

MASTER

Magnetisatie en soortelijke warmte van BiCaSrCuO-supergeleiders

van de Pol, F.C.J.

Award date:
1989

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Technische Universiteit Eindhoven
Faculteit der Technische Natuurkunde
Vakgroep Vaste Stof

Magnetisatie en soortelijke warmte
van BiCaSrCuO-supergeleiders

F.C.J. v.d. Pol

Verslag van een afstudeeronderzoek
in de groep Coöperatieve Verschijnselen
van de Vakgroep Vaste Stof

Begeleider: ir. J.H.P.M. Emmen
Afstudeerhoogleraar: prof. dr. ir. W.J.M. de Jonge

oktober 1989

SAMENVATTING

In dit afstudeeronderzoek zijn de magnetisatie en de soortelijke warmte van BiCaSrCuO-supergeleiders gemeten. Deze stoffen hebben een granuleus karakter, dat in de magnetisatie duidelijk tot uiting komt. Bij de soortelijke warmte is men voornamelijk geïnteresseerd in de aanwezigheid van een lineaire term, die zou kunnen wijzen op een ander dan het BCS-mechanisme.

De $m(H_0)$ -curve vertoont weinig overeenkomst met de vorm van de door Dersch en Blatter berekende curve. Uit deze curve kan H_{c1J} worden afgeschat, wat echter leidt tot een overschatting van dit veld. De tweede helling van deze curve geeft een duidelijke onderschatting van het percentage supergeleidend volume van een preparaat. Dit komt waarschijnlijk doordat λ_J niet verwaarloosbaar is t.o.v. de korrelafmeting. De intragranuleuze stroomdichtheid die uit de hystereselus wordt bepaald kent een exponentiële afname als functie van de temperatuur, hetgeen in strijd is met de BCS-theorie. De waarden van deze stroomdichtheid komen redelijk overeen met de literatuurwaarden.

In het spinglasmodel voor supergeleiders kan uit de overlap van FC en ZFC metingen de spinglas ordeningstemperatuur als functie van het veld worden beschreven met een De Almeida-Thouless lijn. Uit onze metingen komt niet duidelijk naar voren dat voor de BiCaSrCuO-preparaten een dergelijke beschrijving van toepassing is. De Meissnerfractie lijkt exponentieel af te nemen als functie van het veld. Om dit te verklaren is een eenvoudig model opgesteld waarin sterke pinning plaatsen zorgen voor collectieve pinning.

De hier verrichte soortelijke warmte experimenten bij verschillende magneetvelden leiden tot de conclusie dat de coëfficiënt van de lineaire bijdrage hoogstens $\cong 1 \text{ mJ/molK}^2$ bedraagt en geen duidelijke ontwikkeling vertoont als functie van het veld. De lage waarde van deze coëfficiënt is in goede overeenkomst met de waarden in de literatuur. Hierin wordt echter regelmatig gevonden dat de waarde van de coëfficiënt evenredig toeneemt met het aangelegde magneetveld.

Inhoudsopgave

blz

Samenvatting

Inhoudsopgave

Introductie

- 1 Supergeleiding: een dynamisch vakgebied 1
- 2 Gebruikte eenheden 1

DEEL I. DE MAGNETISATIE VAN BiCaSrCuO-SUPERGELEIDERS

Hoofdstuk I.1 Theorie

- § I.1.1 Inleiding 2
- § I.1.2 Type-I supergeleiding 2
- § I.1.3 Type-II supergeleiding 4

Hoofdstuk I.2 De granuleuze opbouw van HTSG's

- § I.2.1 Inleiding 6
- § I.2.2 Weak links 6
- § I.2.3 Flux pinning 9
- § I.2.4 Afspraken m.b.t. notatie 9
- § I.2.5 Het model van Clem 9

Hoofdstuk I.3 Beschrijving van de magnetisatie bij constante temperatuur

- § I.3.1 de magnetisatie bij lage velden 13
 - inleiding 13
 - demagnetisatie-effecten 13
 - beschrijving van de magnetisatie volgens Dersch en Blatter 14
- § I.3.2 de hystereselus 17

