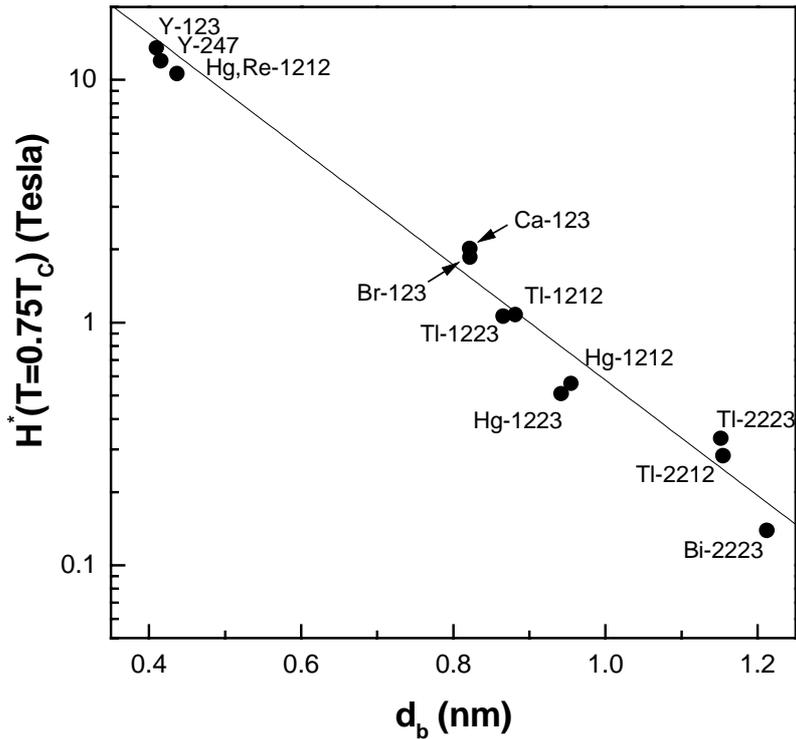


Abbildung 5.4 Irreversibilitätsfeld H^* bei $T=0.75 \cdot T_C$ als Funktion der Dicke d_B der isolierenden Schicht zwischen den CuO_2 -Ebenen nach J. L. Tallon *et al.* [Tal96]. Die Daten für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (sowie die anderer Verbindungen, die metallische CuO-Ketten zwischen den CuO_2 -Ebenen enthalten) folgen dem allgemeinen Trend unterschiedlicher Kupratsupraleiter, wenn für d_B der Abstand von den CuO_2 -Ebenen zu den metallischen CuO-Ketten längs der orthorhombischen b -Achse eingesetzt wird.

Die Druckabhängigkeit der Größe d_B lässt sich mit der elastischen Konstanten $c_{33} \approx 150$ GPa berechnen [Lei93]. Diese macht einen Beitrag zu da/dp_c im zweiten Term der **Gleichung 5.8** in Form von **5.13**.

$$\frac{da}{dp_c} = \frac{dH^*}{dp_c} = \left(\frac{dH^*}{dd_B} \right)_p \left(\frac{dd_B}{dp_c} \right)_T \quad (5.13)$$

Bei einem angelegten uniaxialen Druck längs der c -Achse von $p_c=1$ GPa erhält man eine Änderung der Gitterkonstante in Richtung der c -Achse und damit auch von d_B um 0.67 %. Nach J. L. Tallon *et al.* ändert sich damit der Abstand von CuO_2 -Ebene zur benachbarten CuO-Kette um $dd_B/dp_c \approx -2.75 \cdot 10^{-3}$ nm. Daraus folgt eine Änderung des Irreversibilitätsfeldes $dH^*/dp_c = da/dp_c \approx +0.22$ T/GPa. Setzt man diesen Wert in den zweiten Term in **Formel 5.8** ein, so ergibt sich ein Beitrag zu dT_m/dp_c $\text{Anisotropie} = +0.016$ K/GPa als Folge einer direkten Änderung der Anisotropie $\Gamma = \xi_{ab}/\xi_c$ der Probe, der aber vernachlässigbar klein ist.

In **Tabelle 5.2** sind die abgeschätzten Beiträge zu den uniaxialen Druckabhängigkeiten, die durch eine Kopplung von T_m an $T_C(H=0)$ über ein Potenzgesetz der 3dXY-Universalitätsklasse entstehen können, im Vergleich mit den aus den Messungen bestimmten Werten eingetragen. Die Änderung der Steigung des Potenzgesetzes durch Änderung der Anisotropie ist nur klein, so dass die Druckabhängigkeit von T_m im Wesentlichen durch den ersten Term in **5.8** gegeben ist, d.h. durch dT_C/dp_i .

	Beitrag dT_C/dp_i	Beitrag Ladungstransfer	Beitrag Anisotropie	gemessene Werte
dT_m/dp_a	-2.4 ± 0.02 K/GPa	-0.2 K/GPa	-	-2.1 ± 0.5 K/GPa
dT_m/dp_b	$+1.7 \pm 0.08$ K/GPa	$+0.07$ K/GPa	-	$+1.8 \pm 0.7$ K/GPa
dT_m/dp_c	-0.8 ± 0.6 K/GPa	-0.14 K/GPa	$+0.016$ K/GPa	0 ± 1.0 K/GPa

Tabelle 5.2 Vergleich der mit dem 3dXY-Modell berechneten Werte der uniaxialen Druckabhängigkeiten von T_m mit den gemessenen Werten.

Die uniaxialen Druckabhängigkeiten von T_m , die mit Hilfe des 3dXY-Modells berechnet wurden, stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen sehr gut mit den gemessenen Werten überein und zeigen eine starke Kopplung von T_m an $T_C(H=0)$, die sich durch die Kopplung beider Temperaturen über ein Potenzgesetz der 3dXY-Universalitätsklasse erklären lässt. Für rotierendes suprafluides ${}^4\text{He}$ erwartet man aus der Renormalisierungsgruppentheorie genau einen solchen Verlauf der Phasenkohärenzlinie im Phasendiagramm, in dem die Rotationsgeschwindigkeit über der Temperatur aufgetragen ist [Hau99]. Auch in diesem Fall wurde ein Zusammenfallen dieser Temperatur mit einem Schmelzübergang des Vortextgitters diskutiert. Da hier Experimente fehlen, wurde diese Idee aber bisher nicht weiterverfolgt. Im Supraleiter fällt die Phasenkohärenzlinie tatsächlich mit dem Schmelzübergang des Vortextgitters zusammen, der elektrische Widerstand verschwindet im Grenzfall kleiner Ströme bei der Schmelztemperatur. Die Kopplung der Schmelztemperatur an $T_C(H=0)$ über ein 3dXY-Potenzgesetz lässt vermuten, dass 3dXY-Fluktuationen des im Phasendiagramm benachbarten kritischen supraleitenden Phasenübergangs 2. Ordnung bei $H=0$ für das Schmelzen des Vortextgitters verantwortlich sind. Die Ergebnisse dieses Kapitels sind kompatibel mit den Ergebnissen theoretischer Arbeiten, die auf Monte-Carlo-Simulationen des anisotropen 3dXY-Modells basieren, in denen thermisch induzierte ‘Vortexloopenregungen’ als die mikroskopische Realisierung der 3dXY-Phasenfluktuationen des supraleitenden Übergangs beschrieben werden, die schon deutlich unterhalb von $T_C(H=0)$ bei T_m das Vortextgitter so stark stören, dass es schmilzt [Ngu99, Tes99].

Um zu untersuchen, ob 3dXY-Fluktuationen in Magnetfeldern von wenigen Tesla die physikalischen Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ wirklich noch beeinflussen, folgt im nächsten Kapitel eine Analyse der Fluktuationen.

6. Kritisches Verhalten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ im Magnetfeld

Ohne Magnetfeld ist weitgehend akzeptiert, dass der Phasenübergang vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in die 3dXY-Universalitätsklasse fällt und physikalische Größen in der Nähe der Übergangstemperatur durch Fluktuationen in der Phase des Ordnungsparameters beeinflusst werden [Schn00, Pas98, Mei01, Tes99, Ngu99]. In einem angelegtem Magnetfeld gibt es aber unterschiedliche Ansätze, um das Verschwinden der Supraleitung bei Erhöhung der Temperatur zu beschreiben. Ein naheliegender Ansatz ist es, von den 3dXY-Fluktuationen im Nullfeld auszugehen, und sich zu überlegen, was ein Magnetfeld für Auswirkungen auf die Phasenfluktuationen hat, z.B. auf die Divergenz der Kohärenzlänge bei der Übergangstemperatur T_C . Andere Ansätze gehen dagegen von der Molekularfeldtheorie aus und betrachten die Fluktuationen um die Übergangstemperatur als Störung. Diese Theorien basieren auf der Annahme, dass XY-Phasenfluktuationen im Magnetfeld stark unterdrückt werden und stattdessen entlang der H_{C2} -Linie, durch die graduelle Reduzierung der Dimensionalität wegen der Aufspaltung der elektronischen Zustandsdichte in Landau-Niveaus, 'Lowest Landau Level'-Fluktuationen (LLL-Fluktuationen) auftreten, die im Wesentlichen Fluktuationen in der lokalen Cooper-Paardichte sind, d.h. Amplitudenfluktuationen des Ordnungsparameters [Lee72, Tou75].

In vielen experimentellen Arbeiten wurde bisher versucht zu klären, welche Fluktuationen wo im H - T -Phasendiagramm auftreten, und wenn es ein Crossover-Verhalten von XY-Fluktuationen in kleinen Feldern zu LLL-Fluktuationen in höheren Feldern gibt, bei welchen Feldern dies stattfindet. Diese Arbeiten basierten vor allem auf spezifischen Wärmemessungen [Rou98, Ove94] und Magnetisierungsmessungen [Coo97]. Für die Auswertung wurden Skalierungsmethoden verwendet, bei denen versucht wurde, temperaturabhängige Messungen thermodynamischer Größen in unterschiedlichen Magnetfeldern durch Auftragen über Skalierungsvariablen der XY- und der LLL-Theorien auf eine universelle Skalierungsfunktion abzubilden. Bisherige Versuche dies z.B. mit Hilfe von spezifischen Wärmemessungen zu klären, waren nicht erfolgreich, da der unbekannt Phononenuntergrund die Untersuchung der Fluktuationen auf einen kleinen Temperaturbereich um $T_C(H=0)$ beschränkte. Gerade in diesem Temperaturbereich sind aber die Skalierungsvorschriften beider Modelle sehr ähnlich.

Um das kritische Verhalten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ im Magnetfeld genau zu untersuchen, werden in diesem Kapitel mehrere unterschiedliche Methoden verwendet:

- Es wurden Magnetostruktionsmessungen an einer reversiblen Probe durchgeführt und in Hinblick auf das kritische Verhalten ausgewertet (**Kapitel 6.1**). Die besonders hohe Auflösung dieser Messmethode erlaubt außerdem zu untersuchen, welche Rolle die Schmelzlinie des hexagonalen Vortextgitters für das Verschwinden der Supraleitung hat und wie diese mit den Fluktuationen zusammenhängt.
- Anschließend werden die thermischen Ausdehnungsmessungen einer unterdotierten Probe ($x=6.86$), einer nur geringfügig überdotierten ($x=6.95$) und einer leicht überdotierten Probe ($x=7.0$) aus **Kapitel 4**, die durch den bekannten Phononenuntergrund (vergleiche **Kapitel 4.4**) eine Skalierung über ein deutlich größeres Temperaturintervall ermöglichen, als es bisher mit spezifischen Wärmemessungen möglich war, mit unterschiedlichen Methoden ausgewertet: zunächst wird die Auswirkung des Magnetfeldes auf die Fluktuationen bei Temperaturen deutlich oberhalb von $T_C(H=0)$ untersucht (**Kapitel 6.2**). Anschließend wird der elektronischen Beitrag zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{b-a} mit Skalierungsmethoden untersucht. Die skalierten thermischen Ausdehnungsdaten werden mit der spezifischen Wärme eines Systems verglichen, das in die gleiche Universalitätsklasse

wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ im Nullfeld in der Nähe von T_C fällt: rotierendes ^4He (**Kapitel 6.3**). Für eine überdotierte Probe ($x=7.0$), bei der man das Auftreten von Amplitudenfluktuationen am ehesten erwarten würde, wird untersucht, wo überhaupt die H_{C2} -Linie, wenn es keine Fluktuationen gäbe, im H - T -Phasendiagramm läge, um die herum die 3dLLL-Fluktuationen auftreten sollen. Damit lässt sich abschätzen, ob die Verbreiterung der T_C -Anomalie im Feld überhaupt in einem Bereich des H - T -Phasendiagramms liegt, wo man sie durch Amplitudenfluktuationen erklären könnte (siehe **Kapitel 6.4**).

- Die Dotierungsabhängigkeit der thermischen Ausdehnungsmessungen soll darüber hinaus untersuchen, inwiefern Fluktuationen das universelle Phasendiagramm beeinflussen (**Kapitel 6.4** und **Kapitel 6.5**).

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in **Kapitel 6.6** diskutiert und zusammengefasst.

6.1 Magnetostruktionsmessungen: Der Vortexschmelzübergang und 3dXY-Fluktuationen

Die folgenden Untersuchungen basieren auf Magnetostruktionsmessungen an der relativ großen entzwilligten reversiblen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ -Probe SrlW, d.h. auf Messungen der relativen Längenänderung $\Delta L/L(0T)$ bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Anomalien an Phasenübergängen treten besonders deutlich in der Ableitung der linearen Magnetostruktion $d\lambda(H)/dH$, mit $\lambda(H)=\Delta L/L(0T)$ hervor, die hier eine sehr ähnliche Form wie im linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ haben sollten. **Abbildung 6.1** zeigt die Messgröße $\lambda(H)$ bei unterschiedlichen Temperaturen längs der a -Achse gemessen und **Abbildung 6.2** die Ableitung $d\lambda(H)/dH$ bei $T=76.7$ K längs der a -, b - und c -Achse.

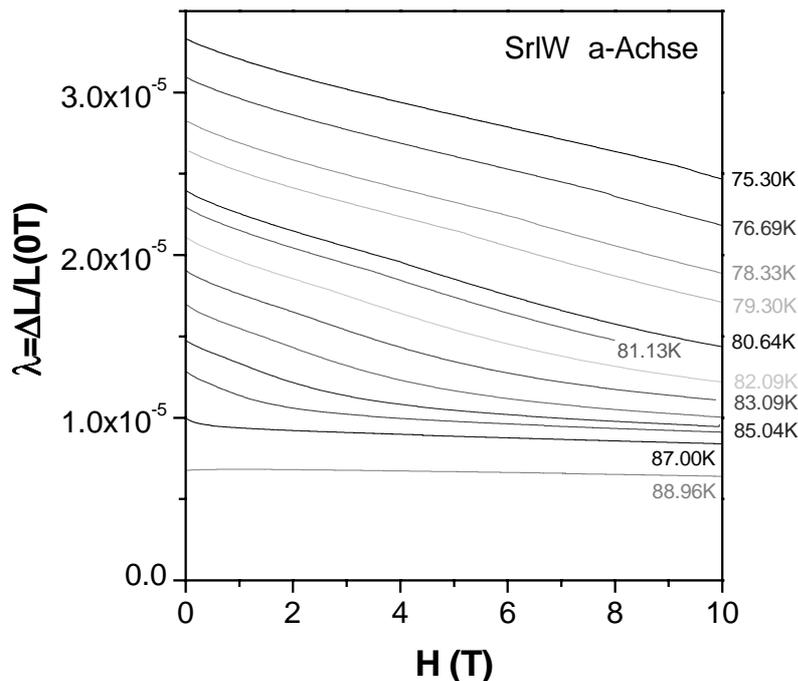


Abbildung 6.1 Magnetostruktion $\lambda(H)=\Delta L/L(0T)$ der reversiblen Probe SrlW längs der a -Achse gemessen, bei verschiedenen Temperaturen.

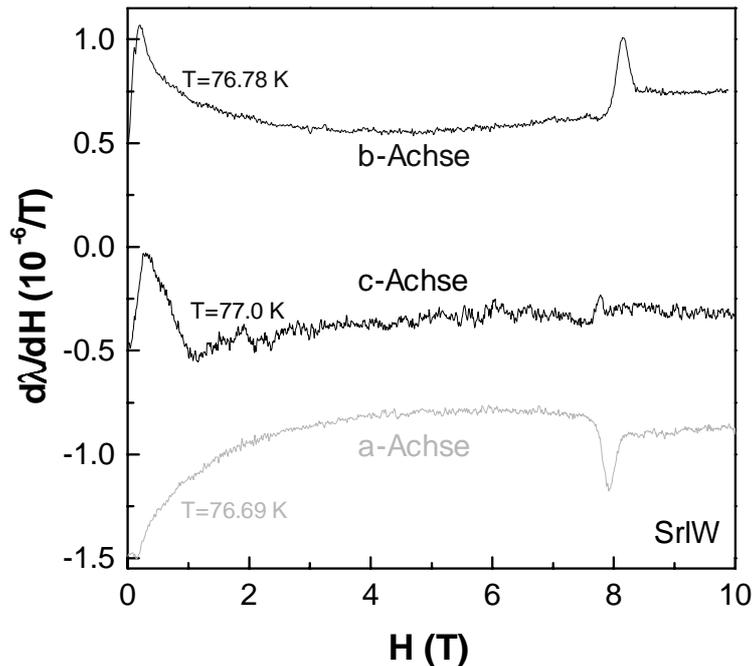


Abbildung 6.2 Ableitung der Magnetostraktion $\lambda(H)=\Delta L/L(0T)$ nach dem Magnetfeld längs der a -, b - und c -Achse der reversiblen Probe SrlW bei $T\approx 77$ K¹.

In $d\lambda(H)/dH$ findet man, wie in $\alpha(T)$, spitze Anomalien auf einer Stufe beim Schmelzübergang des Vortextgitters bei T_m . In der Nähe der Schmelztemperatur treten geringfügige irreversible Anomalien auf (**Abbildung 6.3**), die auf magnetostriktive Effekte durch Abschirmströme zurückführbar sind [Brä70]. Da sie, je nachdem ob das Feld erhöht oder erniedrigt wird, in entgegengesetzte Richtungen fließen, mitteln sie sich nahezu heraus, wenn man die Daten beim Hochfahren des Feldes mit denen beim Herunterfahren mittelt. Der Effekt ist aus Magnetisierungsmessungen bekannt, wo er als ‘pre-melting peak’ bezeichnet wird. Er entsteht, weil das Vortextgitter kurz vorm Schmelzen weich wird und sich an die Defektstruktur des Supraleiters anpassen kann, wodurch kurzzeitig ein Strom dissipationlos fließen kann [Cra97].

Die Auflösung ist hier deutlich besser als in $\alpha(T)$,² selbst in der c -Achse ist eine kleine positive Anomalie zu erkennen, wobei bei dieser nicht ausgeschlossen werden kann, dass es sich hierbei um einen Rest der irreversiblen Anomalien handelt, die nach dem Mitteln der beiden gemessenen Kurven übrig geblieben sein könnte. Durch die Kopplung von T_m an $T_C(H=0)$ würde man hier stattdessen eine kleine negative Anomalie erwarten (vergleiche **Kapitel 5**). Für die vergleichsweise großen Anomalien der a - und b -Achse sind kleine irreversible Beiträge aber vernachlässigbar.

¹ Die Temperaturen in den einzelnen Messungen unterscheiden sich geringfügig, da die Kryostattemperatur geregelt wurde, an welche die Temperatur der Messzelle nur sehr schwach durch ⁴He-Austauschgas bei kleinen Drücken angekoppelt war, um Regelschwankungen zu dämpfen.

² Limitierende Faktoren der Auflösung bei thermischen Ausdehnungsmessungen sind das Rauschen der Temperaturmessung und mechanische Verspannungen durch die Ausdehnung der Messzelle relativ zur Probenausdehnung. Beides fehlt in dieser thermodynamischen Messgröße völlig. Außerdem geht in diese Größe nicht der zu meist unbekannteste Beitrag durch Phononen ein.

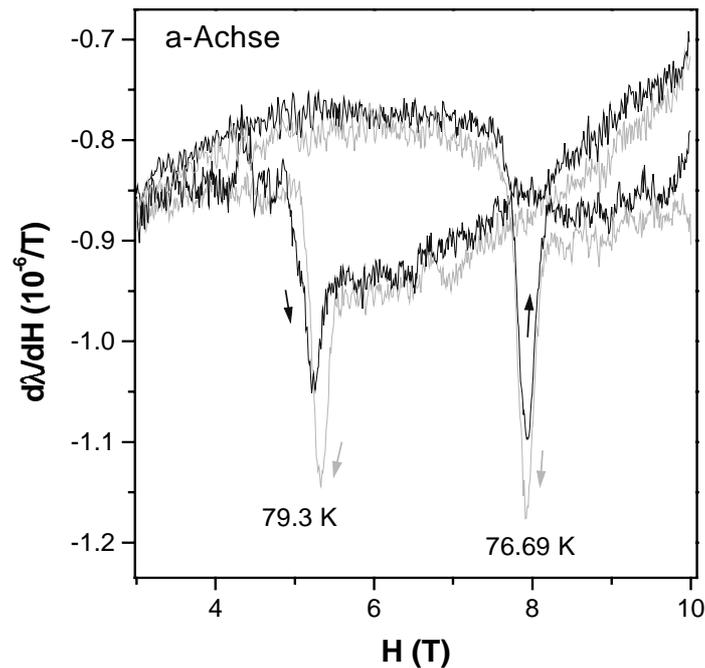


Abbildung 6.3 Irreversibilität durch Flussverankerung in der Nähe von T_m , welche durch den Unterschied in den Messungen beim Hochfahren und Herunterfahren des Feldes sichtbar wird.

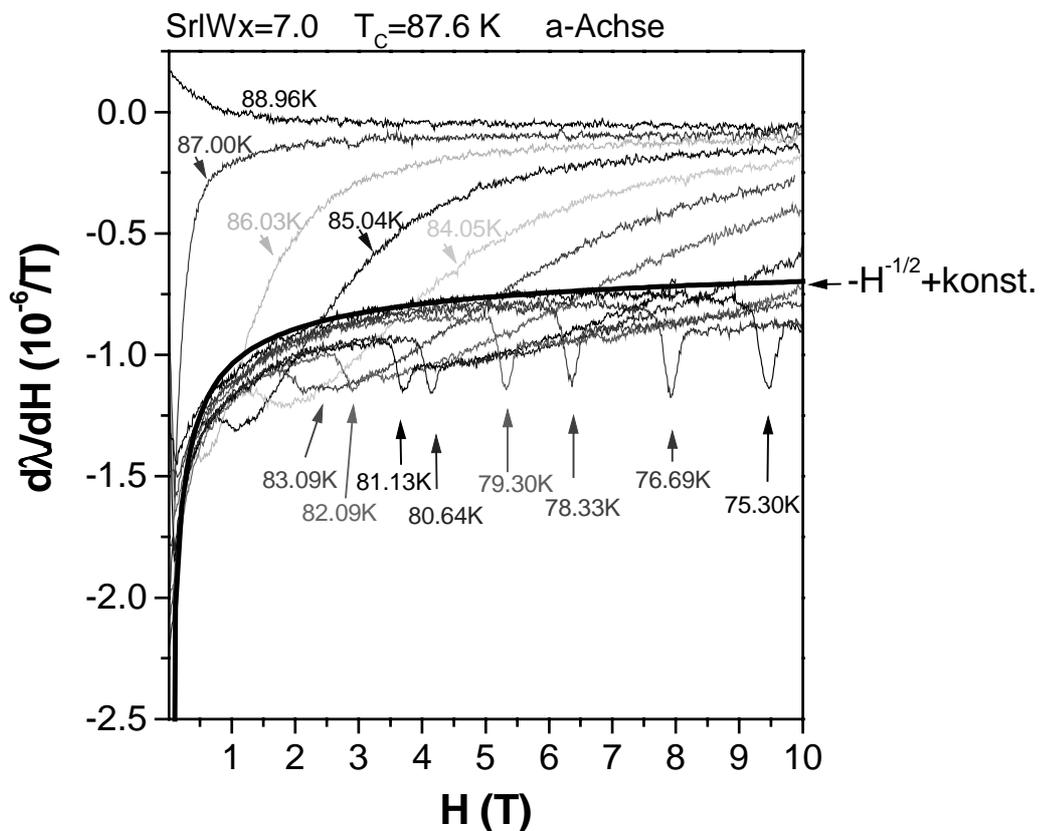


Abbildung 6.4 $d\lambda/dH$ für die a-Achse der reversiblen Probe Sr1W bei unterschiedlichen Temperaturen. Für die Daten bei der höchsten Temperatur $T=88.9$ K ist $T > T_c = 87.4$ K. Die dicke durchgezogene Linie ist eine $y = -H^{-1/2} + C$ ($C = \text{konst.}$) Kurve, welche man für einen Supraleiter ohne Fluktuationen mit einem d-Wellen Ordnungsparameter erwarten würde, die an der Verlauf der Daten für Felder unterhalb des Vortexschmelzübergangs bei H_m in der kristallinen Vortexphase angepasst wurde.

Betrachtet man $d\lambda(H)/dH$ bei unterschiedlichen Temperaturen (**Abbildung 6.4** für die a -Achse), so fällt auf, dass die Datensätze für alle Temperaturen in Feldern unterhalb des Schmelzfeldes H_m in der kristallinen Vortexphase auf nahezu die gleiche Kurve fallen. Bei höheren Feldern ist $d\lambda(H)/dH$ dagegen sehr stark temperaturabhängig und der Beitrag, der durch Supraleitung entsteht, verschwindet mit zunehmendem Feld sehr kontinuierlich in Form einer breiten stufenartigen Anomalie.

Um den Verlauf dieser Kurven zu verstehen, ist es hilfreich sich zu überlegen, wie diese Messgröße in einem BCS-Supraleiter ohne Fluktuationen aussehen würde (**Abbildung 6.5**). Wenn H_{C2} nicht durch Fluktuationen verbreitert ist, dann sollte bei diesem Phasenübergang 2. Ordnung eine scharfer Sprung in $d\lambda(H)/dH$ auftreten. In der supraleitenden Phase eines Supraleiters mit einem s-Wellen Ordnungsparameter sind niederenergetische Anregungen der Quasiteilchen auf die Kernbereiche der Vortices beschränkt [Sim97, Vol93]. Man erwartet dann eine lineare Abhängigkeit der Entropie vom angelegten Magnetfeld, die auch in die relative Längenänderung eingehen kann, da diese beiden Größen über einen Grüneisenparameter sehr eng miteinander verknüpft sind. In $d\lambda(H)/dH$ sollte dieser Beitrag demnach in Form einer Konstanten eingehen. Für einen d-Wellen Ordnungsparameter spielen niederenergetische Anregungen entlang der Knotenlinien aus den Bereichen zwischen den Vortices eine wichtige Rolle. Deshalb geht hier in den Beitrag zur Entropie der Kerwert des Abstandes der Vortices im hexagonalen Vortextgitter $l \sim H^{-1/2}$ als magnetische Längenskala ein [Sim97]. In $d\lambda(H)/dH$ kann dieser Beitrag in Form einer Proportionalität zu $-H^{-1/2}$ eingehen.

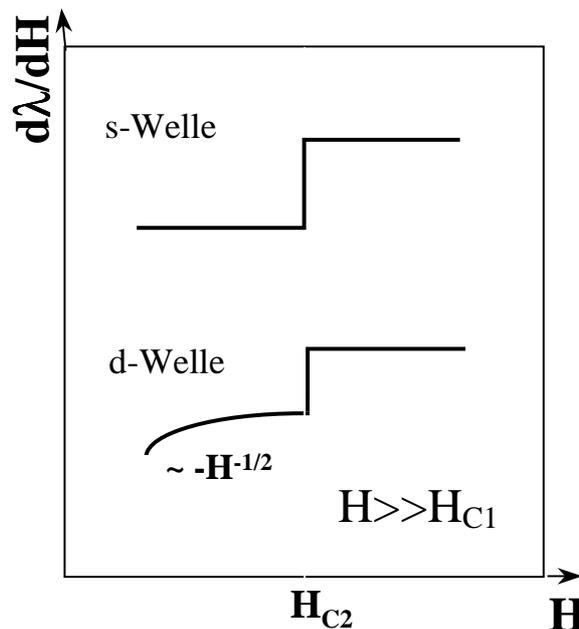


Abbildung 6.5 $d\lambda/dH$, wie man es für einen Supraleiter ohne Fluktuationen mit s-Wellen Ordnungsparameter (oben) und d-Wellen Ordnungsparameter (unten) erwarten würde [Sim97, Vol93].

In **Abbildung 6.4** wurde eine Kurve der Form $y = -H^{1/2} + C$ angepasst, deren Verlauf man für den d-Wellen Ordnungsparameter von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ erwarten würde [Tsu94]. Sie beschreibt den Verlauf der Daten unterhalb des Schmelzfeldes des Vortextgitters relativ gut (dicke durchgezogene Linie in **Abbildung 6.4**). Die Theorien, die einen solchen Beitrag vorhersagen [Sim97, Vol93], gelten allerdings für tiefe Temperaturen, so dass ein solcher Beitrag für Temperaturen $T > 75$ K nicht unbedingt als ein thermodynamischer Beweis für eine d-Wellen Symmetrie des Ordnungsparameters gelten muss. Da der $H^{1/2}$ -Beitrag auf eine sehr wichtige magnetische Längenskala zurückführbar ist - den Vortexabstand l des hexagonalen Vortextgitters -

könnte es weitere Möglichkeiten geben, wie dieser in die thermodynamischen Größen eingehen könnte. Desweiteren könnten auch Quantenfluktuationen einen solchen Beitrag hervorrufen [Schn02].

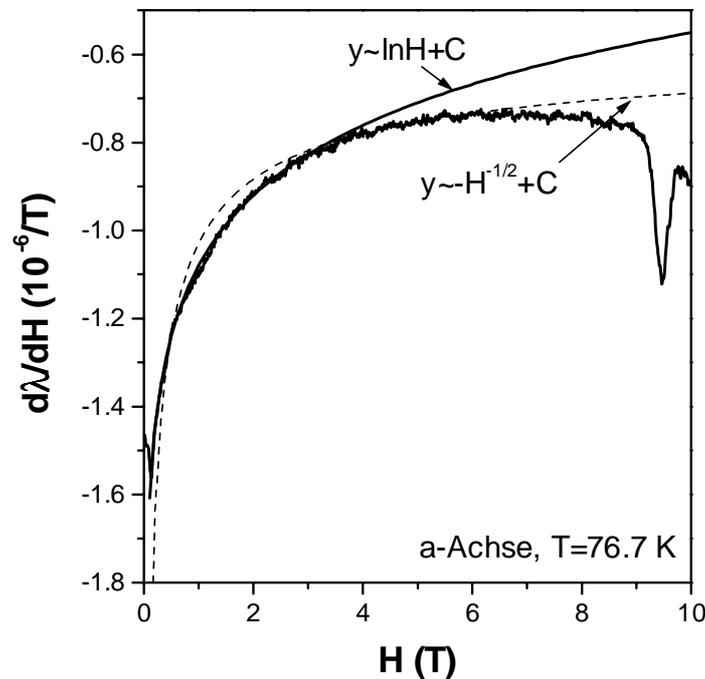


Abbildung 6.6 $d\lambda/dH$ -Daten der a -Achse an die eine Kurve $y \sim \ln H + C$ (durchgezogene Linie) und $y \sim H^{-1/2} + C$ (gestrichelte Linie) ($C = \text{konst.}$) angepasst wurde.

Bei kleinen Feldern lässt sich ein Beitrag für $\lambda \sim H \ln H$ besser an die Daten anpassen (**Abbildung 6.6**). Dieser könnte in Beziehung zu einer kürzlich erschienenen theoretischen Arbeit zu einem quantenkritischen Punkt zwischen supraleitender Ordnung und koexistierender supraleitender und Spindichtewellen Ordnung stehen [Dem01]. Dort wurde ein solcher Beitrag zur Erklärung von elastischen Neutronenstreuexperimenten an $\text{La}_{2-\delta}\text{Sr}_\delta\text{CuO}_4$ [Lak01] für das statische Spindichtewellensignal vorhergesagt. Ein Verständnis des genauen Ursprungs dieses Beitrags könnte sehr aufschlussreiche Informationen über den Mechanismus der Supraleitung bieten. Dazu sind aber noch weitere Experimente und theoretische Überlegungen erforderlich, die den Rahmen dieser Arbeit übersteigen.

Im Moment lässt sich als Fazit sagen, dass sich die kristalline Vortexphase für Felder $H < H_m$ nur durch den anderen, unbekanntem Kopplungsmechanismus von einem BCS-Supraleiter ohne Fluktuationen mit d-Wellen Ordnungsparmeter zu unterscheiden scheint. Für Felder $H > H_m$ beginnt direkt ab der Schmelzlinie des Vortextgitters der durch starke Fluktuationen verbreiterte Übergang zum normalleitenden Zustand: die scharfe Stufe, die man bei H_{C2} eines Supraleiter ohne Fluktuationen erwarten würde, wird durch das langsame, sich über einen großen Feldbereich erstreckende, Verschwinden des supraleitenden Beitrags ersetzt. Die starke Temperaturabhängigkeit im Verlauf der Kurven ist typisch für das Auftreten von Fluktuationen. Der Schmelzübergang des Vortextgitters trennt eine Phase, in der Fluktuationen praktische keine Rolle spielen, von einer Phase, in der die physikalischen Eigenschaften durch sehr starke Fluktuationen beeinflusst zu werden scheinen.

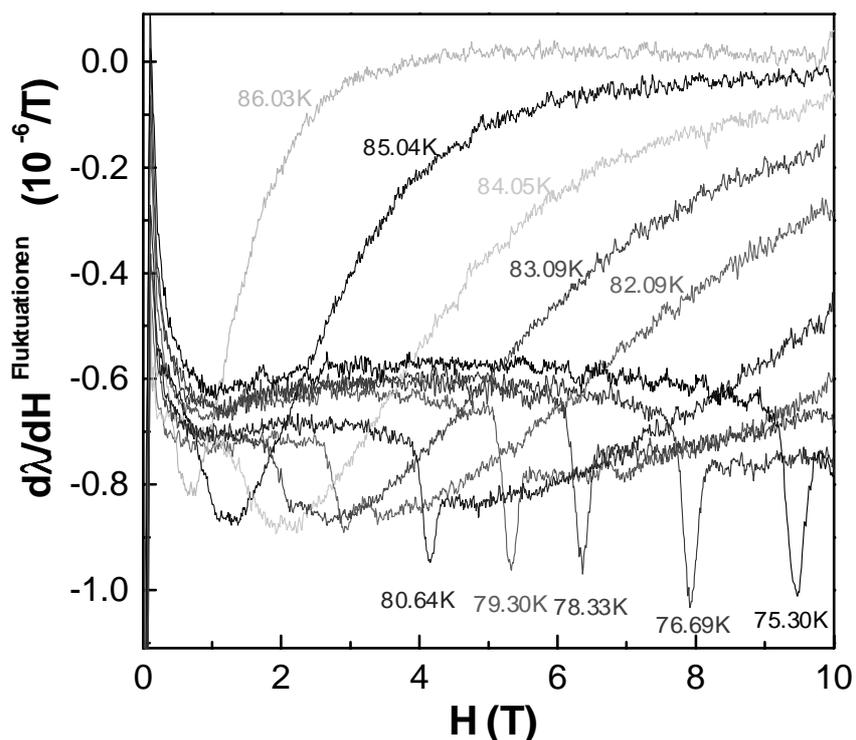


Abbildung 6.7 $d\lambda/dH$ nach Abzug des $-H^{-1/2}$ -Beitrags, dem der Verlauf der Daten bei allen Temperaturen in der kristallinen Vortexphase für Felder $H < H_m$ zu folgen scheint.

Um zu untersuchen, um was für Fluktuationen es sich in der flüssigen Vortexphase oberhalb von T_m handelt, wurde in **Abbildung 6.7** die $-H^{-1/2}$ -Kurve als Untergrund von den Daten aus **Abbildung 6.4** abgezogen. Wenn die Behauptung aus dem vorhergehendem Abschnitt richtig ist, sollten die resultierenden Anomalien nur auf Beiträge durch Fluktuationen zurückführbar sein. Im Nullfeld zeichnet sich der supraleitende Übergang bei T_C durch das Auftreten starker Phasenfluktuationen der 3dXY-Universalitätsklasse aus, und die Kopplung von T_m an $T_C(H=0)$ über ein Potenzgesetz der 3dXY-Universalitätsklasse, die in **Kapitel 5** gefunden wurde, spricht dafür, dass diese auch in Magnetfeldern von einigen Tesla noch dominieren. Dann müsste der Verlauf der Kurven in **Abbildung 6.7** universell sein. Durch Auftragen der Daten bei verschiedenen Temperaturen über einer universellen Skalierungsvariablen der 3dXY-Universalitätsklasse, sollte es möglich sein, sie alle auf eine universelle Skalierungsfunktion abzubilden.

Die 3dXY-Skalierungsvariable des 3dXY-Modells ist für $d\lambda/dH$ ist $x_{scal} = H/|t|^{2\nu}$, die sich aus der Forderung ergibt, dass alle Kurven für einen festen Wert von x_{scal} das gleiche Verhältnis von Kohärenzlänge ξ zum mittleren Vortexabstand $l \sim H^{-1/2}$ haben sollen. Nach Auftragung der Daten über dieser Variablen sollten die Kurven, soweit sie in die 3dXY-Universalitätsklasse fallen, alle parallel verlaufen und können in Richtung der y -Achse linear aufeinander geschoben werden. Das Ergebnis ist in **Abbildung 6.8** zu sehen. Alle Messkurven, die zwischen 75 K und 86 K für Felder von 0-10 T aufgenommen wurden, fallen in dieser Auftragung sehr gut auf eine einzige universelle Kurve und auch der Vortexschmelzübergang wird aufeinander abgebildet.

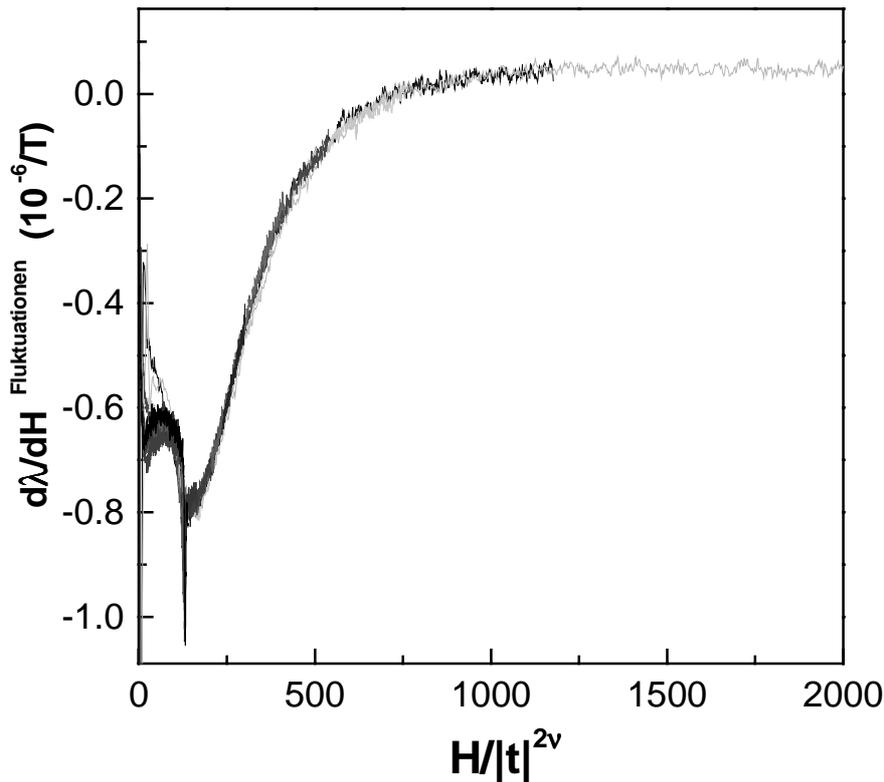


Abbildung 6.8 $d\lambda/dH$ nach Abzug des $-H^{1/2}$ -Beitrags über der Skalierungsvariablen des 3dXY-Modells $H/|t|^{2\nu}$ mit $\nu=0.67$ und $t=(T-T_C(H=0))/T_C(H=0)$ aufgetragen. Die skalierten Daten wurden in y -Richtung linear aufeinander geschoben.

In der Literatur wird häufig angenommen, dass 3dLLL-Fluktuationen in der Amplitude des Ordnungsparameters in Magnetfeldern ab wenigen Tesla die 3dXY-Fluktuationen ablösen sollten [Pie96, Tes99]. Ein solches ‘Crossover-Verhalten’ hätte eine Nichtuniversalität zur Folge, wodurch eine Skalierung der Messkurven über den gesamten Feldbereich nicht möglich sein sollte. Dies wird hier aber nicht beobachtet. Diese Fluktuationen sollen entlang der H_{C2} -Linie auftreten, wo die Cooper-Paare nur schwach gebunden sind. Thermodynamische Größen sollten aber innerhalb eines gewissen Feld- und Temperaturbereichs durch Auftragung über einer Skalierungsvariablen relativ zur verbreiterten H_{C2} -Linie skalieren. Für $\alpha(T)$ ist die 3dLLL-Skalierungsvariable $x_{\text{scal}}=[T-T_C(H)]/(HT)^{2/3}$, in die ein feldabhängiges T_C eingeht. Dies setzt natürlich voraus, dass man in Feldern ab wenigen Tesla eine H_{C2} -Linie hat, wie man sie von Supraleitern ohne Fluktuationen kennt, bei der gleichzeitig die Phasenkohärenz verschwindet und die Cooper-Paare aufgebrochen werden. Im Bereich der 3dXY-Phasenfluktuationen gibt es jedoch eine solche Linie nicht, da durch die Phasenfluktuationen die Phasenkohärenzlinie in der Temperatur von der Linie, bei der sich die Cooper-Paare bilden, abgesenkt ist. Ohne Fluktuationen würde H_{C2} mit der scharfen Stufe in $d\lambda/dH$ zusammenfallen, wie sie in **Abbildung 6.5** dargestellt wurde. In den Messungen entspricht dieser Stufe am ehesten die breite, stark temperaturabhängige Anomalie bei Feldern oberhalb der Schmelzlinie des Vortextgitters. Als H_{C2} würde man dann das Feld vermuten, bei dem der supraleitende Beitrag, der diese stufenartige Anomalie erzeugt, zur Hälfte verschwunden ist (**Abbildung 6.9**). Wenn man das so bestimmte Feld, das im folgenden als H_{C2} bezeichnet wird, für alle Messkurven, bei denen dieser Punkt im experimentell zugänglichen Feldbereich liegt, auf diese Weise wählt, kann man den Verlauf dieser H_{C2} -Linie im H - T -Phasendiagramm eintragen (siehe **Abbildung 6.10**).

Da in die Skalierungsvariable der Verlauf dieser H_{C2} -Linie in **Abbildung 6.10** in Form eines feldabhängigen $T_C(H)$ eingeht, braucht man eine mathematische Funktion, die ihn beschreibt. Ihr Verlauf ist sehr ähnlich, wie der der Schmelzlinie des Vortexgitters. Deshalb wurde hier die gleiche Funktion angepasst, die auch in **Kapitel 5** zur Beschreibung des Verlaufs der Schmelzlinie verwendet wurde: ein Potenzgesetz $H_{C2} \sim |T-T_C|^{-\nu}$ mit $\nu=0.67$, dem kritischen Exponenten der 3dXY-Universalitätsklasse.

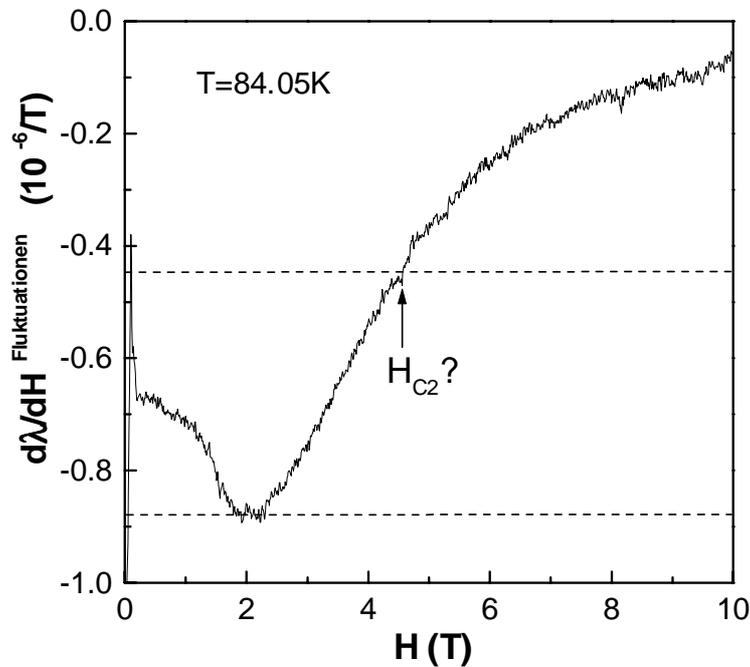


Abbildung 6.9 $d\lambda/dH$ für $T=84.05$ K, wobei angenommen wurde, dass das Feld, bei dem der supraleitende Beitrag zur Hälfte verschwunden ist, einem verbreiterten kritischem Feld H_{C2} entsprechen könnte (siehe Text).