Hoofdstuk I.4 Spinglas gedrag en flux creep in HTSG's

- § I.4.1 spinglasgedrag in HTSG's 21
- § I.4.2 flux creep 24

Hoofdstuk I.5 Experimentele opstelling en meetmethoden

- § I.5.1 de meetopstelling 25
- § I.5.2 meetmethoden 27
 - metingen bij constante temperatuur 27
 - metingen bij constant veld 27

Hoofdstuk I.6 Resultaten en discussie

- § I.6.1 Algemene inleiding 28

§ I.6.2	$m(H_0)$ -curve en hystereselus van de 2122-preparaten	30
	- de geperste 2122-preparaten	31
	- de zónegesmolten 2122-preparaten	33
§ I.6.3	$m(H_0)$ -curve en hystereselus van de 1112-preparaten	35
§ I.6.4	De intragranuleuze stroomdichtheid	36
§ I.6.5	Bepaling van λ_J en $J_{cJ}(0)$	38
§ I.6.6	Spinglas gedrag	39
§ I.6.7	De Meissnerfractie	42
Hoofdstuk I.7 Conclusies en suggesties		49

DEEL II. DE SOORTELIJKE WARMTE VAN BiCaSrCuO-SUPERGELEIDERS

Hoofdstuk II.1 Inleiding

§ II.1.1	Waarom de soortelijke warmte van HTSG's interessant is	51
§ II.1.2	Woord vooraf	51

Hoofdstuk II.2 Standaardbijdragen tot de soortelijke warmte van vaste stoffen

§ II.2.1	De roosterbijdrage	52
§ II.2.2	De elektronenbijdrage	52
§ II.2.3	Paramagnetische en nucleaire bijdragen	53

Hoofdstuk II.3 De lineaire term in de soortelijke warmte van HTSG's

§ II.3.1	het RVB model	55
§ II.3.2	twee-niveau systemen	56
§ II.3.3	de soortelijke warmte in de mixed state	56
§ II.3.4	een Fermi-oppervlak met gebieden zonder gap	58
§ II.3.5	extrinsieke bijdragen	58

Hoofdstuk II.4 Experimentele opstelling en meetmethoden

Hoofdstuk II.5 De soortelijke warmte van HTSG's in de literatuur

§ II.5.1	Aanpassingsprocedures	62
§ II.5.2	Experimentele resultaten	63
	- de BiCaSrCuO-familie	64
	- vergelijking met andere HTSG-families	65

Hoofdstuk II.6 Resultaten en discussie

	- de opzet	67
	- de metingen bij $B = 0$	68
	- de metingen bij $B > 0$	73
	- discussie	75

Hoofdstuk II.7 Conclusies en suggesties	80
LITERATUURLIJST	81
APPENDICES	
Appendix I Eenvoudige berekeningen in het model van Dersch en Blatter	86
Appendix II preparatie BiCaSrCuO-supergeleiders	88
Appendix III SEM-opnamen van BiCaSrCuO-preparaten	91
Appendix IV DAT-lijnen van BiCaSrCuO-preparaten (aanvulling)	95
Appendix V Meissnerfracties van BiCaSrCuO-preparaten (aanvulling)	96

INTRODUCTIE

1. Supergeleiding: een dynamisch vakgebied

Vanaf de ontdekking van supergeleiding (in 1911) tot halverwege de jaren '80 hadden de tot dan toe bekende supergeleiders (ongeveer de helft van de metallische elementen alsmede enkele legeringen) kritische temperaturen die niet hoger reikten dan 23 K. In het begin van 1986 berichtten Bednorz en Müller [BED86] echter over het bestaan van een keramische supergeleider met een gecompliceerde kristalstructuur en een T_c van 30 K. Sindsdien bestaat er wereldwijd zeer grote belangstelling voor deze materialen, zowel wetenschappelijk als met het oog op maatschappelijke toepassingen (zie bijvoorbeeld [MAY88]).

Op dit moment zijn verschillende groepen ('families') keramische supergeleiders bekend met een T_c hoger dan 77 K, de temperatuur van vloeibaar stikstof. Deze zgn. hoge- T_c supergeleiders (HTSG's) zijn commercieel attractiever dan de 'oude' materialen die pas supergeleidend worden na koeling met het dure vloeibare helium. Supergeleiding bij kamertemperatuur lijkt op dit moment echter nog ver buiten het bereik van de mogelijkheden. De tot nu toe hoogste T_c die erkend is bedraagt namelijk 'slechts' 125 K [FER89].