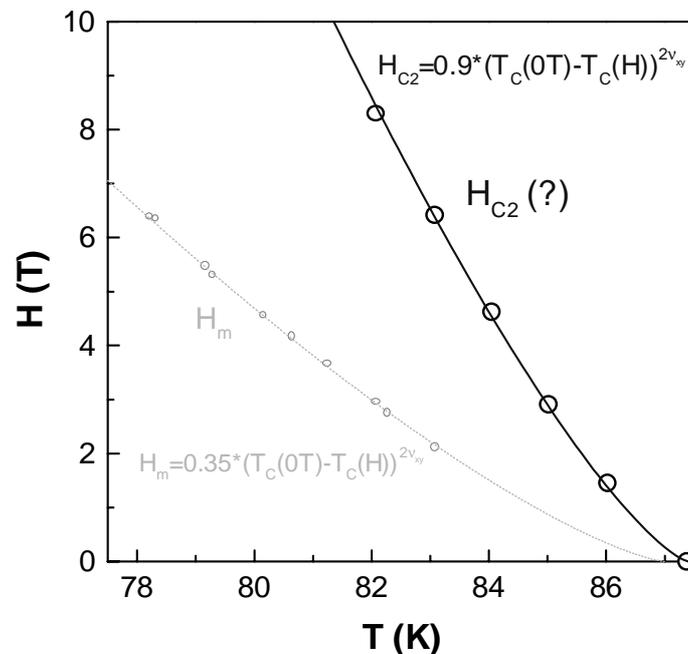


Abbildung 6.10 Verlauf der, wie in **Abbildung 6.9** bestimmten, möglichen H_{C2} -Linie im H - T -Phasendiagramm, um die herum Amplitudenfluktuationen der 3dLLL-Universalitätsklasse auftreten sollen. Eingezeichnet ist außerdem der Verlauf der Schmelzlinie des Vortexgitters. An beide Kurven läßt sich sehr gut ein Potenzgesetz der 3dXY-Universalitätsklasse der Form $H \sim (T-T_C)^{2\nu}$ ($\nu=0.67$) anpassen.

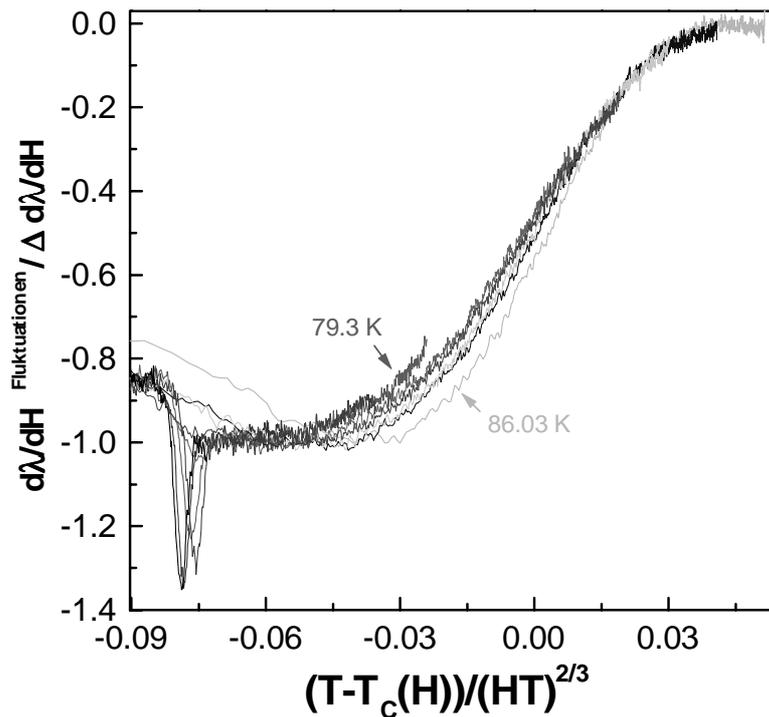


Abbildung 6.11 Mit dem 3dLLL-Modell skalierte $d\lambda/dH$ -Kurven, wobei als $T_c(H)$ der Verlauf der in **Abbildung 6.10** angepassten Kurve angenommen wurde ($T_c(H) = T_c(H=0) - (H_c/0.9)^{2\nu}$) ($\Delta d\lambda/dH$ ist die Größe der Stufe in $d\lambda/dH$, mit der die Daten normiert wurden).

Abbildung 6.11 zeigt die mit dem 3dLLL-Modell skalierten Daten. Da man hierfür annehmen muss, dass die breite stufenartige Anomalie durch eine Verbreiterung eines BCS-artigen Sprungs (vergleiche **Abbildung 6.5**) bei der H_{C2} -Linie entsteht, dessen Größe mit abnehmender Temperatur, bzw. mit zunehmendem Feld abnimmt, muss dessen Größe normiert werden. Dazu wurden die Daten durch die Größe dieses Sprungs ($\Delta d\lambda/dH$) geteilt, so dass $d\lambda/dH$ am Schmelzübergang auf den Wert eins normiert wird. Diese Skalierung verzerrt die ursprünglichen Kurven stark, im Gegensatz zu 3dXY-Skalierung in **Abbildung 6.8**, wo deren ursprüngliche Form beibehalten wurde. Sie bildet die Daten nicht so gut aufeinander ab, wie es mit der 3dXY-Skalierung möglich war. Dies erkennt man am besten in **Abbildung 6.12**, in der die mit beiden Modellen skalierten Daten nebeneinander aufgetragen wurden, wobei die Datensätze hier jeweils über 20 Punkte gemittelt wurden. Zum besseren Vergleich wurde hier für die 3dXY-Skalierung die Wurzel der Skalierungsvariablen gewählt, wodurch die Form der Kurven in beiden Auftragungen etwas ähnlicher wird. Der Grund für die vergleichsweise schlechte 3dLLL-Skalierung könnte sein, dass $T_c(H)$, bzw. $H_{C2}(T)$ falsch gewählt wurde, oder dass hier keine 3dLLL-Fluktuationen auftreten. Die sehr gute 3dXY-Skalierung spricht andererseits dafür, dass die Daten im gesamten Feld- und Temperaturbereich durch das Auftreten von 3dXY-Phasenfluktuationen erklärbar sind.

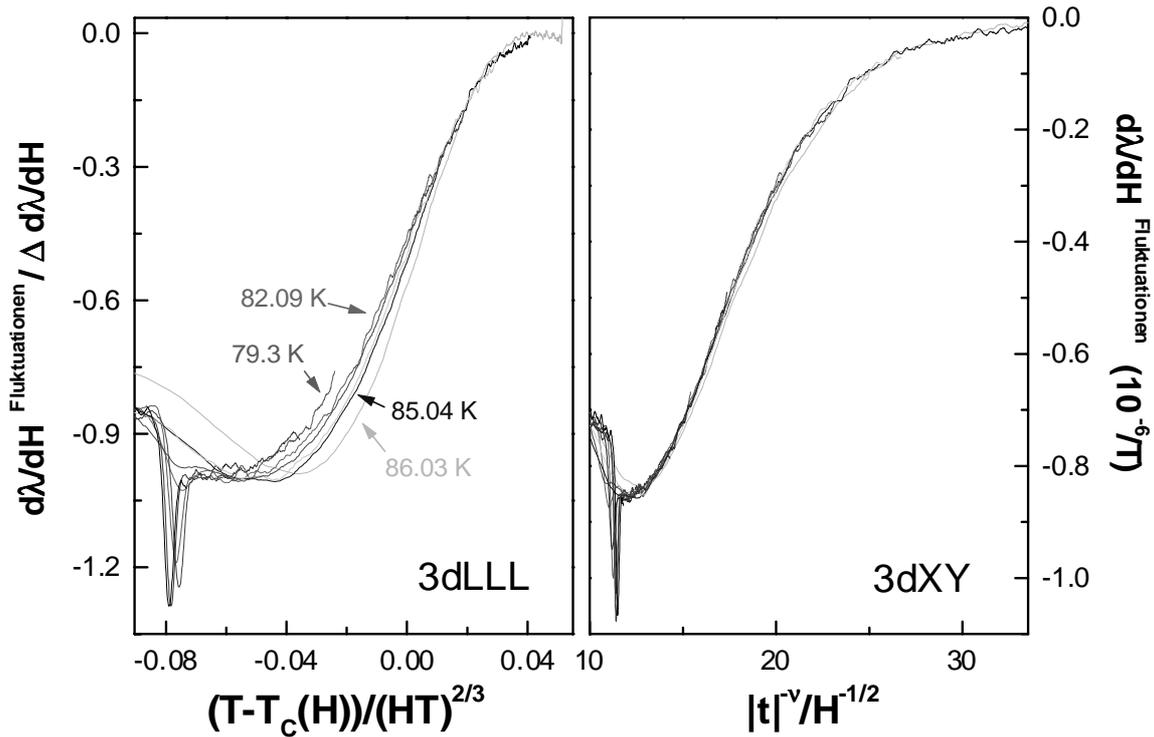


Abbildung 6.12 Über 20 Punkte gemittelte Datensätze in der 3dLLL-skalierten (links) und der 3dXY-skalierten Auftragung (rechts).

6.2 Einfluss eines Magnetfeldes auf Fluktuationen oberhalb von T_C

Abbildung 6.13 zeigt die elektronische thermische Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $x=7.0$, $x=6.95$ und $x=6.86$ in unterschiedlichen Magnetfeldern. Oberhalb von $T_C(H=0)$ liegen die Kurven alle übereinander, obwohl noch ein deutlicher Beitrag zur elektronischen thermischen Ausdehnung zu erkennen ist ($\alpha^{\text{elek.}} > 0$). Von V. Pasler *et al.* [Pas98] und Meingast *et al.* [Mei01] wurde unter anderem im Vergleich thermischer Ausdehnungsmessungen im Nullfeld mit Monte-Carlo Simulationen des anisotropen 3dXY Modells gezeigt, dass dieser Beitrag auf das Auftreten von supraleitenden Phasenfluktuationen oberhalb von T_C zurückzuführen ist. Ein Magnetfeld hat demnach keine beobachtbare Auswirkung auf die supraleitende Fluktuationen oberhalb von T_C , sie werden weder abgeschwächt, noch lässt sich für diesen Temperaturbereich durch die Aufspaltung der Zustandsdichte in Landau Niveaus ein Crossoververhalten zu LLL-Fluktuationen beobachten, wie es häufig vorgeschlagen wurde [Ove94, Tes99, Pie96].

Außerhalb des Temperaturbereichs nahe $T_C(H=0)$ lassen sich die Daten alle auf die Singularität im thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei $T_C(H=0)$ extrapolieren. Führt man eine charakteristische Temperatur $T_C^+(H)$ als die Temperatur ein, wo sich die Singularität in $\alpha(T)$ befände, wenn sie nicht durch das Magnetfeld verbreitert würde, so gilt in guter Näherung: $T_C^+(H) = T_C(H=0)$. Die einzige Auswirkung des Magnetfeldes scheint damit die Einführung einer neuen magnetischen Längenskala zu sein - den mittleren Vortexabstand l -, durch welche die Divergenz der Kohärenzlänge bei $T_C(H=0)$ verhindert wird. Während das Magnetfeld die Phasenkohärenz des supraleitenden Kondensats unterhalb von $T_C(H=0)$ sehr stark stört, wodurch der supraleitende Phasenübergang verbreitert wird, ist kein paar-

brechender Einfluss auf die phaseninkohärenten Cooper-Paare oberhalb von $T_C(H=0)$ zu erkennen.

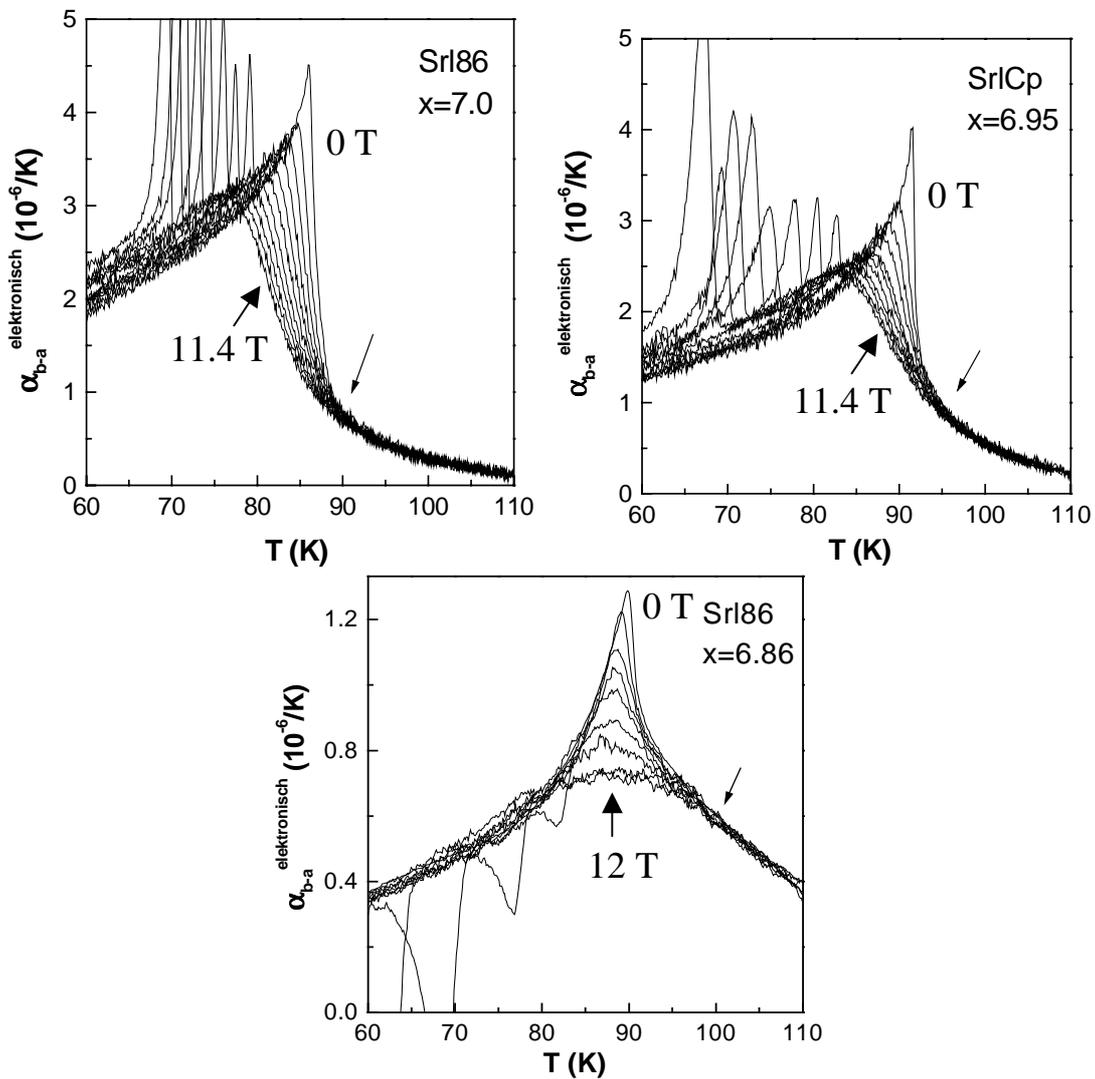


Abbildung 6.13 Elektronische thermische Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $x=7.0$ (oben links), $x=6.95$ (oben rechts) in Magnetfeldern von $\mu_0 H=0, 1.1, 2.3, 3.4, 4.6, 5.7, 6.8, 8, 9.1, 10.2$ und 11.4 T und für $x=6.86$ (unten) für $\mu_0 H=0, 0.2, 0.7, 1, 2, 4, 6, 8$ und 12 T.

6.3 Skalierung der $\alpha_{b-a}(T,H)$ -Kurven mit dem 3dXY-Modell und dem 3dLLL-Modell, sowie Vergleich mit $C_p(T,\omega)$ von rotierendem ${}^4\text{He}$ für nahezu optimal dotiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$

6.3.1 Spezifische Wärme von rotierendem ${}^4\text{He}$

Durch die Zugehörigkeit des supraleitenden Phasenübergangs im Nullfeld zur 3dXY-Universalitätsklasse, hängen die thermodynamischen Eigenschaften in der Nähe des Phasenübergangs von den gleichen universellen kritischen Exponenten ab, die man auch in der Nähe des λ -Übergangs von ${}^4\text{He}$ findet. In der Nähe von T_λ , bzw. T_C , sollte dann gelten $\alpha(T_C, \mu_0 H=0T) \sim C_p(T_\lambda, \omega=0\text{s}^{-1})$. Ein Magnetfeld hat primär eine sehr ähnliche Auswirkung auf einen Supraleiter vom Typ II wie eine Rotation auf ${}^4\text{He}$: es induziert Vortices in die Supraflüssigkeit und erzeugt damit eine Störung. Bei ${}^4\text{He}$ erwartet man nicht, dass eine solche Störung das kritische Verhalten dramatisch ändert, abgesehen davon, dass die Vortices eine magnetische Längenskala erzeugen: den mittleren Abstand der Vortices. Die Kohärenzlänge divergiert im ungestörten System bei T_λ . In Gegenwart von Vortices kann sie dagegen nicht größer als diese ‘magnetische Längenskala’ werden (siehe **Abbildung 6.14**), was zu einer Verbreiterung des Phasenübergangs in rotierendem ${}^4\text{He}$ führt (**Abbildung 6.15**) [Hau99].

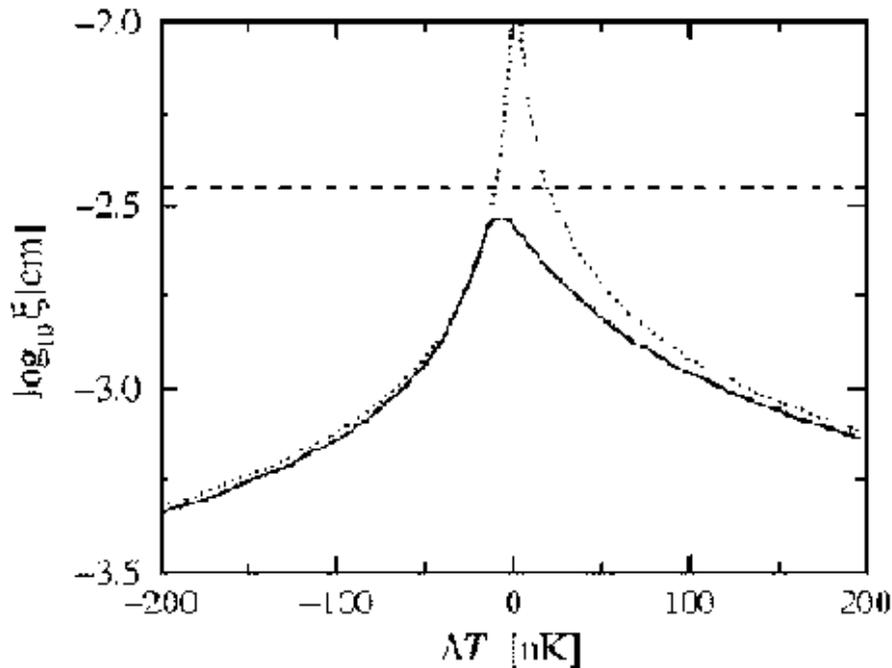


Abbildung 6.14 Kohärenzlänge von rotierendem ${}^4\text{He}$ als Funktion der Temperatur. Die durchgezogene Linie ist die Kohärenzlänge für eine Rotation mit $\omega=2\pi/\text{s}$, während die gestichelte Linie die magnetische Länge l darstellt, die das Divergieren der Kohärenzlänge verhindert. Zum Vergleich zeigt die gepunktete Linie die Kohärenzlänge für $\omega=0$ [Hau99].

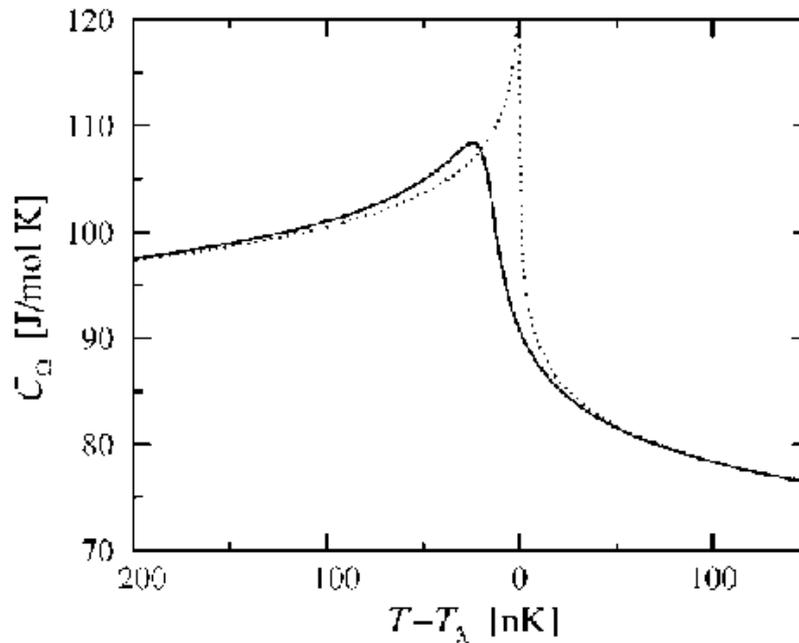


Abbildung 6.15 Die spezifische Wärme von ^4He als Funktion der Temperatur. Die durchgezogene Linie repräsentiert den von R. Haussmann gerechnete Verlauf der spezifischen Wärme für eine Rotation von $\omega=2\pi/\text{s}$, die gepunktete Linie ist die spezifische Wärme für $\omega=0$ [Hau99].

Der λ -Übergang in ^4He repräsentiert die Kondensation von Bosonen mit Wechselwirkung in einen makroskopischen Quantenzustand. Die Bosonen sind hier stabile Teilchen und Amplitudenfluktuationen des Ordnungsparameters spielen bei T_λ auch bei rotierendem ^4He keine Rolle. Thermodynamische Größen werden in der Nähe der verbreiterten Übergangstemperatur T_λ weiterhin durch Phasenfluktuationen der 3dXY-Universalitätsklasse bestimmt. Die magnetische Längenskala hat nur eine Störung in Form eines ‘Finite Size Effekts’ zur Folge.

In der thermischen Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ im Nullfeld findet man, zumindestens bei Ladungsträgerdichten nahe optimaler Dotierung, keine Anzeichen von Amplitudenfluktuationen [Pas00]. Die thermodynamischen Größen scheinen sich hier in der Nähe von T_C - wie bei ^4He - durch die Kondensation stabiler Bosonen beschreiben zu lassen. Durch die Universalität der 3dXY-Phasenfluktuationen in der Nähe dieses Übergangs lassen sich thermische Ausdehnungsmessungen oder spezifische Wärmemessungen aus diesem Dotierungsbereich auf die spezifische Wärme beim λ -Übergang von ^4He skalieren. In **Abbildung 6.16** wurde $\alpha_{b-a}^{\text{elek.}}$ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit $x=6.95$ auf die spezifische Wärme von ^4He für $\omega=0$ von R. Haussmann aus **Abbildung 6.15** gelegt. Die Daten lassen sich oberhalb T_λ , bzw. T_C und im Bereich der Singularität bei T_C sehr gut übereinander skalieren, was das Auftreten universeller 3dXY-Phasenfluktuationen im Nullfeld für diese Dotierung verdeutlicht. Bei tieferen Temperaturen lassen sich die Daten nicht skalieren, dies liegt daran, dass die Temperaturen der Messpunkte der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ -Daten hier schon deutlich kleiner als T_C sind, wo die Phasenfluktuationen langsam ausklingen und nichtuniverselle Korrekturterme zum reinen 3dXY-Potenzgesetz, das den Verlauf von $\alpha(T)$ bei T_C beschreibt, an Einfluss gewinnen. Der Temperaturbereich der von R. Haussmann gerechneten Kurve ist dagegen auf einige hundert Nanokelvin um T_λ beschränkt, wo Korrekturterme vernachlässigbar sind.

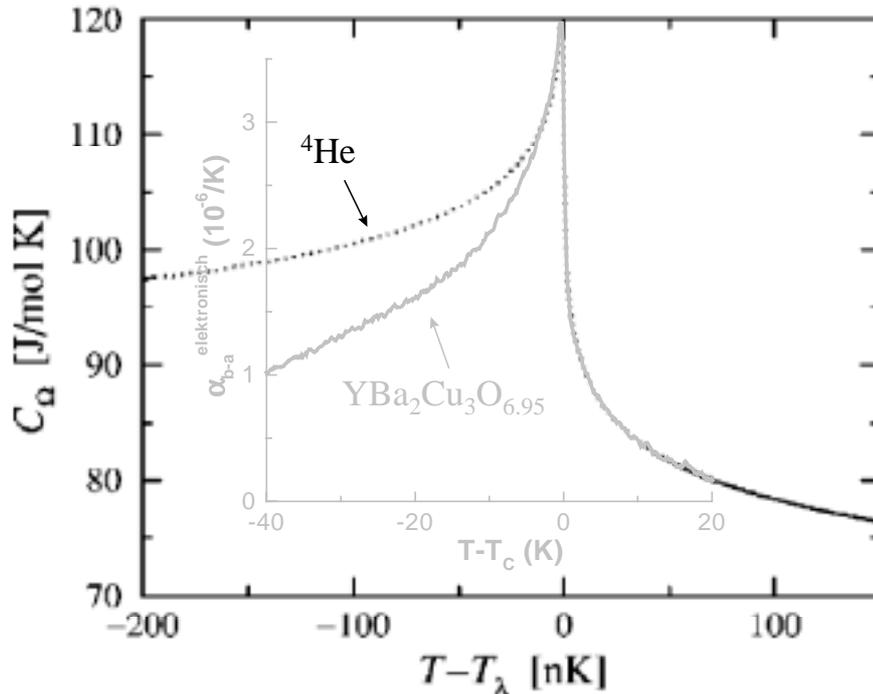


Abbildung 6.16 In dieser Abbildung wurden die $\alpha_{b-a}^{elek.}(T, \mu_0 H = 0 \text{T})$ der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Probe mit $x=6.95$ auf die spezifische Wärme von R. Haussmann für $\omega=0$ aus **Abbildung 6.15** skaliert, um zu zeigen, dass der Phasenübergang von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ im Nullfeld in die gleiche Universalitätsklasse, wie der λ -Übergang in ^4He fällt (Die Temperaturskala ist für beide Kurven unterschiedlich).

6.3.2 Skalierung der $\alpha_{b-a}(T, H)$ -Kurven mit dem 3dXY-Modell und Vergleich mit rotierendem ^4He

Der bekannte Phononenuntergrund für die $\alpha_{b-a}(T)$ -Daten erweitert den Temperaturbereich für die Untersuchung des kritischen Verhaltens von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ im Magnetfeld stark. Dennoch wäre die Kenntnis einer Skalierungsfunktion der 3dXY-Universalitätsklasse hilfreich. Die Verbreiterung der $\alpha(T)$ -Kurve im Magnetfeld ließe sich im Rahmen des 3dXY-Modells, wie bei rotierendem suprafluidem ^4He dadurch erklären, dass die Kohärenzlänge die magnetische Länge l des mittleren Vortexabstandes nicht überschreiten kann. Wenn hier die Verbreiterung des Phasenübergangs die gleiche Ursache hat, sollte die gerechnete Kurve der spezifische Wärme für rotierendes ^4He von R. Haussmann aus **Abbildung 6.15** eine Skalierungsfunktion mit Verbreiterung darstellen, mit der die thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sollten verglichen werden können. Die Daten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ für unterschiedliche Magnetfelder sollten sich - falls auch im Magnetfeld nur 3dXY-Phasenfluktuationen auftreten - durch Auftragung über den Skalierungsvariablen der 3dXY-Universalitätsklasse deshalb nicht nur aufeinander, sondern auch auf diese Kurve von $C_\omega(2\pi/\omega)$ von R. Haussmann skalieren lassen. Dies würde eine deutliche Verbesserung zu bisherigen Arbeiten mit $C_p(T, H)$ -Daten darstellen.

Für die $\alpha(T, H)$ -Kurven ist die Skalierungsvorschrift der 3dXY-Universalitätsklasse sehr ähnlich, wie sie auch in **Kapitel 6.1** bereits zur Skalierung der $d\lambda/dH$ -Daten in **Abbildung 6.7** verwendet wurde. Zur Skalierung der $\alpha(T, H)$ -Daten trägt man die in unterschiedlichen Magnetfeldern aufgenommenen Datensätze zunächst über der reduzierten Temperatur $t=(T-T_C)/T_C$ auf. Für rotierendes ^4He sollte man für $T_C=T_C(\omega=0)$ einsetzen, da das 3dXY-Potenzgesetz, das den Verlauf der spezifischen Wärme außerhalb des verbreiterten Bereichs beschreibt, weiter-

hin bei $T_C(\omega=0)$ zu divergieren scheint. Falls das Magnetfeld eine schwach paarbrechende Wirkung hätte, ohne dabei die 3dXY-Fluktuationen zu stören, könnte hier ein feldabhängiges T_C eingehen. Da die $\alpha_{b-a}(T,H)$ -Kurven oberhalb von $T_C(H=0)$ aber bei allen Dotierungen übereinanderliegen, scheint dies nicht der Fall zu sein. Der Übergang zu den universellen Variablen erfolgt anschließend durch Multiplikation der y-Werte mit dem Faktor $H^{\alpha/2\nu}$ und durch Normierung der reduzierten Temperatur mit dem Faktor $H^{1/(2\nu)}$ mit $\alpha'=-0.01$ und $\nu=0.67$ den kritischen Exponenten der 3dXY-Universalitätsklasse.

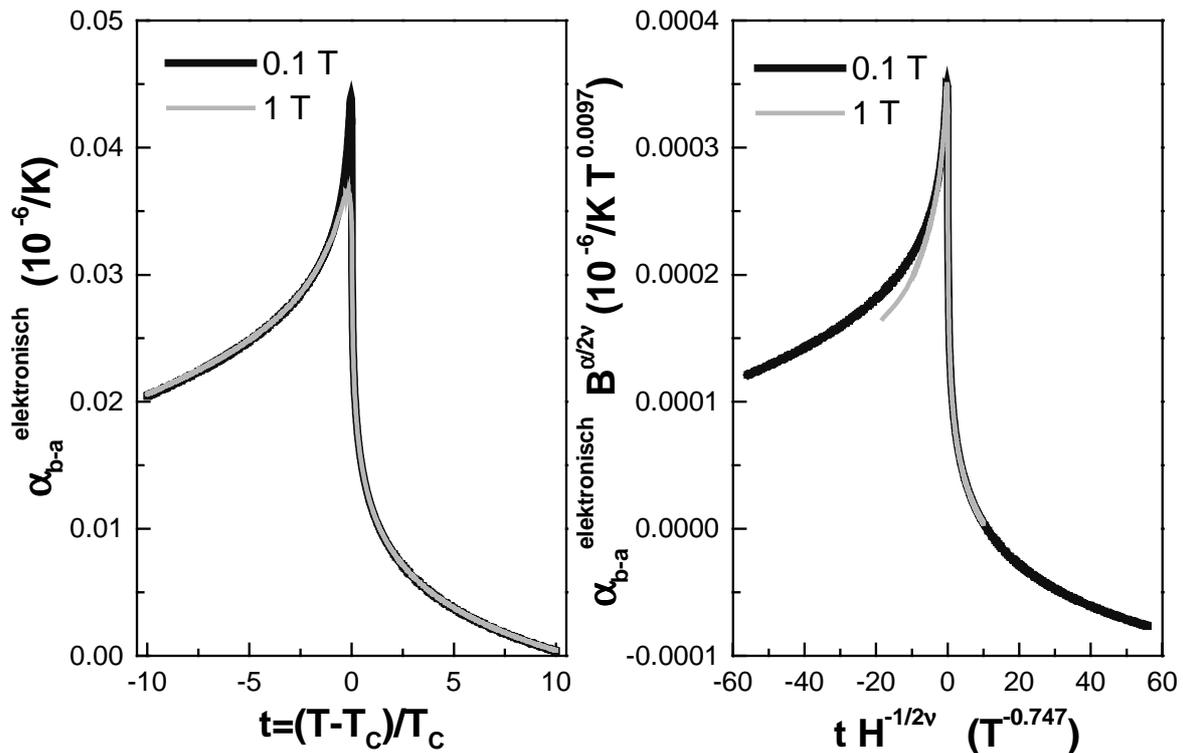


Abbildung 6.17 Links: 3dXY-Potenzgesetz der Form $\alpha(T) = (A^\pm/\alpha')|t|^{-\alpha} + C^\pm$, welches die T_C -Anomalien in den Messkurven in $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$ und $\mu_0 H = 1 \text{ T}$ in Gegenwart von 3dXY-Fluktuationen darstellen soll. Die $\mu_0 H = 1 \text{ T}$ Kurve wurde von Hand bei T_C verbreitert, um die Verbreiterung der Anomalie im Feld zu simulieren. Für $t < 0$ wurde ein molekularfeldartiger Beitrag hinzuaddiert, der ein Übergang von kritischem zu molekularfeldartigem Verhalten bei tiefen Temperaturen simuliert. **Rechts:** Mit dem 3dXY-Modell skalierte Kurven für $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$ und $\mu_0 H = 1 \text{ T}$. Die skalierten Kurven wurden in y-Richtung linear übereinander geschoben.

Abbildung 6.17 zeigt schematisch wie die Skalierung funktioniert. Die Kurve für $\mu_0 H = 1 \text{ T}$ bleibt in der skalierten Auftragung unverändert, während die Kurven in kleineren Magnetfeldern durch die Skalierung gedehnt werden, so dass sie auf die $\mu_0 H = 1 \text{ T}$ Kurve abgebildet werden. Die Kurven höherer Felder werden entsprechend zusammengestaucht. Jeder Punkt der skalierten Kurven außerhalb des verbreiterten Bereich nahe $T_C(H=0)$ liegt vor der Skalierung und nach der Skalierung auf dem 3dXY-Potenzgesetz, er wird durch die Skalierung nur entlang dieses Potenzgesetzes geschoben. Nach der Skalierung liegen die Kurven zunächst in Richtung der y-Achse parallel zueinander verschoben (nicht gezeigt). Durch vertikales lineares Verschieben auf die $\mu_0 H = 1 \text{ T}$ Kurve lassen sie sich danach im universellen Temperaturbereich exakt übereinander legen (**Abbildung 6.17 rechts**). Das Verschieben ließe sich vermeiden, wenn in der y-Achse $\alpha(H,T)$ durch $\alpha(H,T) - \alpha(H=0, T=T_C)$ ersetzt würde, wodurch die Kurven durch die Skalierung der y-Achse linear auf die $\mu_0 H = 1 \text{ T}$ Kurve verschoben würden. $\alpha(H=0, T=T_C)$ ist aber durch die intrinsische Verbreiterung der Nullfeldmessung gewöhnlich

schwer zu bestimmen und die Parallelität der Kurven nach der Skalierung, die durch das Verschieben der Kurven aufeinander getestet werden kann, ist als Skalierungstest ausreichend. Bei tiefen Temperaturen wurde außerdem ein Übergang von kritischem zu molekularfeldartigem Verhalten simuliert, wie es in thermische Ausdehnungsmessungen beobachtet wurde [Pas98]: für $t < 0$ wurde ein molekularfeldartiger Beitrag hinzuaddiert. Dieser nichtuniverselle Beitrag macht sich in der skalierten Auftragung deutlich unterhalb von T_C bemerkbar, wo der Beitrag durch Fluktuationen klein wird: die Kurven laufen hier langsam auseinander. Ohne diesen zusätzlichen Beitrag würden die skalierten Kurven über den gesamten Temperaturbereich übereinander liegen.

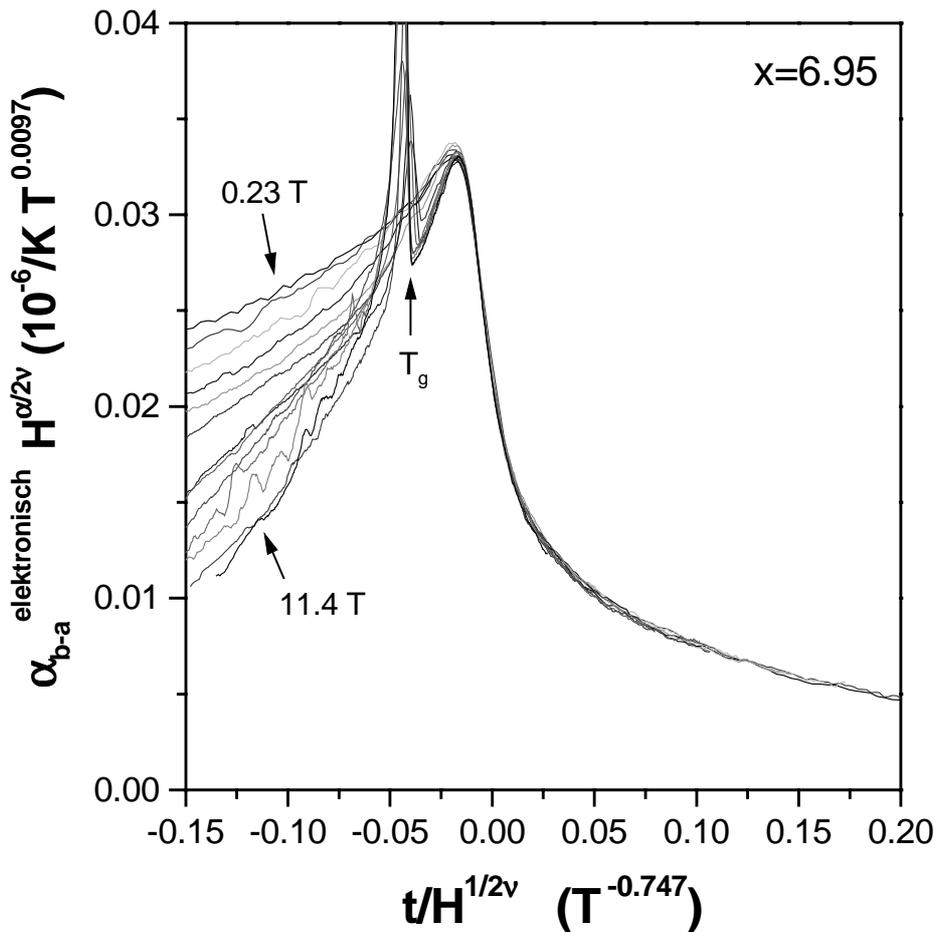


Abbildung 6.18 Mit dem 3dXY-Modell ($\alpha'=-0,01$, $\nu=0,67$) skalierte $\alpha_{b-a}(T,H)$ -Daten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ für Magnetfelder von $\mu_0 H=0,23, 0,46, 0,8, 1,1, 2,3, 3,4, 4,6, 5,7, 6,8, 8, 9,1, 10,2$ und $11,4$ T. Die Daten wurden zusätzlich linear auf die $\mu_0 H=1,1$ T Kurve geschoben (siehe Text).

Abbildung 6.18 zeigt die $\alpha_{b-a}(T,H)$ Daten für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ nach der Skalierung. Die Kurven liegen bei hohen Temperaturen bis hin zum Maximum der supraleitenden Anomalie für alle unterschiedlichen Magnetfelder exakt übereinander, wenn die kritischen Exponenten des 3dXY-Modells: $\alpha' = -0,01$ und $\nu = 0,67$ verwendet werden. Bei Temperaturen knapp unterhalb des Maximums laufen sie auseinander, wo auch die Nullfeldmessung sich nicht mehr auf die spezifische Wärme von ^4He skalieren lässt. Hier scheint der Bereich, in dem Fluktuationen die thermodynamischen Größen dominieren, zu enden, während keine obere Temperaturgrenze für die Skalierung erkennbar ist. Die untere Grenze fällt, wie später an skalierten Messungen unterschiedlicher Proben mit $x=7,0$ in **Kapitel 7** gezeigt wird, mit der Schmelztemperatur des Vortexgitters in einer Probe ohne Flussverankerung zusammen, die unterhalb des Maximums

der $\alpha_{b-a}(T,H)$ -Kurven liegt. Wie in **Kapitel 6.1** bereits gezeigt wurde, verschwinden in einer reversiblen Probe unterhalb von T_m die Fluktuationen. Die $\alpha_{b-a}(T,H)$ -Kurven verlieren deshalb hier ihre Universalität und laufen langsam auseinander, wie es bereits in **Abbildung 6.17** simuliert wurde.

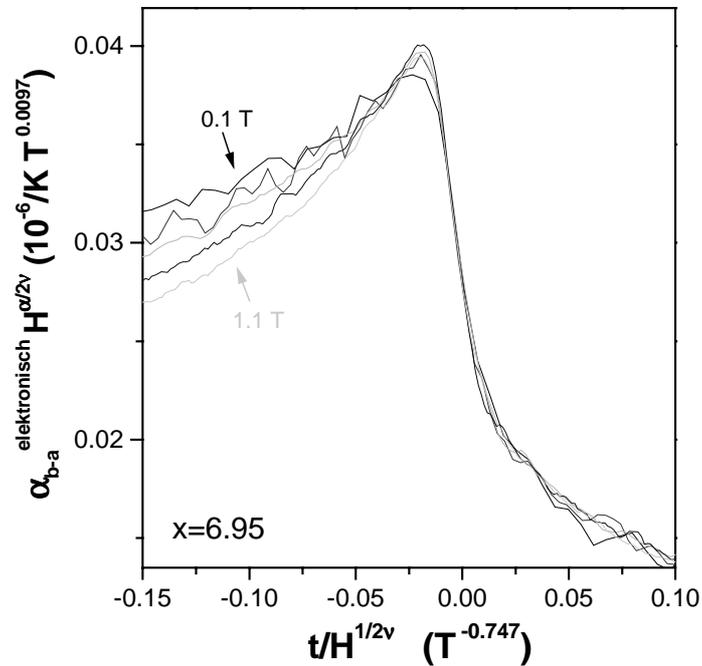


Abbildung 6.19 Mit dem 3dXY-Modell skalierte $\alpha_{b-a}(T,H)$ -Daten in kleinen Feldern von $\mu_0 H=0.11, 0.23, 0.46, 0.8$ und 1.1 T nahe $T_C(H=0)$.

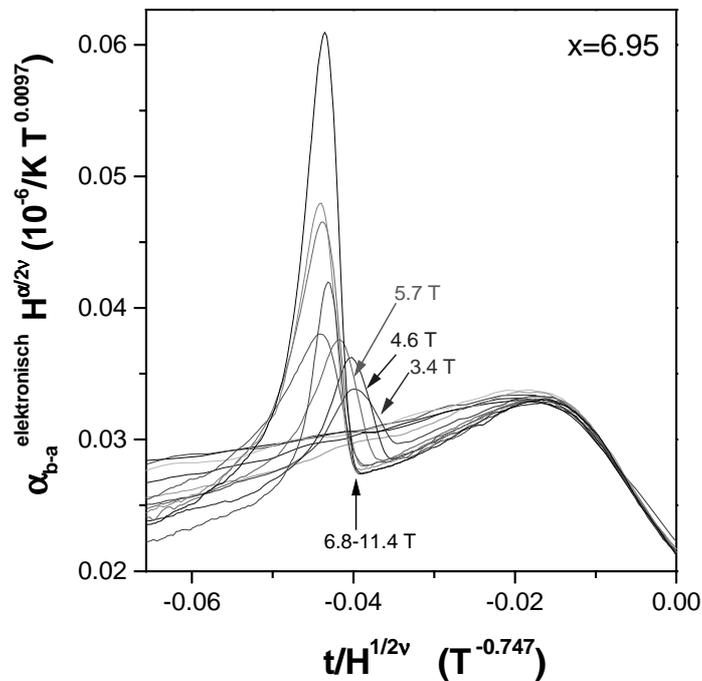


Abbildung 6.20 Vergrößerter Bereich um den glasartigen Übergang in der Vortexmaterie der skalierten $\alpha_{b-a}(T,H)$ -Daten aus **Abbildung 6.18**.

Auffallend ist, dass auch der Onset der Anomalien beim glasartigen Übergang der Vortexmaterie in den Kurven in Feldern über 6 T übereinanderliegt und auch die Breite der Anomalien mitskaliert (siehe **Abbildung 6.20**). Das dies bei kleineren Feldern nicht der Fall ist, liegt wie in **Kapitel 8.2** später gezeigt wird daran, dass es bei dieser Dotierung eine Art Phasenübergang bei $\mu_0 H \approx 6$ T in der glasartigen Vortexphase gibt, der in Form einer Knickstelle der T_g -Linie im H - T -Phasendiagramm sichtbar wird, wodurch die T_g -Anomalien für Felder $\mu_0 H > 6$ T auf einen anderen Wert der x -Skalierungsvariablen abgebildet werden als für Felder $\mu_0 H < 6$ T. Möglicherweise gibt es einen Einfluss von 3dXY-Fluktuationen auf das Relaxationsverhalten glasartiger Vortexphasen (siehe **Kapitel 8**).

Die mit dem 3dXY-Modell skalierten $\alpha_{b-a}(T, H)$ -Kurven sollten in dem Bereich, in dem sie aufeinander fallen, dem Verlauf der 3dXY-Skalierungsfunktion folgen, die auch den Verlauf der spezifischen Wärme von rotierendem ^4He von R. Haussmann beschreiben sollte. Lassen sich die skalierten $\alpha_{b-a}(T, H)$ -Kurven auch auf diese skalieren, so wie es in **Abbildung 6.16** für die Nullfeldmessung gemacht wurde, dann spräche dies dafür, dass sich die physikalischen Eigenschaften von optimal dotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ im Magnetfeld, wie auch im Nullfeld durch Phasenfluktuationen der 3dXY-Universalitätsklasse beschreiben lassen würden. Das Ergebnis ist in **Abbildung 6.21** zu sehen. Der Bereich in dem sich die $\alpha_{b-a}(T, H)$ -Kurven aufeinander skalieren lassen, lässt sich selbst im Bereich der Verbreiterung exakt auf die spezifische Wärme von rotierendem ^4He skalieren. Dies spricht dafür, dass die Verbreiterung der Übergangstemperatur hier die gleiche Ursache hat, nämlich das Anstoßen der Kohärenzlänge an die magnetische Längenskala l , und dass die Fluktuationen auch in Magnetfeldern bis $\mu_0 H = 11.4$ T Phasenfluktuationen der 3dXY-Universalitätsklasse sind.

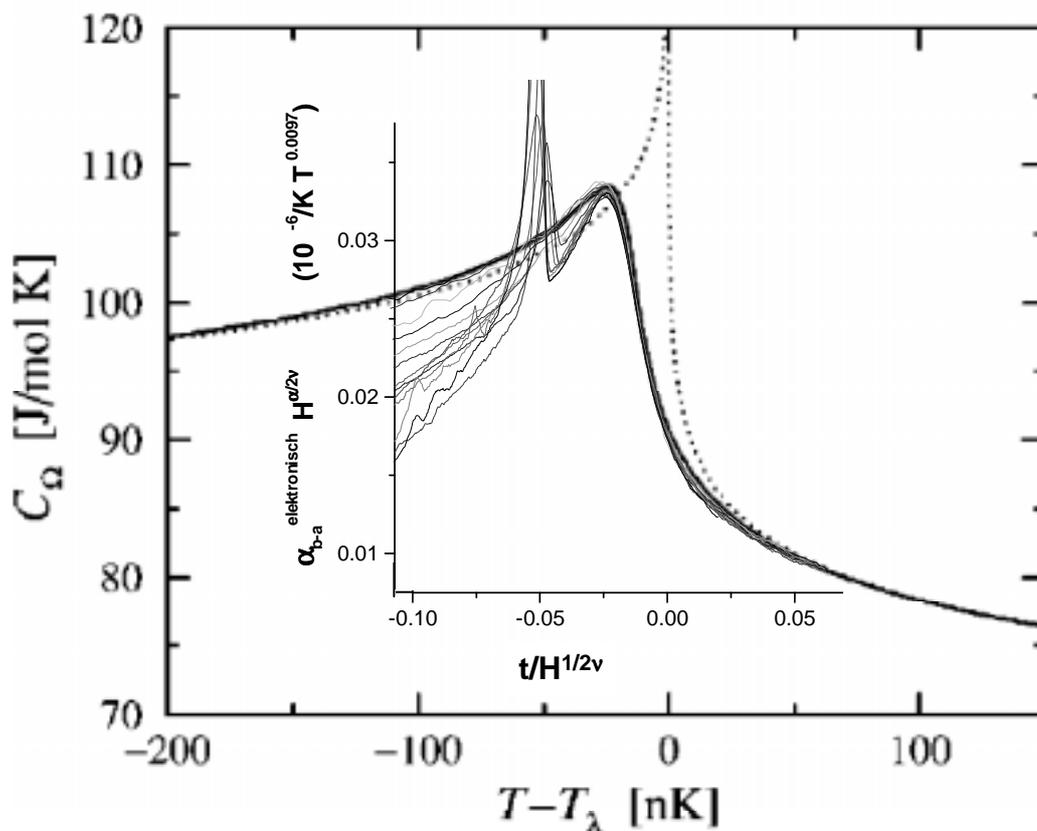


Abbildung 6.21 Auf die spezifische Wärme von ^4He für eine Rotation von $\omega = 2\pi/s$ skalierte $\alpha_{b-a}(T, H)$ -Daten aus **Abbildung 6.18**

Ist aber der mittlere Vortexabstand wirklich die Größe, die für die Verbreiterung verantwortlich ist? Der Vortexabstand $l(H)$ im hexagonalen Vortextgitter lässt sich mit Hilfe der **Formel 6.1** berechnen.

$$l = \sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}}} \left(\frac{\Phi_0}{B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [\text{Bla94}] \quad (6.1)$$

$$\text{mit } \Phi_0 = \frac{h}{2e} \approx 2 \cdot 10^{-15} \text{ Tm}^2$$

Das Temperaturverhalten der Kohärenzlänge ist $\xi = \xi_0 |t|^{-\nu}$, wobei für das Verhältnis aus Kohärenzlänge ξ^+ für $T > T_C$ zu ξ^- für $T < T_C$ (ξ^- ist hier die transversale Kohärenzlänge [Schn00]) die **Beziehung 6.3** gilt, in welche die 3dXY-Fluktuationsamplituden der spezifischen Wärme A^\pm , sowie die universellen 3dXY-Amplitudenverhältnisse R_ξ^- und R_ξ^+ eingehen. Damit lässt sich das Verhältnis $\xi_0^- / \xi_0^+ = \xi^- / \xi^+ \approx 2.8$ berechnen, aus dem die Asymmetrie im Verlauf der Kohärenzlänge relativ zu T_C , bzw. T_λ , die man auch in **Abbildung 6.14** erkennt, folgt.¹

$$A^+ = (R_\xi^+)^3 / (\xi_0^+)^3 \quad (6.2a)$$

$$A^- = (R_\xi^-)^3 / (\xi_0^-)^3 \quad (\xi_0^- = \xi_0^T) \quad (6.2b)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\xi_0^-}{\xi_0^+} \right)^3 = \frac{A^+}{A^-} \left(\frac{R_\xi^-}{R_\xi^+} \right)^3 \approx (2.8)^3 \quad (6.3)$$

$$\text{mit: } R_\xi^- \approx 0.95, R_\xi^+ \approx 0.36, \frac{A^+}{A^-} \approx 1.054 \quad [\text{Schn00}]$$

Für ein angelegtes Magnetfeld $\mu_0 H = 1 \text{ T}$ erhält man einen Vortexabstand $l(1\text{T}) \approx 4.9 \cdot 10^{-8} \text{ m}$. Vergleicht man den Bereich der Verbreiterung der $\alpha(T, \mu_0 H = 1\text{T})$ -Kurve mit der spezifischen Wärme von rotierendem ^4He in **Abbildung 6.15** und dem Verlauf der Kohärenzlänge in **Abbildung 6.14**, dann müsste für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ in $\mu_0 H = 1 \text{ T}$ die Kohärenzlänge über einen Temperaturbereich von $\Delta T \approx 1 \text{ K}$ um T_C den mittleren Abstand der Vortices überschreiten. Man kann nun die Kohärenzlänge von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ analog zum Plot von R. Haussmann aus **Abbildung 6.14** auftragen (**Abbildung 6.22**). Der Temperaturbereich der Verbreiterung entspricht den experimentellen Werten, wenn man für die Kohärenzlänge ξ_0^- für $T < T_C$ einen Wert von $\xi_0^- \approx 8 \text{ \AA}$ wählt. Als Literaturwerte der transversalen Kohärenzlänge ($T < T_C$), die aus der Fluktuationsamplitude der spezifischen Wärme in Nullfeldmessungen gewonnenen wurden, findet man für $x = 6.95$ die Werte: $\xi_{10}^- \approx 2.5\text{-}3 \text{ \AA}$ und $\xi_{-10}^- \approx 100 \text{ \AA}$ [Rou98]. Dies ergibt eine mittlere Kohärenzlänge von $\xi_0^- \approx 8.5\text{-}9.7 \text{ \AA}$ (geometrischer Mittelwert).

¹ Für diese Rechnungen ist die Anisotropie des Supraleiters irrelevant, deshalb stehen in den **Formeln 6.2** und **6.3** Mittelwerte der Kohärenzlängen parallel ξ_{\parallel} und senkrecht ξ_{\perp} zu den CuO_2 -Ebenen. Das Verhältnis von ξ^- / ξ^+ , sowie das Potenzgesetz, mit denen diese bei Annäherung an T_C divergieren, ist für ξ_{\parallel} und ξ_{\perp} gleich.

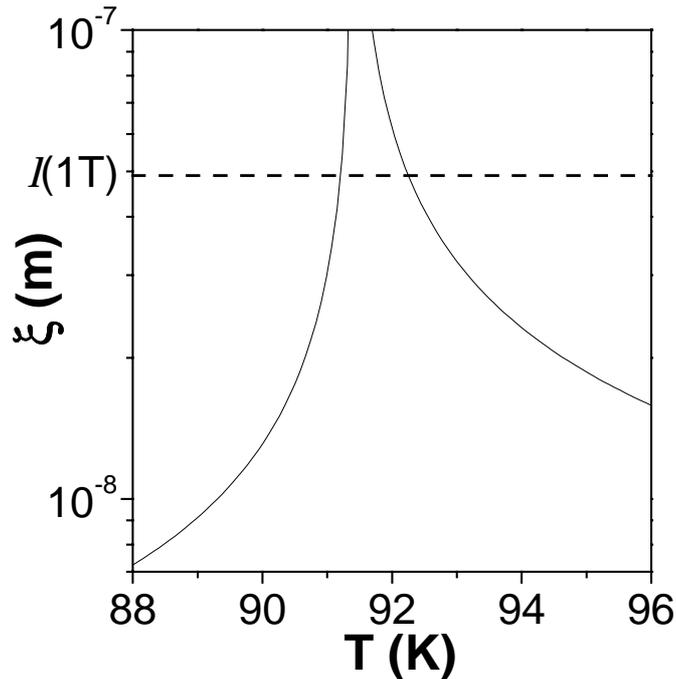


Abbildung 6.22 Abhängigkeit der Kohärenzlänge bei Annäherung an einen kritischen Übergang der 3dXY-Universalitätsklasse der Form $\xi = \xi_0 |t|^{-\nu}$ analog zum Plot von R. Haussmann aus **Abbildung 6.14**, mit den Parametern von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($\xi_0^- = 8 \text{ \AA}$, $\xi_0^+ = 17.6 \text{ \AA}$, $T_C = 91.7 \text{ K}$). Die durchgezogene Linie entspricht der Gitterkonstanten des hexagonalen Vortextgitters in einem angelegtem Feld von $\mu_0 H = 1 \text{ T}$, den die Kohärenzlänge nicht überschreiten kann.

Wenn man annimmt, dass die Divergenz dieser mittleren Kohärenzlänge für die Verbreiterung verantwortlich ist, dann stimmt der aus **Abbildung 6.15** bestimmte Wert für ξ^- sehr gut mit dem Literaturwert überein. Diese Annahme erscheint sinnvoll, denn ein Beitrag durch Fluktuationen wurde in den Magnetostruktionsmessungen aus **Kapitel 6.1** nur in der flüssigen Vortexphase beobachtet, wo die feldinduzierten Vortices durch die Fluktuationen stark ineinander verschlungen sein sollen [Cra97, Bla94]. In diesem Fall wäre der mittlere Vortexabstand unabhängig von der Anisotropie ².

Die Berechnungen zeigen, dass der mittlere Vortexabstand $l(H)$ auch in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ die Größe ist, die den Temperaturbereich der Verbreiterung im Magnetfeld zu bestimmen scheint.

6.3.3 Skalierung der $\alpha_{b-a}(T, H)$ -Kurven mit dem 3dLLL-Modell

Wenn 3dLLL-Amplitudenfluktuationen entlang der H_{C2} -Linie auftreten, sollten sich auch die $\alpha_{b-a}(T, H)$ -Daten durch Auftragung über der 3dLLL-Skalierungsvariablen $[T - T_C(H)] / (TH)^{2/3}$ aufeinander skalieren lassen. Das Modell geht von der molekularfeldartigen Form der spezifischen Wärme Anomalie bei T_C aus, wo zusätzliche Beiträge um die H_{C2} -Linie durch Amplitudenfluktuationen des Ordnungsparameters entstehen. In einem BCS-Supraleiter muss für die Skalierung berücksichtigt werden, dass die Kondensationsenthalpie mit zunehmendem Feld

² Solange es ein hexagonales Vortextgitter gibt, sollte die Kohärenzlänge innerhalb der CuO_2 -Ebenen für eine Feldorientierung $H // c$ -Achse die Länge sein, die an das Vortextgitter anstößt. In der flüssigen Vortexphase verlaufen die Vortices aber in alle Richtungen, dann ist der Mittelwert der Kohärenzlängen $\xi_{||}$ und ξ_{\perp} die Größe, die an den mittleren Vortexabstand anstoßen sollte.

abnimmt. Dazu wird der gesamte supraleitende Beitrag zu C_p , bzw. α_{b-a} bei T_C durch die Größe des, in den Temperaturbereich der Fluktuationen extrapolierten, molekularfeldartigen Beitrages geteilt [Far75, Tho75], auf den der Sprung ΔC_p^{MF} , bzw. $\Delta\alpha^{\text{MF}}$ bei T_C zurückzuführen ist. Auch für die Skalierung der $\alpha_{b-a}(T,H)$ -Daten geht ein feldabhängiges $T_C(H)$ in die Skalierungsvariable ein, dass den Verlauf der H_{C2} -Linie im H - T -Phasendiagramm wiedergibt. Die Daten müssen allein durch die Auftragung über der Skalierungsvariablen und die Normierung des Molekularfeldbeitrags aufeinander abgebildet werden und dürfen nicht wie bei der 3dXY-Skalierung in Richtung der y -Achse verschoben werden.

Abbildung 6.23 zeigt anhand eingescannter Daten eines klassischen Supraleiters (vergleiche **Abbildung 1.5**) für zwei unterschiedliche Magnetfelder (Ti-Mo-Legierung) [Bar67], bei dem in Feldern $\mu_0 H > 2$ T ein möglicher zusätzlicher kleiner Beitrag durch 3dLLL-Fluktuationen auftreten könnte, wie die Skalierung funktioniert. Diese Daten lassen sich durch die Skalierung sehr gut aufeinander abbilden und laufen erst knapp unterhalb des Maximums in $C_p(T)$ langsam auseinander.

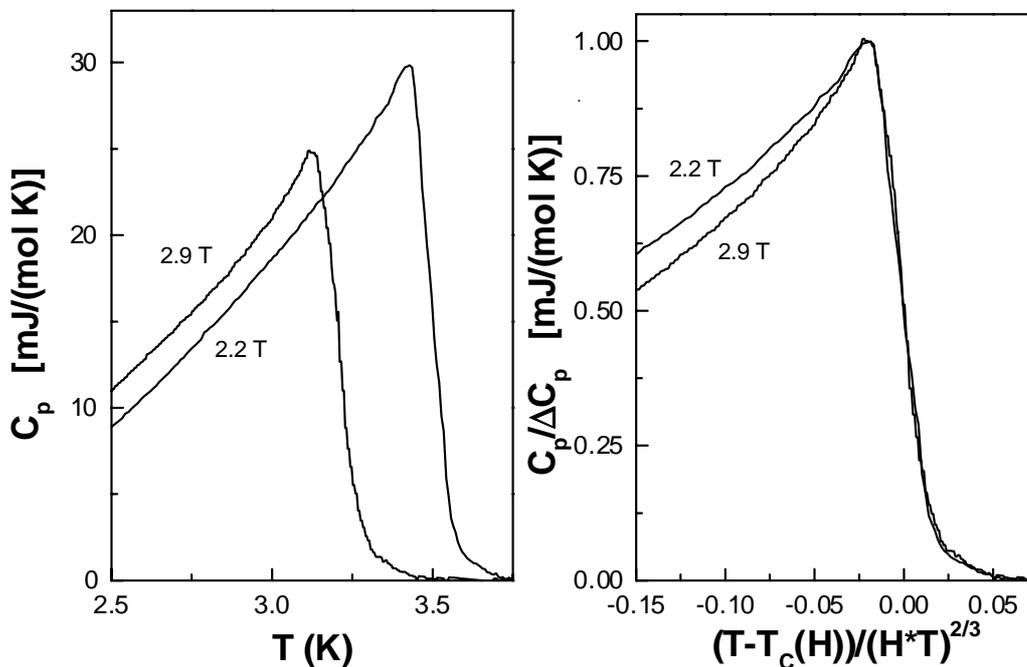


Abbildung 6.23 Eingescannte C_p -Daten eines klassischen BCS-Supraleiters (Ti-Mo-Legierung) in Magnetfeldern von $\mu_0 H = 2.2$ T und 2.9 T von L. J. Barnes *et al.* [Bar67] (links), die in der rechten Abbildung mit dem 3dLLL-Modell skaliert wurden.

Da in den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ -Daten oberhalb von $T_C(H=0)$ keine Feldabhängigkeit von $\alpha_{b-a}(T,H)$ beobachtet wurde, was gegen ein feldabhängiges T_C spricht, wurde die Skalierung zunächst mit einem konstantem Wert für $T_C(H) = T_C(H=0)$ probiert (**Abbildung 6.24 links**). Im Temperaturbereich des Maximums der α_{b-a} -Kurven und bei etwas tieferen Temperaturen bis zur glasartigen irreversiblen Anomalie liegen die Kurven übereinander. Dies liegt aber im Wesentlichen an der Normierung des molekularfeldartigen Beitrags, der so gewählt wurde, dass die Kurven in diesem Temperaturbereich aufeinander fallen. Direkt oberhalb des Maximums verlaufen die Kurven etwas in Richtung der x -Achse versetzt. Hier lässt sich die Skalierung durch Wahl eines feldabhängigen $T_C(H)$ verbessern. Da $T_C(H)$ im Feld eigentlich nicht ausgezeichnet ist, ist dies nicht ganz einfach festzulegen, in der Literatur wird häufig der Wendepunkt der Kurven auf halber Höhe des durch Fluktuationen verbreiterten Sprungs bei Temperaturen knapp oberhalb des Maximums von $C_p(T)$ gewählt [Rou98]. Bestimmt man für

die $\alpha_{b-a}(T,H)$ -Kurven $T_C(H)$ auf die gleiche Weise, erhält man eine Absenkung von 0.3 K/T. Dadurch verbessert sich die Skalierung im Bereich des Sprungs deutlich und auch im Bereich des Maximums und bei tieferen Temperaturen liegen die Daten weiterhin übereinander.

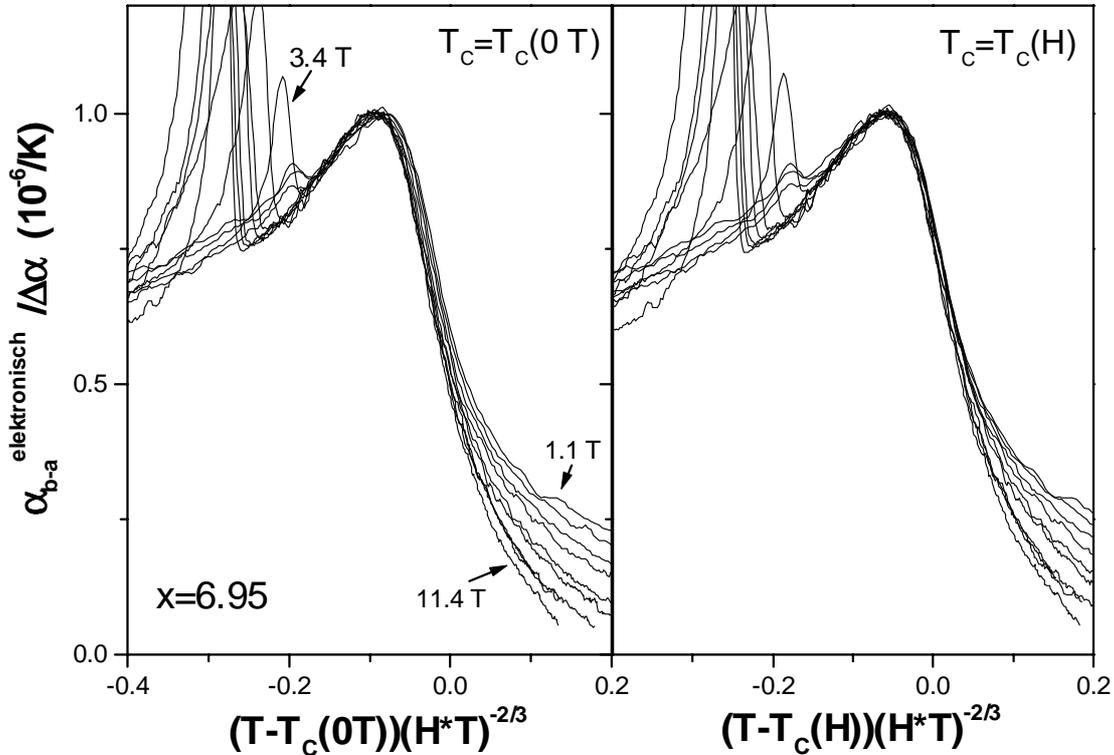


Abbildung 6.24 Mit dem 3dLLL-Modell skalierte $\alpha_{b-a}(T,H)$ -Daten für $x=6.95$ in Magnetfeldern von $\mu_0 H=0.23, 0.46, 0.8, 1.1, 2.3, 3.4, 4.6, 5.7, 6.8, 8, 9.1, 10.2$ und 11.4 T. Im linken Bild ist $T_C(H)=T_C(H=0)=\text{konst.}$, im rechten Bild wurde ein feldabhängiges T_C gewählt (siehe Text).

Bei höheren Temperaturen oberhalb des Sprungs lassen sich die Kurven aber nicht aufeinander skalieren. Hier lagen die Kurven bereits vor der Skalierung übereinander und die Normierung der Größe des molekularfeldartigen Beitrags lässt hier die Daten auseinanderlaufen. Insgesamt skalieren die Daten nur über einen sehr kleinen Temperaturbereich und gerade bei hohen Temperaturen nicht, wo man das Auftreten von Amplitudenfluktuationen am ehesten erwarten würde, da dort die Cooper-Paare nur schwach gebunden sind. Das Auseinanderlaufen der Kurven bei hohen Temperaturen lässt vermuten, dass der verbreiterte Sprung bei Temperaturen knapp oberhalb des Maximums der α_{b-a} -Kurven, kein durch Amplitudenfluktuationen verbreiteter Molekularfeldsprung wie in **Abbildung 6.23** ist, sondern im Wesentlichen durch die unterschiedlichen Fluktuationsamplituden des 3dXY-Modells oberhalb und unterhalb von T_C zustande kommt. Auffallend ist außerdem, dass der Onset des Glasübergangs in der Vortexmaterie durch die 3dLLL-Skalierung nicht aufeinander skaliert wird, was durch die 3dXY-Skalierung recht gut ging.

6.4 Fluktuationen überdotierter Proben

6.4.1 Vergleich mit nahezu optimal dotierten Proben

Überdotierte Proben haben eine verhältnismäßig große Ladungsträgerdichte. Als Folge weicht das Verhalten physikalischer Größen weniger stark von einer Beschreibung durch die Molekularfeldtheorie ab und der Einfluss von Phasenfluktuationen wird schwächer. Trotzdem findet man in der thermischen Ausdehnung im Nullfeld auch bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ weiterhin Anzeichen für 3dXY-Fluktuationen, wenn es auch in der Form der Anomalie bei T_C Abweichungen vom Verlauf der spezifischen Wärme von ^4He gibt [Pas00]: die Form der Anomalie nähert sich etwas dem molekularfeldartigen Verlauf der spezifischen Wärme eines Supraleiters ohne Fluktuationen an, zeigt aber in der Nähe von T_C weiterhin die, für das Auftreten von 3dXY-Fluktuationen typische, λ -Form. Die supraleitende Anomalie im thermische Ausdehnungskoeffizienten lässt sich für $x=7.0$ oberhalb von T_C in der Auftragung über der reduzierten Temperatur $t=(T-T_C)/T_C$ allein durch lineares Skalieren der y-Achse auf die Anomalie in der spezifischen Wärme beim λ -Übergang von ^4He skalieren (**Abbildung 6.27**). Dies geht aber nur für $T>T_C$, unterhalb von T_C scheint noch ein molekularfeldartiger Beitrag hinzuzukommen, so dass die $x=7.0$ Daten sich zwar für $T>T_C$ auf die $x=6.95$ -Daten skalieren lassen, aber dann für $T<T_C$ in der Nähe von T_C parallel verschoben verlaufen.

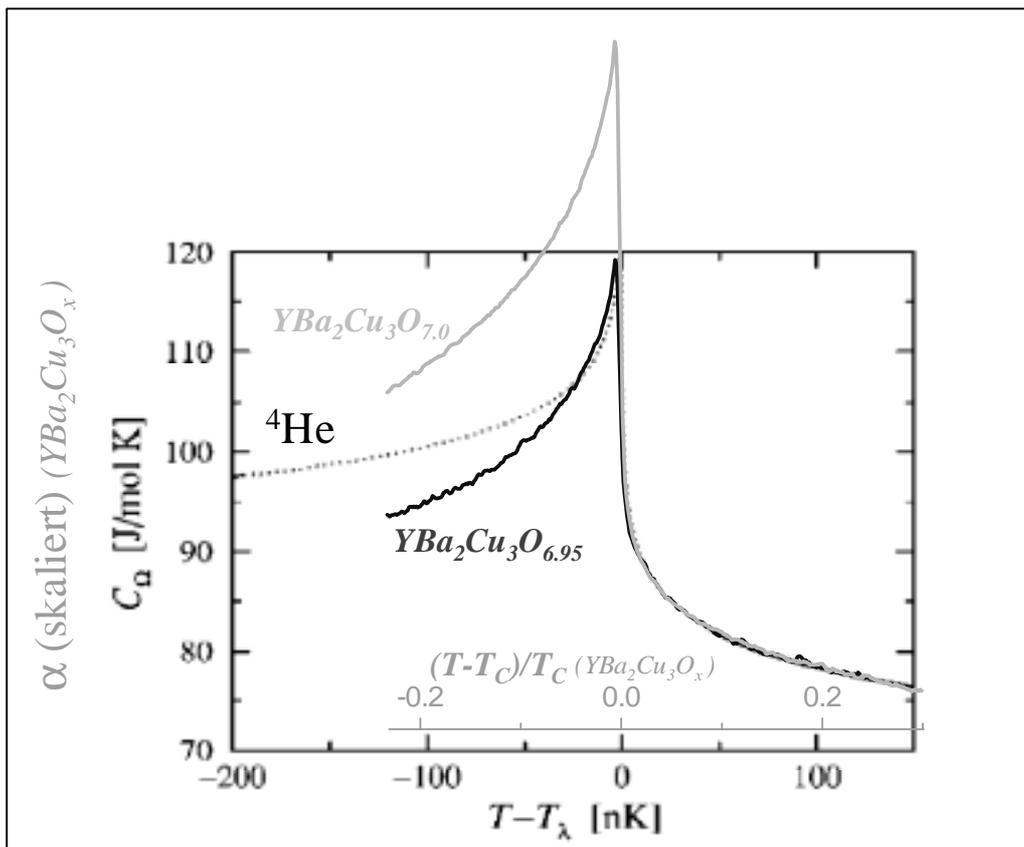


Abbildung 6.27 $\alpha(T)$ im Nullfeld über der reduzierten Temperatur aufgetragen und in y-Richtung linear aufeinander skaliert. Die so skalierten Kurven wurden anschließend auf die spezifische Wärme von ^4He von R. Haussmann skaliert, wobei die Temperaturskala für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und ^4He unterschiedlich ist.

Dieser größere ‘Sprung’ bei T_C wurde als ein Crossover-Verhalten interpretiert, durch den möglicherweise zusätzlich zum Beitrag zu $\alpha(T)$ durch Fluktuationen noch ein BCS-artiger Beitrag entstehen könnte, der eine Anomalie mit der typischen molekularfeldartigen Form erzeugt, wie man sie aus spezifischen Wärmemessungen klassischer BCS-Supraleiter ohne Fluktuationen kennt [Pas00].

6.4.2 3dXY-Skalierung der $\alpha_{b-a}(T,H)$ –Daten

Skaliert man den elektronischen Beitrag zu $\alpha_{b-a}(T,H)$ in verschiedenen Magnetfeldern aus **Abbildung 4.14** für diese Dotierung mit dem 3dXY-Modell analog zu **Kapitel 6.2.2** mit einem konstanten Wert für $T_C(H)=T_C(H=0)$, so verlaufen die Daten im Bereich des Sprungs bei $x=0$ scheinbar in Richtung der x -Achse verschoben (**Abbildung 6.28**). Ein Grund hierfür könnte eine mögliche T_C -Absenkung im angelegten Magnetfeld sein, aber auch die intrinsische Verbreiterung der T_C -Anomalie, die hier in der Nullfeldmessung relativ groß ist ($\Delta T_C \approx 0.7$ K) und die Skalierung auch noch bei höheren Feldern stört.

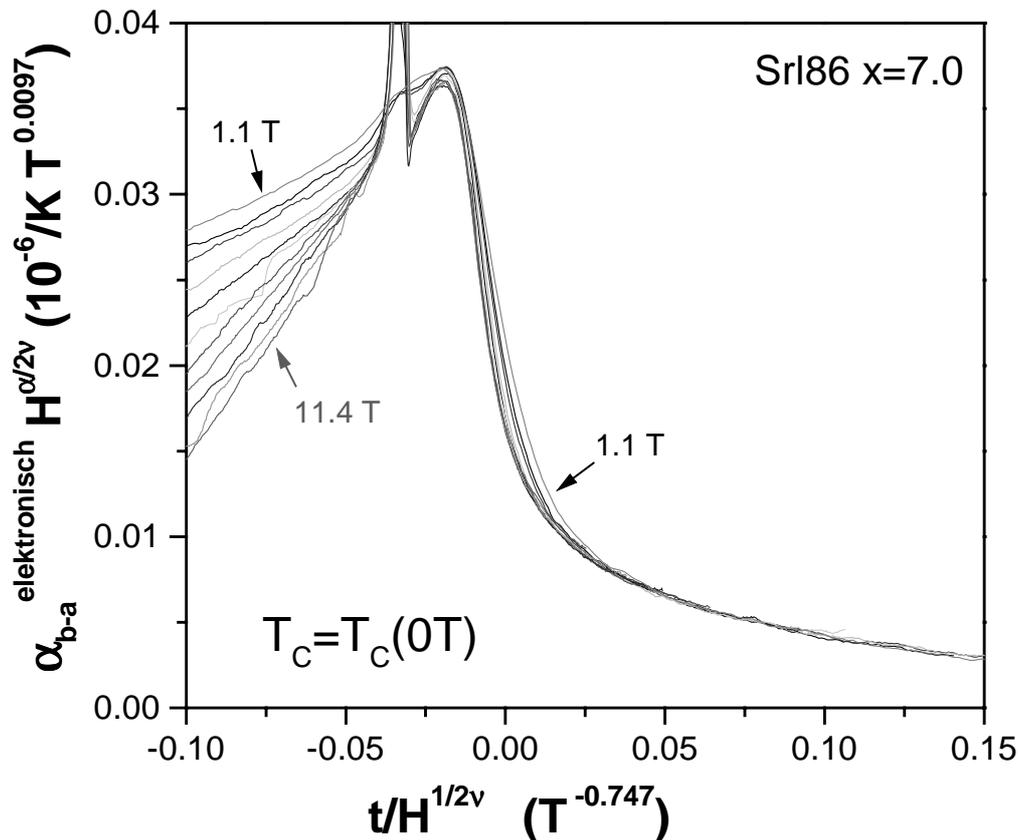


Abbildung 6.28 Mit dem 3dXY-Modell skalierte $\alpha_{b-a}(T)$ -Daten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ für Magnetfelder von $\mu_0 H = 1.1, 1.7, 2.3, 3.4, 4.6, 5.7, 6.8, 8, 9.1, 10.2$ und 11.4 T, wobei $t = (T - T_C)/T_C$ mit $T_C = T_C(H=0)$. Die Daten wurden linear in Richtung der y -Achse auf die $\mu_0 H = 1.1$ T Kurve geschoben.

In **Abbildung 6.29** wurde deshalb die Skalierung mit einem feldabhängigen $T_C(H)$ wiederholt. Als $T_C(H)$ wurde auch hier der Wendepunkt der Kurven auf ungefähr halber Höhe des verbreiterten Sprungs bei Temperaturen knapp oberhalb des Maximums in $\alpha(T,H)$ gewählt. Mit diesem Kriterium erhält man eine Absenkung von 0.43 K/T. Dies verbessert die Skalierung bei Temperaturen oberhalb des Maximums deutlich. Auffallend ist, dass die Kurven im Bereich

des Maximums nicht übereinander liegen, die Anomalie der kleineren Felder ist etwas größer, erst die Messkurven in Feldern $\mu_0 H > 4$ T liegen hier übereinander. Sie verlaufen aber trotzdem auch hier alle nahezu parallel. Mit zunehmendem Magnetfeld scheint der - bei dieser Dotierung besonders große - Sprung bei T_C kleiner zu werden.

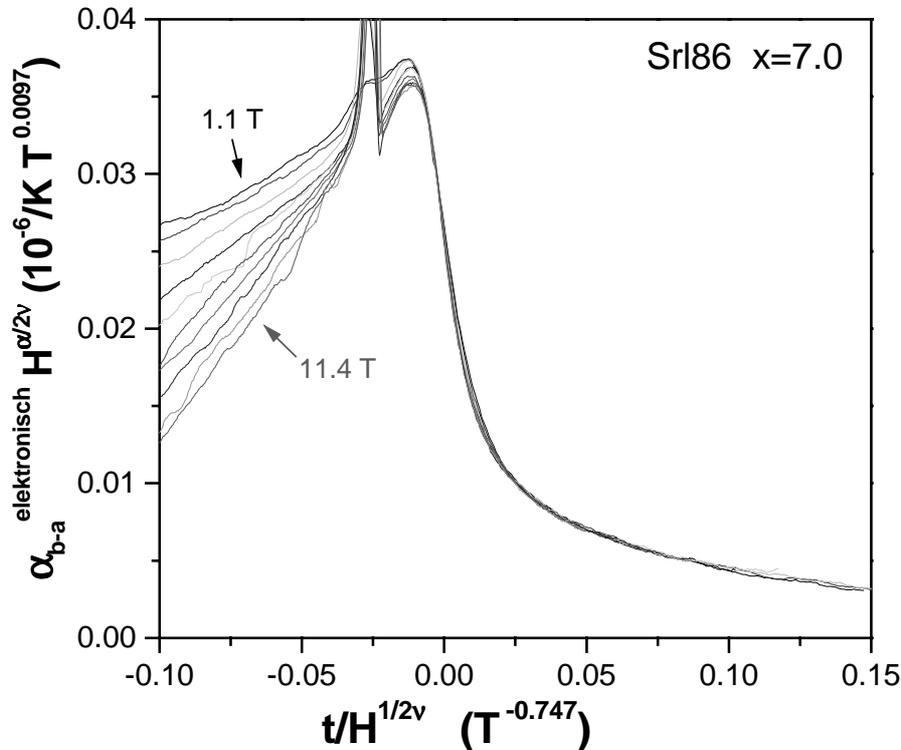


Abbildung 6.29 Mit dem 3dXY-Modell skalierte $\alpha_{b-a}(T)$ -Daten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ für Magnetfelder von $\mu_0 H = 1.1, 1.7, 2.3, 3.4, 4.6, 5.7, 6.8, 8, 9.1, 10.2$ und 11.4 T, wobei eine lineare Absenkung von $T_C(H)$ von 0.43 K/T berücksichtigt wurde.

Ein ähnliches Verhalten findet man bei einem BCS-Supraleiter, der im Magnetfeld eine T_C -Absenkung erfährt und dessen molekularfeldartige Anomalie in der spezifischen Wärme bei $T_C(H)$ durch die Abnahme der Kondensationsenthalpie mit zunehmendem Feld deutlich kleiner wird (vergleiche **Abbildung 2.2**). Die Fluktuationen scheinen sich aber ansonsten nicht von der Probe mit $x=6.95$ zu unterscheiden: oberhalb von $T_C(H=0)$ zeigen die $\alpha(T)$ -Kurven in dem Temperaturbereich keine Feldabhängigkeit, in dem sich die Nullfeldmessung genau auf $\alpha(T)$ von $x=6.95$ und die spezifische Wärme von rotierendem ^4He skalieren lässt. Ein Crossover Verhalten zu 3dLLL-Fluktuationen lässt sich demnach auch hier nicht beobachten.

6.4.3 3dLLL-Skalierung der $\alpha_{b-a}(T, H)$ -Daten

Abbildung 6.30 zeigt die $\alpha_{b-a}(T, H)$ -Daten der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ -Probe, die analog zu **Kapitel 6.3.3** mit dem 3dLLL-Modell skaliert wurden. Obwohl die kleinen Abweichungen, die bei der Skalierung der Daten mit dem 3dXY-Modell festgestellt wurden, ein Hinweis dafür sein könnten, dass ein angelegtes Magnetfeld hier eine gewisse Auswirkung auf die Amplitude des Ordnungsparameters hat, ist die 3dLLL-Skalierung nur in einem sehr kleinen Temperaturfenster um das Maximum der $\alpha_{b-a}(T, H)$ -Kurven möglich. Mit zunehmendem Feld verbessert sich

die Skalierung bei hohen Temperaturen aber, so dass das Auftreten von 3dLLL-Fluktuationen für Felder $\mu_0 H > 11$ T hier nicht ausgeschlossen werden kann.

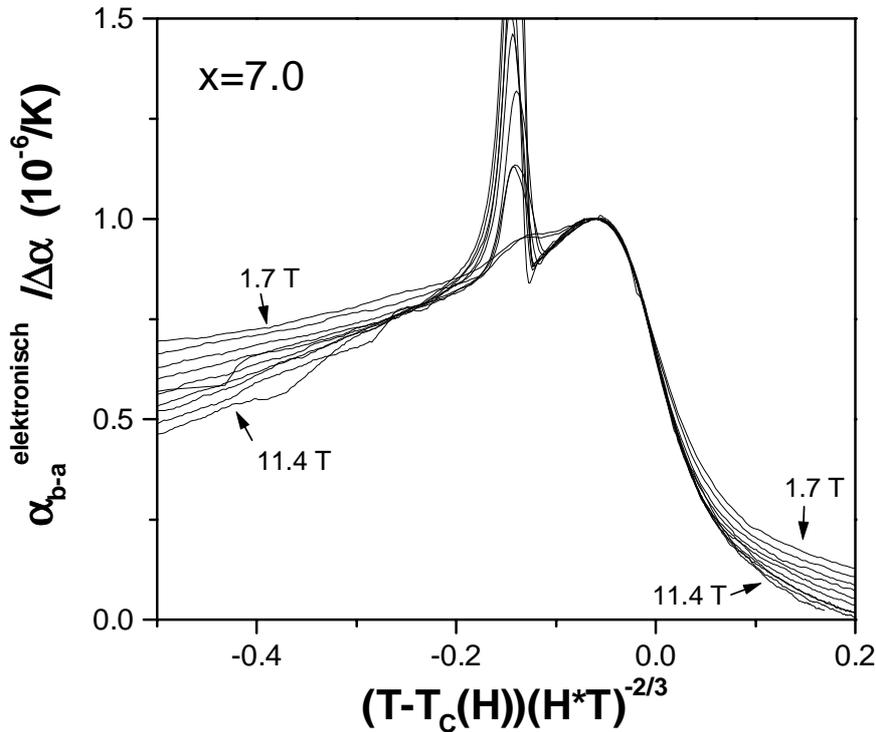


Abbildung 6.30 Mit dem 3dLLL-Modell skalierte $\alpha_{b-a}(T,H)$ -Daten für $x=7.0$ in Magnetfeldern von $\mu_0 H=0.23, 0.46, 0.8, 1.1, 2.3, 3.4, 4.6, 5.7, 6.8, 8, 9.1, 10.2$ und 11.4 T, wobei die gleiche Feldabhängigkeit für $T_C(H)$ von 0.43 K/T wie für die 3dXY-Skalierung berücksichtigt wurde.

6.4.4 H - T -Phasendiagramm der Fluktuationen

Um abzuschätzen, wie stark sich $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ von einem klassischen BCS-Supraleiter unterscheidet, kann man sich überlegen, wo die H_{C2} -Linie im H - T -Phasendiagramm läge, wenn es keine Phasenfluktuationen gäbe, und bis zu welchen Temperaturen und Magnetfeldern oberhalb dieser H_{C2} -Linie ein Beitrag zur thermischen Ausdehnung durch Fluktuationen erkennbar ist. Diese H_{C2} -Linie wäre auch die Linie, wo eventuell Amplitudenfluktuationen der 3dLLL-Universalitätsklasse auftreten könnten.

Im Nullfeld ist bis ca. 30-40 K oberhalb von T_C noch ein Beitrag durch Fluktuationen erkennbar ($T=120$ - 130 K) (siehe z.B. **Abbildung 6.13** oder **6.32**). Diese Temperatur wird durch ein angelegte Magnetfeld bis $\mu_0 H \sim 12$ T nicht erkennbar abgesenkt. Betrachtet man die Magnetostruktionsmessungen der reversiblen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ -Probe, die bereits in **Abbildung 6.1** vorgestellt wurden, bei einer Temperatur $T=88.96$ K etwas oberhalb von $T_C(H=0)=87.4$ K so fällt auf, dass hier noch ein kleiner, nahezu linearer magnetfeldabhängiger Beitrag zu erkennen ist, der, wenn man ihn linear extrapoliert, bei $\mu_0 H \approx 120$ T ($\pm \sim 40$ T) verschwindet (**Abbildung 6.31**). Der Beitrag ist zu klein, um in $\alpha(T,H)$ aufgelöst zu werden. Dies würde bedeuten, dass man ein Magnetfeld von $\mu_0 H \approx 120$ T anlegen muss, um die Fluktuationen durch das Aufbrechen der Cooper-Paare vollständig zu unterdrücken.

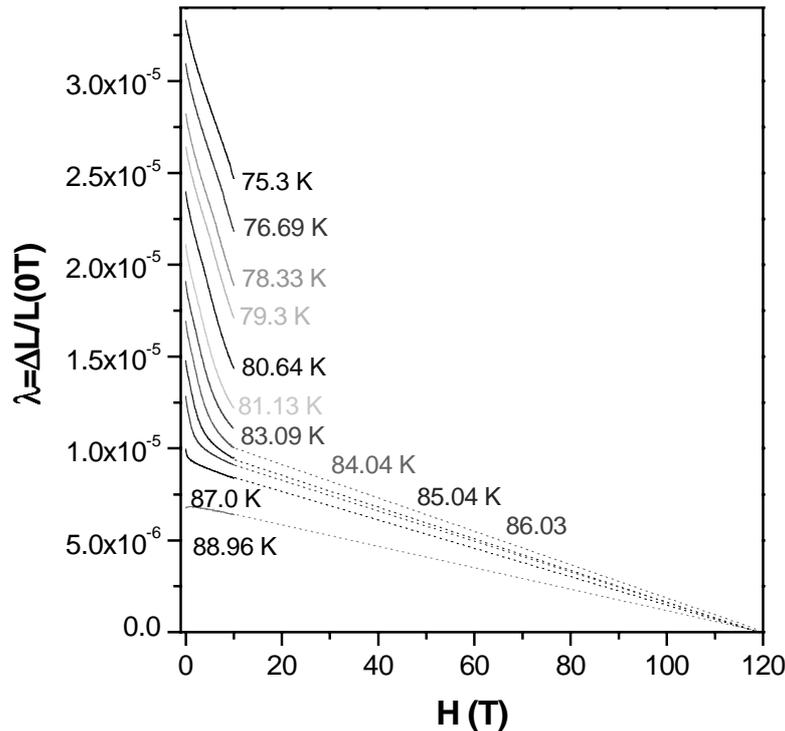


Abbildung 6.31 Magnetostruktion der reversiblen Probe SrlW, mit einer linearen Extrapolation ihres Verlaufs bei hohen Temperaturen zu höheren Feldern hin. Bei $\mu_0 H \approx 120$ T verschwindet der zusätzliche Beitrag, der selbst bei 88.96 ($T_C = 87.4$ K!) noch durch supraleitende Fluktuationen entsteht.

Um abzuschätzen, wo die H_{C2} -Linie ohne Phasenfluktuationen läge, kann man sich zunächst mit Hilfe der α_{b-a} -Daten die supraleitende Übergangstemperatur T_C^{MF} konstruieren, die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ ohne Fluktuationen hätte, wenn es sich durch die Molekularfeldtheorie beschreiben ließe. Nach Meingast *et al.* [Mei01] lässt sich dies über das Argument der Flächengleichheit konstruieren, das in erster Näherung aus der Erhaltung der Entropie folgt. Dazu wird angenommen, dass der Verlauf des thermischen Ausdehnungskoeffizienten im extrapolierten Temperaturbereich einem molekularfeldartigem Verlauf folgt. Die Anomalie in diesem $\alpha^{\text{MF}}(T)$ wird so konstruiert, dass die Kurve den Daten so lange folgt, wie keine Rundungen durch das Auftreten von Fluktuationen erkennbar sind. Darüber hinaus wird linear extrapoliert, so dass die Fläche unterhalb der konstruierten Kurve so groß ist, wie die unterhalb der thermischen Ausdehnungsdaten (siehe **Abbildung 6.32** für $x=6.88$). In **Abbildung 6.33** wurde dies für $x=7.0$ für $\mu_0 H=0$ T und $\mu_0 H=12$ T gemacht. Dazu wurden $\alpha_{b-a}(T)$ -Daten der Probe SrlCp verwendet, die im Feld nur sehr kleine irreversible Anomalien beim glasartigen Übergang in der Vortexmaterie zeigt, welche sich außerdem in $\alpha_{b-a}(T)$ gerade kompensieren. Auf diese Weise erhält man eine Übergangstemperatur im Nullfeld $T_C^{\text{MF}}(0\text{T}) \approx 95$ K, die deutlich höher ist, als die eigentliche Übergangstemperatur $T_C \approx 86.4$ K. Im Magnetfeld von 12 T erhält man auf die gleiche Weise eine Übergangstemperatur von $T_C^{\text{MF}}(12\text{T}) \approx 90$ K. Die entspricht einer T_C -Absenkung von 0.42 T/K, die in etwa der Verschiebung entspricht, die auch verwendet wurde, um die Skalierung in **Abbildung 6.29** zu verbessern. Die Fläche unterhalb der $\alpha_{b-a}(T)$ -Kurve wird bei Erhöhung des Feldes von 0 T auf 12 T nur geringfügig kleiner, so dass der Sprung bei T_C^{MF} in den konstruierten Kurven bei 12 T etwas größer wird, als im Nullfeld. Bei einem BCS-Supraleiter wird der Sprung bei T_C mit zunehmendem Feld aber kleiner.