2. Gebruikte eenheden

In een groot deel van de voor het tot stand komen van dit verslag geraadpleegde literatuur komen uitdrukkingen in MKSA eenheden voor. Deze zijn hier omgerekend naar hun SI equivalenten. Ook menen verschillende auteurs dat de in hun vergelijkingen voorkomende grootheden het beste kunnen worden uitgedrukt in "praktische" eenheden (b.v. afmetingen in cm), hoewel ze dit niet altijd erbij vermelden. Het spreekt voor zich dat dit voor de nodige verwarring kan zorgen. In dit verslag is daarom zoveel mogelijk uitgegaan van het SI stelsel, waarbij de grootheden in de vergelijkingen in basiseenheden dienen te worden uitgedrukt.

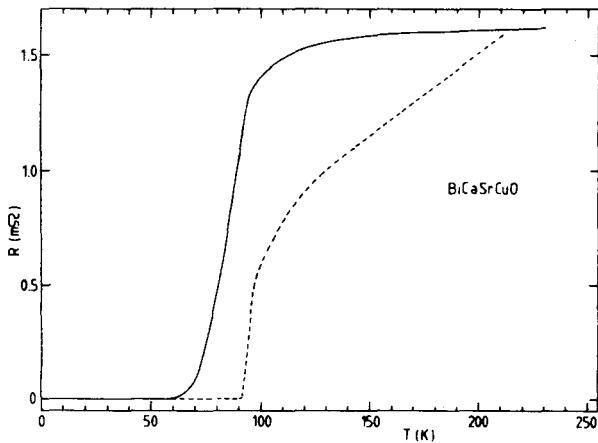
D E E L I

DE MAGNETISATIE VAN BiCaSrCuO -
SUPERGELEIDERS

HOOFDSTUK I.1 THEORIE

I.1.1 inleiding

Wanneer een supergeleider geleidelijk wordt afgekoeld in afwezigheid van een magnetisch veld, dan zal de weerstand sterk afnemen bij een kritische temperatuur T_c die karakteristiek is voor de stof (figuur I.1).



Figuur I.1 . Het verloop van de weerstand van twee $BiCaSrCuO$ -preparaten als functie van de temperatuur [EMM89a].

Daarnaast bezit een supergeleider bepaalde magnetische eigenschappen. Deze vallen onder zgn. type-I of type-II gedrag, waarvan na de introductie van enkele basisbegrippen een korte samenvatting zal worden gegeven. Voor een uitgebreider behandeling zij verwezen naar [ROS69].

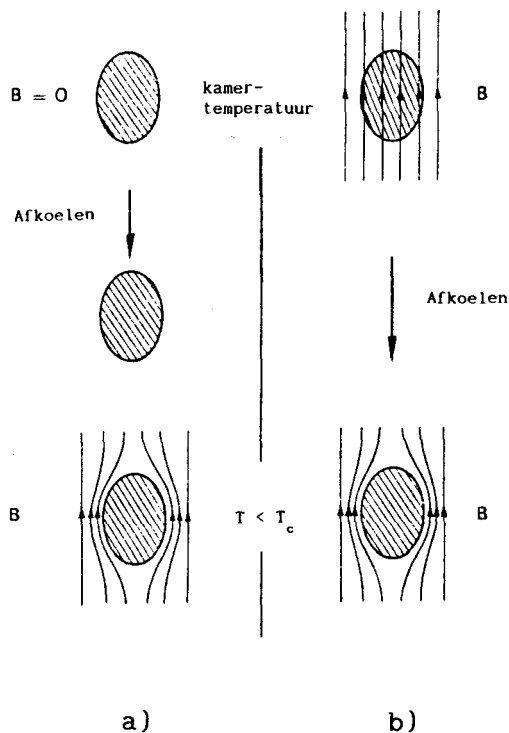
In de jaren '50 is op theoretische vlak van supergeleiding belangrijk werk verricht door Ginzburg en Landau [GIN50], dat met name door Abrikosov [ABR57] en Gor'kov [GOR60] is voortgezet. In de, naar deze auteurs genoemde, GLAG theorie komt de zgn. ordeparameter ψ voor, die complex is en kan worden geschreven als $\Delta(r,T) \exp(i\alpha)$. Op de betekenis van de zgn. energie-gap Δ zal in § I.1.2 worden ingegaan. De factor α ligt in de GLAG theorie niet vast, zodat de absolute fase van ψ onbepaald is. Er kan echter wel sprake zijn van lokale faseverschillen, die onafhankelijk zijn van α . De fase van ψ (aangeduid met ϕ) kent namelijk long range order: wanneer de fase in één punt bekend is ligt tevens haar waarde op elke andere plaats vast. Dit wordt ook fasecoherentie genoemd [JOS69].