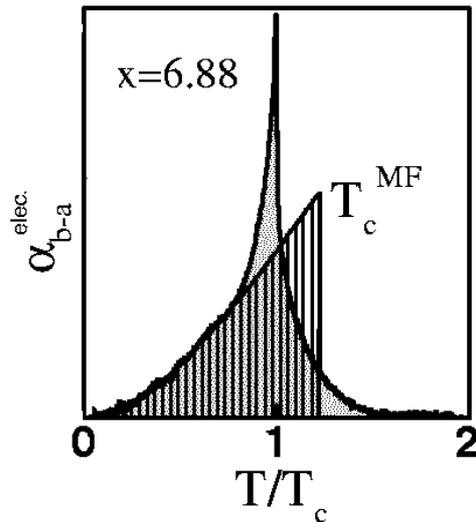


Abbildung 6.32 Definition der charakteristischen Temperatur T_c^{MF} nach Meingast *et al.* [Mei01] für $x=6.88$, welche die supraleitende Übergangstemperatur ohne T_c -Absenkung durch Phasenfluktuationen darstellt.

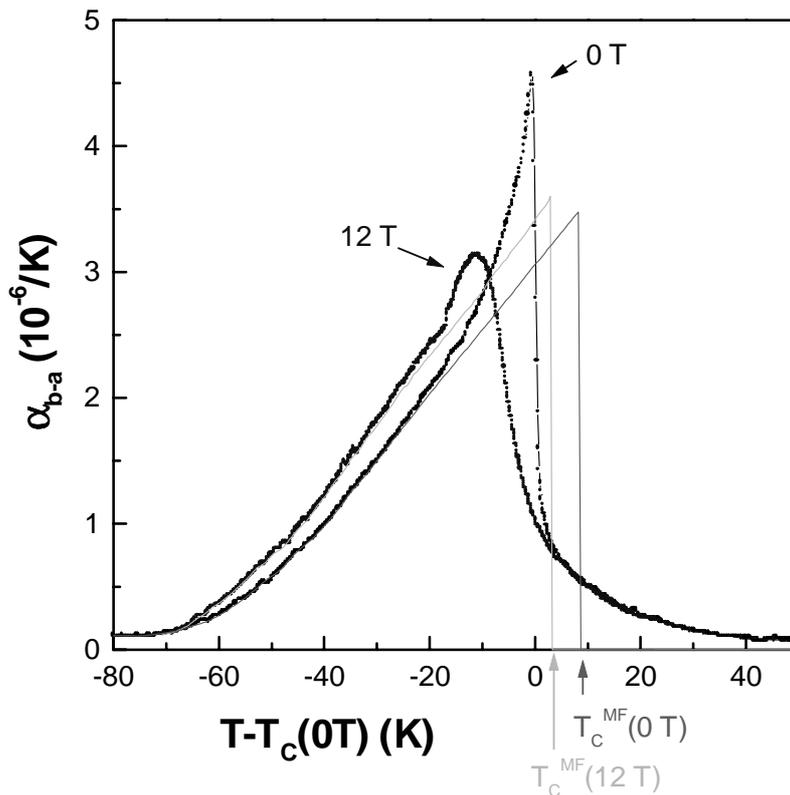


Abbildung 6.33 $\alpha_{b-a}(T,H)$ -Messungen (Punkte) und konstruierte $\alpha^{\text{MF}}(T,H)$ -Kurven (Linien) für $x=7.0$ in $\mu_0 H=0$ und 12 T, die den Verlauf der thermischen Ausdehnung repräsentieren, für den Fall, dass es keine Phasenfluktuationen gäbe.

Weitere Punkte der H_{C2}^{MF} -Linie bei höheren Magnetfeldern erhält man, wenn man den Verlauf der Magnetostriktion der reversiblen $x=7.0$ -Probe bei Magnetfeldern unterhalb des Vortexschmelzübergangs, wo noch kein Beitrag durch Fluktuationen erkennbar ist, extrapoliert (**Abbildung 6.34**). Diese Konstruktion ist genau analog zu der in $\alpha_{b-a}(T)$.

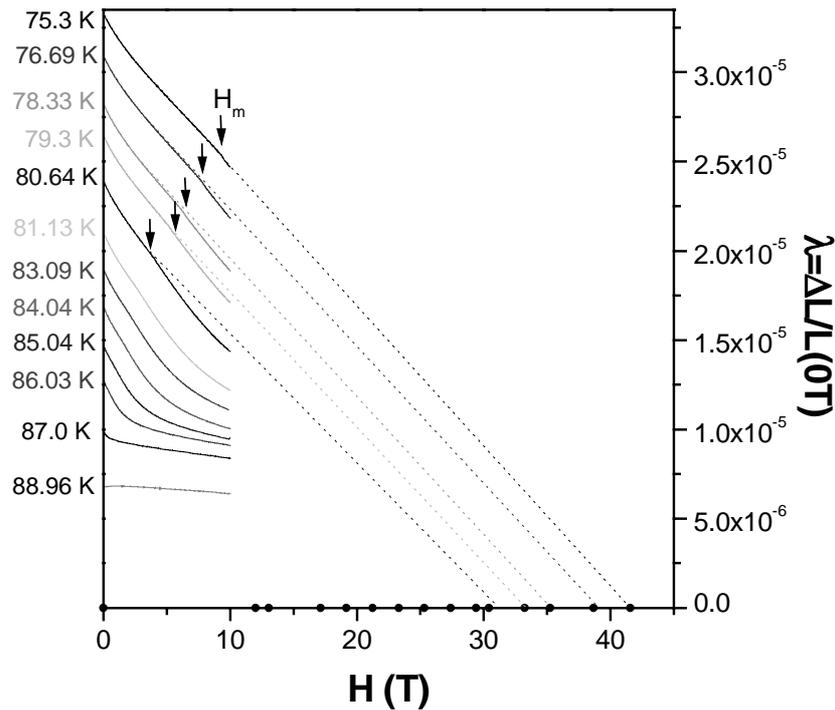


Abbildung 6.34 Magnetostraktion der reversiblen Probe SrlW, mit einer linearen Extrapolation des Beitrags bei tiefen Temperaturen für Felder unterhalb des Schmelzfeldes H_m , wo noch kein Beitrag durch Fluktuationen erkennbar ist. Das Feld, bei dem dieser Beitrag verschwindet, müsste dem kritischen Feld H_{C2} entsprechen, wenn es keine Fluktuationen gäbe.

Trägt man alle so bestimmten Punkte für den Onset der Fluktuationen und für das konstruierte H_{C2}^{MF} in ein H - T -Phasendiagramm ein, erhält man **Abbildung 6.35**. Hier wurden außerdem der Verlauf der Schmelztemperatur des Vortexgitters der reversiblen Probe aus **Abbildung 5.2** eingezeichnet, welche die eigentliche Phasenkohärenzlinie darstellt, sowie der Bereich der Verbreiterung der eigentlichen supraleitenden Übergangstemperatur durch die Fluktuationen im Magnetfeld. Die untere Temperaturgrenze für diesen Bereich der Verbreiterung stellt in guter Näherung der Vortexschmelzübergang dar. Die obere Grenze ist bis $\mu_0 H = 12$ T nahezu unabhängig vom Magnetfeld und der verbreiterte Bereich beginnt ungefähr bei $T_C(H=0)$. Für Felder größer als 12 T wurden diese Linien extrapoliert, wobei spezifische Wärmemessungen an hochreinen Proben mit $x=7.0$ bis $\mu_0 H = 30$ T [Jun97] zeigen, dass diese Extrapolation zumindestens bis zu diesem Feld sinnvoll ist. Der Bereich, in dem der Beitrag durch Fluktuationen zur thermischen Ausdehnung auf die Existenz von vorgeformten Cooper-Paaren hinweist, wird durch die Punkte bei $\mu_0 H = 0$ T und $T = 130$ K (Nullfeldmessung), sowie die bei $T = 89$ K und $\mu_0 H = 120$ T (Magnetostruktionsmessung) aufgespannt. Bei kleinen Magnetfeldern sollte diese Linie, da die $\alpha_{b-d}(T, H)$ -Kurven beim Onset der Fluktuationen keine Feldabhängigkeit zeigen, nahezu senkrecht verlaufen. Der flache Verlauf bei hohen Feldern wurde so angenommen, da Experimente an $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{8+y}$ in gepulsten Magnetfeldern einen ähnlichen Verlauf der Linie im H - T -Phasendiagramm, bei dem die Pseudoenergielücke in hohen Feldern verschwindet, ergaben [Shi01]. Demnach wäre das kritische Feld, um die Cooper-Paare aufzubrechen, nur schwach von der Temperatur abhängig.

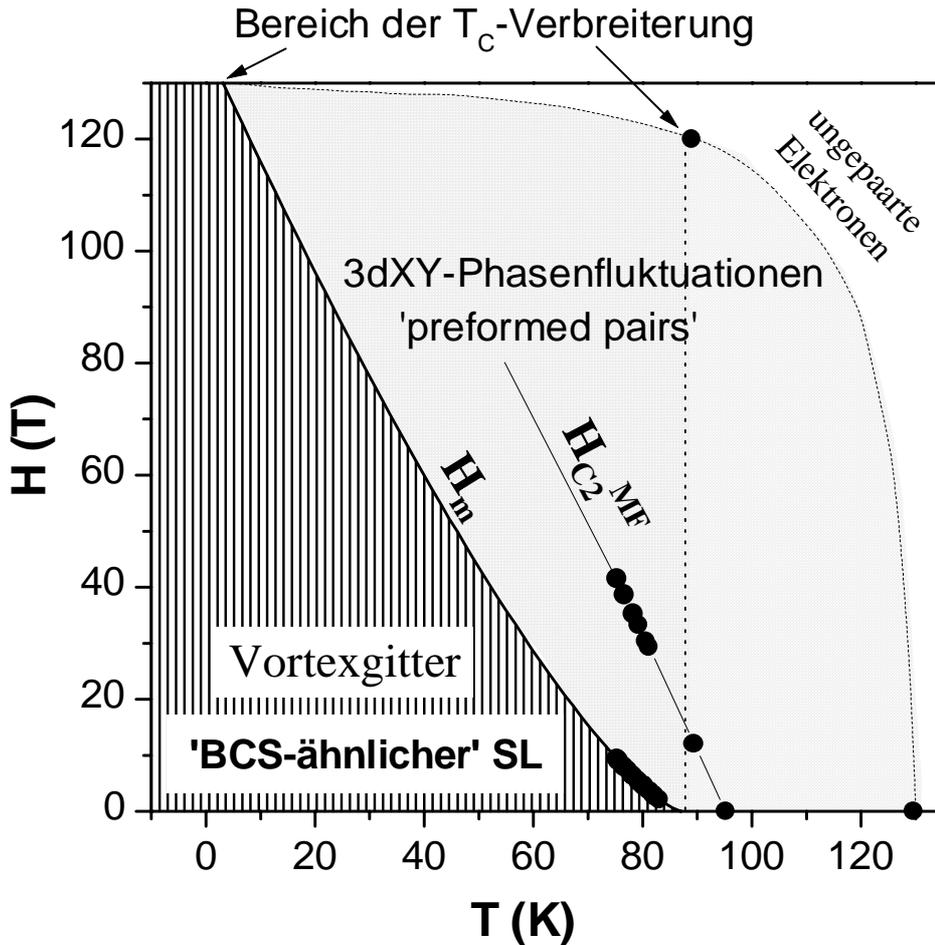


Abbildung 6.35 H - T -Phasendiagramm für eine überdotierte Probe mit $x=7.0$. Eingezeichnet ist die Schmelzlinie H_m des hexagonalen Vortexgitters, die der eigentlichen Phasenkohärenzlinie entspricht, die konstruierte Linie $H_{C_2}^{MF}$, bei der die Supraleitung verschwinden würde, wenn es keine Phasenfluktuationen gäbe und die Linie, bei welcher der Beitrag durch 3dXY-Phasenfluktuationen verschwindet und unterhalb derer schon vorgeformte Cooper-Paare existieren. Eingezeichnet ist außerdem der Bereich in dem $T_C(H)$ durch das Anstoßen der Kohärenzlänge an die magnetische Längenskala l verbreitert ist.

Die konstruierte $H_{C_2}^{MF}$ -Linie verläuft bis ca. $\mu_0 H = 20$ T außerhalb des Bereichs, in dem die Verbreiterung der supraleitenden Übergangstemperatur beobachtet wird. Die supraleitende Übergangstemperatur ist damit auch bei dieser überdotierten Probe mit $x=7.0$ noch so stark durch Fluktuationen unterdrückt, dass Fluktuationen in der Amplitude des Ordnungsparameters, in den gewöhnlich experimentell zugänglichen Magnetfeldern ($< \sim 12-14$ T), unwichtig sein sollten. Desweiteren ist fragwürdig, ob diese in höheren Feldern entlang der $H_{C_2}^{MF}$ -Linie auftreten, denn diese ist eine rein konstruierte Linie, die weit entfernt von der eigentlichen Linie ist, bei der sich die Cooper-Paare ganz kontinuierlich zu formen beginnen. Dies spricht dafür, dass das Verschwinden der Supraleitung in $YBa_2Cu_3O_x$ auch in höheren Feldern sehr gut mit der Physik des Verschwindens der Suprafluidität in rotierendem 4He vergleichbar ist und sich überdotierte Proben oberhalb der Phasenkohärenzlinie noch durch die Physik von Bosonen und nicht von Fermionen beschreiben lassen können.

6.5 Fluktuationen unterdotierter Proben

Während überdotierte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Proben ($x \geq 6.92$) durch die metallischen Cu-O-Ketten nur eine geringe Anisotropie zeigen, macht sich bei unterdotierten Proben ($x < 6.92$) die ausgeprägte Schichtstruktur der CuO_2 -Ebenen mit abnehmender Ladungsträgerdichte durch die kleinere Kohärenzlänge in Form einer zunehmenden Reduzierung der Dimensionalität bemerkbar [Schn00]. Im Nullfeld erwartet man in solchen Proben, dass sie bei Temperaturen sehr nahe bei T_C durch das Divergieren der Kohärenzlänge ein dreidimensionales Verhalten zeigen, da dann die kristalline Schichtstruktur des Supraleiters unwichtig wird. In diesem Temperaturbereich sollten dreidimensionale Fluktuationen der XY-Universalitätsklasse auftreten. Weiter entfernt von T_C ist die Kohärenzlänge aber klein. Wenn sie in Richtung der orthorhombischen c -Achse (ξ_c) kleiner als der Schichtabstand wird, werden die supraleitenden CuO_2 -Ebenen voneinander entkoppelt und die Supraleitung erhält einen zweidimensionalen Charakter.

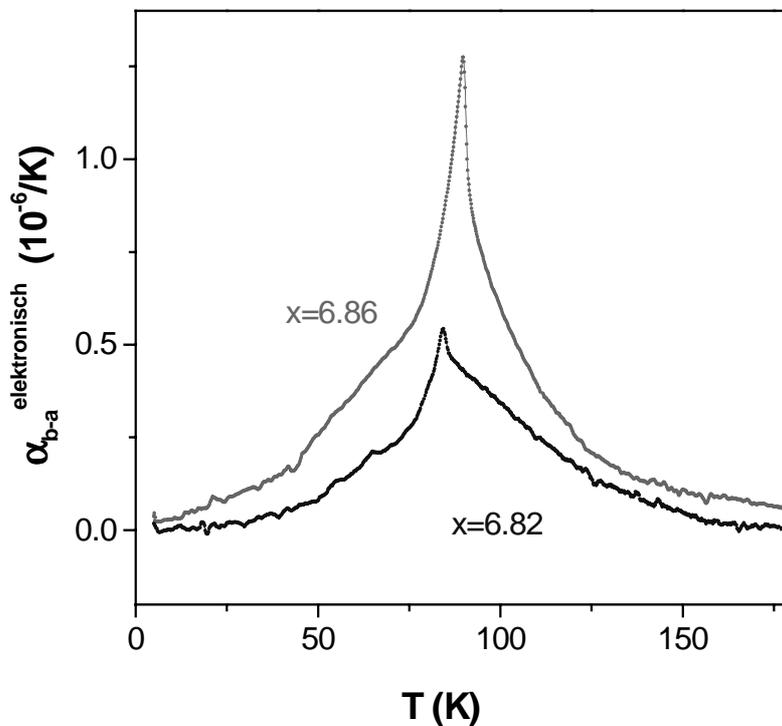


Abbildung 6.35 Elektronischer Beitrag zur thermischen Ausdehnung für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit $x=6.82$ (Daten von C. Meingast/V. Pasler [Mei01, Pas00]) und $x=6.86$ im Nullfeld.

Der elektronische Beitrag zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{b-a}(T)$ für $x=6.86$ ist eine breite, fast symmetrische Anomalie, die in der Nähe von T_C aber noch die typische λ -förmige Asymmetrie eines 3dXY-Phasenübergangs zeigt (**Abbildung 6.35**). Bei noch stärker unterdotierten Proben wird die breite Anomalie bei tiefen Temperaturen steiler als bei hohen Temperaturen und die kleine λ -förmige Anomalie in der Nähe von T_C wird deutlich kleiner [Mei01]. Die breite Anomalie nähert sich immer mehr der Form, die man für den Verlauf der spezifischen Wärme eines Kosterlitz-Thouless Phasenübergang der 2dXY-Universalitätsklasse erwartet [Kos73]. **Abbildung 6.36** zeigt eine Simulation der spezifischen Wärme C_V eines zweidimensionalen XY-Systems [Ols01b].

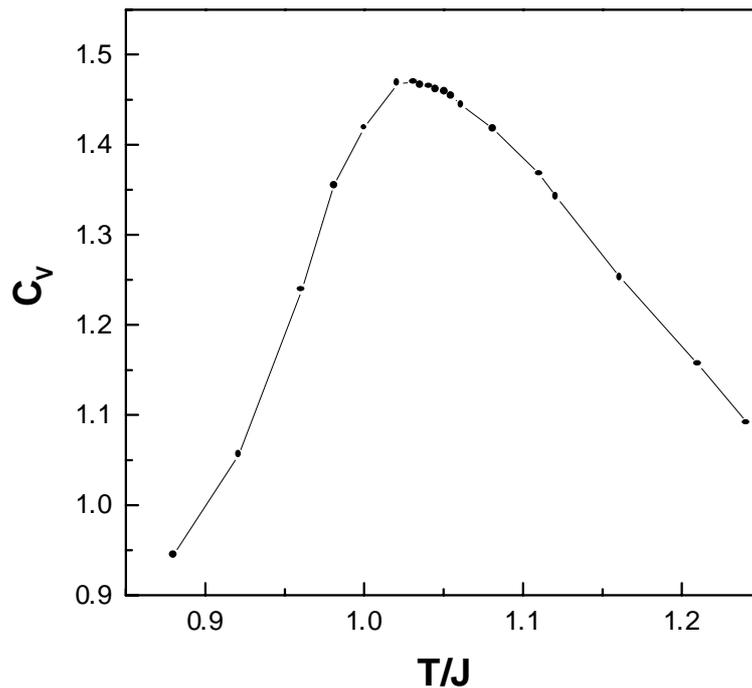


Abbildung 6.36 Monte-Carlo-Simulation der spezifischen Wärme C_V am Kosterlitz-Thouless Phasenübergang eines zweidimensionalen XY-Spinsystems von P.Olsson [Ols01b].

Die Form der gesamten Anomalien unterdotierter Proben in der thermischen Ausdehnung lässt sich durch Monte-Carlo-Simulationen des anisotropen 3dXY-Modells mit variierender Anisotropie beschreiben und sich damit auf Phasenfluktuationen der XY-Universalitätsklasse zurückführen [Mei01].

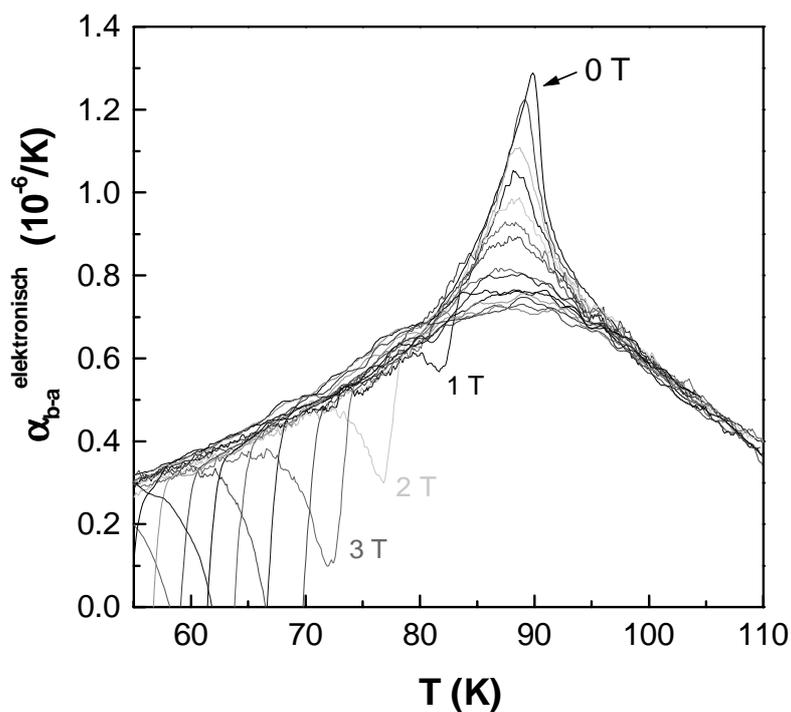


Abbildung 6.37 Elektronischer Beitrag zur thermischen Ausdehnung für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.86}$ in Magnetfeldern von $\mu_0 H = 0, 0.2, 0.7, 1, 2, 3, \dots, 12$ T.

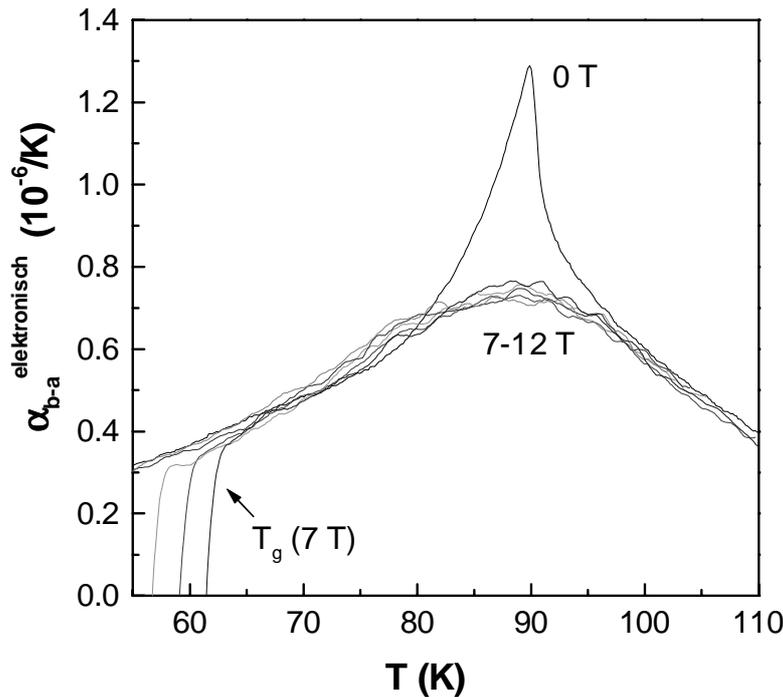


Abbildung 6.38 Elektronischer Beitrag zur thermischen Ausdehnung für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.86}$ im Nullfeld und in höheren Magnetfeldern von $\mu_0 H=7, 8, \dots, 12$ T. Für Magnetfelder ab $\mu_0 H=7$ T ist praktischerweise kein Einfluss des Magnetfeldes auf den Verlauf der $\alpha(T, H)$ -Kurven erkennbar.

Schon durch ein relativ kleines Magnetfeld wird die kleine λ -förmige Anomalie sehr stark verbreitert und ist in Feldern ab $\mu_0 H \approx 7$ T praktisch nicht mehr erkennbar (**Abbildung 6.37**). Unverändert durch das Anlegen eines Magnetfeldes bleibt dagegen die Form der breiten symmetrischen Anomalie außerhalb des λ -förmigen Bereichs (**Abbildung 6.38**). In Feldern von 7-12 T liegen die $\alpha_{b-a}(T, H)$ Kurven, mit Ausnahme der großen Anomalien beim glasartigen Übergang in der Vortexmaterie, praktisch übereinander. Dies erweckt den Eindruck, dass man die beiden Anomalien als zwei unabhängige Anomalien betrachten könnte: eine breite Anomalie, die der typischen Form der spezifischen Wärme in der Nähe eines Kosterlitz-Thouless Übergangs ähnelt, die im Wesentlichen durch den Beitrag zweidimensionaler XY-Fluktuationen zu $\alpha(T)$ entstehen dürfte, und eine Anomalie, die durch 3dXY-Fluktuationen in der unmittelbaren Nähe von T_C entstehen könnte, wenn die Kohärenzlänge in Richtung der c -Achse - ξ_c - so weit angewachsen ist, dass die supraleitenden CuO_2 -Ebenen gekoppelt werden, und der Supraleiter dreidimensional wird. Für $x=6.86$ ist noch bei 150 K ein deutlicher Beitrag der zweidimensionalen Phasenfluktuationen erkennbar. Die supraleitende Übergangstemperatur ist durch sie sehr stark unterdrückt und man findet noch weit oberhalb phaseninkohärente Cooper-Paare. In diesem Fall ist ein Auftreten von Amplitudenfluktuationen sehr unwahrscheinlich, da hier die H_{C2}^{MF} -Linie bei weit höheren Temperaturen als $T_C(H=0)$ liegen müsste. Dass die breite Anomalie bei Temperaturen oberhalb und unterhalb des λ -förmigen Beitrags im Nullfeld keine Feldabhängigkeit zeigt, spricht auch hier gegen ein Ausklingen der Phasenfluktuationen im Magnetfeld und gegen ein Crossover zu Amplitudenfluktuationen der 2d- oder 3dLLL Universalitätsklasse.

Trotzdem wird in der Literatur für unterdotierte Proben häufig angenommen, dass sich das kritische Verhalten in höheren Feldern durch das Auftreten von zweidimensionalen Amplitudenfluktuationen der 2dLLL-Universalitätsklasse beschreiben lässt. Für 2dLLL-Fluktuationen ist die Skalierungsvariable für eine Skalierung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten in unterschiedlichen Magnetfeldern: $[T-T_C(H)]/(TH)^{1/2}$. Da die Messungen in Feldern von 7-12 T

schon in der unskalierten Auftragung übereinanderliegen, macht eine solche Skalierung keinen Sinn, denn die Kurven werden durch sie je nach Magnetfeld unterschiedlich in Richtung der x -Achse gestreckt, bzw. gestaucht. Dies würde die Kurven auseinander bringen, anstatt sie aufeinander abzubilden.

Im Rahmen des anisotropen 3dXY-Modells kann man die Auswirkung des Magnetfeldes auf den Verlauf der $\alpha_{b-a}(T,H)$ -Kurven dagegen sehr gut verstehen: im Magnetfeld kann die Kohärenzlänge durch das Anstoßen der Kohärenzlänge an den Vortexabstand bei T_C nicht divergieren. Ist das Feld hinreichend stark, so erreicht die Kohärenzlänge ξ_c nie den nötigen Wert, um die supraleitenden CuO_2 -Ebenen zu koppeln, so dass das System zweidimensional bleibt und das Crossoververhalten von der 2dXY- in die 3dXY-Universalitätsklasse bei Erhöhung der Temperatur nicht stattfindet.

6.6 Diskussion und Fazit der Untersuchung des kritischen Verhaltens von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ im Magnetfeld

Die hier vorgestellten Untersuchungen des kritischen Verhaltens von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ im Magnetfeld sprechen dafür, dass sich die verbreiterte Anomalie in $\alpha(T)$ um $T_C(H=0)$ im Rahmen von Phasenfluktuationen der XY-Universalitätsklasse verstehen lässt. Es wurden keine Anzeichen für ein Ausklingen der XY-Phasenfluktuationen, bzw. für das Auftreten von 3dLLL- oder 2dLLL-Fluktuationen gefunden.

Eine Skalierung der $\alpha_{b-a}(T,H)$ mit dem 3dXY-Modell funktioniert für die leicht überdotierte Proben mit $x=6.95$, wie auch für die $d\lambda/dH$ -Daten einer reversiblen Probe mit $x=7.0$ sehr gut. Der Vergleich der $\alpha_{b-a}(T,H)$ -Kurven mit berechneten Kurven der spezifischen Wärme von rotierendem ^4He , welches in die 3dXY-Universalitätsklasse fällt und für das Fluktuationen der Amplitude des Ordnungsparameters ausgeschlossen werden können, spricht außerdem dafür, dass bei Erhöhung der Temperatur in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ die Supraleitung auch in höheren Magnetfeldern durch das Einsetzen starker Phasenfluktuationen der 3dXY-Universalitätsklasse zerstört wird. Es konnte gezeigt werden, dass die Verbreiterung des supraleitenden Phasenübergangs durch das Anstoßen der, mit einem Potenzgesetz der 3dXY-Universalitätsklasse, divergierenden Kohärenzlänge an den mittleren Abstand der magnetfeldinduzierten Vortices erklärt werden kann. Dies bedeutet, dass es in Feldern bis $\mu_0 H=12$ T im klassischen Sinne keine H_{C2} -Linie gibt, und sich der gesamte Verlauf der α_{b-a} -Kurven durch die Thermodynamik von gepaarten bosonenartigen Ladungsträgern erklären lässt.

Bedeutung des Vortexschmelzübergangs für die Hochtemperatursupraleitung

Der Schmelzübergang des Vortexgitters scheint für das Verschwinden der Supraleitung eine wichtige Rolle zu spielen. Die Magnetostruktionsmessungen an einer überdotierten reversiblen Probe mit $x=7.0$ zeigen, dass der Schmelzübergang eine Phase mit starken Fluktuationen bei höheren Temperaturen von einer Phase trennt, in der nahezu kein Einfluss von Fluktuationen erkennbar ist. Da beim Abkühlen einer reversiblen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Probe über diesen Schmelzübergang auch der elektrische Widerstand verschwindet [Saf92], scheint im Magnetfeld die Ausbildung eines Vortexgitters notwendig für die Ausbildung eines echten phasenkohärenten supraleitenden Zustandes zu sein. Umgekehrt spricht dies aber auch dafür, dass die Vermutung aus **Kapitel 5** und **6.1** richtig ist, dass 3dXY-Phasenfluktuationen für das Schmelzen des Vortexgitters verantwortlich sind.

Feldabhängigkeit der Pseudoenergielücke

Bei Temperaturen oberhalb eines Bereichs, in dem die Übergangstemperatur T_C durch Anlegen eines Magnetfeldes stark verbreitert wird, zeigt der Beitrag zur thermischen Ausdehnung nahezu keine Feldabhängigkeit und folgt weiterhin dem Verlauf im Nullfeld, der sich auf Phasenfluktuationen der XY-Universalitätsklasse zurückführen lässt [Mei01]. Das Auftreten von Phasenfluktuationen wurde als eine mögliche Deutung für die stark umstrittene Pseudoenergielücke oberhalb von T_C interpretiert [Eme95, Mein01].

Kritiker dieser Theorien halten das Fehlen einer Magnetfeldabhängigkeit der Pseudoenergielücke für den Beweis, dass diese nicht von supraleitendem Ursprung ist, da in klassischen Supraleitern ein angelegtes Magnetfeld paarbrechend auf die Cooper-Paare wirkt, während eine Störung der Phasenkohärenz des Kondensats nicht beobachtet wird [Gor99, Zhe99]. Da oberhalb von $T_C(H=0)$ in $\alpha_{b-a}(T,H)$ keine Feldabhängigkeit der Fluktuationen beobachtet wurde und die Extrapolation des Beitrags zur Magnetostriktion durch Fluktuationen zeigt, dass man noch deutlich oberhalb von T_C ein Magnetfeld von $\mu_0 H > 100$ T braucht, um diese vollständig zu unterdrücken, ist auch nur eine sehr geringe Feldabhängigkeit der Pseudoenergielücke zu erwarten, falls diese alleine durch die Existenz gepaarter Elektronen erklärbar ist. Das Fehlen einer Feldabhängigkeit der Pseudoenergielücke ist somit kein Argument gegen deren supraleitenden Ursprung. Man muss bei der Auswirkung eines Magnetfeldes zwischen der paarbrechenden Wirkung und der Zerstörung der Phasenkohärenz, bzw. der Absenkung der Phasenkohärenztemperatur zu T_m unterscheiden.

Dotierungsabhängigkeit der Fluktuationen

Während oberhalb von $T_C(H=0)$ praktisch kein Einfluss des Magnetfeldes auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten beobachtbar ist, so ist für überdotierte Proben ein gewisser Einfluss auf die phasenkohärente echt supraleitende Phase unterhalb von T_m erkennbar. Man findet im Feld eine scheinbare T_C -Absenkung, wenn man von tiefen Temperaturen den BCS-artigen Verlauf der $\alpha_{b-a}(T,H)$ -Kurven extrapoliert, sowie eine Verkleinerung der Anomalie in $\alpha_{b-a}(T,H)$ für $x=7.0$, die einer Verkleinerung der Kondensationsentropie mit zunehmendem Magnetfeld entsprechen könnte. Bei unterdotierten Proben ist dagegen auch unterhalb des Bereichs der T_C -Verbreiterung, abgesehen von der Verbreiterung der T_C -Anomalie und der Absenkung der Phasenkohärenz, kein Einfluss des Magnetfeldes auf $\alpha_{b-a}(T,H)$ erkennbar.

Ein möglicher Grund hierfür könnte sein, dass sich der Charakter der Kernbereiche der feldinduzierten Vortices mit zunehmender Ladungsträgerdichte ändert. Während die Elektronen in den Kernbereichen unterdotierter, optimal- und nur leicht überdotierter Proben weiterhin zu Cooper-Paaren gepaart sein könnten, die sich nur in ihrer Phase von den kondensierten Cooper-Paaren außerhalb der Kernbereich unterscheiden, so wie es in rotierendem ^4He der Fall ist, wo die Bosonen stabile Teilchen sind, so könnte das Magnetfeld in überdotierten Proben innerhalb der Vortexkernbereiche einen zunehmend paarbrechenden Einfluss erhalten, wodurch die Amplitude der Wellenfunktion des Kondensats, d.h. die Cooper-Paardichte, mit zunehmendem Feld abnehmen würde. Dennoch scheinen sich die physikalischen Größen auch für $x=7.0$ im Temperaturbereich der Verbreiterung und oberhalb durch 3dXY-Phasenfluktuationen erklären zu lassen. Es wurde gezeigt, dass auch hier die Unterdrückung der Phasenkohärenzlinie von der Temperatur, bei der die H_{C2} -Linie läge, wenn es keine Phasenfluktuationen gäbe, so groß ist, dass im Bereich der verbreiterten T_C -Anomalie keine Amplitudenfluktuationen mehr auftreten sollten.

Der fehlende Einfluss des Magnetfeldes im Temperaturbereich der 3dXY-Fluktuationen lässt sich vermutlich dadurch verstehen, dass mit dem Verlust der Phasenkohärenz oberhalb von T_m auch die feldinduzierten Vortices nicht mehr scharf definierbar sind. Durch die starken Pha-

senfluktuationen oberhalb des ‘Vortex-loop Blowouts‘ [Wil92, Tes99, Ngu99) gibt es nur noch kurze Vortexsegmente die in alle Richtungen laufen (vergleiche **Abbildung 2.8** und **2.9**), d.h. die feldinduzierten Vortices verschwinden praktisch.

Die thermische Ausdehnung unterdotierter Proben im Magnetfeld lässt sich sehr gut im Rahmen des anisotropen 3dXY-Modells verstehen: während im Nullfeld die mittlere Kohärenzlänge bei T_C so weit divergiert, dass der Charakter der Fluktuationen in einem kleinen Temperaturbereich dreidimensional wird, verhindert die Gegenwart feldinduzierter Vortices diese Divergenz, so dass der Charakter der Fluktuationen in höheren Feldern im gesamten Temperaturbereich zweidimensional bleibt.

7. Vergleich reversibler und irreversibler Proben

Für $x=7.0$ wurde die thermische Ausdehnung an drei unterschiedlichen Proben gemessen: an zwei irreversiblen Proben mit unterschiedlich starker Flussverankerung und an der reversiblen Probe SrlW. Dies erlaubt einen Vergleich der Ergebnisse in unterschiedlichen Auftragungen im Temperaturbereich um den Vortexschmelzübergang und den Glasübergang unterschiedlicher Proben.

Reversible Proben zeigen bei der Schmelztemperatur des Vortexgitters in der spezifische Wärme und im thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf einer Stufe eine spitze Anomalie, welche durch zusätzliche Beiträge zur Längenänderung (Entropie) von Freiheitsgraden der flüssigen Vortexphase entsteht. Diese Anomalie erscheint in den Messungen sowohl beim Aufheizen der Probe, wie auch beim Abkühlen völlig reproduzierbar und ist damit klar thermodynamischen Ursprungs. In der spezifischen Wärme von irreversiblen Proben fehlt die spitze Anomalie, übrig bleibt nur die Stufe, die bei diesen Proben gewöhnlich etwas verbreitert ist [Rou96] (Abbildung 7.1).

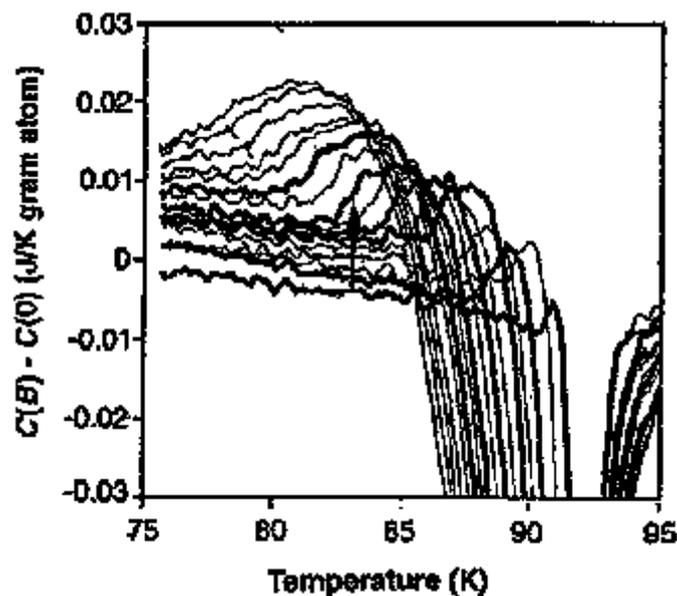


Abbildung 7.1 Stufe in der spezifischen Wärme einer irreversiblen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Probe bei ungefähr der Temperatur, bei der in reversiblen Proben der Schmelzübergang 1. Ordnung in Form einer spitzen Anomalie auftaucht [Rou96].

In **Abbildung 7.2** wurden $\alpha_{b-a}(T)$ -Daten für $\mu_0 H \approx 10$ T für die drei unterschiedlich reversiblen Proben in der 3dXY-skalierten Auftragung in y -Richtung skaliert. In den Daten der reversiblen Probe SrlW erscheint bei einem Wert von $t/H^{1/2} \approx -0.024$ die spitze Anomalie am Schmelzübergang des Vortexgitters. Die Stufe, auf der diese in dieser Probe sitzt, ist auch in den Messungen der irreversiblen Proben Srl86 und SrlCp erkennbar. Dort ist sie allerdings deutlich breiter und erstreckt sich von der Temperatur, bei der in der reversiblen Probe der Vortexschmelzübergang auftritt, bis zum Onset der großen irreversiblen Anomalie bei T_g . Die spitze Anomalie des Schmelzübergangs fehlt hier. Bis zu der Temperatur, bei der diese in den Daten der reversiblen Probe auftritt, liegen die Daten der drei Proben sehr gut übereinander. Die Probe Srl86 scheint sich durch eine etwas stärkere Flussverankerung als die Probe SrlCp auszuzeichnen, die Anomalie bei T_g ist in dieser Probe deutlich größer und tritt bei etwas tieferer Temperatur auf.

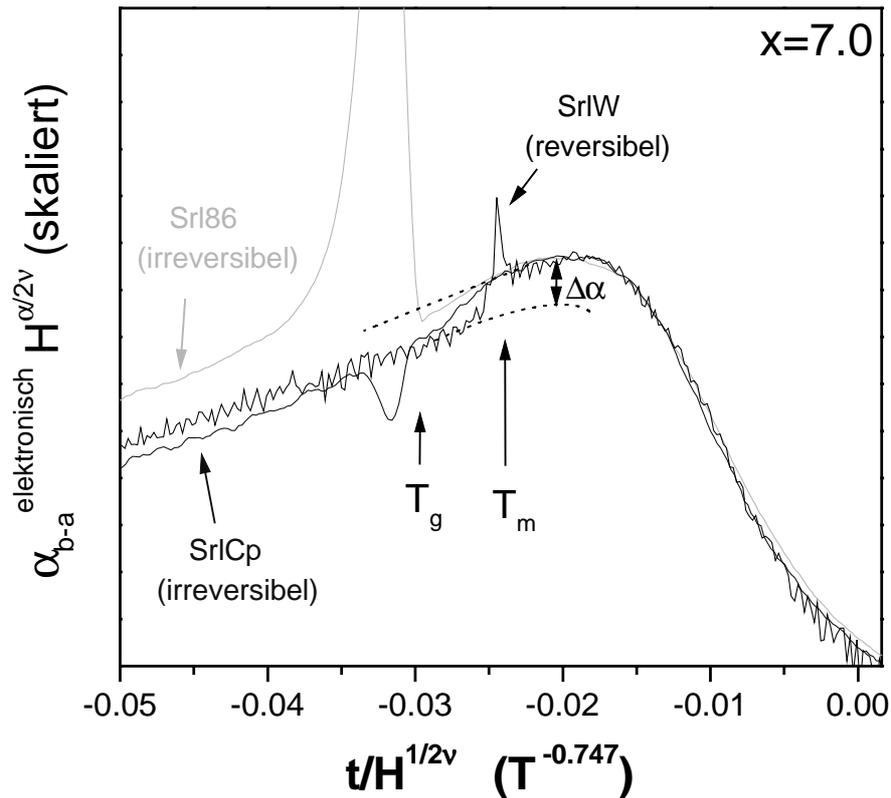


Abbildung 7.2 Thermischer Ausdehnungskoeffizient in der mit dem 3dXY-Modell skalierten Auftragung für drei unterschiedlich reversible überdotierte Proben mit $x=7.0$ in $\mu_0 H \approx 10$ T im Bereich des Maximums von $\alpha(T)$. Die spitze Anomalie bei $x \approx -0.24$ ist der Schmelzübergang des Vortextgitters in der reversiblen Probe SrIW.

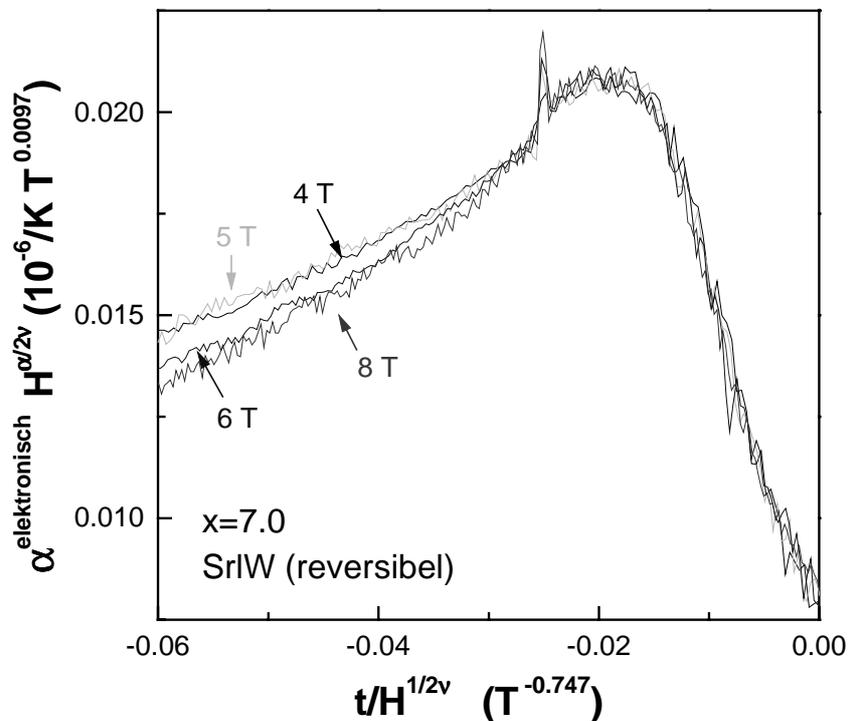


Abbildung 7.3 Mit dem 3dXY-Modell skalierte $\alpha(T)$ -Daten der reversiblen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ -Probe für Magnetfelder von $\mu_0 H = 4, 5, 6$ und 8 T. Die spitze Anomalie ist der Schmelzübergang des Vortextgitters.