De grootte $|\psi|^2$ is te interpreteren als de dichtheid van 'supergeleidende elektronen'. De zgn. coherentielengte ξ is een minimale afstand waarover de dichtheid van deze elektronen aanzienlijk kan variëren.

I.1.2 type-I supergeleiding

Beneden T_c gedraagt een type-I supergeleider zich als een perfecte

diamagneet mits het externe magneetveld niet te groot is. Dit is het gevolg van een afschermdende ladingsstroom in een dun laagje aan het oppervlak van de supergeleider. De penetratiediepte λ is een karakteristieke afmeting van de dikte van dit laagje. De oppervlaktestroom veroorzaakt nu een zodanige magnetisatie dat de magnetische inductie binnen de supergeleider gelijk is aan nul. Er is dan sprake van afscherming ('shielding') of van het zgn. Meissner effect. Beide zijn afgebeeld in figuur I.2 .



Figuur I.2 . Magnetisch gedrag van een ideale type-I supergeleider. a) Wanneer beneden T_c een magnetisch veld wordt aangelegd wordt de magnetische flux volledig uitgestoten (afscherming). b) Wanneer een supergeleider in een magnetisch veld wordt afgekoeld vanaf een temperatuur $T > T_c$ treedt volledige uitstoting van de flux op (Meissner effect) [ROS69].

Als het externe magneetveld wordt verhoogd zal de oppervlaktestroomdichtheid toenemen. Wanneer de maximale ('kritische') stroomdichtheid J_c wordt overschreden is het materiaal niet meer supergeleidend. Dit zal het geval zijn wanneer het externe veld gelijk is aan het kritische veld H_c , dat ongeveer 10^4 Am^{-1} bedraagt.

Voor een type-I supergeleider is de zogenaamde Ginzburg-Landau constante $\kappa = \lambda/\xi$ kleiner dan $1/\sqrt{2}$. Men kan laten zien [ROS69] dat dit leidt tot een positieve grensvlak-energie aan de grens tussen een normaal en een supergelei-

dend gebied. Er zullen daarom pas normale gebieden worden toegestaan vanaf het kritische veld. Dit veld hangt af van de temperatuur volgens

$$H_c(T) = H_c(0) (1 - [T/T_c]^2) \quad (I.1)$$

en wordt gegeven door

$$H_c(T) = ((2/\mu_0)[g_n(T,0) - g_s(T,0)])^{1/2} . \quad (I.2)$$

Hierin is g_n (g_s) de Gibbs vrije energie per volume-eenheid in de normale (supergeleidende) toestand bij de temperatuur T en in afwezigheid van een magneetveld.

In 1957 werd door de natuurkundigen Bardeen, Cooper en Schrieffer een belangrijke vooruitgang geboekt in de theoretische beschrijving van type-I supergeleiders [BAR57]. In de naar hen vernoemde BCS-theorie worden twee elektronen verondersteld gekoppeld te zijn tot een zgn. Cooperpaar. Deze koppeling komt tot stand via de roostertrillingen (fononen). Wanneer er geen stroom loopt hebben de twee afzonderlijke elektronen tegengestelde impuls en spin. In de BCS grondtoestand van de supergeleider is het Fermi-energieniveau gescheiden van de aangeslagen toestanden door een energie-gap (bandafstand) Δ van ongeveer 10^{-4} eV [ROS69].