Die mit dem 3dXY-Modell skalierten $\alpha(T,H)$ -Daten der reversiblen Probe SrlW sind für vier unterschiedliche Magnetfelder in **Abbildung 7.3** zu sehen. Knapp unterhalb des Maximums von $\alpha(T,H)$ erkennt man die spitze Anomalien des Schmelzübergangs des Vortextgitters. Dieser wird durch die Skalierung exakt aufeinander abgebildet. Unterhalb des Schmelzübergangs laufen die Kurven auseinander, was in Übereinstimmung mit den Magnetostruktionsmessungen der gleichen Probe in **Kapitel 6.1** ist, bei denen der Bereich kritischer 3dXY-Fluktuationen bei T_m zu enden schien.

Diskussion

Die großen irreversiblen Anomalien bei T_g sind, wie in **Kapitel 4** gezeigt wurde, nicht von thermodynamischem Ursprung, deshalb gilt für sie auch nicht der thermodynamische Zusammenhang zur spezifischen Wärme über die Ehrenfest-, bzw. Clausius-Clapeyron Beziehung. In der spezifischen Wärme sind diese Anomalien nicht erkennbar, so dass die thermische Ausdehnung hier mehr Informationen enthält. Die großen Anomalien in dieser Messgröße ermöglichen eine detaillierte Analyse der Kinetik dieser glasartigen Phasen der Vortexmaterie (siehe **Kapitel 8**).

Der glasartige Übergang in der Vortexmaterie liegt bei etwas tieferen Temperaturen als der Schmelzübergang des Vortextgitters reversibler Proben. Dies erklärt, warum die in unterschiedlichen Magnetfeldern mit dem 3dXY-Modell skalierten $\alpha(T,H)$ -Daten irreversibler Proben bei Temperaturen knapp unterhalb des Maximums auseinander laufen: dies ist der Temperaturbereich, wo man die kleine stark verbreiterte Stufe in $\alpha(T,H)$ als ein Rest des durch Flussverankerung verhinderten Vortextschmelzübergangs findet.

Es wurde in mehreren Arbeiten gezeigt, dass die Stufe bei T_m in der spezifischen Wärme reversibler Proben zu groß ist, um alleine durch Vortextfreiheitsgrade erklärbar zu sein [Schil97]. Die Ergebnisse aus **Kapitel 6.1** sprechen dafür, dass mit der Ausbildung des Vortextgitters die Fluktuationen stark unterdrückt werden und die scharfe Stufe in $\alpha(T,H)$ durch das Verschwinden von Fluktuationsbeiträgen entstehen könnte.

Die Natur der etwas verbreiterten Stufe, die in irreversiblen Proben bei Temperaturen knapp oberhalb der irreversiblen Anomalien übrig bleibt, ist weitgehend umstritten. Womöglich ist der Phasenübergang 1. Ordnung so stark verbreitert, dass die spitze Anomalie einfach nicht erkennbar ist. Eine Anomalie dieser Form findet man aber auch in der spezifischen Wärme bei einem kinetischen Glasübergang, der durch eine Art Unterkühlen des Schmelzübergangs in Gegenwart von Flussverankerung entstehen könnte. Auch ein kontinuierlicher Phasenübergang 2. Ordnung wurde im Zusammenhang mit der Vortextglastheorie diskutiert [Fis91], wobei dieser Phasenübergang die Besonderheit hätte, dass hier extra Beiträge zur Entropie in der Hochtemperaturphase auftreten, während gewöhnliche Phasenübergänge 2. Ordnung sich durch das Auftreten eines Ordnungsparameters in der Tieftemperaturphase auszeichnen, der dort einen extra Beitrag zur Entropie erzeugt. Wenn die Stufe bei T_m in der reversiblen Probe durch Fluktuationen entsteht, dann verschwinden diese in den irreversiblen Proben viel kontinuierlicher und ein Teil der Fluktuationsfreiheitsgrade könnte noch beim glasartigen Übergang in der Vortexmaterie bei T_g eingefroren werden. In **Kapitel 8** wird unter anderem untersucht, ob sich auf diese Weise möglicherweise eingefrorene Fluktuationen in der Komplexität des Relaxationsverhaltens der glasartigen Vortextphasen widerspiegeln.

8. Vortexmaterie in Gegenwart von Flussverankerung

In diesem Kapitel werden die Vortexphasen in Gegenwart von Flussverankerung untersucht. Dabei wird gezeigt, dass die Existenz von Energiebarrieren durch die Gegenwart von Flussverankerung durch Unordnung in der Kristallstruktur des Supraleiters einen kinetischen Glasübergang anstelle eines Vortexschmelzübergangs zur Folge hat, in Analogie zum kinetischen Glasübergang, der in unterkühlten Flüssigkeiten als Folge der schnell anwachsenden Viskosität auftritt.

Im ersten Abschnitt (**Kapitel 8.1**) wird gezeigt, dass der Ursprung der großen irreversiblen Anomalien bei T_g in Proben mit Flussverankerung eine Folge irreversibler magnetostriktiver Effekte durch das Entstehen und den Zerfall supraleitender Ströme ist. **Kapitel 8.2.1** zeigt, dass dieser Zerfall durch einen kinetischen Glasübergang in der Vortexmaterie ausgelöst wird, welcher den Schmelzübergang des Vortextgitters einer Probe ohne Flussverankerung ersetzt. In **Kapitel 8.2.2** wird die Abhängigkeit der T_g -Anomalien von Feld, Winkel der CuO_2 -Ebenen zum angelegten Magnetfeld und Dotierung untersucht. Anschließend folgt eine detaillierte Auswertung der Kinetik der Glasphasen, mit den Methoden, die man gewöhnlich bei strukturellen Gläsern unterkühlter Flüssigkeiten anwendet. (**Kapitel 8.2.3**). Dabei stellt sich heraus, dass es mindestens zwei verschiedene Vortex-Glasphasen mit unterschiedlichem Relaxationsverhalten geben muss (**Kapitel 8.2.4**). In **Kapitel 8.3** folgt die Diskussion der Relaxationsexperimente. Es wird gezeigt, dass die flüssige Vortexphase eine sehr ungewöhnliche Flüssigkeit ist, deren komplexes Relaxationsverhalten sich in der Kinetik der Vortex-Glasphasen widerspiegelt. Besonderheiten des Relaxationsverhaltens und des Vortexphasendiagramms werden diskutiert und den gängigen Theorien zu den Phasen der Vortexmaterie, wie dem Vortexglas-Modell von D.S. Fisher *et al.* [Fis91] und dem Bragg-Glas Modell von T. Giarmarchi *et al.* [Gia00] gegenübergestellt. Mögliche Gründe für das komplexe Relaxationsverhalten der Vortex-Glasphasen werden diskutiert.

Ziel des Kapitels ist es, das Phasendiagramm der Vortexmaterie unter Berücksichtigung kinetischer Glasphasen und die Supraleitung irreversibler Proben im Magnetfeld besser zu verstehen, aber auch etwas über die Physik von komplexen Gläsern zu lernen. Das Relaxationsverhalten von strukturellen Gläsern gilt seit langem als eines der großen ungelösten Probleme in der Physik und Chemie und die Vortexmaterie von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ stellt hier ein Modellsystem dar, für welches Parameter wie Unordnung, Wechselwirkungsenergie, Dichte und thermische Energie experimentell sehr einfach durch Änderung der Sauerstoffgehalts, des Magnetfelds oder der Temperatur veränderbar sind.

8.1 Magnetostruktions- und Magnetisierungsmessungen: Ursprung der Anomalien bei T_g in $\alpha(T,H)$ irreversibler Proben

Fließen Ströme in einer supraleitenden Probe, so erzeugt ein angelegtes Magnetfeld eine Lorentzkraft, die der Strom in Gegenwart von Flussverankerung über die Pinningzentren an den Kristall weitergibt. Als Folge findet man je nach Richtung des Stromes relativ zum Magnetfeld eine Kompression oder Dekompression der Probe [Brä70]. Ein solcher Beitrag zur Magnetostruktion lässt sich in Experimenten bei konstanter Temperatur und einer konstanten Änderung des Magnetfeldes beobachten (siehe **Abbildung 8.1 a**). Die Magnetfeldänderung erzeugt dabei einen Vortexgradient in der Probe, dadurch entsteht ein elektrisches Feld und als Folge fließen supraleitende Abschirmströme.

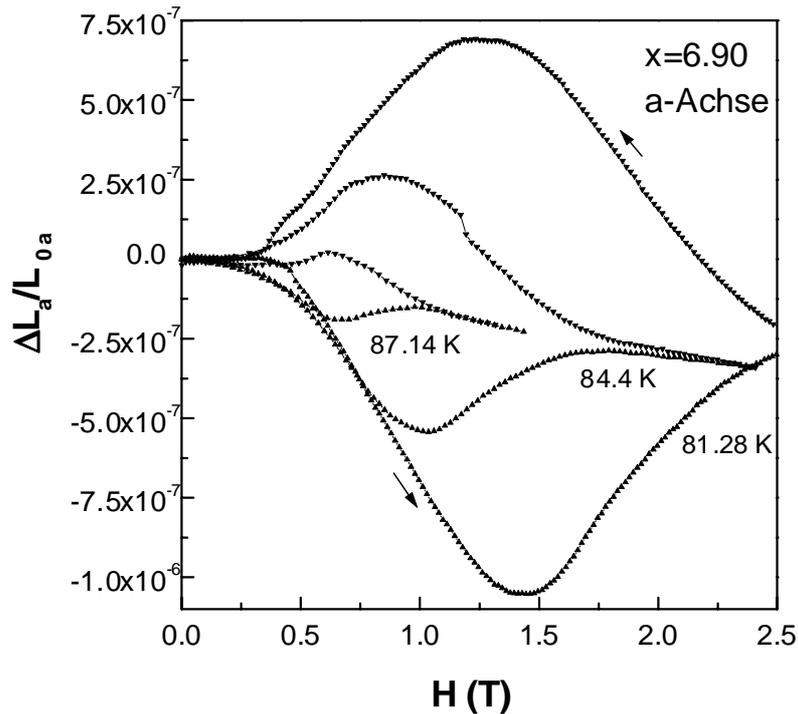


Abbildung 8.1 a) Magnetostraktion der a -Achse der Probe $\text{Sr}1-x\text{Cp}x$ mit $x=6.90$ bei $T=81.28, 84.4$ K und 87.14 K. Das Feld wurde parallel zur c -Achse angelegt, während die Längenänderung der Probe parallel zur ab -Ebene gemessen wurde. Die Rate der Feldänderung betrug 0.2 T/min. Die geöffnete Schleife ergibt sich durch den irreversiblen Beitrag von supraleitenden Strömen der beim Hochfahren des Feldes einen positiven und beim Herunterfahren einen negativen Beitrag zusätzlich zur reversiblen Magnetostraktion hervorruft.

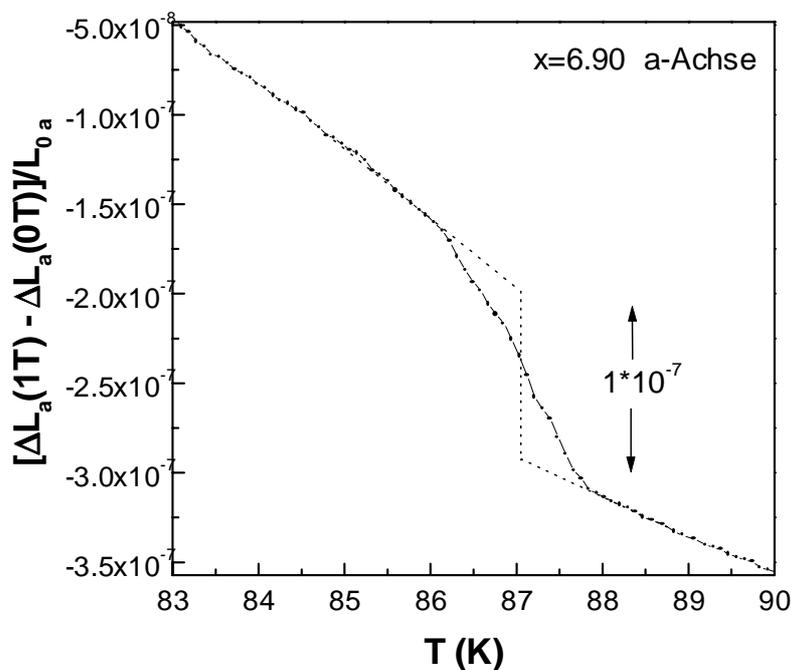


Abbildung 8.1 b) Sprung in der relativen Längenänderung $\Delta L/L_0$ in der a -Achse bei $T_g \approx 87$ K für $\mu_0 H = 1$ T der Probe mit einem Sauerstoffgehalt von $x=6.90$. Die Nullfeldmessung wurde als Untergrund abgezogen.

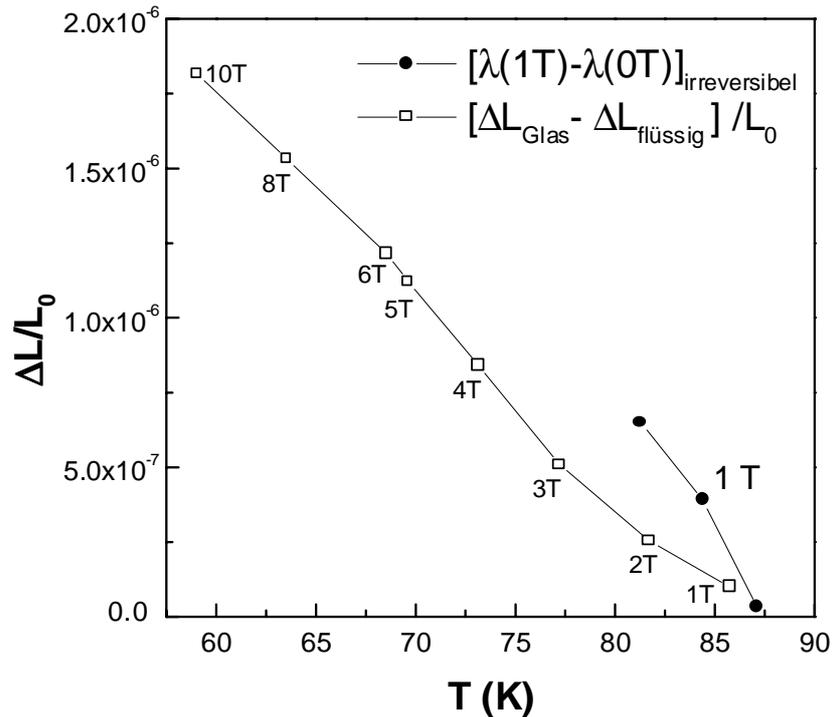


Abbildung 8.2 Größe des Sprungs in $\Delta L/L_0$ beim Aufheizen im konstanten Magnetfeld über T_g , der den Längenunterschied zwischen der glasartigen Vortexphase und der flüssigen Vortexphase in unterschiedlichen Magnetfeldern repräsentiert (offene Quadrate), zusammen mit dem irreversiblen Beitrag zum Längenunterschied $\lambda(1T) - \lambda(0T)$ aus den Magnetostriktionsexperimenten bei drei verschiedenen Temperaturen aus **Abbildung 8.1 a**) aufgetragen (geschlossene Kreise).

Abbildung 8.1 b) zeigt den Sprung in $\Delta L/L_0$ für $\mu_0 H = 1$ T bei $T_g \approx 87$ K, der im konstanten Magnetfeld beim Aufheizen nach schnellem Abkühlen gemessen wurde. In **Abbildung 8.2** wurden die Größen dieser Sprünge, welche den Längenunterschied zwischen der glasartigen und der flüssigen Vortexphase repräsentieren, für unterschiedliche Magnetfelder über den Temperaturen aufgetragen, wo die Verzerrung der Probe beim Aufheizen gerade noch ungefähr den maximalen Wert zu haben scheint. Zusätzlich sind die Längenunterschiede zwischen $\mu_0 H = 1$ T und 0 T aus den Magnetostriktionsexperimenten bei drei unterschiedlichen Temperaturen aus **Abbildung 8.1 a**) aufgetragen. Man erkennt hier, dass die Verzerrung der Probe etwas kleiner ist, als die, welche der kritische Strom J_C erzeugen kann, der im Magnetostriktionsexperiment durch die Feldänderung mit einer Rate von 0.2 T/min induziert wird. Der Vergleich zeigt, dass supraleitende Ströme Verzerrungen der Probe hervorrufen können, mit denen die Größe der Anomalien in $\alpha(T, H)$ erklärt werden kann. Der Zerfall dieser Ströme scheint ungefähr dort stattzufinden, wo er den Wert des mit steigender Temperatur kleiner werdenden kritischen Stroms erreicht.

Um das Temperaturverhalten des kritischen Stroms zu bestimmen, wurden Magnetisierungsmessungen mit einem VSM-Magnetometer durchgeführt¹. **Abbildung 8.3 a)** zeigt die irreversiblen Magnetisierungsschleifen der Probe Srl86 für die Dotierung $x=7.0$. Die Magnetisierung ist proportional zum kritischen Strom J_C und zeigt einen ausgeprägten ‘Fishtail’-, bzw. ‘Peak-Effekt’, wobei bei tieferen Temperaturen ein zweites Maximum auftritt, das auf die Gegenwart unterschiedlicher Mechanismen der Flussverankerung hinweist. In **Abbildung 8.3 b)** wurden in der linken Abbildung die Magnetisierungswerte bei $\mu_0 H = 6$ T in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Bei $T \approx 74$ K beginnt ein steiler Abfall und bei $T \approx 78$ K ist der irre-

¹ Messung von H. Küpfer, Institut für Technische Physik, Forschungszentrum Karlsruhe

versible Beitrag zur Magnetisierung praktisch verschwunden. Die rechte Abbildung zeigt die Ableitung dieser Kurve. Hier erscheint eine Anomalie, die zwar mit einer Halbwertsbreite von $\Delta T \approx 2$ K ungefähr doppelt so breit ist, wie in die Anomalie in $\alpha(T)$, aber eine sehr ähnliche Form hat. Durch den steilen Abfall von J_C erreicht jeder beliebig kleine Strom kurz vor T_g den kritischen Wert und muss zerfallen. Dadurch könnten Anomalien in $\alpha(T) \sim dJ/dT$ entstehen, die etwas schärfer als die in **Abbildung 8.3 b)** wären.

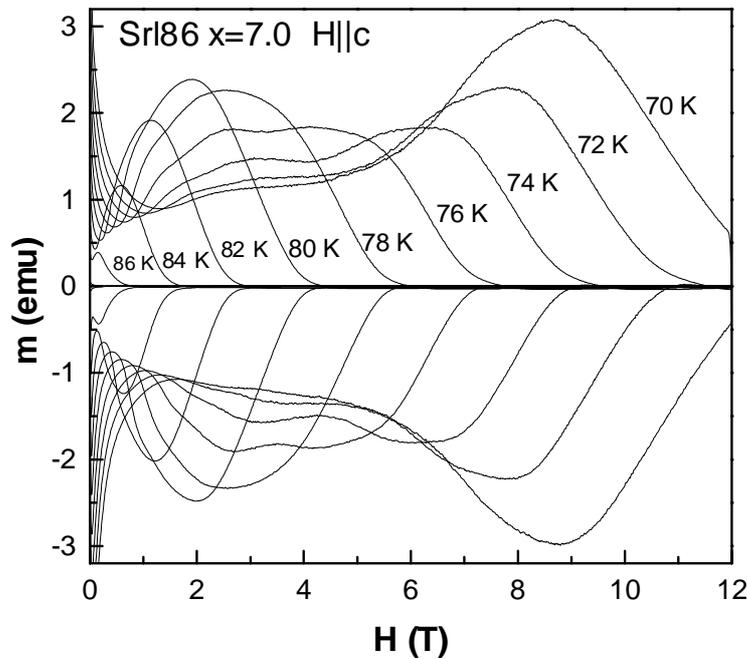


Abbildung 8.3 a) Magnetisierungsschleifen der Probe Sr186 mit $x=7.0$ bei konstanter Temperatur mit einem VSM-Magnetometer gemessen.

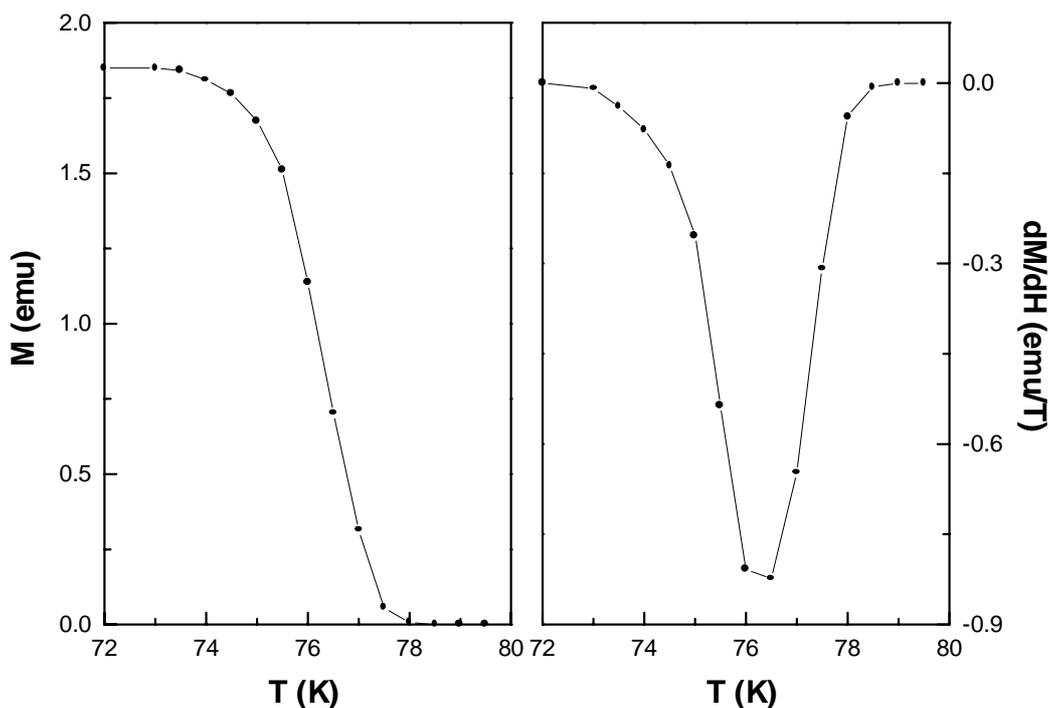


Abbildung 8.3 b) Links: Magnetisierungswerte für $\mu_0 H = 6$ T über der Temperatur aufgetragen. **Rechts:** Ableitung der Magnetisierungswerte nach der Temperatur.

Um zu untersuchen, ob es sich bei den Anomalien im thermischen Ausdehnungskoeffizienten wirklich um einen einfachen Zerfallsprozess eines Stromes bei T_g handelt, wurde die thermische Ausdehnung beim Aufheizen in $\mu_0 H = 6.8$ T nach einer kleinen Feldänderung von $\Delta\mu_0 H = \pm 0.1$ T bei tiefen Temperaturen ($T = 7$ K) gemessen. Man erkennt in **Abbildung 8.4** durch den Zerfall der durch die Feldänderung induzierten Ströme schon bei tiefen Temperaturen einen großen Beitrag zur thermischen Ausdehnung. Bei T_g findet man eine zweite große Anomalie mit entgegengesetztem Vorzeichen und einer ähnlichen Form, wie die der Anomalien in Messungen nach schnellem Abkühlen der Probe mit -90 mK/s ohne Feldänderung, die aber etwas breiter ist. Die Größe beider Anomalien scheint vom Vorzeichen und der Größe der induzierten Ströme abzuhängen. Dieses Experiment zeigt, dass die Gegenwart von supraleitenden Nichtgleichgewichtsströmen Anomalien von der beobachteten Größenordnung in $\alpha(T)$ hervorruft.

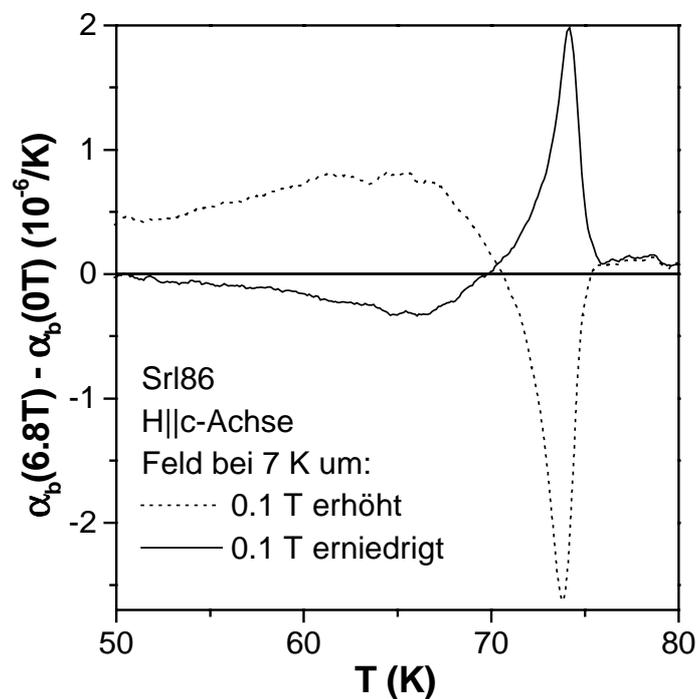


Abbildung 8.4 Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient beim Aufheizen in $\mu_0 H = 6.8$ T nach einer kleinen Feldänderung von $\Delta\mu_0 H = +0.1$ T (gestrichelte Kurve) und $\Delta\mu_0 H = -0.1$ T (durchgezogene Kurve) bei $T = 7$ K.

Die zusätzliche breite Anomalie bei tieferen Temperaturen lässt sich dadurch erklären, dass die durch die Feldänderung induzierten Oberflächenströme beim Aufheizen schon bei tiefen Temperaturen den kritischen Strom J_C erreichen und entweder zerfallen, oder sich auf das Innere der Probe umverteilen müssen. Der kritische Strom J_C nimmt mit zunehmender Temperatur bei $T \ll T_g$ ungefähr exponentiell ab (**Abbildung 8.5**) [Wol97]. Solange der Strom bei tiefen Temperaturen kleiner als J_C ist, bleibt er konstant. Sobald er aber bei einer gewissen Temperatur den kleiner werdenden kritischen Wert J_C erreicht, so zerfällt er mit dessen nahezu exponentiellen Temperaturabhängigkeit. Dies ist der Verlauf, wie es für einen Startwert $J_{02} < J_C(0K)$ in **Abbildung 8.5** eingezeichnet ist. Bei T_g zerfällt der kritische Strom dann deutlich schneller als exponentiell und erreicht schließlich den Wert Null, da die Flussverankerung verschwindet. Fließt in der Probe bei tiefen Temperaturen ein relativ kleiner Strom, so erreicht dieser nie den kritischen Wert, solange seine Temperaturabhängigkeit exponentiell ist: er bleibt konstant bis er bei T_g in Form einer relativ scharfen Anomalie verschwin-

det (Verlauf von J_{01} in **Abbildung 8.5**). Dies scheint der Fall in den Experimenten ohne Feldänderung bei tiefen Temperaturen zu sein. Des weiteren könnten hier die Ströme homogener über die Probe verteilt sein und nicht nur an der Oberfläche fließen, so dass es keine Umverteilungen der Stromdichte während des Aufheizens gibt.

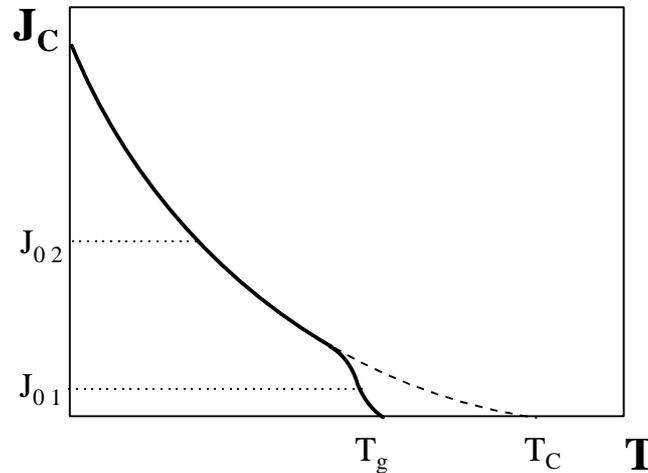


Abbildung 8.5 Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des kritischen Stroms eines Hochtemperatursupraleiters mit einem Glasübergang in der Vortexmaterie bei einer Temperatur T_g , bei der die Flussverankerung verschwindet.

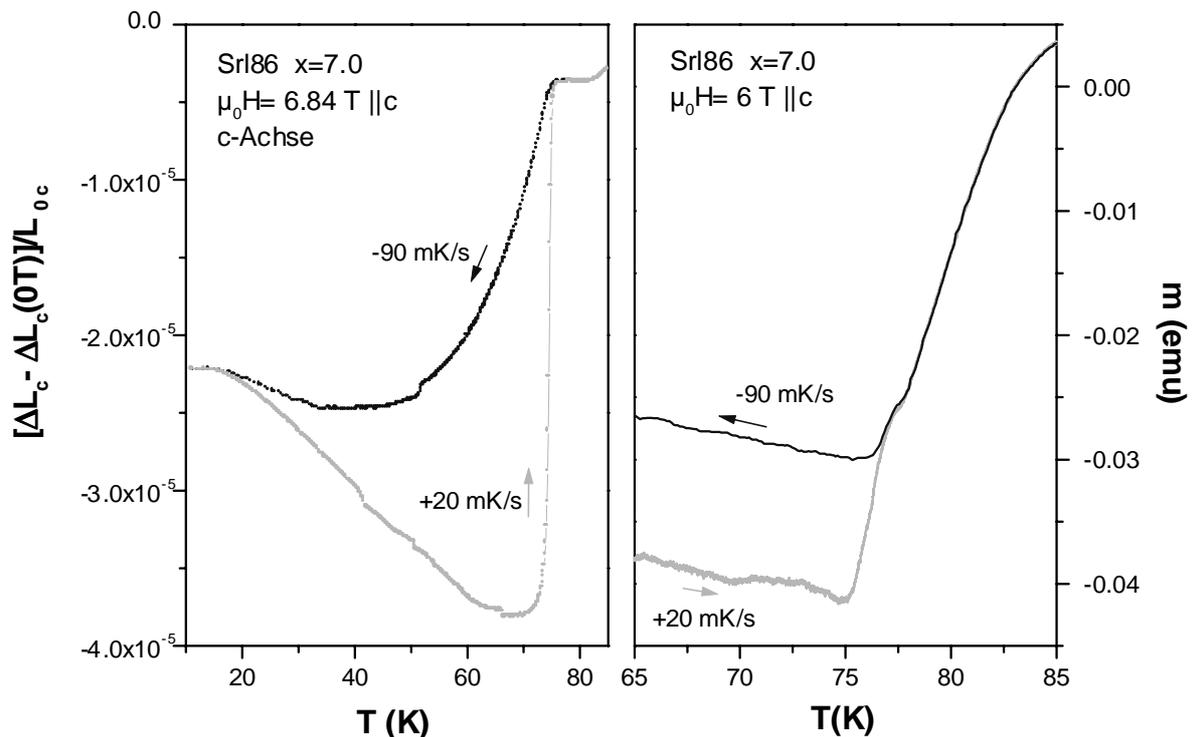


Abbildung 8.6 Links: Thermische Ausdehnung $\Delta L/L_0$ längs der c -Achse der Probe Srl86 mit $x=7.0$ in $\mu_0 H=6.84$ T beim Abkühlen mit -90 mK/s und beim Aufheizen mit $+20$ mK/s gemessen, wobei die Nullfeldmessung als Untergrund abgezogen wurde. **Rechts:** Magnetisierungsmessung mit dem VSM-Magnetometer in einem konstanten Magnetfeld von $\mu_0 H=6$ T gemessen, die unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie in der linken Abbildung durchgeführt wurde.

Abbildung 8.6 zeigt links die thermische Ausdehnung $\Delta L/L_0$ längs der c -Achse der Probe Srl86 mit $x=7.0$ in $\mu_0 H=6.84$ T beim Abkühlen mit -90 mK/s und beim Aufheizen mit

+20 mK/s gemessen. Erkennbar ist, wie unterhalb von $T_g=76$ K beim Abkühlen, wie auch beim Aufheizen, mit der Zeit ein negativer Beitrag zu entstehen scheint, der beim Aufheizen bei T_g schlagartig wieder verschwindet. Das gleiche Experiment wurde auch mit dem VSM-Magnetometer in einem konstantem Magnetfeld von $\mu_0 H=6$ T durchgeführt. Oberhalb von $T_g \approx 77$ K erkennt man den thermodynamischen Beitrag zur Magnetisierung in Form eines diamagnetischen Moments. Beim Abkühlen tritt ein scharfer Knick auf und unterhalb erkennt man einen schwach paramagnetischen Beitrag, der ein Hinweis auf ein langsames Entstehen von Nichtgleichgewichtsströmen sein könnte. Die Magnetisierung zeigt unterhalb von T_g eine deutliche Hysterese: beim Aufheizen liegt die Magnetisierung tiefer und springt bei T_g in Form eines relativ scharfen Sprungs wie in der thermischen Ausdehnung zurück zum Gleichgewichtswert. Ähnliche Effekte in der Magnetisierung vergleichbarer Proben wurden bereits von A.I. Rykov *et al.* gesehen und durch eine Kompression des magnetischen Flusses durch das schnelle Abkühlen erklärt [Ryk97]. Man findet also die gleichen Effekte sowohl in der thermischen Ausdehnung als auch in der Magnetisierung, bei der irreversible Anomalien direkt auf supraleitende Nichtgleichgewichtsströme zurückführbar sind.

Die Experimente zeigen, dass die großen Anomalien in der thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf magnetostruktive Effekte durch den Zerfall von supraleitenden Nichtgleichgewichtsströmen zurückführbar sind. Zu klären ist, warum solche Ströme in Experimenten bei konstantem Magnetfeld entstehen. Hier erwartet man zunächst eine homogene Verteilung der Vortextichte über die Probe und damit kein Entstehen von supraleitenden Strömen in der verankerten festen Vortexphase.

Man kann sich zwei Möglichkeiten vorstellen, wie ein Vortexgradient über die Probe während einer solchen temperaturabhängigen Messung entstehen könnte:

- Solange die Probe im thermodynamischen Gleichgewicht ist, bildet sich beim Abkühlen durch die Annäherung an die Meissner Phase ein diamagnetisches Moment, das immer weiter anwächst (vergleiche **Abbildung 8.6** rechts). Dies bedeutet, dass Vortices beim Abkühlen aus der Probe gedrängt werden. Wenn bei T_g Flussverankerung einsetzt, wird überschüssiger Fluss in der Probe eingefroren. Findet dieser Einfrierprozess nicht homogen statt, kann ein Flussgradient die Folge sein, der supraleitende Nichtgleichgewichtsströme zur Folge hätte. Das Entstehen der Ströme wäre damit eine direkte Konsequenz des 'aus dem thermodynamischen Gleichgewicht Fallens' der Probe durch das Einsetzen der Irreversibilität an einem glasartigen Übergang in der Vortexmaterie.
- Ein Gradient der Vortextichte könnte als Folge eines Temperaturgradienten über die Probe entstehen und damit ebenfalls einen Nichtgleichgewichtsstrom zur Folge haben.

Zur Untersuchung, wie die Ströme während einer Messung lokal in der Probe entstehen und zerfallen wurde in Zusammenarbeit mit M. Reeves² eine Mikrohallsonden-Magnetometrie Apparatur aufgebaut. Aussagekräftige Ergebnisse standen aber zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit noch aus. Weitere Experimente sind aber geplant.

Der Zerfall der Ströme sollte dort stattfinden, wo beim Aufwärmen der elektrische Widerstand erscheint. In einer irreversiblen Probe verschwindet dieser kontinuierlich [Kwo94], wie auch die Freiheitsgrade der flüssigen Phase kontinuierlich verschwinden, bzw. einfrieren. Dieser Einfriervorgang wird durch die kleine verbreiterte Stufe in der spezifischen Wärme repräsentiert (**Abbildung 7.1**), die auch in $\alpha(T)$ knapp oberhalb von T_g erkennbar ist (**Abbildung 7.2**).

² George Washington University, Washington DC

Beim Aufheizen sollte der elektrische Widerstandes am Fuße dieser Stufe in C_p und $\alpha(T)$ einen endlichen Wert erreichen, was erklären würde, warum auch die große irreversible Anomalie in $\alpha(T)$ dort auftritt.

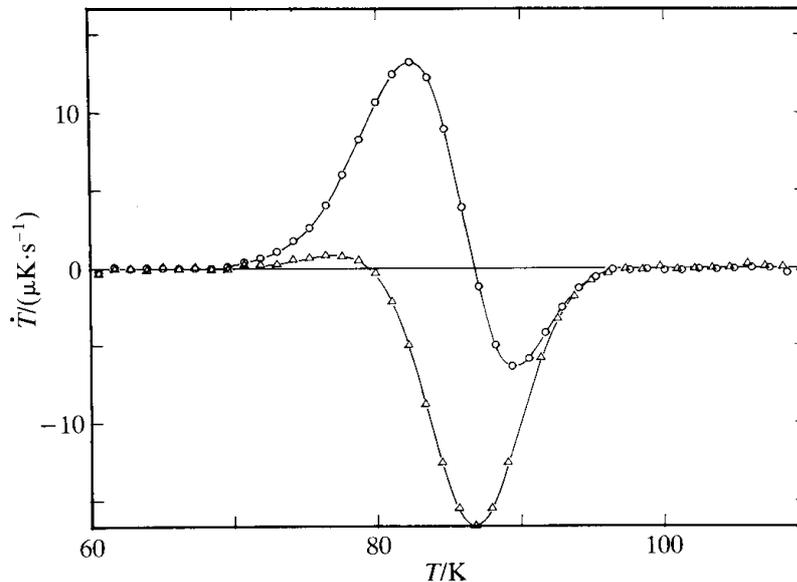


Abbildung 8.7 Temperaturdriftrate ($\partial T/\partial t$ über der Temperatur aufgetragen) von $C_3H_6O \cdot 17H_2O$ im Bereich eines Glasübergangs: o: nach Abkühlen mit -30 mK/s bis -50 mK/s; Δ : nach 30 h Relaxation bei 80 K [Kur91].

Unklar ist das Verhalten in **Abbildung 4.7**, welche die Abhängigkeit der Anomalien von der vorherigen Abkühlgeschwindigkeit zeigt. In der Kurve, bei der die Probe mit nahezu der gleichen Rate abgekühlt wie aufgeheizt wurde, zeigt die Anomalie bei T_g beim Aufheizen eine 's-Form'. Diese lässt sich nicht durch einen reinen Zerfallsprozess eines Stromes bei T_g erklären. Man kann diese Form nur durch ein spontanes Entstehen und wieder Zerfallen eines Stromes verstehen, vermutlich durch Relaxationsprozesse in einer Glasphase der Vortexmaterie nahe T_g . In der spezifischen Wärme findet man in der Aufheizkurve eines typischen kinetischen Glasübergangs eines strukturellen Glases bei T_g zuerst einen endothermen Prozess, bei dem das Glas in einen Zustand kleinerer Entropie relaxiert (Relaxation in den kristallinen Zustand), gefolgt von einem exothermen Prozess zu einem Zustand höherer Entropie (Relaxation in den flüssigen Zustand). In einem Supraleiter könnten solche endothermen und exothermen Prozesse bei einem Glasübergang in der Vortexmaterie ein spontanes Entstehen und Zerfallen von Strömen verursachen. Die Temperaturdriftrate $\partial T/\partial t$ gilt für strukturelle Gläser als ein direktes Maß für diese Relaxationsprozesse [Mat01]. **Abbildung 8.7** zeigt solche Daten eines strukturellen Glasübergangs einer unterkühlten Flüssigkeit, bei der mit Hilfe eines Kalorimeters die zeitliche Relaxation der Temperatur nach jeweils konstanten Temperatursprüngen gemessen wurde [Kur91]. Die Temperaturabhängigkeit dieser Messgröße zeigt genau das gleiche Verhalten in Abhängigkeit von der Vorgeschichte, wie man es im thermischen Ausdehnungskoeffizienten in **Abbildung 4.7** beobachtet. Die zeitliche Änderung des Stromes $\partial J/\partial t$, welche die Anomalie in der thermischen Ausdehnung verursacht, könnte proportional zur Messgröße $\partial T/\partial t$ sein, welche ein Maß für die Relaxation eines kinetischen Glaszustandes der Vortexmaterie ist.

8.2 Relaxationsexperimente

8.2.1 Ein kinetischer Glasübergang in der Vortexmaterie von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$

Um den Ursprung der Anomalien und das Relaxationsverhalten der glasartigen Vortexphasen der irreversiblen Proben zu untersuchen, wurde sowohl die thermische Ausdehnung im Temperaturbereich von 5-140 K, wie auch die Magnetisierung mit kontinuierlichen Heiz- und Kühlraten gemessen. Kontinuierliche Heizraten (Kühlraten) sind ideal, um die Kinetik von glasartigen Übergängen zu untersuchen, da die Zeitskala des Experiments direkt proportional zur Heizrate (Kühlrate) ist [DeB76, Gug92, Mei96]. Das Relaxationsverhalten der glasartigen Vortexphasen im Temperaturbereich der großen Anomalie wird zunächst an der überdotierten Probe Srl86 mit $x=7.0$ untersucht. Einige thermischen Ausdehnungsmessungen dieser Probe wurden bereits in **Abbildung 4.3** und **4.7** vorgestellt.

Die Anomalien, die bei T_g auftreten, sind klar nicht thermodynamischen Ursprungs, wie die Abhängigkeit von der vorherigen Abkühlrate in **Abbildung 8.8** zeigt. Die Form der Anomalie beim Aufheizen mit 18 mK/s hängt stark davon ab, wie schnell die Probe vorher abgekühlt wurde, während beim Abkühlen in $\alpha(T)$ kaum eine Anomalie zu sehen ist. Wurde die Probe mit einer kleineren Abkühlrate als die Aufheizrate abgekühlt, ändert sich sogar das Vorzeichen und die Symmetrie der Anomalie. Zusätzlich verschiebt die Anomalie zu höheren Temperaturen bei Vergrößerung der Heizrate, wenn die Probe vorher mit immer der gleichen Rate abgekühlt wurde (siehe **Abbildung 8.9**).

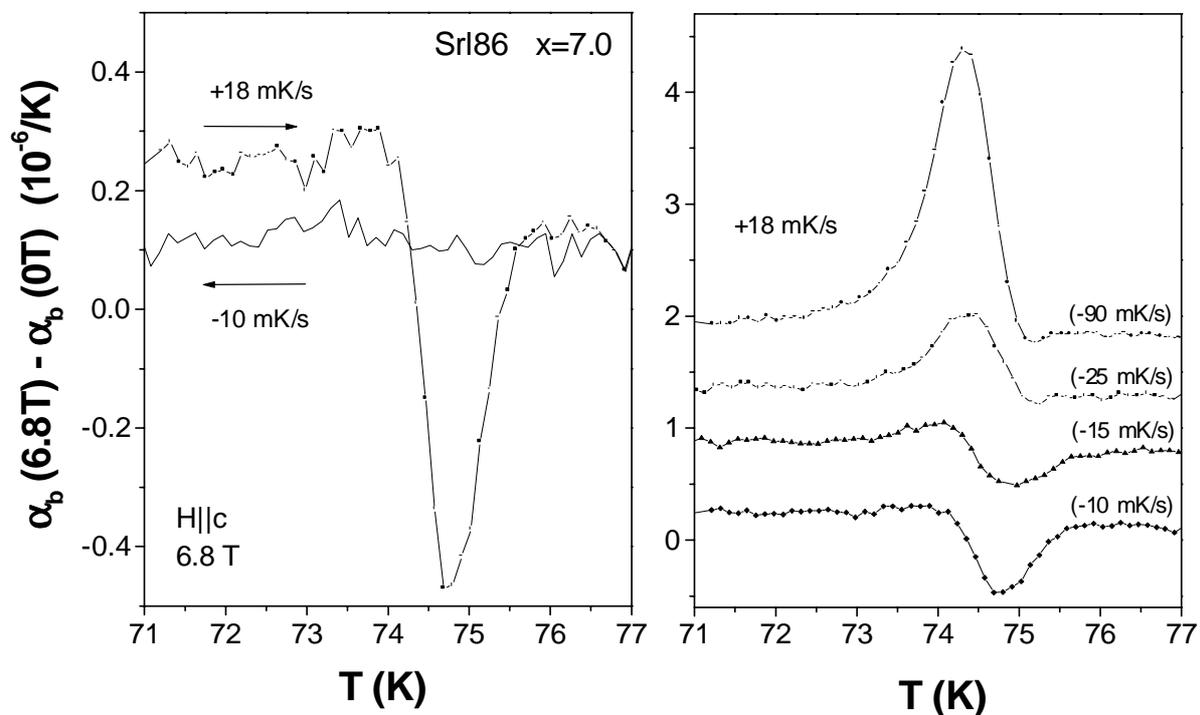


Abbildung 8.8 Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient längs der b -Achse der Probe Srl86 mit $x=7.0$ nach Abzug der Nullfeldmessung als Untergrund: **Links:** Abkühl- (-10 mK/s) und Aufheizzyklus (+18 mK/s) ($\mu_0 H=6.8 T$ parallel zur c -Achse angelegt). **Rechts:** Abhängigkeit der Anomalie beim Aufheizen von der Vorgeschichte nach Abkühlraten von -10 mK/s, -15 mK/s, -25 mK/s und -90 mK/s (von unten nach oben). Die Kurven wurden relativ zueinander um $0.5 \cdot 10^{-6}/T$ verschoben.

Fehler in der Temperaturmessung der Probe bei zu großen Heiz- und Kühlraten konnten durch die scheinbare Verschiebung der supraleitenden Übergangstemperatur, bei der keine kinetischen Effekte auftreten, korrigiert werden. Sowohl die Abhängigkeit der Anomalien von der Vorgeschichte, als auch das Verschieben bei hoher Heizrate ist typisch für kinetische Glasübergänge.

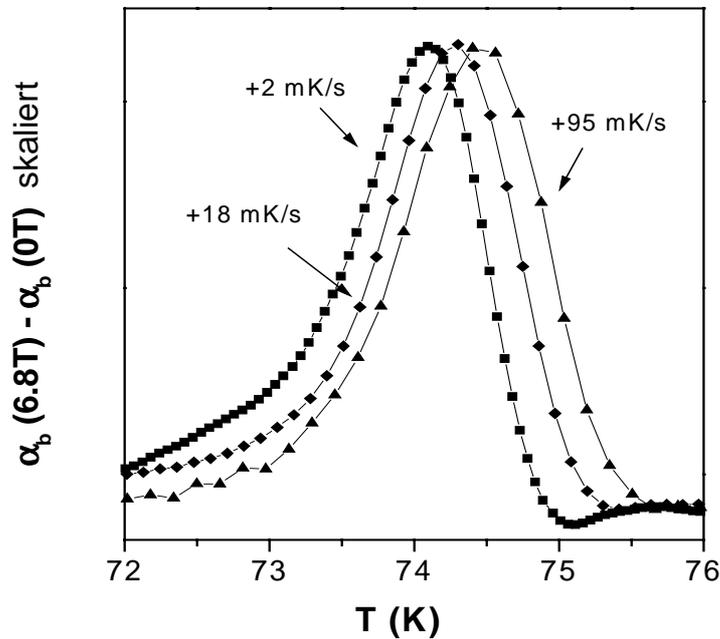


Abbildung 8.9 Einfluss der Heizrate (von links nach rechts: +2 mK/s, +18 mK/s und +95 mK/s) auf die Anomalie in der thermischen Ausdehnung längs der b -Achse für $\mu_0 H = 6.8$ T parallel zur c -Achse angelegt. Die drei unterschiedlichen Anomalien wurden nach Abzug der Nullfeldmessung auf gleiche Größe skaliert.

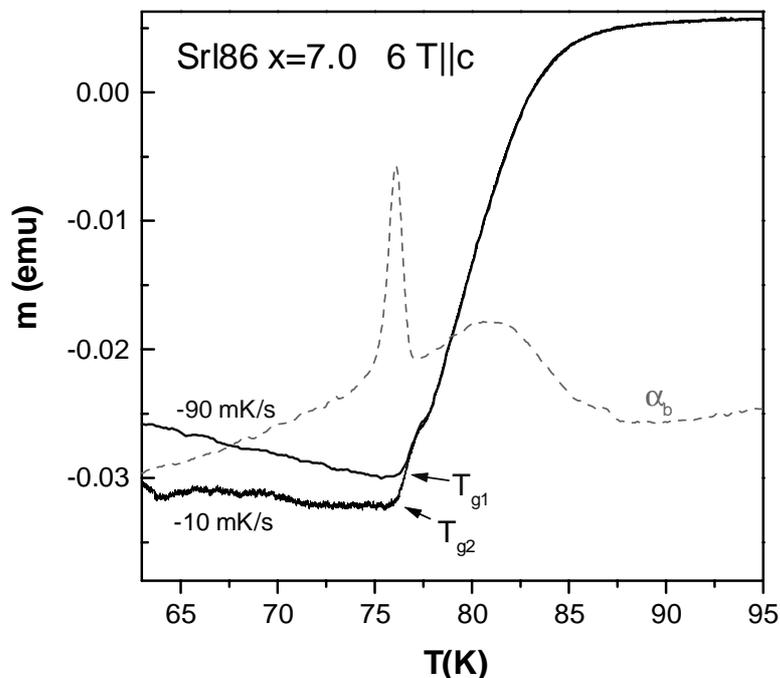


Abbildung 8.10 Magnetisierung der Probe Sr186 mit $x=7.0$ beim Abkühlen mit -90 mK/s und -10 mK/s in einem konstantem Feld von $\mu_0 H = 6$ T. Die gestrichelte Linie ist $\alpha(T, 6T)$ für die b -Achse der selben Probe zum Vergleich (ohne Einheiten).

Wie bereits in **Abbildung 8.6** gezeigt wurde, tritt das glasartige Herausfallen aus dem thermodynamischen Gleichgewicht auch in Magnetisierungsmessungen in einem konstanten Feld auf. Unterhalb von T_C zeigt die Probe ein für Supraleiter typisches diamagnetisches Moment. Die Probe befindet sich oberhalb der Irreversibilitätstemperatur und damit noch im thermodynamischen Gleichgewicht. Bei genau der Temperatur, bei der in der thermischen Ausdehnung die Anomalie auftritt (**8.10**), ist ein Einfrieren dieser thermodynamischen Beiträge zu erkennen, welches sich in Form eines relativ scharfen Knicks zeigt. Je schneller der Kristall abgekühlt wurde, umso höher ist die Temperatur, bei der die Magnetisierung vom thermodynamischen Gleichgewicht abweicht und umso schwächer ist das diamagnetische Signal. Beim Aufheizen zeigt die Magnetisierung unterhalb von T_g eine deutliche Hysterese und relaxiert bei genau der Temperatur zum Gleichgewichtswert, bei der die thermische Ausdehnung eine Anomalie zeigt (**Abbildung 8.6**).

Die in Gegenwart von Pinningzentren in einem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Einkristall auftretenden Anomalien in der thermischen Ausdehnung und der Magnetisierung zeigen also das typische Relaxationsverhalten, wie man es von konventionellen glasformenden Flüssigkeiten kennt. Ein kinetischer Glasübergang findet man bei ihnen als Folge eines Unterkühlens des Schmelzübergangs in Gegenwart von Kristallisationsbarrieren. Hier wird die Kristallisation nicht durch Unterkühlen verhindert, sondern durch Flussverankerung.

8.2.2 Dotierungs-, Feld- und Winkelabhängigkeit des Glasübergangs

Die Experimente aus **Kapitel 8.2.1** stammen von einer vollständig mit Sauerstoff beladenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ -Probe. Vollständig mit Sauerstoff beladene Proben zeichnen sich durch eine geringe Anisotropie $\Gamma = \xi_{ab}/\xi_c \approx 5$ aus [Rou98]. Dies führt dazu, dass die elastische Energie der Vortexmaterie bei Feldorientierung parallel zur c -Achse über den gesamten experimentell zugänglichen Feldbereich größer als die Pinningenergie ist [Crab97, Bran95, Bla94].

Reduzierung des Sauerstoffgehalts hat im Wesentlichen drei Auswirkungen auf die Vortexmaterie in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$:

- Eine Erhöhung der effektiven Unordnung durch Sauerstoffleerstellen in den Cu-O Ketten und damit eine Erhöhung der Pinningkraft [Küp96, Erb96].
- Eine Vergrößerung der Anisotropie des Supraleiters und damit eine Verkleinerung der elastischen Energie der Vortices für eine Feldorientierung parallel zur c -Achse.
- Eine Verkleinerung der Kondensationsenergie.

Die ersten beiden Effekte führen dazu, dass die Pinningenergie schon bei kleineren Feldern die elastische Energie des Vortextgitters überwiegt, weshalb man in der Magnetisierung einen ausgeprägten ‘Fishtail’-Effekt beobachtet [Küp96, Küp98, Crab97, Bla94].

Die thermische Ausdehnung irreversibler Proben zeigt bei allen Sauerstoffgehalten $x=6.70, 6.86, 6.90, 6.95$ und 7.0 sehr ähnliche Anomalien bei einer Temperatur T_g , wie die vollständig mit Sauerstoff beladene Probe, deren Größe und Halbwertsbreite mit zunehmendem Feld zunimmt. Mit abnehmendem Sauerstoffgehalt vergrößert sich der Abstand der Anomalien zu T_C deutlich, was sich durch die Zunahme der Anisotropie $\Gamma = \xi_{ab}/\xi_c$ mit abnehmendem Sauerstoffgehalt der Proben erklären lässt, die auch in reinen Proben eine Absenkung der Schmelztemperatur des Vortextgitters zur Folge hat [Schi93, Rap00]. Im Folgenden wird der Einfluss der Dotierung, des Feldes und der Orientierung der Kristallachsen zum angelegten Magnetfeld untersucht.

Knickstelle im Verlauf der T_g -Linie im H - T -Phasendiagramm bei $x=6.95$

Eine Besonderheit zeigt die Probe mit $x=6.95$ im Verlauf der T_g -Linie im H - T -Phasendiagramm: bei $\mu_0 H \approx 6$ T einen Knick in der Irreversibilitätslinie [Rou98, Rou98b]. Die Knickstelle wurde als ein kritischer Punkt interpretiert, da in hochreinen Proben hier die Schmelzlinie 1. Ordnung des Vortextgitters endet und bei höheren Feldern eine amorphe feste Vortextphase in einem mehr kontinuierlichen Übergang in die flüssige Phase übergeht. Die Anomalien in der b -Achse sind hier relativ klein und ändern die Form deutlich bei Feldern oberhalb von 6 T: während die Anomalie bei T_g in kleinen Feldern eine positive Signatur hat und recht scharf ist, kommt in Feldern von $\mu_0 H > 6$ T ein negativer, relativ breiter Beitrag bei tieferen Temperaturen hinzu. In **Kapitel 8.2.3** wird über eine Analyse der Kinetik gezeigt, dass es sich hierbei um einen durch Unordnung induzierten Übergang von einer Glasphase bei kleinen Feldern in eine andere bei hohen Feldern handeln muss, der bei dieser Dotierung bei 6 T stattfindet.

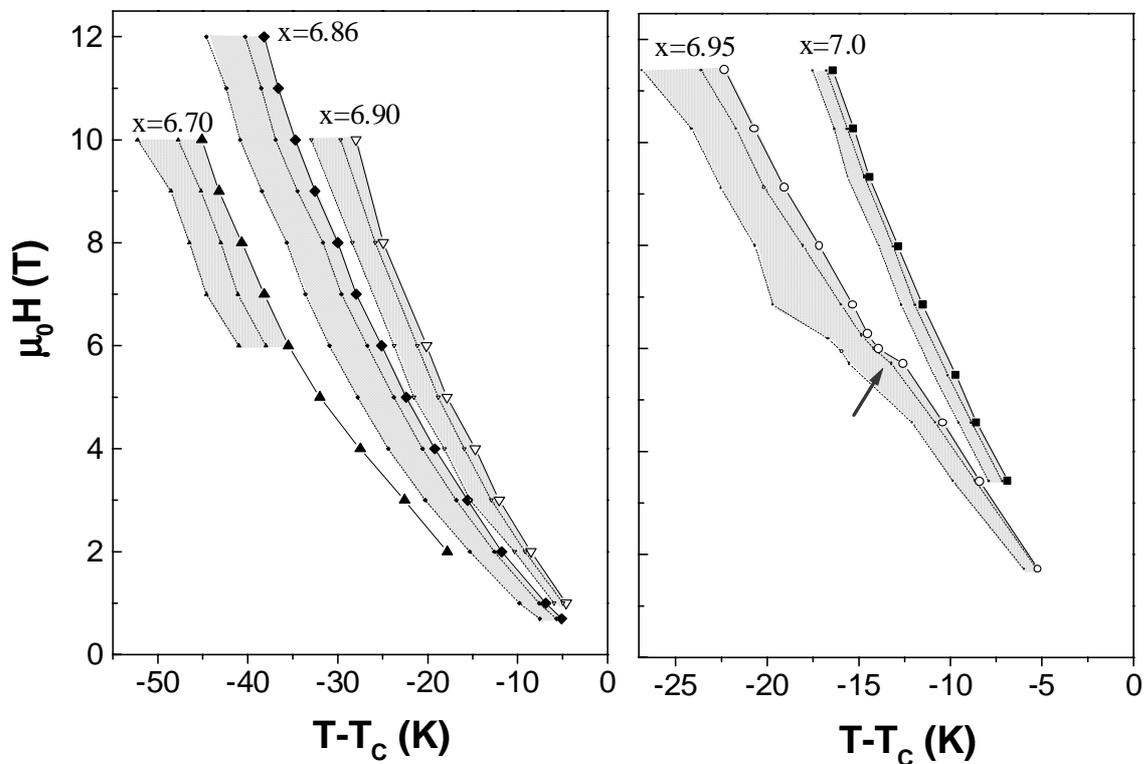


Abbildung 8.11 Verlauf der Anomalien bei T_g im H - T -Phasendiagramm von für unterschiedliche Dotierungen. Für jede Dotierung sind drei Linien eingezeichnet: der Onset bei hohen Temperaturen, sowie die Werte auf halber Höhe der Anomalien. Der Verlauf der Kurve für $x=6.95$ zeigt eine Unstetigkeit bei $\mu_0 H \approx 6$ T (Pfeil).

Abbildung 8.11 zeigt den Verlauf des Onsets der Anomalien im thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei hohen Temperaturen für unterschiedliche Sauerstoffgehalte der Proben ($x=6.7$, 6.86, 8.90, 6.95 und 7.0). Während dieser für alle anderen Sauerstoffgehalte glatt ist, zeigt die Probe mit $x=6.95$ eine deutliche Unstetigkeit bei 6 T. **Abbildung 8.12** zeigt diesen für die a -Achse der Probe mit $x=6.95$ im Vergleich mit einer verzwilligten $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Probe mit $x=6.98$. Die $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$ -Probe zeigt eine sehr ähnliche Unstetigkeit bei 6.3 T (Die $\alpha(T,H)$ Messungen beider Proben in der Nähe der Unstetigkeit im Phasendiagramm werden im Anhang (10.2) gezeigt).

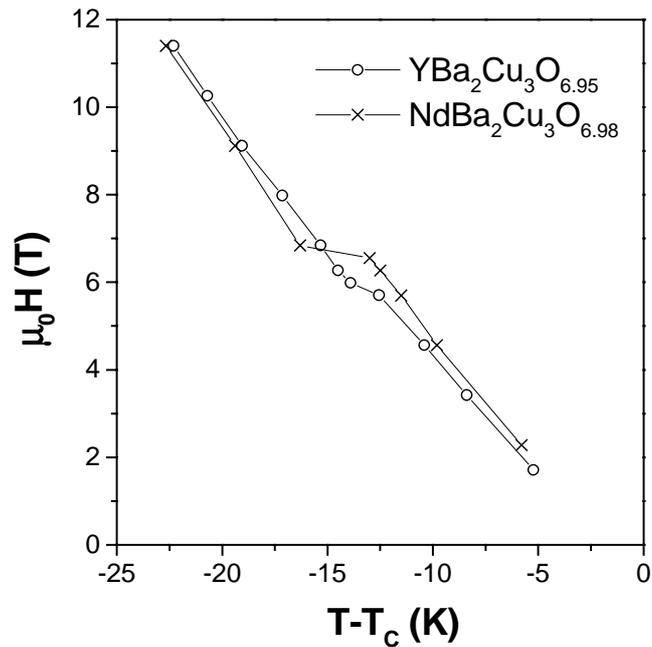


Abbildung 8.12 T_g -Onset der Anomalien bei hohen Temperaturen für eine $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Probe mit $x=6.95$ (Kreise) im Vergleich mit dem einer verzwilligten $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Probe mit $x=6.98$ (Kreuze).

Relative Breite des Glasübergangs in Abhängigkeit von Feld, Temperatur und Sauerstoffgehalt

Eingezeichnet sind in **Abbildung 8.11** außerdem zwei Linien, die jeweils der halben Höhe der Anomalien bei höherer und bei tieferer Temperatur entsprechen, mit denen man deren Halbwertsbreite bestimmen kann. Diese nimmt für die überdotierte Probe mit $x=7.0$ nur geringfügig zu, für $x=6.95$ nimmt sie dann oberhalb der Unstetigkeit bei 6 T deutlich schneller zu, während sie für weiter unterdotierte Proben mit dem Feld zunimmt (siehe auch **Abbildung 8.13**).

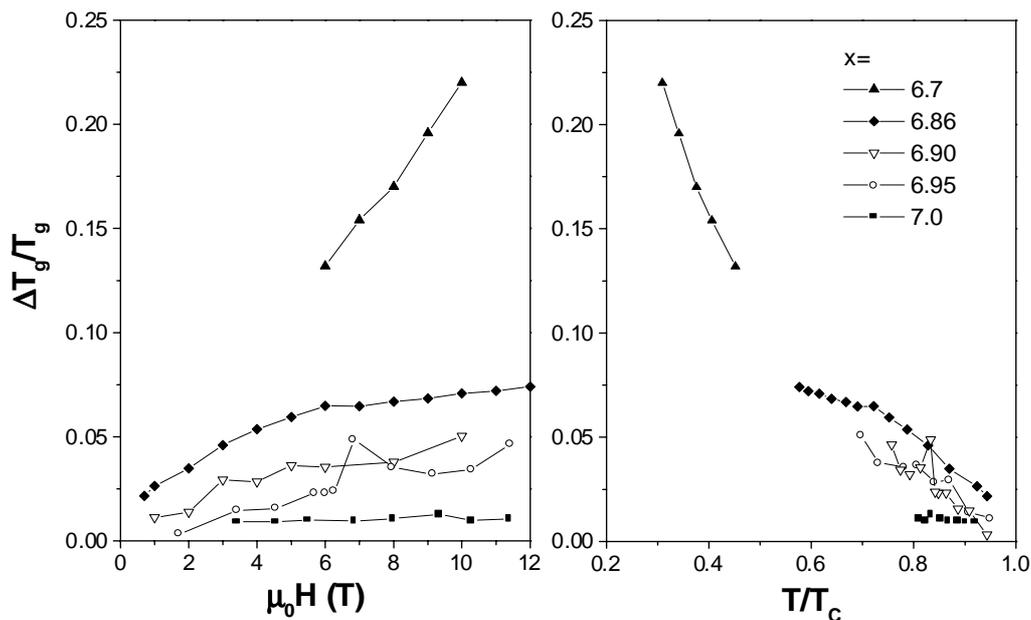


Abbildung 8.13 Relative Halbwertsbreite $\Delta T_g/T_g$ der Anomalien für die unterschiedlichen Dotierungen x aufgetragen über dem angelegten Magnetfeld (links) und der reduzierten Temperatur T/T_c (OT) (rechts).

Abbildung 8.14 a) zeigt links, wie die Breite der Anomalien mit abnehmendem Sauerstoffgehalt der Probe immer weiter zunimmt. Dies wird deutlich in einer Auftragung über der reduzierten Temperatur T/T_g , da die Steigung der T_g -Linien im H - T -Phasendiagramm durch die größere Anisotropie der Proben mit abnehmendem Sauerstoffgehalt immer kleiner wird. Durch Skalieren der Daten in Richtung der x -Achse lassen sich die Anomalien für alle gemessenen Dotierungen aufeinanderlegen (**Abbildung 8.14 a**) rechts). Die Form der Anomalien bei T_g ist demnach universell. **Abbildung 8.14 b)** wurden die gleichen Anomalien aus **Abbildung 8.14 a**) über der reduzierten Temperatur $(T-T_C)$ aufgetragen, die nochmals durch die Temperaturdifferenz T_g-T_C normiert wurde. In dieser Auftragung fallen die Daten für $x=6.86$, 6.90 und 6.95 übereinander, was nahe legt, dass die Breite der Anomalie bei Feldern oberhalb der Knickstelle in der T_g -Linie im Wesentlichen durch $\Delta T = T_g - T_C$ bestimmt wird.

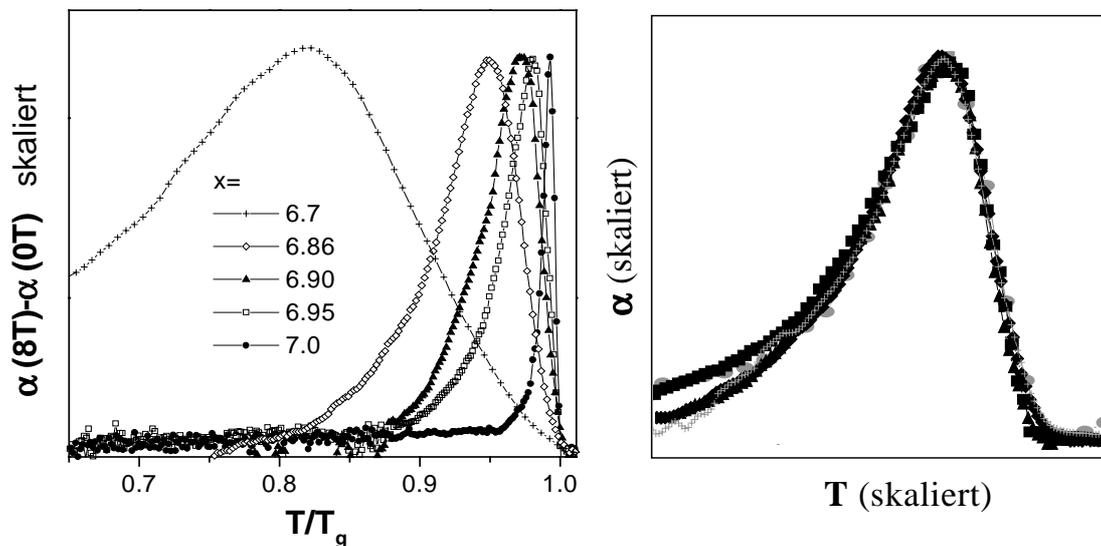


Abbildung 8.14 a) Links: Dotierungsabhängigkeit der Anomalien bei T_g für $\mu_0 H = 8$ T über der reduzierten Temperatur T/T_g aufgetragen. Rechts: Durch lineare Skalierung der x - und der y -Achse lassen sich die Anomalien für alle unterschiedlichen Sauerstoffgehalte aufeinanderlegen.

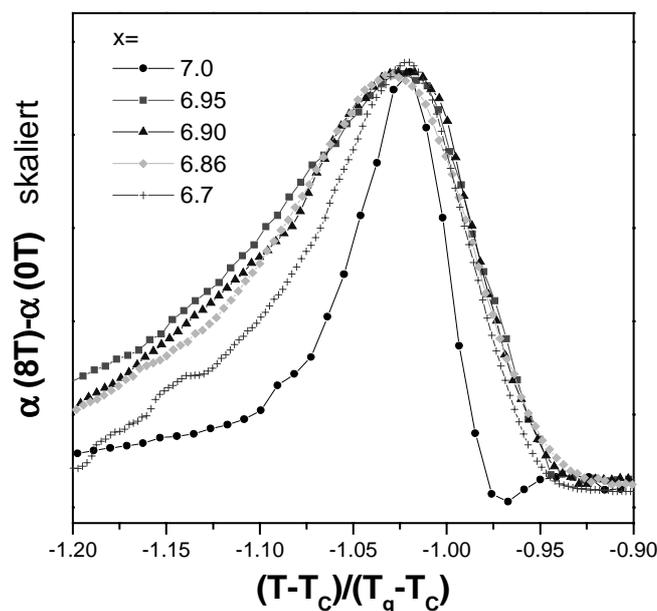


Abbildung 8.14 b) Anomalien bei T_g für $\mu_0 H = 8$ T über der reduzierten Temperatur $(T-T_C)$ aufgetragen, die nochmals durch die Differenz von T_g und $T_C(H=0)$ normiert wurde.

Winkelabhängigkeit der Anomalien und Anisotropie der Proben

Die Temperatur T_g ist für zunehmende Winkel θ zwischen dem Magnetfeld und der orthorhombischen c -Achse deutlich höher und folgt ungefähr dem Verlauf der **Formel 8.1**, wie man ihn für $B_{C2}(\theta)$ eines anisotropen Supraleiters erwartet (siehe **Abbildung 8.15 b**) [Rou98]:

$$B_{C2}(\theta) \propto (\Gamma^{-2} \sin^2 \theta \cos^2 \theta)^{-0.5} \quad (8.1)$$

Abbildung 8.15 c) zeigt, dass $\alpha_a(T)$ für $\mu_0 H = 7$ T parallel zur b -Achse und für $\mu_0 H = 1$ T parallel zur c -Achse aufeinander fällt, woraus man die Anisotropie dieser Probe für $x=6.95$ als $\Gamma = \xi_b / \xi_c \approx 7$ abschätzen kann. Die Winkelabhängigkeit der Glaslinie im H - T -Phasendiagramm wurde nur für diese Probe gemessen, da es zur Winkelabhängigkeit der Irreversibilitätslinie und zur Anisotropie in Abhängigkeit von der Dotierung sehr gute Literaturdaten gibt [Schi98, Rou98].

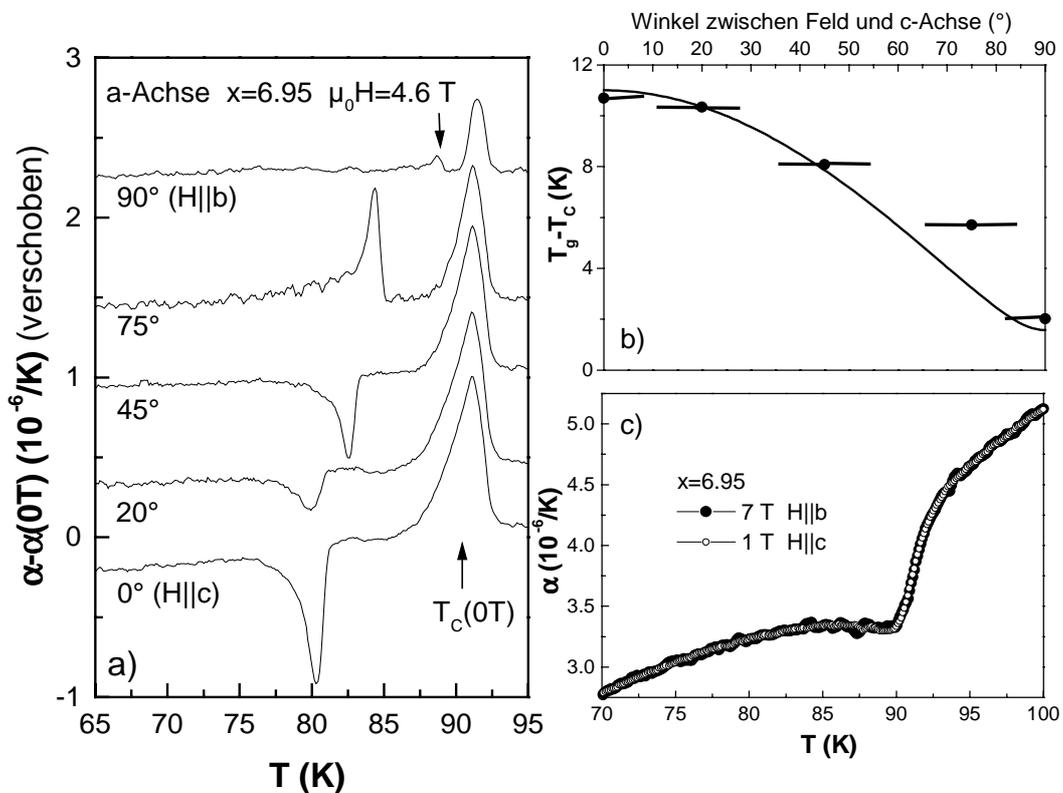


Abbildung 8.15 a) Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient längs der a -Achse für $x=6.95$ bei unterschiedlichen Orientierungen der c -Achse relativ zum angelegten Magnetfeld, nach Abzug der Nullfeldmessung und relativ zueinander verschoben ($\theta=0$ entspricht $H \parallel c$ -Achse, $\theta=90^\circ$ $H \parallel b$ -Achse). **b)** Differenz von T_g und $T_c(H=0)$. Die durchgezogene Linie beschreibt die Winkelabhängigkeit des oberen kritischen Feldes: $B_{C2}(\theta) \propto (\Gamma^{-2} \sin^2 \theta \cos^2 \theta)^{-0.5}$, zu der die Schmelzlinie des Vortextgitters in einer Probe ohne Flussverankerung proportional sein sollte [Rou98]. **c)** Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient längs der a -Achse bei $x=6.95$ für $\mu_0 H = 7$ T $\parallel b$ und 1 T $\parallel c$.

Vorzeichen der Anomalien in $\alpha(T)$

Auffallend ist, dass Messungen längs der gleichen Kristallachse bei unterschiedlichen x -Werten Anomalien sowohl mit positiver als auch mit negativer Signatur zeigen, die sich deutlich in der Größe unterscheiden. Wie in **Kapitel 8.1** gezeigt wurde, lässt sich die Anomalie auf den Zerfall supraleitender Ströme zurückführen, die beim Abkühlen kontinuierlich durch Nichtgleichgewichtsphänomene in einer glasartigen Phase in Gegenwart von Flussveranker-

ung entstehen. Das Vorzeichen der Ströme relativ zum angelegten Feld scheint dabei extrem empfindlich von der exakten Orientierung der Probe zum Feld abzuhängen, so dass man bei einer Ungenauigkeit von wenigen Grad je nach dem eine Kompression oder eine Dekompression der Kristallachsen durch magnetostruktive Effekte beobachten kann. Dies lässt sich in **Abbildung 8.15** beobachten. Hier wurde die Orientierung der Probe mit $x=6.95$ (a -Achse) relativ zum angelegten Feld schrittweise um 90° gedreht, ohne die Probe dabei auszubauen. Das Vorzeichen der Anomalie ist bei Winkeln von $0^\circ < \theta < 75^\circ$ negativ, für $\theta \geq 75^\circ$ ist das Vorzeichen positiv. Das Vorzeichen der Anomalie hängt vermutlich im Wesentlichen vom davon ab, wie kleinste Orientierungsänderungen von Oberflächen, Rissen und Zwillingswänden relativ zum Magnetfeld die Richtung der beim Abkühlen entstehenden Nichtgleichgewichtsströme beeinflussen, und enthält damit keine physikalische Information. Im Gegensatz dazu sind die Halbwertsbreite und die Temperatur, bei der die Anomalie auftritt, völlig reproduzierbar und hängen nur von der Aufheizrate, dem Magnetfeld und der Dotierung der Probe ab und enthalten damit wichtige physikalische Information über die Kinetik der Vortex-Glasphasen. Auch die genaue Form der Anomalie ist unter den gleichen Rahmenbedingungen völlig reproduzierbar und nur von der Abkühl-Vorgeschichte abhängig.

8.2.3 Auswertung der Kinetik: Ein sehr fragiler Glasübergang in der Vortexmaterie

Die Proben zeigen bei allen Dotierungen eine Abhängigkeit der Glastemperatur T_g von der Aufheizrate und der Form der Anomalie im thermischen Ausdehnungskoeffizienten von der vorhergehenden Abkühlrate und zeigen damit das typische Verhalten eines kinetischen Glasübergangs (**Abbildung 8.16**). Aus der Verschiebung von T_g in Abhängigkeit von der Aufheizrate lässt sich mit Hilfe eines Arrheniusplots die Aktivierungsenergie und die typische Frequenz des Glases ('Probierfrequenz') bestimmen.

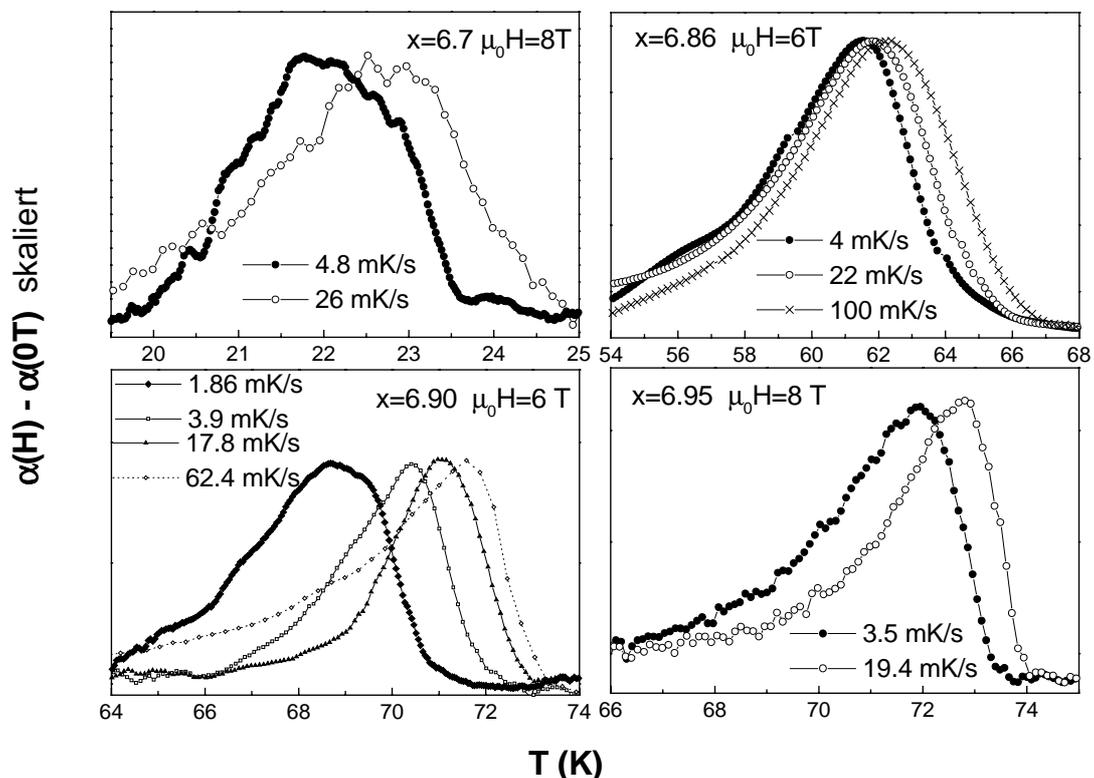


Abbildung 8.16 Verschiebung der Anomalien in der thermischen Ausdehnung für einen Sauerstoffgehalt von $x=6.70$, 6.86 , 6.90 und 6.95 beim Aufheizen mit unterschiedlichen Heizraten.

Unterkühlte Flüssigkeiten zeigen eine große Bandbreite unterschiedlicher Relaxationsverhalten, die man durch die Klassifizierung von C.A. Angell [Ang91] in ‘starke’ und ‘fragile’ Flüssigkeiten charakterisieren kann. Relaxationsprozesse starker Flüssigkeiten folgen einem Arrheniusverhalten, während fragile sehr komplexe Flüssigkeiten sind, deren Relaxationsverhalten stark von einem solchem Arrheniusverhalten abweicht. Im folgenden Abschnitt wird das Relaxationsverhalten dieses glasartigen Übergangs untersucht, um zu sehen, ob man diese glasartige Vortexphase mit strukturellen Glasphasen unterkühlter Flüssigkeiten vergleichen kann. Ein Maß für die Fragilität einer unterkühlten Flüssigkeit lässt sich aus der Kinetik eines Glasübergangs, der häufig als Folge eines Unterkühlens des Schmelzübergangs durch die mit abnehmender Temperatur schnell anwachsende Relaxationszeit auftritt, über den Arrheniusplot aus der Temperaturabhängigkeit der Viskosität bzw. der Relaxationszeit bestimmen. In einer sehr starken, unterkühlten Flüssigkeit sind die individuellen Relaxationsprozesse voneinander unabhängig. Eine solche Flüssigkeit zeigt ein Arrheniusverhalten und erscheint damit im Arrheniusplot als Gerade (siehe **Abbildung 8.17**). Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit hat die Form (8.2):

$$\tau(T) = \nu_0^{-1} \cdot \exp\left[\frac{E_a}{kT}\right] \quad (8.2)$$

mit E_a : Aktivierungsenergie
 ν_0 : typische Frequenz des Systems

Eine sehr fragile (komplexe) unterkühlte Flüssigkeit zeigt dagegen eine starke Krümmung im Arrheniusplot (siehe **Abbildung 8.17**). Das Temperaturverhalten der Relaxationszeit lässt sich gewöhnlich über einen großen Temperaturbereich mit der Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung (8.3) beschreiben [Deb01]:

$$\tau(T) = B \cdot \exp\left[\frac{A}{k(T - T_0)}\right] \quad (8.3)$$

mit A und B als von der Temperatur unabhängige Konstanten.

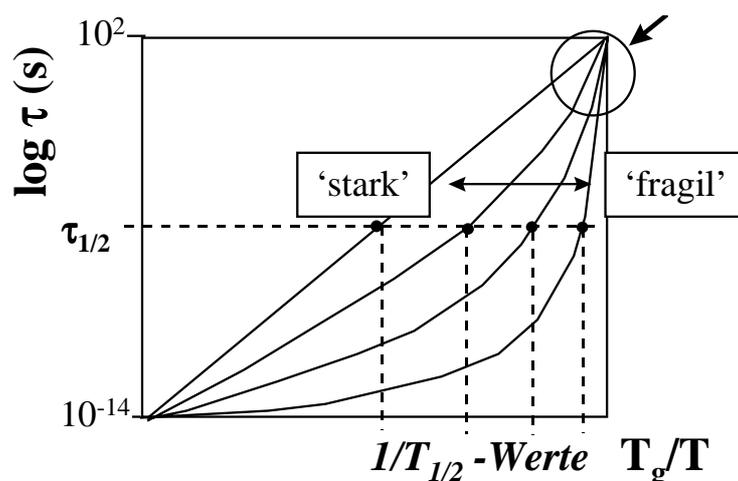


Abbildung 8.17 Schematischer Arrheniusplot zur Veranschaulichung der Komplexität einer glasformenden Flüssigkeit. Eine ‘starke’ Flüssigkeit zeigt ein Arrheniusverhalten, während eine ‘fragile’ Flüssigkeit eine Krümmung im Verlauf der Relaxationszeit aufweist. Mit Hilfe der zur Relaxationszeit $\tau_{1/2}$ gehörenden $1/T_{1/2}$ Werte lässt sich ein Maß für die Komplexität in Form einer Zahl $F_{1/2}$ mit $0 < F_{1/2} < 1$ definieren (siehe Text). Der Kreis rechts oben mit dem Pfeil zeigt das experimentelle Zeitfenster der thermischen Ausdehnungsexperimente.

Eine erste Abschätzung der Fragilität aus dem Glasübergang in der thermischen Ausdehnung erhält man, indem man die Relaxationszeit bei T_g mit **Formel 8.4** aus der Verschiebung von T_g in Abhängigkeit von der Heizrate berechnet (siehe **Abbildung 8.18**):

$$\tau(T_g) = \frac{k_B \cdot T_G}{E_a} \cdot \frac{T_G}{|r|} \quad [\text{Nage00, Nage01}] \quad (8.4)$$

Trägt man die so berechnete Relaxationszeit in einem Arrheniusplot über $1/T_g$ auf, findet man gewöhnlich ein lineares Verhalten. Dies liegt daran, dass man die Heizrate (Kühlrate) in thermischen Ausdehnungsexperimenten gewöhnlich höchstens über 2-3 Größenordnungen variieren kann. Um ein Vogel-Tammann-Fulcher Verhalten zu erkennen, benötigt man jedoch Messungen über viele Größenordnungen.

Nimmt man dennoch ein einfaches Arrheniusverhalten (**Formel 8.2**) an und bestimmt hiermit die Werte für Aktivierungsenergie (E_a) und Vorfaktor (ν_0), so erhält man für die vollständig mit Sauerstoff beladene Probe ($x=7.0$) die Werte $E_a=2.4\pm 0.1$ und $\nu_0=10^{360\pm 50}$. Solche Werte sind ‘unphysikalisch’ und direkt auf die Abweichung von einem Arrheniusverhalten zurückzuführen. Einen Wert der Aktivierungsenergie in der Größenordnung von $E_a=1$ eV ist typisch für die Potentialbarriere eines Umordnens von Atomen in einem Festkörper. Für die Wechselwirkungsenergie von Vortices mit Pinningzentren erwartet man viel kleinere Barrieren. Man findet solche unphysikalischen Relaxationsparameter aber bei sehr komplexen Relaxationsphänomenen z.B. in Spingläsern [Myd93], oder sehr fragilen strukturellen Gläsern [Deb01, Ang91]. Sie sind direkt mit einem Nichtarrheniusverhalten verknüpft. Die gefundenen Relaxationsparameter für $x=7.0$ weisen also auf eine sehr hohe Fragilität hin.

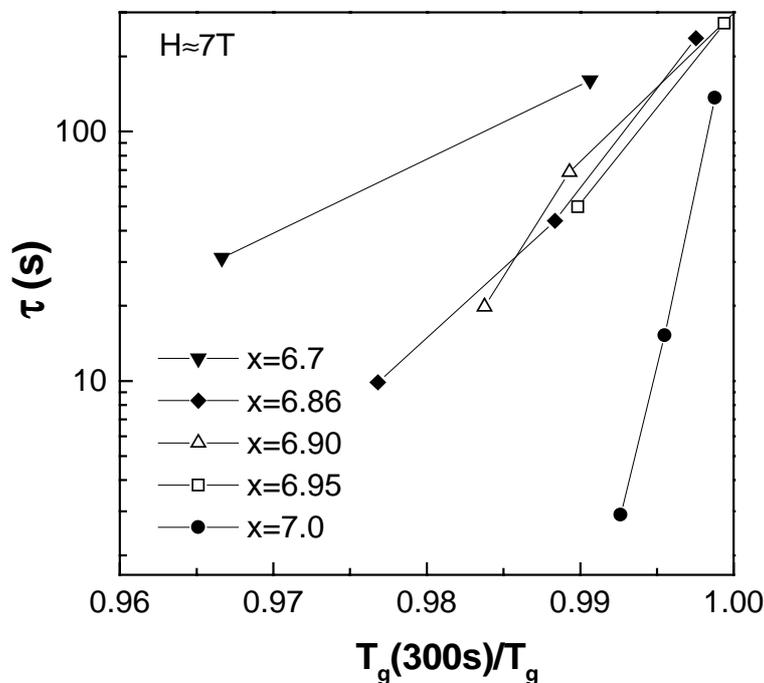


Abbildung 8.18 Arrheniusplot der anhand **Formel 8.4** bestimmten Relaxationszeit τ über $1/T_g$ (auf $T_g(300s)$ normiert) für verschiedene Sauerstoffgehalte x der Proben für $\mu_0 H \approx 7$ T. Aus der Steigung im Arrheniusplot ergibt sich direkt die Aktivierungsenergie E_a und die charakteristische Frequenz ν_0 .

x	E_a (eV)	ν_0 (s ⁻¹)
6.70	0.06 ± 0.1	$10^{-27 \pm 10}$
6.86	0.36 ± 0.1	$10^{-64 \pm 15}$
6.90	0.37 ± 0.1	$10^{-57 \pm 15}$
6.95	0.48 ± 0.1	$10^{-75 \pm 15}$
7.0	2.40 ± 0.5	$10^{-270 \pm 50}$

Tabelle 8.1 Aus dem Arrheniusplot in **Abbildung 8.18** bestimmte Werte für die Aktivierungsenergie E_a und Vorfaktor ν_0 für die verschiedenen Sauerstoffgehalte x der Proben.

8.2.4 Hinweise auf die Existenz zweier unterschiedlicher Vortex-Glasphasen

Ein quantitatives Maß für die Fragilität, welches mit den kinetischen Parametern E_a und dem Vorfaktor ν_0 sehr eng verknüpft ist, stellt die relative Breite $\Delta T_g/T_g$ des Temperaturbereichs dar, über den die Kinetik der unterkühlten Flüssigkeit im experimentellen Zeitfenster ‘einfriert’ [Ito99]. Diese Größe ist experimentell über die Breite der Anomalie bei T_g in thermodynamischen Experimenten am einfachsten zugänglich. In den thermischen Ausdehnungsmessungen wurde diese aus der Halbwertsbreite der Anomalien beim Aufheizen nach schnellem Abkühlen gewonnen. Bei einer Breite von $\Delta T_g \approx 1$ K für einen Sauerstoffgehalt von $x=7.0$ erhält man einen Wert von $\Delta T_g/T_g \approx 0.01$. Einen solchen Wert erwartet man für ein extrem fragiles System [Ito99]. **Abbildung 8.19** zeigt die Korrelation von E_a und $\Delta T_g/T_g$, die beide ein Maß für die Fragilität einer glasformenden Materie darstellen, in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt x .