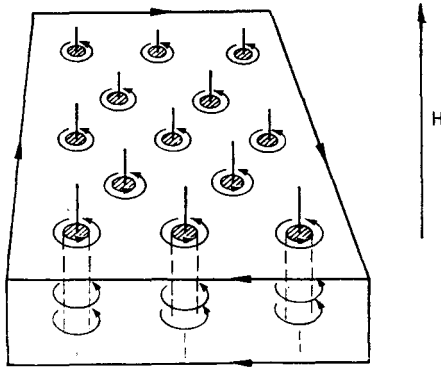
I.1.3 type-II supergeleiding

De Ginzburg-Landau constante is voor een type-II supergeleider groter dan $1/\sqrt{2}$, hetgeen leidt tot een negatieve grensvlak-energie. Dit heeft verstrekkende gevolgen voor het magnetisch gedrag van deze stoffen.

Een type-II supergeleider in de maagdelijke toestand, d.w.z. afgekoeld vanaf T_c zonder extern magneetveld, zal zich tot het lagere kritische veld H_{c1} gedragen als een type-I supergeleider. Tussen H_{c1} en het hogere kritische veld H_{c2} zal het materiaal bestaan uit afwisselend normale en supergeleidende gebieden, zodanig dat de verhouding tussen het grensoppervlak en het volume van de normale gebieden maximaal is. De stof bevindt zich dan in de mixed state. Boven H_{c2} verliest het materiaal zijn supergeleidende eigenschappen.

In de mixed state zijn normale kernen aanwezig, die parallel lopen aan het externe veld. In deze kernen is een gequantiseerde hoeveelheid flux aanwezig, die wordt gegenereerd door zgn. vortices. Dit zijn microscopische stromen die rondom de kern circuleren met de draairichting tegengesteld aan die

van de oppervlaktestroom en die elkaar afstoten (figuur I.3). Op deze manier penetreert er flux in het materiaal terwijl het nog steeds weerstandsloos is. Tengevolge van deze penetratie zal de magnetisatie vanaf H_{c1} afnemen, totdat zij bij H_{c2} nul is geworden.



Figuur I.3 . Mixed state van een type-II supergeleider. De verticale lijnen representeren de fluxonen in de normale gebieden, waaromheen de vortices lopen. De oppervlaktestroom zorgt ervoor dat de bulk van de stof zich diamagnetisch blijft gedragen [ROS69].

Vergelijking (I.2) kan ook worden toegepast op type-II supergeleiders. Het veld $H_c(T)$ wordt dan het thermodynamische kritische veld genoemd. Dit veld, dat tussen H_{c1} en H_{c2} ligt, is dan een maat voor het energieverval tussen normale en supergeleidende toestand bij een bepaalde temperatuur en zonder extern magneetveld.

Ook de moderne HTSG's kennen in hun magnetische eigenschappen meerdere kritische velden [LAR87],[SEN88]. Zij worden daarom beschouwd als type-II supergeleiders. Het veld waarbij de HTSG's normaal worden is bij de meeste van deze stoffen zeer hoog: voor YBaCuO-preparaten bij 0 K worden waarden van zo'n 90 T gemeld [KUM87].

HOOFDSTUK I.2 DE GRANULEUZE OPBOUW VAN HTSG'S

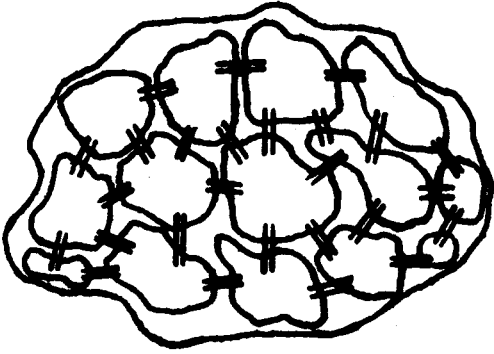
I.2.1. Inleiding

Sinds de ontdekking van de hoge- T_c supergeleiding is in de literatuur menig artikel verschenen waarin wordt getracht hun gedrag op (semi-) kwantitatieve wijze te beschrijven. In tegenstelling tot de elementen en legeringen die type-II supergeleiding vertonen, hebben de langs gebruikelijke keramische weg bereide keramische supergeleiders namelijk een granuleus karakter. Dit wil zeggen dat ze zijn opgebouwd uit tegen elkaar liggende korrels (diameter 0.1 à 10 μm). Dit geeft aanleiding tot karakteristieke eigenschappen, die in het vervolg van deze paragraaf aan de orde komen. Overigens is de waarde van zo'n theoretische beschrijving beperkt omdat HTSG's een zeer rommelige opbouw kennen. Zo kunnen in een preparaat meerdere supergeleidende fasen aanwezig zijn, al dan niet met verschillende waarden van T_c . Ook kan een niet onaanzienlijk deel van het volume geen en/of niet-supergeleidend materiaal bevatten. Daarnaast blijkt uit SEM-opnamen (zie Appendix III) dat er sprake is van korrels of structuren van uiteenlopende grootte, vorm en oriëntatie. Op dit moment is het niet mogelijk om de totstandkoming van HTSG-preparaten volledig te beheersen en daarmee een regelmatige opbouw te verkrijgen.

Een model ter beschrijving van de elektromagnetische eigenschappen van deze stoffen dat op dit moment algemene belangstelling geniet is afkomstig van Clem. Hierin bestaat een granuleuze supergeleider uit supergeleidende korrels, van elkaar gescheiden door dunne lagen niet-supergeleidend materiaal dat niet magnetisch is [CLE88]. Er zijn dan niet alleen intragranuleuze maar ook intergranuleuze effecten (deze spelen zich resp. in en tussen de supergeleidende korrels af). Dit komt doordat ook tussen naburige supergeleidende korrels een superstroom kan lopen via zgn. weak links. Het woord weak duidt er op dat de intergranuleuze kritische stroomdichtheid veel lager is dan de intragranuleuze.

I.2.2 Weak links

Weak links zijn normale gebiedjes via welke twee naburige supergeleidende volumina elektrisch zijn gekoppeld. Deze koppeling houdt dan in dat de super-elektronen paarsgewijs en weerstandsloos tussen twee naburige korrels kunnen tunnelen. In de supergeleider ontstaat dan een netwerk van koppelingen tussen de korrels ('multiconnected network') zoals is weergegeven in figuur I.4. Dit netwerk maakt een eindige superstroom door een granuleus preparaat mogelijk.



Figuur I.4 . Schematische weergave van een granuleuze supergeleider. De weak links maken een macroscopische superstroom mogelijk.

Weak links van isolerend materiaal gedragen zich als zogenaamde Josephson juncties. Hiervan is sprake wanneer twee supergeleidende gebieden van elkaar zijn gescheiden door een isolerend laagje met een dikte $\leq \xi$. Ondanks de aanwezigheid van dit laagje zijn de fasen van de elektronengolffuncties aan weerskanten gecorreleerd. Twee van elkaar gescheiden supergeleiders gedragen zich dan qua fasecoherentie als een enkele supergeleider. Er kan nu een eendige stroomdichtheid van de ene zijde naar de andere optreden zonder dat er een spanningsval over de junctie optreedt (het zogenaamde d.c. Josephson effect). De aanwezigheid van een weerstandsloze stroom tussen de supergeleiders wordt aangeduid met Josephson tunneling.

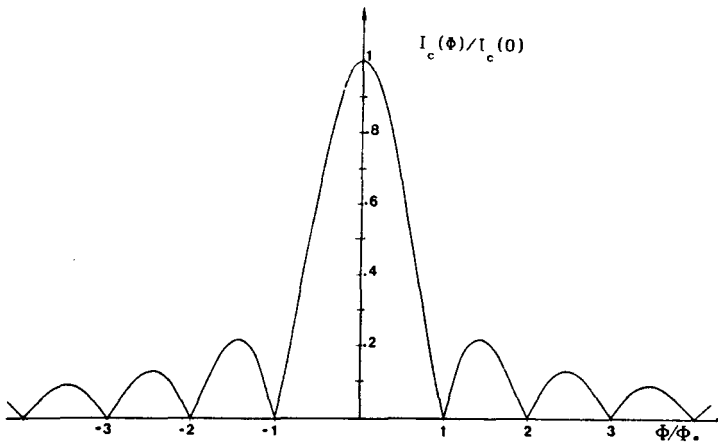
De kritische stroom I_c door een Josephson junctie is een functie van het faseverschil $\Delta\phi$ tussen de beide golffuncties. Dit faseverschil wordt beïnvloed door de magnetische flux Φ over de barrière (\perp op I_c). Voor een rechthoekige junctie kan worden afgeleid dat

$$I_c(\Phi) = I_c(0) \frac{|\sin(\pi\Phi/\Phi_0)|}{(\pi\Phi/\Phi_0)}, \quad (I.3)$$

waarin Φ_0 het fluxquantum ('fluxon') ter grootte $h/2e = 2.07 \cdot 10^{-15}$ Wb is [BAR82]. Dit verloop is in fig. I.5 weergegeven.