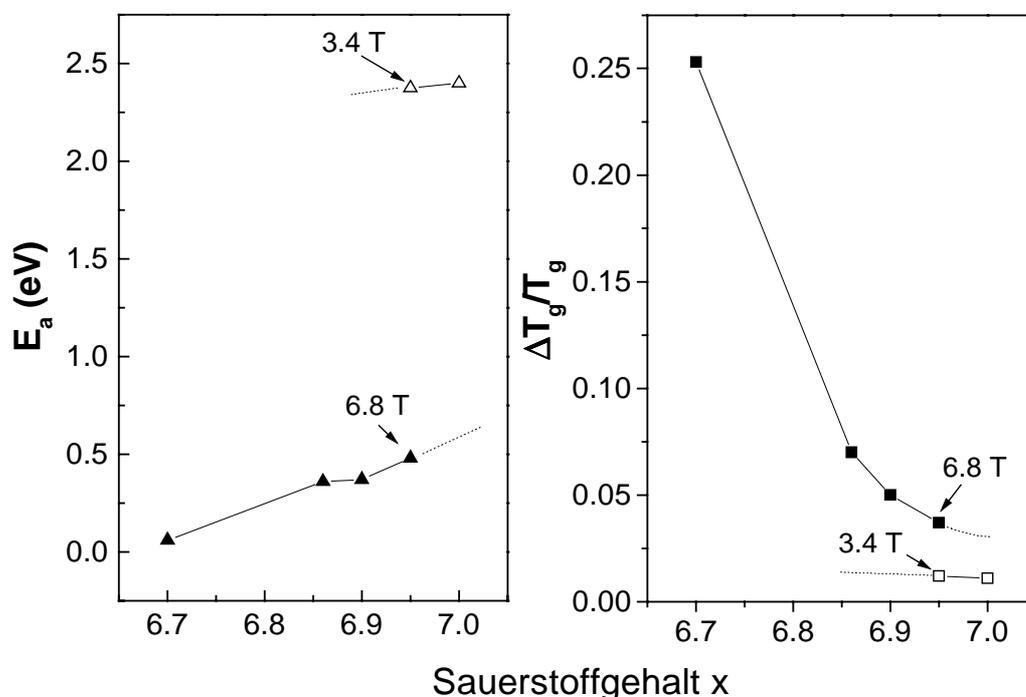


Abbildung 8.19 Halbwertsbreite $\Delta T_g/T_g$ und aus dem Arrheniusplot in **Abbildung 8.18** bestimmte Aktivierungsenergie E_a bei 7 T und 3.4 T. Die Daten zeigen eine Art Phasenübergang 1. Ordnung, der bei einem Sauerstoffgehalt von $x=6.95$ bei 6 T stattfindet. Die gefüllten Symbole gehören zur Phase, die in höheren Magnetfeldern bei kleinerem Sauerstoffgehalt auftritt, während die offenen Symbole zur Phase gehören, die bevorzugt bei kleineren Magnetfeldern und größerem Sauerstoffgehalt auftritt.

Die Aktivierungsenergie E_a wird wie auch die typische Frequenz ν_0 mit abnehmendem Sauerstoffgehalt kleiner, während die relative Breite $\Delta T/T_g$ des Glasübergangs stark zunimmt (**Tabelle 8.1** und **Abbildung 8.19**). Diese Größen zeigen damit mit abnehmender Ladungsträgerdichte eine Annäherung an physikalisch sinnvollere Werte für die Energieskala einer Vortexmaterie in Hochtemperatursupraleitern ($E_a \sim H_{C2}(0)^2 \cdot \Gamma^1 \cdot a_0 \approx 10^{-3} - 10^{-2}$ eV; mit $\Gamma \approx 5$ und $a_0 \approx 10^{-7} - 10^{-8}$ m dem mittleren Vortexabstand) und an typische Elektronenfrequenzen ($\nu_0 = 10^{14} - 10^{15} \text{ s}^{-1}$) und nähern sich damit an ein Arrheniusverhalten an. Die Aktivierungsenergie springt bei $x=6.95$ schlagartig auf einen größeren Wert. Das gleiche gilt für die relative Breite des Glasübergangs. Die Unstetigkeit im Verlauf der Aktivierungsenergie und der Halbwertsbreite des glasartigen Übergangs spricht damit für eine Art 'Phasenübergang' in Abhängigkeit von der Dotierung, der vom Charakter her von erster Ordnung wäre. Zwar handelt es sich bei den vorliegenden Phasen um kinetisch gehemmte glasartige Nichtgleichgewichtsphasen, aber die Unstetigkeit könnte auf einen Phasenübergang erster Ordnung in den zugrunde liegenden thermodynamischen Gleichgewichtsphasen zurückführbar sein und die Kinetik der Glasphasen stark beeinflussen. Gleichzeitig findet man bei $x=6.95$ die Unstetigkeit im Verlauf der T_g -Linie, die unterschiedliche Form der Anomalien in der b -Achse bei Feldern oberhalb und unterhalb der Unstetigkeit, sowie eine größere Halbwertsbreite in den Anomalien der a -Achse oberhalb der Unstetigkeit der T_g -Linie, was alles auf eine Änderung des Relaxationsverhaltens hinweist.

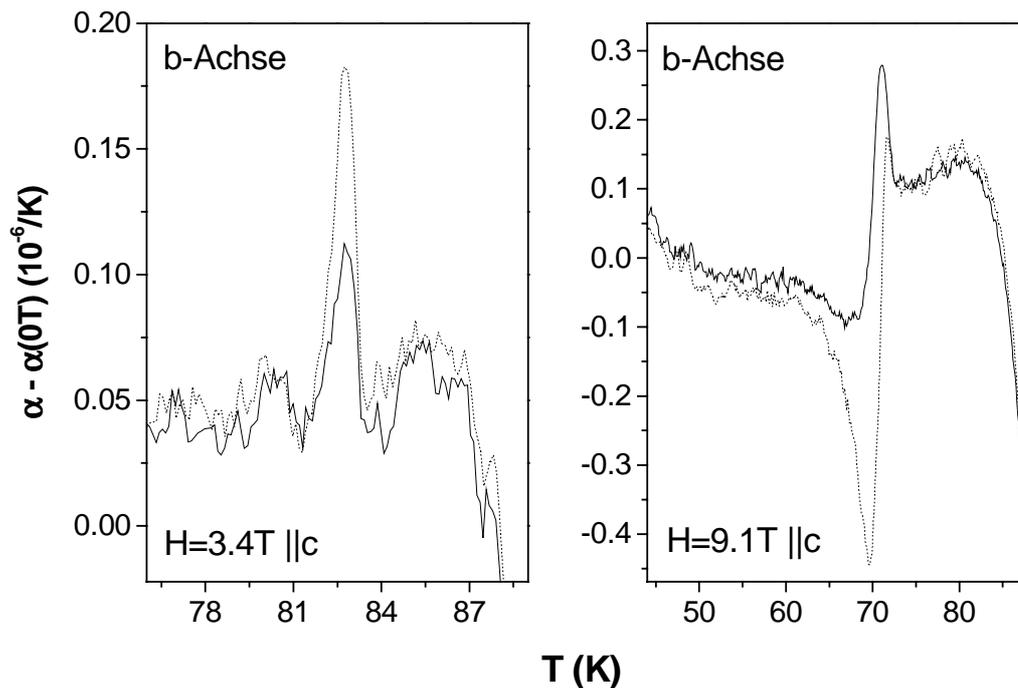


Abbildung 8.20 Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient längs der b -Achse für einen Sauerstoffgehalt $x=6.95$ ohne (gestrichelte Linie) und nach zwei Stunden Relaxation bei 50 K (durchgezogene Linie) beim Aufheizen mit einer Rate von 18 mK/s in 3.4 T und 9.1 T parallel zur c -Achse orientiert.

Um das unterschiedliche Relaxationsverhalten bei $x=6.95$ für Felder größer und kleiner als 6 T genauer zu untersuchen, wurden Relaxationsexperimente durchgeführt. In **Abbildung 8.20** sind Daten b -Achse in $\mu_0 H = 3.4 \text{ T}$ und 9.1 T dargestellt. Die gestrichelte Linie zeigt das Verhalten nach Abkühlen der Probe mit einer Rate von -90 mK/s. Im Falle der durchgezogenen Linien wurde ebenfalls mit -90 mK/s schnell abgekühlt, anschließend wurde die Probe jedoch wieder auf 50 K aufgewärmt und diese Temperatur für zwei Stunden gehalten. Es folgte

ein erneutes Abkühlen bis 7 K mit anschließendem Aufheizen mit einer Rate von +18 mK/s. In einem Feld von 3.4 T haben die Anomalien bei T_g beim Aufheizen in beiden Experimenten die gleiche Form; sie ist nach dem Relaxationsprozess bei 50 K nur geringfügig kleiner geworden. In 9.1 T unterscheidet sich jedoch die Form der Anomalien bei T_g in den beiden unterschiedlichen Experimenten. Der positive Beitrag ist deutlich auf Kosten des negativen Beitrags gewachsen.

Die Experimente sprechen also deutlich für das Auftreten zweier unterschiedlicher kinetischer Glasphasen. Eine Unstetigkeit der T_g -Linie in H - T -Phasendiagramm lässt sich nur für $x=6.95$ beobachten.

8.3 Diskussion

8.3.1 Fazit der Experimente

In Proben mit Flussverankerung wurde anstelle eines Vortexschmelzübergangs ein kinetischer Glasübergang gefunden. Für die Dotierung von $x=6.95$, sowie für eine $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$ -Probe wurden deutliche Hinweise auf die Existenz zweier unterschiedlicher Glasphasen gefunden, die sich im Relaxationsverhalten unterscheiden. In vergleichbaren Proben beobachtet man bei Erhöhung des Feldes einen ausgeprägten ‘Peak’- bzw. ‘Fishtail’-Effekt im kritischen Strom, dessen Auftreten auf den Phasenübergang von einer Bragg-Glasphase (geringe Flussverankerung, kleiner kritischer Strom) [Gia00] in eine Vortexglasphase (starke Flussverankerung, großer kritischer Strom) [Fis91] bei Erhöhung des Feldes zurückgeführt wurde. Die Bragg-Glasphase wurde wie auch die Vortexglasphase als thermodynamische Phase postuliert, die über einen thermodynamischen Phasenübergang in die flüssige Vortexphase übergeht. Als treibende Kraft wurde das Abnehmen der elastischen Energie der Vortexmaterie längs der Feldrichtung bei zunehmendem Feld, sowie die Zunahme der ‘effektiven Unordnung’³ in der Kristallstruktur des Supraleiters angenommen, welche zu einer Zunahme der Pinningenergie führt.

Die hier gezeigten Experimente zeigen aber das typische Verhalten kinetischer Glasphasen, die in Form eines kinetischen Glasübergangs in eine flüssige Phase übergehen. Das mikroskopische Arrangement der Vortices könnte in diesen kinetischen Glasphasen aber sehr ähnlich wie in den beiden postulierten thermodynamischen Phasen sein: für kleine Felder ist die Steifigkeit der Vortices groß, man würde eine kinetische Glasphase aus nahezu geradlinigen Vortices erwarten. Die translatorische Ordnung des Vortextitters wäre durch die eingefrorene Unordnung zerstört, während die topologische Ordnung bei geringer Unordnung noch teilweise erhalten sein könnte, wie es für die Bragg-Glasphase beschrieben wurde [Gia00]. Bei hohen Feldern wird die elastische Energie der Vortexmaterie klein, als eine Folge könnten sich die Vortices verbiegen und sich an die kristalline Unordnung des Supraleiters anpassen. Man würde dann eine kinetische Glasphase aus stark gekrümmten und ineinander verschlungenen Vortices erwarten, wie es für die Vortexglasphase von Fisher *et al.* [Fis91] beschrieben wurde. Da sich mit abnehmendem Sauerstoffgehalt der Proben die Anisotropie stark ändert, ist anzunehmen, dass der Übergang von der einen in die andere Glasphase für Dotierungen

³ Die Unordnung der Kristallstruktur des Supraleiters ist natürlich vom Magnetfeld unbeeinflusst. Durch die Abnahme der Steifigkeit der Vortices längs der Feldrichtung bei Erhöhung des Feldes ändert sich aber das Verhältnis von Pinningenergie zur elastischen Energie der Vortices, so dass der Einfluss der Unordnung auf die Vortices immer größer wird.

$x < 6.95$ unterhalb von $\mu_0 H = 1$ T stattfindet, wo es schwer wird, die Anomalien bei T_g aufzulösen, während er bei $x = 7.0$ erst weit oberhalb von $\mu_0 H = 11.4$ T stattfindet.

Eine Untersuchung des Relaxationsverhaltens am Glasübergang ergab für überdotierte Proben eine ungewöhnliche Komplexität ('Fragilität') der Relaxationsprozesse innerhalb der Glasphasen, die sich in der relativen Breite $\Delta T_g / T_g$ der Glasübergänge widerspiegelt. Mit abnehmender Dotierung nimmt diese Komplexität ab, und das Relaxationsverhalten nähert sich immer weiter einem Arrheniusverhalten an. Die extreme Komplexität des Relaxationsverhaltens könnte durch die Nähe des kinetischen Glasübergangs zu einem thermodynamischen Phasenübergang entstehen, der diesen stark beeinflusst. Fragiles Relaxationsverhalten in Gläsern wurde häufig durch die Nähe des kinetischen Glasübergangs zu einem Phasenübergang bei einer sogenannten Kauzmann-Temperatur T_K erklärt [Deb01, Kau48]. Möglicherweise stellen die theoretischen Beschreibungen des Phasenübergangs in die Vortexglasphase und in die Bragg-Glasphase solche Phasenübergänge dar, die aber experimentell nicht zugänglich sind, da das System bei einer höheren Temperatur in Form des kinetischen Glasübergangs aus dem thermodynamischen Gleichgewicht fällt. Dies wird in den folgende Abschnitten näher erläutert und untersucht.

Die relative Breite der T_g -Anomalien innerhalb der Glasphase, die bei höheren Feldern auftritt, zeigte eine eindeutige Abhängigkeit vom relativen Abstand der Temperatur T_g zu $T_C(H=0)$ (**Abbildung 8.14 b**). Die Breite der Anomalie wäre demnach für diese Dotierungen proportional zur Steigung der T_g -Linie im H - T -Phasendiagramm und damit im Wesentlichen durch die Anisotropie der Probe bestimmt (Die Anomalie für $x = 6.7$ ist vermutlich durch die Nähe zu $T = 0$ K etwas schmaler). Dies spricht dafür, dass zumindestens für diese Hochfeldglasphase die Komplexität des Relaxationsverhaltens auch durch die Nähe zu T_C ausgelöst wird. Bereits in **Kapitel 6** zeigte sich, dass sowohl der Onset, wie auch die Breite der T_g -Anomalien in der skalierten Auftragung des 3dXY-Modells übereinander fallen. Beides spricht dafür, dass 3dXY-Phasenfluktuationen des supraleitenden Ordnungsparameters das Relaxationsverhalten der Glasphasen in der Vortexmaterie stark beeinflussen. Dies wird in **Abschnitt 8.3.6** diskutiert.

8.3.2 Thermodynamische Evidenz für eine extrem fragile Vortexflüssigkeit

Von den unterschiedlichen glasartigen Phasen, die man in der Natur findet, haben Spingläser und strukturelle Gläser (wie z.B. normales Fensterglas) bisher die meiste Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Eine der zentralen Fragen bezüglich des Glaszustandes ist, ob ein 'Glas' eine thermodynamisch von der flüssigen Phase unterscheidbare Phase ist. Man nimmt an, dass dies eventuell für Spingläser zutrifft - wie auch für die theoretische Beschreibung des Vortexglases von D.S. Fisher *et al.* [Fis91] und des Bragg-Glases von T. Giamarchi *et al.* [Gia00] - während der Glasübergang in strukturellen Gläsern von kinetischer Natur ist. Die Relaxationsexperimente aus **Kapitel 8.2** sprechen dafür, dass der Glasübergang, der in Gegenwart von Flussverankerung den Vortexschmelzübergang ersetzt, von kinetischer Natur ist. Für extrem fragile Flüssigkeiten kann ein thermodynamischer Ursprung des Glasübergangs aber nicht ausgeschlossen werden und zumindestens für überdotierte Proben zeigt der Glasübergang in der Vortexmaterie ein ungewöhnlich fragiles Relaxationsverhalten. In den folgenden Abschnitten wird darum untersucht, was der Ursprung der Fragilität ist, und ob es Hinweise dafür gibt, dass die Vortexflüssigkeit in der Nähe eines thermodynamischen Phasenübergangs einfriert, bei dem möglicherweise eine thermodynamische Vortexglasphase mit einem Spinglas-ähnlichen Ordnungsparameter existiert, wie sie von Fisher *et al.* [Fis91] vorgeschlagen wurde. Während die Kategorisierung in starke und fragile Flüssigkeiten sehr brauchbar ist,

fehlt bis heute ein mikroskopisches Verständnis der Komplexität, welche zu unterschiedlichen Fragilitäten führen kann und den kinetischen Glasübergang stark beeinflusst. Auch ist es unklar welche Gemeinsamkeiten die unterschiedlichen Typen von glasartigen Zuständen (Spingläser, strukturelle Gläser,...) haben. Schon aus diesem Grund ist die Untersuchung von Glasphasen der Vortexmaterie mit ihrem außergewöhnlich komplexen Relaxationsverhalten von Interesse.

In einem kürzlich erschienenem Artikel von K. Ito *et al.* in der Zeitschrift *Nature* [Ito99] wurde gezeigt, dass man die Fragilität einer Flüssigkeit sowohl aus der Kinetik am Glasübergang, als auch aus deren Thermodynamik schon oberhalb des Glasübergangs bestimmen kann. Im Folgenden wird die Fragilität aus der Thermodynamik der flüssigen Vortexphase anhand von Entropiedaten der Literatur [Schi98] abgeschätzt. Eine Abschätzung der Fragilität aus der Kinetik des in der thermische Ausdehnung gefundenen Glasübergangs wurde schon in **Kapitel 8.2.3** durchgeführt. Aus dem Vergleich beider Fragilitätswerte soll auch herausgefunden werden, ob das Bild eines kinetischen Glasübergangs durch die Gegenwart von Pinningzentren, in Analogie zu unterkühlten strukturellen glasformenden Flüssigkeiten, schlüssig ist.

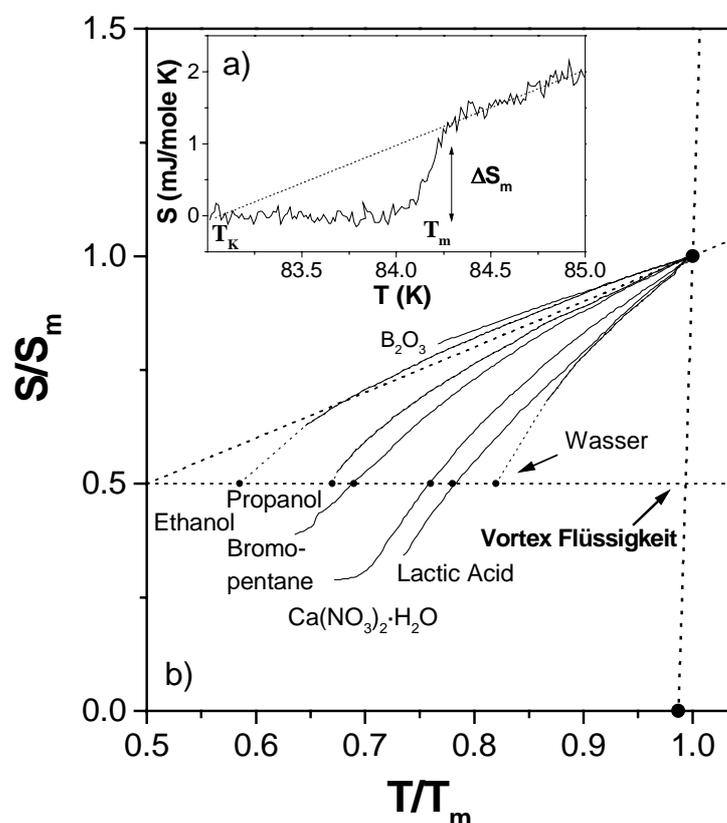


Abbildung 8.21 a) Entropie der Vortexmaterie von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ von A. Schilling *et al.* [Schi98]. Der vertikale Pfeil zeigt den Entropiesprung am Schmelzübergang. Die gestrichelte schwarze Linie ist eine Extrapolation der Entropie der flüssigen Phase unterhalb T_m zur Kauzmann-Temperatur T_K , wo die Entropie der flüssigen Phase unter die der kristallinen Phase fallen würde. **b)** Kauzmann-Plot (S/S_m über T/T_m) mit Daten verschiedener unterkühlter glasformender Flüssigkeiten von K. Ito *et al.* [Ito99]. Die Extrapolation der Entropie der flüssigen Phase unter den Schmelzübergang der Vortexmaterie zeigt, dass diese extrem ‘fragil’ ist.

Abbildung 8.21 a) zeigt Entropiedaten vom Schmelzübergang des Vortexgitters in einem reversiblen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Kristall von A. Schilling *et al.* die aus hochauflösenden spezifischen Wärmedaten gewonnen wurden [Schi98]. Beim Schmelzpunkt (T_m) des Gitters bei $T=84.2$ K erkennt man deutlich den für einen Phasenübergang 1. Ordnung typischen Sprung ΔS in der

Entropie. Oberhalb von T_m nimmt die Entropie durch die höhere Wärmekapazität der flüssigen Phase im Vergleich zu der kristallinen Phase schnell zu. Eine Extrapolation der Entropie der flüssigen Phase unterhalb der Schmelztemperatur (durchgezogene Linie in **Abbildung 8.21 a**) zeigt, dass die Entropie einer unterkühlten flüssigen Phase schon bei einer Temperatur von $T=T_m-1$ K unterhalb die der kristallinen Phase fallen würde. Dieser Schnittpunkt definiert die sogenannte Kauzmann-Temperatur T_K . Die Temperaturabhängigkeit der Entropie unterkühlter Flüssigkeiten zeigt zwar häufig eine leicht Krümmung [Ito99], durch die extreme Nähe von T_K zu T_m dürfte eine lineare Extrapolation aber gerechtfertigt sein. Seit dem berühmten Artikel von W. Kauzmann in 1948 [Kau48] ist die Frage, was mit einer unterkühlten Flüssigkeit bei dieser Temperatur passieren würde, eine der großen ungelösten Probleme in der Physik und Chemie geblieben. Ein Grund dafür ist, dass der kinetische Glasübergang immer oberhalb von T_K auftritt und einen davon abhält, das Verhalten der unterkühlten Flüssigkeit im thermodynamischen Gleichgewicht zu studieren.

Im Artikel von K. Ito *et al.* wurde gezeigt, dass das Verhältnis T_K/T_m ein gutes Maß für die Fragilität (Komplexität) einer unterkühlten Flüssigkeit ist. Um die Komplexität der flüssigen Phase der Vortexmaterie abzuschätzen, wird die Extrapolation aus **Abbildung 8.21 a**) in **Abbildung 8.21 b**) in einem sogenannten Kauzmann-Plot (S/S_m aufgetragen über T/T_m) zusammen mit Daten anderer unterkühlter Flüssigkeiten aufgetragen. Die Steigung der Entropiedaten in einem solchen Plot ist direkt mit dem Verhältnis T_K/T_m verknüpft. Je steiler die Entropiedaten einer unterkühlten Flüssigkeit, umso fragiler ist sie. Die Steigung der Extrapolation der flüssigen Phase der Vortexmaterie erscheint im Vergleich zu der konventioneller glasformender Flüssigkeiten fast senkrecht. Es lässt sich damit aus thermodynamischen Messungen eine extreme Fragilität einer unterkühlten flüssigen Vortexphase vorhersagen.

Die thermodynamische Fragilität einer unterkühlten Flüssigkeit lässt sich mit Hilfe des Kauzmann-Plots anhand **Formel 8.5** durch eine Zahl zwischen null und eins charakterisieren:

$$F_{1/2 \text{ cal}} = 2 \cdot (T_{1/2} / T_m) - 1 \quad (8.5)$$

Eine extrem komplexe Flüssigkeit hätte damit eine Fragilität $F_{1/2 \text{ cal}} \approx 1$, während unterkühlte Flüssigkeiten, deren Relaxationsverhalten einem Arrheniusverhalten ähnelt, einen Wert von $F_{1/2 \text{ cal}} \approx 0$ haben. Für die flüssige Phase der Vortexmaterie findet man einen Wert von $F_{1/2 \text{ cal}} = 0.99$, der sehr nahe bei eins liegt. Bisher galt unterkühltes Wasser nahe dem Schmelzpunkt mit einem Wert von $F_{1/2} \approx 0.7$ [Ito99] als die fragilste bekannte Flüssigkeit. Die flüssige Vortexmaterie zeigt im Vergleich dazu eine extreme Fragilität.

8.3.3 Vergleich der thermodynamischen Fragilität mit der Kinetik am Glasübergang

Aus der Krümmung im Arrheniusplot (**Abbildung 8.17** und **8.18**) lässt sich ein Maß für die Fragilität der unterkühlten Flüssigkeit in Form einer Zahl zwischen null und eins herleiten:

$$F_{1/2} = 2 \cdot (T_g / T_{1/2}) - 1 \quad (8.6)$$

mit:

T_g : Temperatur am Glasübergang

$T_{1/2}$: Temperatur, bei der die Relaxationszeit in einer logarithmischen Skala auf die Hälfte zwischen dem Wert beim Glasübergang ($\sim 10^2$ s in einem typischen Experiment) und dem bei unendlicher Temperatur (Phononenzeitskala $\sim 10^{14}$ s) abgefallen ist.

So hat eine Flüssigkeit, deren Relaxationszeit einem Arrheniusverhalten folgt, den Wert $F_{1/2}=0$, während eine extrem komplexe Flüssigkeit für große T_g/T -Werte eine fast senkrechte Steigung im Arrheniusplot zeigt (siehe **Abbildung 8.18**) und damit einen Wert von $F_{1/2} \approx 1$ erhält. So gewonnene Fragilitätswerte $F_{1/2}$ sind sehr eng mit den thermodynamischen Fragilitätswerten $F_{1/2 cal}$ verknüpft und können analog verwendet werden [Ito99]. Da man durch das kleine experimentelle Zeitfenster keine Krümmung im Arrheniusplot erkennt, lässt sich nicht direkt ein Fragilitätswert $F_{1/2}$ bestimmen. Stattdessen wird im Folgenden die relative Breite $\Delta T_g/T_g$ der Anomalie bei T_g als Maß verwendet, die mit den kinetischen Parametern E_a und dem Vorfaktor ν_0 sehr eng verknüpft ist (siehe **Abbildung 8.22**). In **Kapitel 8.2.2** wurde für $x=7.0$ der Wert $\Delta T_g/T_g \approx 0.01$ bestimmt. Einen solchen Wert erwartet man für ein extrem fragiles System mit einem Fragilitätswert $F_{1/2} \approx 1$ [Ito99].

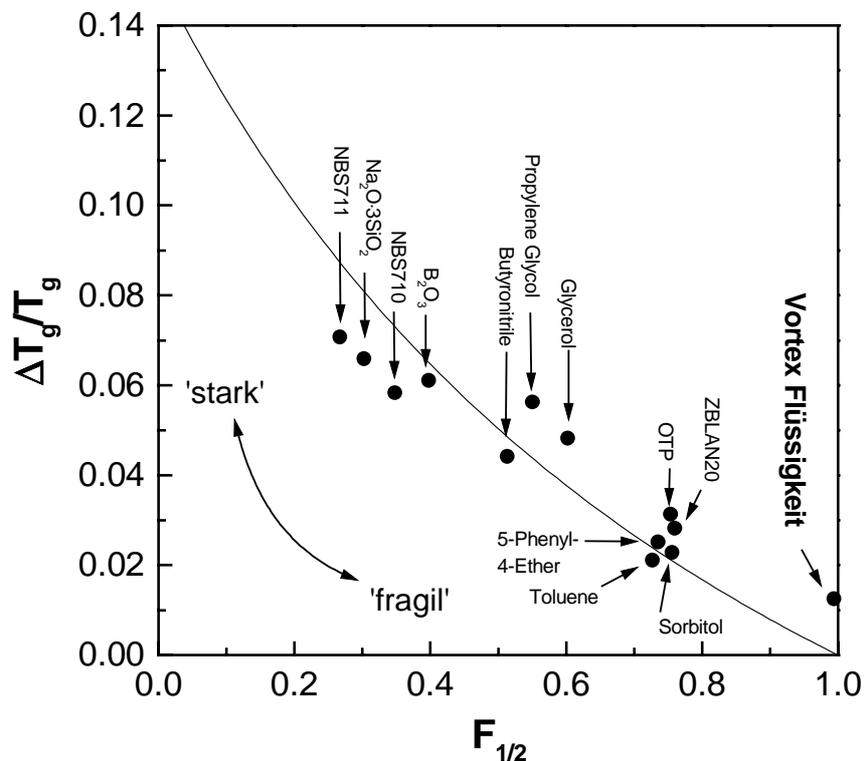


Abbildung 8.22 Korrelation zwischen den Maßen für die Fragilität $\Delta T_g/T_g$ und $F_{1/2}$ für unterschiedliche unterkühlte Flüssigkeiten von K. Ito *et al.* [Ito99] und für die flüssige Phase der Vortexmaterie (ganz rechts).

Um dies besser zu demonstrieren, wird in **Abbildung 8.22** ein Plot von K. Ito *et al.* reproduziert, in dem für verschiedene glasformende Flüssigkeiten ihr Wert für $\Delta T_g/T_g$ über dem Fragilitätsmaß $F_{1/2}$ aufgetragen ist. Der Wert $F_{1/2}$ ist hier entweder der kinetische Fragilitätswert, oder der aus der Thermodynamik der Flüssigkeit gewonnene Wert $F_{1/2 cal}$. Der Wert für die flüssige Vortexmaterie mit $\Delta T_g/T_g$ aus dem thermischen Ausdehnungsexperiment in Gegenwart einiger Pinningzentren für die vollständig mit Sauerstoff beladene Probe ($x=7.0$) und dem $F_{1/2 cal}$ -Wert aus den spezifischen Wärmedaten oberhalb des Schmelzübergangs des Vortextgitters passt gut in das allgemeine Verhältnis zwischen den Fragilitätsmaßen $\Delta T_g/T_g$ und $F_{1/2}$ und erweitert die Fragilitätsskala aller bekannten glasformenden Flüssigkeiten in den extrem fragilen Bereich.

Abbildung 8.23 zeigt eine Abschätzung der kinetischen $F_{1/2}$ -Werte aus der Breite $\Delta T_g/T_g$ der Glasübergänge unterschiedlicher Dotierungen anhand der durchgezogenen Linie in **Abbildung 8.22** ($\Delta T_g/T_g = (1-F_{1/2})(1+F_{1/2})$) [Ito99]. Die extreme Fragilität findet man nur für einen

Sauerstoffgehalt $x=7.0$ und für $x=6.95$ in kleinen Feldern unterhalb der Unstetigkeit in der T_g -Linie im Phasendiagramm (vergleiche **Abschnitt 8.2.2**), also für die Glasphase, die man mit der theoretischen Beschreibung einer Bragg-Glasphase vergleichen kann. Die Fragilitäten der Glasübergänge der anderen Dotierungen, deren Glasphasen man mit der theoretischen Beschreibung einer Vortexglasphase vergleichen kann, nähern sich mit zunehmender Differenz von T_g und $T_C(H=0)$ dagegen der Bandbreite ‘gewöhnlicher’ struktureller Gläser an. Dieses Ergebnis ist ungewöhnlich, denn die theoretische Beschreibung einer Vortexglasphase von D.S. Fisher *et al.* [Fis91] fällt in die Universalitätsklasse der Spingläser, für die man eine hohe Fragilität annimmt [Myd93]. Aus dem $F_{1/2}$ Wert für die Probe mit $x=6.7$ würde man sogar ein Arrheniusverhalten erwarten, allerdings basiert diese Abschätzung der Fragilitätswerte auf dem rein phänomenologischen Verlauf der durchgezogenen Linie in **Abbildung 8.22** und die Halbwertsbreite weicht von der Definition der Breite eines kinetischen Glasübergangs [Ito99] in einer rein thermodynamischen Messgröße ab.

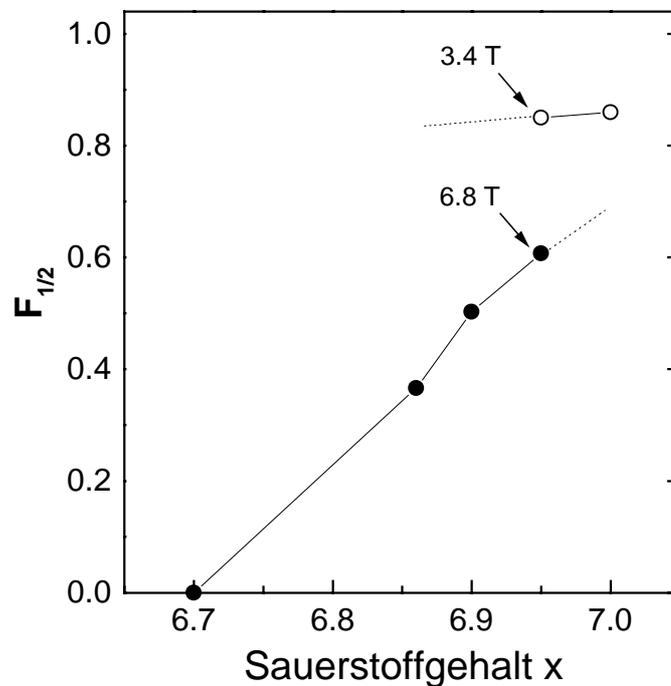


Abbildung 8.23 Abschätzung der kinetischen $F_{1/2}$ -Werte aus der Breite $\Delta T_g/T_g$ der Glasübergänge unterschiedlicher Dotierungen für $\mu_0 H \approx 7$ T ($x=6.95$ offenes Symbol: 3.4 T) anhand der durchgezogenen Linie in **Abbildung 8.22** ($\Delta T_g/T_g = (1-F_{1/2})(1+F_{1/2})$) [Ito99].

8.3.4 ‘Kauzmann-Punkt’ mit gleicher Entropie der flüssigen und festen Phase

Eine Konsequenz der extremen Fragilität der flüssigen Vortexphase für $x=7.0$ ist, dass man hier der Kauzmann-Temperatur, die in unterkühlten Flüssigkeiten durch das Einfrieren der Kinetik bei T_g unerreichbar ist, extrem nahe kommen kann (bis auf 1 K!). Es gibt experimentell nur sehr wenig Beispiele, wo man eine Art ‘Kauzmann-Punkt’ entlang einer Schmelzlinie findet, bei dem die Entropie der flüssigen und der festen Phase gleich wird. Ein Beispiel ist ^4He und ^3He deren Schmelzlinien im p - T -Phasendiagramm ein Druckminimum zeigen [Wilk87], sowie Poly(4-Methylpenten-1) (P4MP1) [Ras99] mit einem Druckmaximum der Schmelzlinie. An diesen Punkten wird die Entropie der festen und flüssigen Phase gleich. Um das sogenannte ‘Kauzmann-Paradoxon’ [Kau48] einer flüssigen Phase mit kleinerer Entropie als die

der kristallinen Phase zu umgehen, nimmt man an, dass zusätzliche Freiheitsgrade, wie z.B. die Kernspins der He^3 -Atome, in der festen Phase stärker geordnet sind [Wilk87], oder dass die flüssige Phase in Form eines Phasenübergangs höherer Ordnung in eine sogenannte 'Ideale Glasphase' mit verschwindender Konfigurationsentropie übergeht [Deb01]. Ein universelles p - T -Phasendiagramm, wie es 1903 von Tamman [Tam03] vorgeschlagen wurde (vergleiche **Kapitel 8.3.4**) zeigt, dass die Schmelzlinien aller Substanzen ein Druckmaximum - und damit einen Kauzmann-Punkt - bei hohen Drücken aufweisen sollten. Um einen solchen Kauzmann-Punkt im experimentell zugänglichen Druckbereich zu erreichen, braucht man eine sehr fragile Flüssigkeit [Gre00]. Die Vortexflüssigkeit in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben mit $x=7.0$ zeigt eine solch extreme Fragilität und es gibt sogar experimentelle Hinweise, dass man im H - T -Phasendiagramm an einem 'Kauzmann-Punkt' die Kauzmann-Temperatur erreichen könnte.

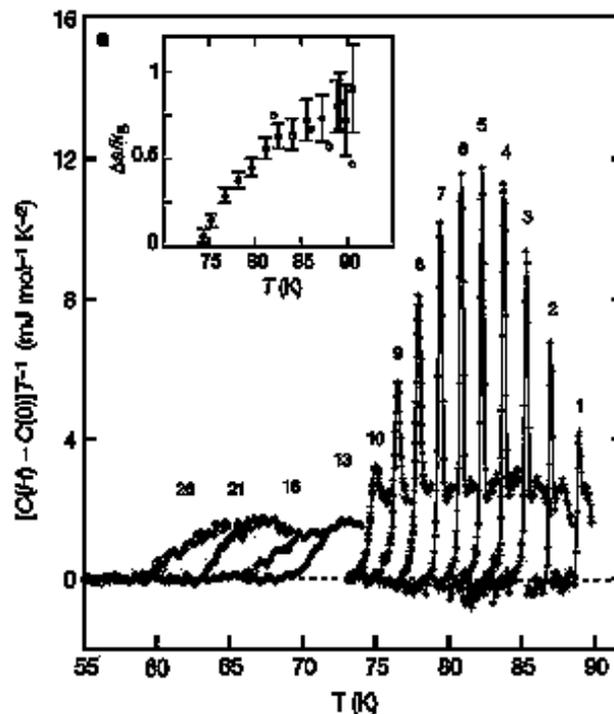


Abbildung 8.24 Spezifische Wärmedaten und Entropiesprung (kleines Bild innen) am Schmelzübergang des Vortextgitters in Feldern von $\mu_0 H=1-26$ T [Bou99]. Bei $\mu_0 H \approx 12$ T verschwindet der Entropiesprung an einem 'oberen kritischen Punkt' während die Stufe in ΔC_p nahezu unverändert bleibt.

Im Kauzmann-Plot bedeutet eine extreme Fragilität, dass der Unterschied zwischen T_m und T_K sehr stark reduziert ist, es ist möglich näher an die Kauzmann-Temperatur heranzukommen. Im Grenzfall einer Fragilität von $F_{1/2} = 1$ würde man ein Zusammenfallen aller drei Temperaturen erwarten ($T_K = T_g = T_m$), und letztendlich T_K erreichen. Es gibt tatsächlich experimentelle Hinweise, dass genau dieser Fall in der Vortexmaterie auftreten könnte. Man beobachtet in spezifischen Wärmedaten von F. Bouquet *et al.* [Bou99] ab einem angelegtem Feld von $\mu_0 H = 5$ T eine Verkleinerung des Entropiesprungs ΔS_m mit zunehmenden Feld, während sich der Unterschied in ΔC_p kaum ändert (siehe **Abbildung 8.24** und **8.25** links). Bei $\mu_0 H \approx 12$ T verschwindet der Entropiesprung völlig, während die Stufe in C_p auch noch bei höheren Feldern erkennbar ist. Der Punkt im Phasendiagramm, wo der Entropiesprung verschwindet, wird in der Literatur gewöhnlich als oberer kritischer Punkt bezeichnet, da hier die Schmelzlinie ihren 1. Ordnungscharakter verliert [Cra97].

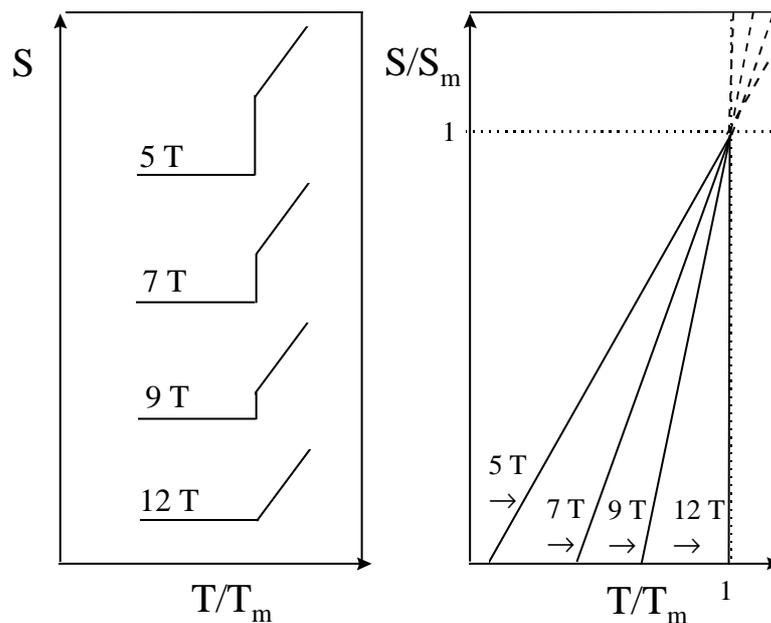


Abbildung 8.25 Links: Schematische Darstellung der Entropie am Schmelzübergang des Vortexgitters bei Annäherung an den oberen kritischen Punkt. Rechts: Kauzmann-Plot der Entropie: Bei Annäherung an den oberen kritischen Punkt nimmt die Fragilität immer weiter zu, bis die Kauzmann-Temperatur und die Schmelztemperatur zusammenfallen und das Fragilitätsmaß den Wert $F_{1/2}=1$ erreicht.

Wenn ΔS_m verschwindet, wird die Steigung im Kauzmann-Plot (**Abbildung 8.21**) unendlich groß (siehe **Abbildung 8.25** rechts) (da ΔC_p nahezu unverändert bleibt), so dass T_K und T_m zusammenfallen. In diesem Fall hätte man etwas wie einen ‘idealen Glasübergang’ höherer Ordnung in eine Glasphase ohne Konfigurationsentropie (falls man in der Vortexmaterie von Konfigurationsentropie sprechen kann), der bei T_K auftreten soll, wie es von der Theorie vorgeschlagen wurde [Deb01]. Die theoretische Beschreibung einer amorphen Vortexglasphase von Fisher *et al.* [Fis91], die in Feldern oberhalb des kritischen Punktes auftritt und welche in Form eines Phasenübergangs 2. Ordnung schmelzen soll, könnte eine theoretische Beschreibung einer solchen idealen Glasphase sein. Desweiteren gibt es experimentelle Hinweise aus spezifischen Wärmemessungen für eine Phasengrenzlinie innerhalb der flüssigen Vortexphase oberhalb des kritischen Punktes, die möglicherweise eine Verlängerung der T_K -Linie in den Bereich des Phasendiagramms, in dem es keinen Schmelzübergang mehr gibt, sein könnte [Bou01] (siehe T_{LL} -Linie im Phasendiagramm in **Abbildung 8.26**).

In Proben mit etwas kristalliner Unordnung kann man durch Erhöhen des Magnetfeldes von der kristallinen Vortexphase in eine amorphe Vortexglasphase gehen (siehe **Kapitel 1.2.4**). Es gibt neue Hinweise sowohl aus dem Experiment [Avr01], wie auch aus Simulationen [Ols01], dass diese Phasengrenzlinie eine Verlängerung der Schmelzlinie ist. Das bedeutet aber, dass die flüssige Vortexphase und die amorphe Vortexglasphase ‘thermodynamisch’ die gleiche Phase sind. Die Vortexglasphase wäre demnach nur eine kinetisch eingefrorene, bzw. ‘gepinnte’ Flüssigkeit. Die Schmelzlinie würde demnach nicht an einem kritischen Punkt enden, sondern von einem Phasenübergang 1. Ordnung mit der Temperatur als treibende Kraft in einen Phasenübergang 1. Ordnung übergehen, der statt dessen von der zunehmenden effektiven Unordnung der Kristallstruktur des Supraleiters getrieben wird. Die Schmelzlinie würde damit im H - T -Phasendiagramm über ein Maximum im magnetischen Feld laufen und anschließend die kristalline Phase von der amorphen Vortexglasphase trennen (siehe **Abbildung**

8.26). Ein Maximum der Schmelzlinie im Phasendiagramm stellt einen Punkt mit gleicher Entropie der flüssigen und der festen Phase dar. Dieser Punkt wurde auch von S.B. Roy *et al.* [Roy01] als mögliche Realisierung eines Kauzmann-Punktes beschrieben. Die Kauzmann-Linie bei T_K für die $\Delta H = \Delta S = 0$ gilt, bei der die Extrapolation der Entropie der flüssigen Phase kleiner wird als die der festen Phase, scheint tatsächlich bei diesem Punkt die Schmelzlinie zu schneiden. Sie könnte bei höheren Temperaturen in die von F. Bouquet *et al.* [Bou01] gefundene Phasengrenzlinie bei T_{LL} innerhalb der flüssigen Vortexphase übergehen.

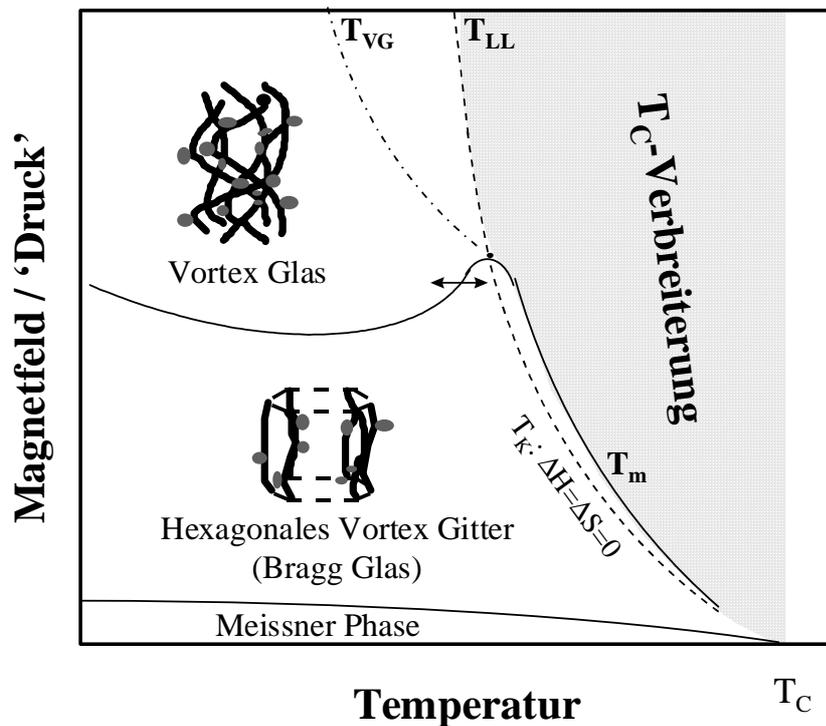


Abbildung 8.26 Mögliches Phasendiagramm der Vortexmaterie. Die dicken Linien stellen die Vortices und die Punkte Pinningzentren dar. T_m ist die Phasengrenzlinie beim Schmelzübergang des Vortexgitters und kann in Gegenwart einiger Pinningzentren durch einen kinetischen Glasübergang ersetzt werden. Die gestrichelte Linie mit $\Delta H = \Delta S = 0$ (T_K -Linie) zeigt den Verlauf der Kauzmann-Temperatur der unterkühlten flüssigen Phase. Die Schmelzlinie läuft bei höheren Feldern über ein Maximum und trennt dann die kristalline Phase von der amorphen Vortexglasphase [Avr01]. An diesem Punkt scheint die Kauzmann-Temperatur mit der Schmelzlinie zusammenzufallen. Die T_{LL} -Phasengrenzlinie innerhalb der flüssigen Phase wurde von F. Bouquet *et al.* anhand spezifischer Wärmedaten gefunden [Bou01]. Sie könnte eine mögliche Verlängerung der T_K -Linie in diesen Bereich des Phasendiagramms sein. T_{VG} ist der Übergang von der amorphen Vortexglasphase in eine flüssige Phase.

Die Glasübergänge in der thermischen Ausdehnung von Proben mit einem geringeren Sauerstoffgehalt als $x=6.95$ ($x=6.7, 6.86$ und 6.90) zeigen eine geringere Fragilität, und die Probe mit $x=6.95$ zeigt einen Übergang in eine Glasphase mit geringerer Fragilität (größerer Breite $\Delta T_g/T_g$ der Anomalien bei T_g) oberhalb von $\mu_0 H = 6$ T. Dies liegt daran, dass die Lage des 'Kauzmann-Punktes' im Phasendiagramm, bei dem die Schmelzlinie über ein Maximum läuft, sehr stark von der Anisotropie der Probe und der kristallinen Unordnung des Supraleiters abhängt [Crab97, Bra95]. Bei $x=6.95$ liegt dieser bei $\mu_0 H = 6$ T und im Verlauf des Onsets des Glasübergangs im Phasendiagramm zeigt sich eine Unstetigkeit (Vergleiche **Abschnitt 8.2.2** und **Abbildung 8.11**). In den weiter unterdotierten Proben liegt dieser Punkt bei Feldern unterhalb von $\mu_0 H = 1$ T, für die keine Anomalien in der thermischen Ausdehnung mehr aufgelöst werden können.

Da die hohe Fragilität der Glasphase, die bei kleineren Feldern auftritt, direkt auf die Fragilität der flüssigen Vortexphase zurückgeführt werden konnte, kann man schließen, dass die Flussverankerung zwar erst die Energiebarrieren schafft, die für den Glaszustand nötig sind, aber nicht für die Fragilität des Relaxationsverhaltens verantwortlich ist. Die geringere Fragilität des Glasübergangs in unterdotierten Proben lässt sich damit wohl auf den fehlenden Schmelzübergang des Vortextgitters zurückführen, der als Folge der großen effektiven Unordnung in hohen Magnetfeldern unterdrückt wird. Die von F. Bouquet *et al.* [Bou01] gefundene T_{LL} -Linie in **Abbildung 8.26** wurde als Phasenübergang höherer Ordnung innerhalb der flüssigen Vortexphase interpretiert und zeigt ΔC_p -Stufen von etwa der gleichen Größe derer bei T_m . Es könnte sich hier um einen Phasenübergang von einer fragilen in eine starke Vortexflüssigkeit bei tieferen Temperaturen handeln, wie man es auch in Simulationen sehr fragiler extrem stark unterkühlter Flüssigkeiten (z.B. Wasser) findet [Ito99]. Diese Linie folgt ungefähr dem Verlauf einer Extrapolation der Schmelzlinie zu höheren Feldern oberhalb des Kauzmann-Punktes, den man auch für T_m in Abwesenheit von kristalliner Unordnung des Supraleiters erwarten würde. Die Fragilität der Vortexflüssigkeit, die den kinetischen Glasübergang beeinflusst, wäre dann schon weit oberhalb der Temperatur des Glasübergangs verloren.

8.3.5 Universelles Phasendiagramm für einen Schmelzübergang nach Tamman

Abbildung 8.27 zeigt ein schematisches p - T -Phasendiagramm für kristalline Materialien, wie es vom anorganischen Chemiker Gustav Tamman 1903 als universelles Phasendiagramm vorgeschlagen wurde [Tam03] (aus Referenz [Gre00]). Die Schmelzlinie zeigt darin einen Kauzmann-Punkt bei hohem Druck, die Möglichkeit eines ‘inversen’ Schmelzübergangs, wie auch eine amorphe Phase bei hohem Druck. Ein Vergleich von **Abbildung 8.27** mit **Abbildung 8.26** zeigt, dass bei Ersetzung des Magnetfeldes durch Druck, das Vortexphasendiagramm dem universellen Phasendiagramm von Tamman sehr ähnlich ist. Dies ist sinnvoll, denn sowohl Druck, als auch Magnetfeld kontrollieren direkt die Dichte der Vortices, bzw. der Moleküle. Beide Phasendiagramme zeigen ein ‘Druckmaximum’ bei dem der Entropiesprung des Schmelzübergangs verschwindet (Kauzmann-Punkt) und auch ein inverser Schmelzübergang wurde in der Vortexmaterie experimentell beobachtet [Avr91]. Auch die mögliche Verlängerung der Kauzmann-Linie über den Schnittpunkt mit der Schmelzlinie am Kauzmann-Punkt, für deren Existenz in der Vortexmaterie experimentelle Hinweise zu finden sind, zeigt sich im universellen Phasendiagramm von Tamman als Trennlinie einer amorphen Phase von der flüssigen Phase und wurde als mögliche Realisierung eines ‘idealen Glasübergangs’ interpretiert [Gre00].

Die Vortexmaterie zeigt also die typischen Phänomene, die man im Zusammenhang mit kristallinem Schmelzen und der Formation fragiler kinetischer Gläser findet. Der übliche Kontrollparameter für die Bildung kinetischer Gläser ist Druck und Temperatur und die Beobachtung inversen Schmelzens [Avr01] und eines Kauzmann-Punktes, die einen Schlüssel für das Verständnis von Fragilität in strukturellen Gläsern und des Kauzmann-Paradoxons zu sein scheinen, ist normalerweise nur bei extrem hohem Druck möglich. Im Falle der Vortexmaterie wird dieser durch das Magnetfeld ersetzt, welches experimentell viel einfacher zu handhaben ist. Die Vortexmaterie stellt damit ein ideales System für die Untersuchung des Schmelzens einer kristallinen Phase unter extremen Bedingungen dar. Ein vollständiges Verständnis des Vortexphasendiagramms könnte demnach neue Einblicke in die Physik glasformender Flüssigkeiten und das Konzept von Fragilität [Ang91] bieten.

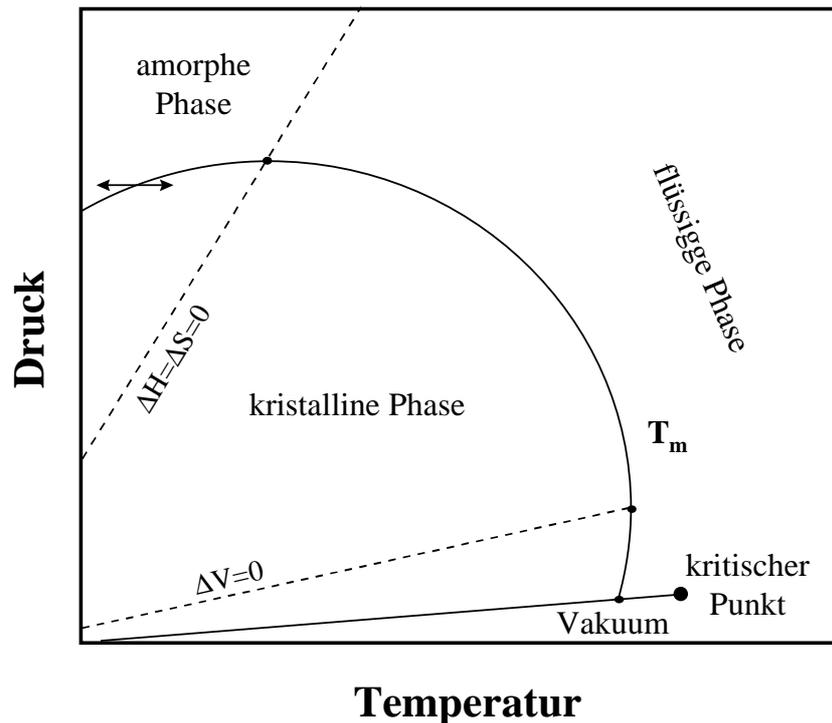


Abbildung 8.27 Universelles Phasendiagramm von G. Tamman [Tam03] mit Druck über der Temperatur aufgetragen für eine kristalline und eine flüssige/amorphe Phase [Gre00]. Bei hohen Drücken erscheint ein Druckmaximum der Schmelzlinie, bei dem die Entropie der flüssigen und der festen Phase gleich wird. Bei tieferen Temperaturen (Doppelpfeil) findet man einen ‘inversen’ Schmelzübergang von einer kristallinen Phase mit höherer Entropie in eine flüssige Phase bei tieferen Temperaturen.

8.3.6 Fazit: Woher kommt die extreme Fragilität der flüssigen Vortexphase?

Wie in den vorhergehenden Kapiteln gezeigt wurde, ist die Vortexflüssigkeit eine sehr ungewöhnliche Flüssigkeit, die in ihren thermodynamischen Eigenschaften eine ungewöhnliche Fragilität zeigt, welche sich in Gegenwart von kristalliner Unordnung im Relaxationsverhalten ihrer kinetischen Glasphasen widerspiegelt. Der Ursprung des komplexen Relaxationsverhaltens dieser Glasphasen findet sich demnach nicht in der Flussverankerung, sondern ist eine Eigenschaft der flüssigen Vortexphase. Die Flussverankerung erzeugt nur die Energiebarrieren, die für das Auftreten von kinetischen Glasphasen wichtig sind. Was ist nun der Grund für diese extreme Fragilität der Vortexflüssigkeit?

Am Schmelzübergang des Vortexgitters findet man in reinen Kristallen, zusätzlich zum Schmelzpeak durch den Entropiesprung, eine Stufe ΔC_p in der spezifischen Wärme ($\Delta\alpha$ in der thermischen Ausdehnung). Es wurde gezeigt, dass der zusätzliche Beitrag zu C_p in der flüssigen Phase nicht allein durch deren zusätzlichen Freiheitsgrade erklärt werden kann [Schil97]. Die vorhergehende thermodynamische und kinetische Analyse der Vortexmaterie in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ zeigte, dass der beobachtete Glasübergang der gleichen Phänomenologie folgt, die man gewöhnlich in unterkühlten strukturellen Flüssigkeiten findet, auch wenn die Vortexmaterie nicht im traditionellen Sinne unterkühlt ist: In der Vortexmaterie wird die Kristallisation nicht durch Unterkühlen, sondern durch Flussverankerung verhindert, welche die Dynamik der Vortexmaterie effektiv verlangsamt, ohne jedoch wesentlich die unterliegende Thermodynamik zu stören [Avr01]. Auch wenn eine kleine Menge an Pinningzentren die Kristallisation der Vortices verhindert, bleibt die stufenartige Anomalie in der spezifischen Wärme

in der flüssigen Phase nahezu unbeeinflusst von der Dichte der Pinningzentren (siehe **Abbildung 8.24**), und genau diese ist höchstwahrscheinlich für die hohe Fragilität der Vortexmaterie verantwortlich. Im Rahmen des Kauzmann-Plots ist die Fragilität definiert als die Steigung der flüssigen Phase über der Temperatur, je steiler die Kurve, umso größer ist die Fragilität. Diese Steigung ergibt sich aus dem Sprung in der spezifischen Wärme ΔC_p bei T_m , geteilt durch den Wert der Schmelzentropie ΔS_m . ΔS_m hat für die Vortexmaterie von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ einen sehr gewöhnlichen Wert von Entropie pro ‘Teilchen’, was vermuten lässt, dass die Ursache der Fragilität im Wert von ΔC_p zu finden ist, der tatsächlich ungewöhnlich groß ist [Schi98].

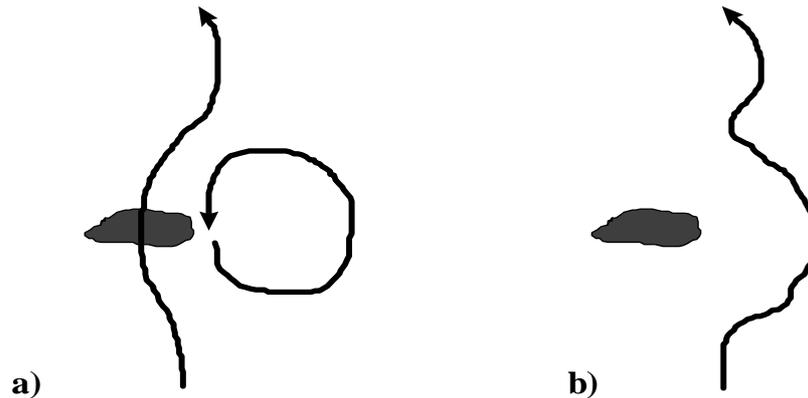


Abbildung 8.28 Schematische Darstellung eines Relaxationsprozesses in der Vortexmaterie durch Verschmelzung einer Vortexloopanregung mit einem verankerten Vortex.

Die Ursache für den großen Wert ist bisher unbekannt, kann aber möglicherweise den starken 3dXY-Phasenfluktuationen der supraleitenden Ordnungsparameters in der flüssigen Phase zugeordnet werden, die als ‘Vortexloopanregungen’ beschrieben wurden [Ngu99, Tes99]. Diese repräsentieren zusätzliche supraleitende Freiheitsgrade und könnten direkt den kinetischen Glasübergang in Form eines komplizierten ‘Ineinanderschlingens’ der Vortices beeinflussen. Solche Vortexloopanregungen sollten außerdem eine wichtige Rolle für das Relaxationsverhalten innerhalb der Glasphasen spielen. Entsteht eine solche Anregung in der Nähe eines verankerten Vortex, so kann diese mit dem Vortex so verschmelzen, dass das verankerte Vortexsegment vernichtet wird und lokal ein freier Vortex entsteht. Schematisch ist ein solcher Relaxationsprozess in **Abbildung 8.28** dargestellt. Ähnliche Vortexringanregungen wurden bereits von D.S. Fisher *et al.* in der Vortexglastheorie beschrieben, aber nicht direkt mit 3dXY-Fluktuationen in Verbindung gebracht.

Die Ergebnisse dieser Arbeit an Proben mit geringer kristalliner Unordnung sprechen dafür, dass der eigentliche supraleitende Übergang in Gegenwart von Pinningzentren ein kinetischer Glasübergang ist und kein thermodynamischer Phasenübergang, wie es in der Vortexglastheorie von D.S. Fisher *et al.* [Fis91] und in der Bragg-Glastheorie von T. Garmarchi *et al.* [Gia00] angenommen wurde. Die hohe Fragilität der Vortexflüssigkeit lässt vermuten, dass dieser Glasübergang nicht nur durch die Unordnung der Vortices bedingt ist, sondern auch eine gewisse Unordnung von Freiheitsgraden des supraleitenden Ordnungsparameters beinhaltet. Diese Freiheitsgrade könnten durch 3dXY-Phasenfluktuationen entstehen. Die Ergebnisse aus **Kapitel 5** und **6.1** zeigten, dass der Vortexschmelzübergang in Proben ohne Flussverankerung durch 3dXY-Fluktuationen ausgelöst wird. In Proben mit Flussverankerung wird dieser durch den kinetischen Glasübergang ersetzt, was vermuten lässt, dass dieser ebenfalls durch das Einsetzen der Fluktuationen ausgelöst wird. Dafür spricht auch, dass sich sowohl die Brei-

te des Glasübergangs, wie auch der Onset, genauso wie die Schmelztemperatur in einer Probe ohne Flussverankerung mit dem 3dXY-Modell skalieren lässt, wie es in **Kapitel 6** gezeigt wurde.

Die hohe Fragilität spricht aber auch dafür, dass der kinetische Glasübergang in der Nähe eines thermodynamischen Phasenübergangs stattfindet. Zusammen mit unterschiedlichen Formen der Flussverankerung könnte der thermodynamische Grundzustand der kinetischen Glasphasen durchaus mit den thermodynamischen Phasen, die von T. Giarmarchi *et al.* und D.S. Fisher *et al.* beschrieben wurden, vergleichbar sein oder sogar übereinstimmen. Diese wären aber genau wie die ‘ideale Glasphase’, die in strukturellen Gläsern unterhalb der Kauzmann-temperatur postuliert wurde, experimentell nicht erreichbar, da der kinetische Glasübergang (fast⁴) immer bei höheren Temperaturen auftritt und die Thermodynamik einfriert.

In einer neuen Veröffentlichung [Ves02], die auf Monte-Carlo Simulationen basierte und kurz vor Abschluss dieser Arbeit erschien, wurde ein Szenario vorgestellt, wo ein Vortexglasübergang in Gegenwart starker Unordnung, ähnlich dem wie er von D.S. Fisher *et al.* vorgeschlagen wurde, mit kritischen Exponenten der 3dXY-Universalitätsklasse auftritt. Es wurde diskutiert, dass ein solcher Phasenübergang durch ähnliche ‘Vortexloopfluktuationen’, wie bei T_C im Nullfeld ausgelöst werden könnte. Dies passt sehr gut zu den Ergebnissen dieser Arbeit.

⁴ Direkt am sogenannten Kauzmann-Punkt in **Abbildung 8.26** würde der kinetische Glasübergang mit dem thermodynamischen ‘idealen Glasübergang’ zusammenfallen.

9. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Messungen der thermischen Ausdehnung, Magnetostriktion und ergänzend der Magnetisierung an entzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen in Magnetfeldern bis $\mu_0 H = 12$ T durchgeführt. Dabei wurden sowohl hochreine Proben mit reversiblen Eigenschaften unterhalb eines fest-flüssig Übergangs in der Vortexmaterie (Vortexschmelzübergang), wie auch Proben mit Flussverankerung untersucht.

Der Vortexschmelzübergang und 3dXY-Fluktuationen

In einer reversiblen Probe wurden kleine spitze Anomalien im linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei einer Temperatur gefunden, wo der Vortexschmelzübergang nach Literaturdaten der spezifischen Wärme in der gleichen Probe liegt [Schi97]. Die Kombination von Daten der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme von der selben Probe erlaubte zum ersten Mal eine Berechnung der uniaxialen Druckabhängigkeiten des Vortexschmelzübergangs über die Clausius-Clapeyron Beziehung. Es wurde eine starke Kopplung dieses Phasenübergangs 1. Ordnung bei $T = T_m$ an den supraleitenden Phasenübergang im Nullfeld bei $T_C(H=0)$ gefunden.

Die uniaxialen Druckabhängigkeiten des Vortexschmelzübergangs, die man erwarten würde, wenn der Vortexschmelzübergang durch die Phasenfluktuationen der 3dXY-Universalitätsklasse des im Phasendiagramm benachbarten kritischen supraleitenden Phasenübergangs 2. Ordnung bei $T_C(H=0)$ ausgelöst wird, wurden abgeschätzt und mit den aus den Messdaten berechneten Werten verglichen. Im Rahmen der Fehlergrenzen ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung. Damit wurde gezeigt, dass sich die starke Kopplung von T_m und $T_C(H=0)$ über den Verlauf der Schmelzlinie des Vortexgitters im H - T -Phasendiagramm erklären lässt, die einem Potenzgesetz mit einem kritischen Exponenten der 3dXY-Universalitätsklasse des supraleitenden Phasenübergangs bei $T_C(H=0)$ folgt.

Bei einer weiteren reversiblen Probe wurden Magnetostruktionsmessungen durchgeführt, die sich als besonders hochauflösend erwiesen. Die bei verschiedenen konstanten Temperaturen durchgeführten Messungen zeigen sehr deutlich, dass der Vortexschmelzübergang eine Phase mit starken Fluktuationen bei höheren Feldern von einer Phase trennt, in der kein Beitrag durch Fluktuationen erkennbar ist.

Es konnte gezeigt werden, dass der dominierende Beitrag zur Magnetostriktion in der phasenkohärenten Phase bei kleineren Feldern einer schwach temperaturabhängigen $H \ln H$ -Abhängigkeit folgt, die in Beziehung zu einer kürzlich erschienenen theoretischen Arbeit zu einem quantenkritischen Punkt zwischen supraleitender Ordnung und koexistierender supraleitender und Spindichtewellen Ordnung stehen könnte [Dem01].

Der Beitrag zur Magnetostriktion bei verschiedenen Temperaturen durch Fluktuationen in der Phase bei Feldern oberhalb des Vortexschmelzübergangs lies sich sehr gut durch Auftragung über einer Skalierungsvariablen der 3dXY-Universalitätsklasse auf eine gemeinsame Skalierungsfunktion abbilden. Eine Skalierung mit dem Skalierungsmodell, das sich zum Nachweis für das Auftreten von 3dLLL-Fluktuationen in der Amplitude des supraleitenden Ordnungsparameters verwenden lässt, bildete die Messkurven dagegen deutlich schlechter aufeinander ab. Dies spricht dafür, dass es sich hier um Fluktuationen in der Phase des supraleitenden Ordnungsparameters der 3dXY-Universalitätsklasse handelt. Da mit der Kristallisation eines Vortexgitters auch die Phasenkohärenz des supraleitenden Kondensats einsetzt, lässt sich aus diesen Ergebnissen schließen, dass einerseits 3dXY-Phasenfluktuationen für das Schmelzen der kristallinen Vortexphase verantwortlich sind, andererseits die Ausbildung des Vortexgitters die Phase des supraleitenden Kondensats so weit stabilisiert, dass überhaupt erst ein 'echt' supraleitender phasenkohärenter Zustand entstehen kann. Dieses Ergebnis ist kompatibel mit

den Ergebnissen theoretischer Arbeiten, die auf Monte-Carlo-Simulationen des anisotropen 3dXY-Modells basieren. In diesem Modell stellen thermisch induzierte ‘Vortexloopanregungen’ die mikroskopische Realisierung der 3dXY-Phasenfluktuationen dar, die bei T_m das Vortextgitter so stark stören, dass es schmilzt [Ngu99, Tes99].

Das kritische Verhalten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ im Magnetfeld wurde anhand der thermischen Ausdehnungsdaten für ein nahezu optimal dotierte, wie auch für eine überdotierte und eine unterdotierte Probe untersucht. Hier stellte eine Kenntnis des Phononenuntergrunds für die Differenz des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der orthorhombischen a - und der b -Achse [Mei01] einen Vorteil zu bisherigen Arbeiten dar, die auf spezifischen Wärmedaten basierten. Die Untersuchungen zeigten, dass sich die im Magnetfeld verbreiterte Anomalie in $\alpha(T, H)$ um $T_C(H=0)$ im Rahmen von Phasenfluktuationen der XY-Universalitätsklasse verstehen lässt. Es wurden auch hier keine Anzeichen für ein Ausklingen der XY-Phasenfluktuationen, bzw. für das Auftreten von 3dLLL- oder 2dLLL-Amplitudenfluktuationen gefunden. Die thermische Ausdehnung unterdotierter Proben ($x < 6.92$) im Magnetfeld lässt sich sehr gut im Rahmen des anisotropen 3dXY-Modells verstehen.

Die α_{b-a} -Daten für eine Dotierung von $x=6.95$ für unterschiedliche Magnetfelder wurden mit gerechneten Daten der spezifischen Wärme von rotierendem ^4He verglichen [Hau99]. Der Vergleich zeigte, dass die Supraleitung bei Erhöhung der Temperatur in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ auch in höheren Magnetfeldern durch das Einsetzen von Phasenfluktuationen der 3dXY-Universalitätsklasse zerstört wird. Es konnte gezeigt werden, dass die Verbreiterung des supraleitenden Phasenübergangs durch das Anstoßen der mit einem Potenzgesetz der 3dXY-Universalitätsklasse divergierenden Kohärenzlänge an den mittleren Abstand der magnetfeldinduzierten Vortices erklärt werden kann. Dies bedeutet, dass es auch in Feldern bis 12 T im klassischen Sinne keine H_{C2} -Linie gibt, und sich der gesamte Verlauf der α_{b-a} -Kurven auch oberhalb von $T_C(H=0)$ durch die Existenz von gepaarten bosonenartigen Ladungsträgern erklären lässt.

Magnetfeldabhängigkeit der Pseudoenergielücke

Auf den Beitrag durch Fluktuationen zu α_{b-a} bei Temperaturen oberhalb des Bereichs, in dem die T_C -Anomalie durch das Magnetfeld verbreitert wurde, war für alle untersuchten Dotierungen kein Einfluss durch das angelegte Magnetfeld erkennbar. Eine Extrapolation der Magnetostriktion einer überdotierten Probe zeigte, dass dieser Fluktuationsbeitrag erst durch ein angelegtes Magnetfeld von $\mu_0 H > 100$ T unterdrückt wird. Dies lässt selbst für überdotierte Proben eine Pseudoenergielücke im Anregungsspektrum oberhalb von $T_C(H=0)$ mit supraleitendem Ursprung erwarten, die praktische keine Feldabhängigkeit zeigt. Das Fehlen einer Feldabhängigkeit der Pseudoenergielücke in vielen Experimenten wurde häufig als Argument gegen deren supraleitenden Ursprung verwendet, da eine paarbrechende Wirkung des Magnetfeldes auf die vorgeformten Cooper-Paare angenommen wurde [Gor99, Zhe99]. Hier konnte aber gezeigt werden, dass die Cooper-Paare noch deutlich oberhalb von T_C so stabil sind, dass die paarbrechende Wirkung des Feldes vernachlässigbar ist.

Die Vortexmaterie als ein Modellsystem zur Untersuchung von kristallinem Schmelzen und der Entstehung fragiler kinetischer Glasphasen

Es wurde gefunden, dass Flussverankerung einen kinetischen Glasübergang anstelle eines Vortexschmelzübergangs zur Folge hat, in Analogie zum kinetischen Glasübergang, der in unterkühlten Flüssigkeiten als Folge der schnell anwachsenden Viskosität auftritt. Es wurden Hinweise gefunden, dass mindestens zwei unterschiedliche Glasphasen auftreten können, die sich in ihrem Relaxationsverhalten deutlich unterscheiden. Es wurde gezeigt, dass die flüssige Vortexphase eine sehr ungewöhnliche Flüssigkeit ist, deren komplexes Relaxationsverhalten

sich in der Kinetik der Vortex-Glasphasen widerspiegelt. Als möglichen Grund für dieses komplexe Relaxationsverhalten wurden Phasenfluktuationen des supraleitenden Ordnungsparameters der 3dXY-Universalitätsklasse diskutiert.

Direkte Anzeichen für thermodynamische Phasenübergänge, wie sie in den gängigen Theorien - wie dem Vortexglas-Modell von D.S. Fisher *et al.* [Fis91] und dem Bragg-Glas Modell von T. Giarmarchi *et al.* [Gia00] - vorhergesagt werden, wurden nicht gefunden. Die hohe Fragilität und die Details des Vortexphasendiagramms in Gegenwart von Flussverankerung sprechen aber dafür, dass der kinetische Glasübergang in der Nähe eines thermodynamischen Phasenübergangs stattfindet. Zusammen mit unterschiedlichen Formen der Flussverankerung könnte der thermodynamische Grundzustand der kinetischen Glasphasen mit den thermodynamischen Phasen, die von T. Giarmarchi *et al.* und D.S. Fisher *et al.* beschrieben wurden, vergleichbar sein. Diese wären aber genau wie die 'ideale Glasphase', die in strukturellen Gläsern unterhalb der Kauzmann-Temperatur postuliert wurde, experimentell nicht erreichbar. Da der kinetische Glasübergang praktisch immer bei höheren Temperaturen auftritt, kann das System in endlichen Zeiten nicht den thermodynamischen Grundzustand erreichen.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde diskutiert, dass die Vortexmaterie alle typischen Phänomene zeigt, die man im Zusammenhang mit kristallinem Schmelzen und der Formation fragiler kinetischer Gläser findet [Tam03]. Da hier der Druck als üblicher Kontrollparameter für die Bildung kinetischer Gläser durch das angelegte Magnetfeld ersetzt wird, womit die Teilchendichte experimentell wesentlich einfacher kontrollierbar ist, erlaubt diese 'Modell-Materie' die Untersuchung von Phänomenen, die einen Schlüssel für das Verständnis der Fragilität in strukturellen Gläsern und des Kauzmann-Paradoxons zu sein scheinen und in 'gewöhnlichen' Substanzen nur bei extrem hohen Drücken beobachtbar wären. Die Vortexmaterie stellt damit ein ideales System für die Untersuchung des Schmelzens einer kristallinen Phase unter extremen Bedingungen dar, und ein vollständiges Verständnis des Vortexphasendiagramms könnte demnach neue Einblicke in die Physik glasformender Flüssigkeiten und das Konzept von Fragilität [Ang91] bieten.

Fazit der Arbeit

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass 3dXY-Phasenfluktuationen nicht nur im Nullfeld für das Verschwinden der Supraleitung verantwortlich sind, sondern auch in Magnetfeldern bis mindestens 12 T die physikalischen Eigenschaften entscheidend beeinflussen und sogar für das Verständnis des Vortexphasendiagramms mit und ohne Flussverankerung sehr wichtig sind. Sie zeigen des Weiteren, dass ein angelegtes Magnetfeld in Feldern kleiner als 100 T die Cooper-Paare in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ praktisch nicht aufbricht, sondern nur die Phasenkohärenz des supraleitenden Kondensats stört.

10. Literaturverzeichnis

- [Adk87] C.J. Adkins, *An Introduction to Thermal Physics* (Cambridge University Press 1987).
- [Alv89] Alvesalo *et al.*, *Journal of Low Temperature Physics* **45**, S. 373 (1981).
- [And62] K. Andres *et al.*, *IBM Journal*, Januar, S. 84 (1962).
- [Ang91] C. A. Angell, *Journal of Non-Crystalline Solids* **131-133**, S. 13 (1991).
- [Ant98] N.D. Antunes *et al.*, *Physical Review Letters* **80**, S. 908 (1998).
- [Atk59] K. R. Atkins, *Liquid Helium* (Cambridge University Press 1959).
- [Avr01] N. Avraham *et al.*, *Nature* (London) **411**, S. 451 (2001).
- [Bar67] L.J. Barnes und R.R. Hake, *Physical Review* **153**, S. 435 (1967).
- [Bar98] T.H.K. Barron, *Generalized theory of thermal expansion of solids, CINDAS Data Series on Material Properties Volume 1-4*, herausgegeben von C.Y. Ho (ASM, 1998)
- [Bec39] R. Becker und W. Döring, *Ferromagnetismus*. Berlin: Springer 1939, S. 270-311.
- [Bla94] G. Blatter *et al.*, *Review of Modern Physics* **66**, S. 1125 (1994).
- [Bou99] F. Bouquet *et al.*, *NATO Series E* **356**, S. 743(1999).
- [Bou01] F. Bouquet *et al.*, *Nature* (London) **411** S. 448 (2001).
- [Brä70] G. Brändli, *Physik der Kondensierten Materie* **11**, S. 111 (1970).
- [Bra95] E. H. Brandt, *Report on Progress in Physics* **58**, S. 1465 (1995).
- [Buc93] B. Bucher *et al.*, *Physical Review Letters* **70**, S. 2012 (1993).
- [Buc94] W. Buckel, *Supraleitung: Grundlagen und Anwendungen*. Weinheim:VCH, 1994.
- [Cha71] B.S. Chandrasekhar und E. Fawcett, *Advances in Physics* **20**, S. 775 (1971).
- [Col89] M.F. Collins, *Magnetic critical scattering* (Oxford University Press 1989).
- [Coo97] J.R. Cooper *et al.*, *Physical Review Letters* **79**, S. 1730 (1997).
- [Cra97] G.W. Crabtree und D.R. Nelson, *Physics Today* **4**, S. 38 (1997).

- [Deb01] P.G. Debenedetti und F.H. Stillinger, *Nature* (London) **410**, S. 259 (2001).
- [DeB76] M. A. DeBolt *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **59**, S. 16 (1976).
- [Dem01] E. Demler *et al.*, *Physical Review Letters* **86**, S. 67202 (2001).
- [Deu99] G. Deutscher, *Nature* (London) **397**, S. 410 (1999).
- [Din96] H. Ding *et al.*, *Nature* (London) **382**, S. 51 (1996).
- [Ehr33] P. Ehrenfest, *Proc. Amsterdam Acad.* **36**, S. 153 (1933).
- [Eme95] V.J. Emery und S.A. Kivelson, *Nature* (London) **374**, S. 434 (1995).
- [Erb96] A. Erb *et al.*, *Journal of Low Temperature Physics* **105**, S. 1033 (1996).
- [Far75] S.P. Farrant und C.E. Gough, *Physical Review Letters* **34**, S. 943 (1975).
- [Fie96] W. Fietz *et al.*, *Physica C* **270**, S. 258 (1996).
- [Fis91] D. S. Fisher *et al.*, *Physical Review B* **43**, S.130 (1991).
- [Fey55] R.P. Feynmann, in *Progress in Low Temperature Physics*, herausgegeben von C.J. Gorter (North-Holland, Amsterdam, 1955).
- [Gia00] T. Giamarchi und P. Le Doussal, *Physical Review B* **52**, S. 1242 (2000).
- [Gor99] K. Gorny *et al.*, *Physical Review Letters* **82**, S. 177 (1999).
- [Gre00] A. L. Greer, *Nature* (London) **404**, S. 134 (2000).
- [Gug92] F. Gugenberger *et al.*, *Physical Review Letters* **69**, S. 3774 (1992).
- [Gui80] J.C. Guillou und J. Zinn-Justin, *Physical Review B* **21**, S.3976 (1980).
- [Hau99] R. Haussmann, *Physical Review B* **60**, S. 12373 (1999).
- [Hon91] D.J.L. Hong *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society* **74**, S. 1751 (1991).
- [Hou94] L. Hou *et al.*, *Physical Review B* **50**, S. 7226 (1994).
- [Houg89] A. Houghton *et al.*, *Physical Review B* **40**, S. 6763 (1989).
- [Kau48] W. Kauzmann, *Chemical Review* **43**, S. 219 (1948).
- [Ket01] W. Ketterle, *The Magic of Matter Waves, MIT Physics Annual*, S.44 (2001).
- [Koc89] R.H. Koch *et al.*, *Physical Review Letters* **63**, S. 1511 (1989).
- [Kra93] O. Kraut *et al.*, *Physica C* **205**, S. 139 (1993)

- [Kro77] F.R. Kroeger und C.A. Swenson, *Journal of Applied Physics* **48**, S. 853 (1977).
- [Krü97] C. Krüger *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry* **134**, S. 356 (1997).
- [Küp96] H. Küpfer *et al.*, *Physical Review* **B 54**, S. 644 (1996).
- [Küp98] H. Küpfer *et al.*, *Physical Review* **B 58**, S. 2886 (1998).
- [Küp00] H. Küpfer, persönliche Mitteilung.
- [Kur91] N. Kuratomi *et al.*, *Journal of Chem. Thermodynamics* **23**, S. 485 (1991).
- [Kwo94] W. K. Kwok *et al.*, *Physical Review Letters* **72**, S. 1092 (1994).
- [Ito99] K. Ito *et al.*, *Nature* (London) **398**, S. 492 (1999).
- [Jun97] A. Junod *et al.*, *Physica C* **282-287**, S. 1425 (1997).
- [Jun99] A. Junod *et al.*, *Physica C* **317**, S. 333 (1999).
- [Jun02] A. Junod *et al.*, bisher unveröffentlichte Messungen.
- [Kle01] T. Klein *et al.*, *Nature* (London) **413**, S. 404 (2001).
- [Kos73] J.M. Kosterlitz und D.J. Thouless, *Journal of Physics* **C 6**, S. 1181 (1973).
- [Lak01] B. Lake *et al.*, *Science* **291**, S. 1759 (2001).
- [Lee72] P.A. Lee und S.R. Shenoy, *Physical Review Letters* **28**, S. 1025 (1972).
- [Lei93] Ming Lei *et al.*, *Physical Review* **B 47**, S. 6454 (1993).
- [Lei02] H. Leibrock, Doktorarbeit an der Universität Karlsruhe, voraussichtlich 2002.
- [Lin10] F. Lindemann, *Physikalische Zeitschrift (Leipzig)* **11**, S. 69 (1910).
- [Lin89] T.B. Lindemer *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society* **72**, S. 1775 (1989).
- [Lip83] J.A. Lipa und T.C.P. Chui, *Physical Review Letters* **51**, S. 2291 (1983).
- [Lor94] J.W. Loram *et al.*, *Journal of Superconductivity* **7**, S. 243 (1994).
- [Lsh02] Homepage der Firma Lake Shore Cryotronics, Inc.,
http://www.lakeshore.com/temperature/carbon_glass_productpage.html.
- [Lyo77] K.G. Lyon *et al.*, *Journal of Applied Physics* **48**, S. 865 (1977).
- [Mat01] T. Matsuo, persönliche Mitteilung (2001).
- [Mei90] C. Meingast *et al.*, *Physical Review* **B 41**, S. 11299 (1990).

- [Mei91] C. Meingast *et al.*, *Physical Review Letters* **67**, S. 1634 (1991).
- [Mei96] C. Meingast *et al.*, *Journal of Non Crystalline Solids* **201**, S. 167 (1996).
- [Mei01] C. Meingast *et al.*, *Physical Review Letters* **86**, S. 1606 (2001).
- [Myd93] J. A. Mydosh, *Spin Glasses*, Taylor & Francis, London, DC (1993).
- [Naga01] J. Nagamatsu *et al.*, *Nature* (London) **410**, S. 63 (2001).
- [Nage96] P. Nagel, *Planung und Aufbau eines Hochtemperatur Dilatometers sowie Messungen an 'normalem und 'polymerem' C₆₀* (Diplomarbeit an der Universität Karlsruhe, 1996).
- [Nage00] P. Nagel *et al.*, *Physical Review Letters* **85**, S. 2376 (2000).
- [Nage01] P. Nagel, *Thermodynamik und Kinetik der Sauerstoffordnung in YBa₂Cu₃O_x* (Doktorarbeit an der Universität Karlsruhe, 2001).
- [Nel92] D.R. Nelson und V. M. Vinokur, *Physical Review Letters* **68**, S. 2398 (1992).
- [Ngu99] A. K. Nguyen und A. Sudbø, *Physical Review B* **60**, S. 15307 (1999).
- [Ols01] P. Olsson und S. Teitel, *Physical Review Letters* **87**, S.137001 (2001).
- [Ols01b] P. Olsson¹, bisher unveröffentlicht.
- [Ove94] N. Overend *et al.*, *Physical Review Letters* **72**, S. 3238 (1994).
- [Pas98] V. Pasler *et al.*, *Physical Review Letters* **81**, S. 1094 (2001).
- [Pas00] V. Pasler, *Thermische Ausdehnung von entzwilligten Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_y - Einkristallen und Bi₂Sr₂CaCuO_y-Einkristallen: Kritische Fluktuationen und uniaxiale Druckabhängigkeiten* (Doktorarbeit an der Universität Karlsruhe, 2000).
- [Pie96] S.W. Pierson *et al.*, *Physical Review B* **53**, S. 8638 (1996).
- [Pie98] S.W. Pierson und O.T.Valls, *Physical Review B* **57**, S. R8143 (1998).
- [Pip66] A.B. Pippard, *The Elements of Classical Thermodynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1966).
- [Rap00] M. P. Raphael *et al.*, *Physical Review Letters* **84**, S. 1587 (2000).
- [Ras99] S. Rastogi *et al.*, *Macromolecules* **32**, S. 8897 (1999).
- [Rei00] C. Reichhardt *et al.*, *Physical Review Letters* **84**, S. 1994 (2000).
- [Ren98] Ch. Renner *et al.*, *Physical Review Letters* **80**, S. 142 (1998).

¹ Department of Theoretical Physics, Umeå University, 901 87 Umeå, Sweden

- [Rou96] M. Roulin *et al.*, *Science* **273**, S. 1210 (1996).
- [Rou98] M. Roulin, *Specific Heat of the High- T_C Superconductor $YBa_2Cu_3O_x$, near T_C , versus the oxygen concentration (Fluctuations, Scaling Laws, Melting of the vortex solid)*. (Doktorarbeit, Universität de Genève 1998).
- [Rou98b] M. Roulin *et al.*, *Physical Review Letters* **80**, S. 1722 (1998).
- [Roy01] S. B. Roy *et al.*, cond-mat/0107100v1 (2001).
- [Ryk97] A.I. Rykov *et al.*, *Physical Review* **B 55**, S. 8557 (1997).
- [Sac02] S. Sachdev und S-C. Zhang, *Science* **295**, S. 452 (2002).
- [Saf92] H. Safar *et al.*, *Physical Review Letters* **69**, S. 824 (1992).
- [Schil94] H.P. Schiller, *Induktive und resistive Bestimmung der E-J-Charakteristiken von YBaCuO-Schichten* (Diplomarbeit am Institut für Technische Physik 1994).
- [Schi93] A. Schilling *et al.*, *Physical Review Letters* **71**, S. 1899 (1993).
- [Schi97] A. Schilling *et al.*, *Physical Review Letters* **78**, S. 4833 (1997).
- [Schi98] A. Schilling *et al.*, *Physical Review* **B 58**, S. 11157 (1998).
- [Sch89] H. Schmid *et al.*, *Physica* **C 157**, S. 555 (1989).
- [Schn00] T. Schneider und J.M. Singer, *Phase Transition Approach to High Temperature Superconductivity*, Imperial College Press 2000.
- [Schn02] T. Schneider, persönliche Mitteilung (2002).
- [Schn02b] T. Schneider, *Preprint* (2002).
- [Schö00a] J.H. Schön *et al.*, *Nature* (London) **408**, S. 549 (2000).
- [Schö00b] J.H. Schön *et al.*, *Science* **293**, S. 2432 (2001).
- [Sef99] Z. Sefrioui und D. Arias, *Physical Review* **B 60**, S. 15423 (1999).
- [Sha93] H. Shaked *et al.*, *Physica* **C 205**, S.225 (1993).
- [Shi01] T. Shibauchi *et al.*, *Physical Review Letters* **86**, S. 5763 (2001).
- [Sim97] S.H. Simon und P.A. Lee, *Physical Review Letters* **78**, S. 1548 (1997).
- [Spe88] E.D. Specht *et al.*, *Physical Review* **B 37**, S. 7426 (1988).
- [Str01] D.R. Strachan *et al.*, *Physical Review Letters* **87**, S. 067007 (2001).
- [Tal95] J.L. Tallon *et al.*, *Physical Review* **B 51**, S. 12911 (1995).

- [Tal96] J.L. Tallon *et al.*, *Journal of Low Temperature Physics* **105**, S. 1379 (1996).
- [Tam03] G. Tamman, *Kristallisieren und Schmelzen*, S. 26-46 (Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 1903).
- [Tes99] Z. Tešanovic, *Physical Review* **B 59**, S. 6449 (1999).
- [Tet92] M. Tetenbaum *et al.*, *Physica* **C 198**, S. 109 (1992).
- [Tim99] T. Timusk und B. Statt, *Report on Progress in Physics* **62**, S. 61 (1999).
- [Tho75] D.J. Thouless, *Physical Review Letters* **34**, S. 946 (1975).
- [Tsu94] C.C. Tsui *et al.*, *Physical Review Letters* **73**, S. 593 (1994).
- [Tut02] U. Tutsch, Doktorarbeit an der Universität Karlsruhe, voraussichtlich 2002.
- [Vea91] B.W. Veal *et al.*, *Physica* **C 184**, S. 321 (1991).
- [Ves02] A. Vestergren *et al.*, *Physical Review Letters* **88**, S. 117004-1 (2002).
- [Vol93] G.E. Volovik, *JETP Letters* **58**, S. 469 (1993).
- [Vor93] V.I. Voronkova und T. Wolf, *Physica* **C 218**, S. 175 (1993).
- [Vos99] P. Voss-de Haan *et al.*, *Physical Review* **B 60**, S. 12443 (1999).
- [Wei79] C. Weissmantel *et al.*, *Grundlagen der Festkörperphysik*, Springer 1979.
- [Wel94] U. Welp *et al.*, *Journal of Superconductivity* **7**, S. 159 (1994).
- [Wel96] U. Welp *et al.*, *Physical Review Letters* **76**, S. 4809 (1996).
- [Wilk87] J. Wilks und D. S. Betts, *An Introduction to Liquid Helium* (Oxford University Press, New York, 1987).
- [Wils75] K.G. Wilson, *Review of Modern Physics* **47**, S. 773 (1975).
- [Wil92] G.A. Williams, *Endeavour, New-Series* **16**, S. 102 (1992).
- [Wil98] G.V.M. Williams *et al.*, *Physical Review* **B 58**, S. 15053 (1998).
- [Wol97] Th. Wolf *et al.*, *Physical Review* **B 56**, S. 6308 (1997).
- [Zhe99] G.-Q. Zheng *et al.*, *Physical Review* **B 60**, S. R9947 (1999).