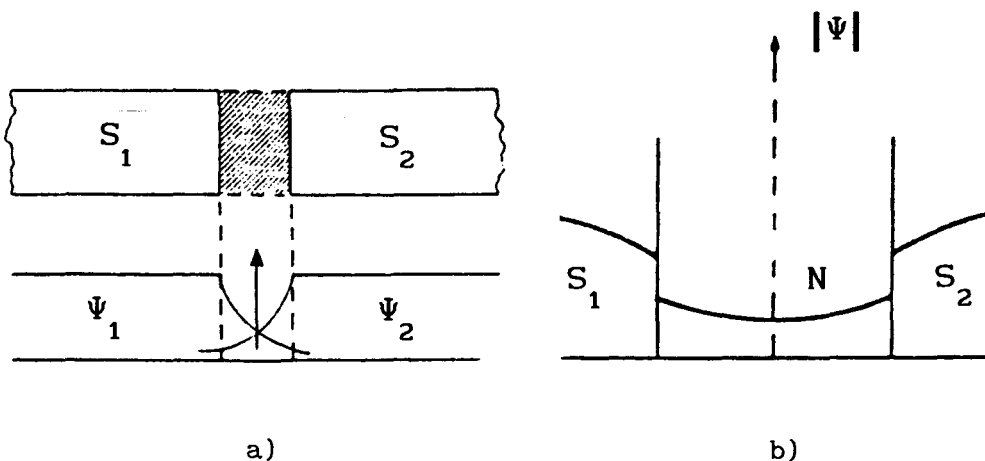
Behalve van B hangt de maximale stroom door een weak link ook af van de temperatuur. Sommige experimentele resultaten wijzen op een exponentiële afname over een groot temperatuurgebied [FIN87]. Dit wijkt echter af van de theoretische beschrijving van de invloed van de temperatuur op I_c die in de volgende paragraaf aan bod komt.

Wanneer het intergranuleuze materiaal metallisch is wordt de elektrische koppeling van naburige korrels door het zgn. proximity ('nabijheids-') effect



Figuur I.5 . Het theoretische verloop van de maximale Josephsonstroom door een rechthoekige junctie als functie van het magnetisch veld [BAR82].

beschreven. Hiervan is sprake aan het grensooppervlak tussen een supergeleider en een normaal metaal. Er penetreren dan superelektronenparen in het normale materiaal over een coherentielengte ξ_N , die afhangt van de diffusiecoëfficiënt van de elektronen in het metaal. Bij lage magneetvelden zal dit dan tengevolge van de nabijheid van de supergeleider zelf ook supergeleidende eigenschappen gaan vertonen, zoals een Meissner effect. Omgekeerd treedt rond het grensooppervlak onderdrukking van de ordeparameter op in de supergeleider, wat niet het geval is bij het Josephson effect [BAR82], [DEU69]. Dit wordt geïllustreerd in figuur I.6 . Het model voor het proximity effect, dat met name door De Gennes is ontwikkeld [GEN64], kent uitdrukkingen voor o.a. de kritische stroomdichtheid en de koppelingsenergie tussen twee supergeleiders die anders zijn dan in de theorie van Ambegaokar en Baratoff.



Figuur I.6 . Het verloop van de ordeparameter in supergeleiders die een weak link vormen. a) een Josephson junctie. b) een weak link met proximity effecten [BAR82].

I.2.3 Flux pinning

Wanneer een supergeleider zich in een veld bevindt dat groter is dan zijn intragranuleuze kritische veld zal er flux in de supergeleider penetreren. Een deel van deze flux zal door de supergeleider worden vastgehouden wanneer het magnetisch veld weer wordt verwijderd. Dit wordt flux pinning genoemd en leidt tot een irreversibele magnetisatie. Dit fenomeen treedt op wanneer plaatselijk oneffenheden zoals chemische onzuiverheden of roosterfouten in de supergeleider aanwezig zijn. Op deze plaatsen is de energie-gap lager en is het energetisch gunstiger om in een magneetveld een fluxon toe te laten dan in de "ongestoorde" supergeleidende gebieden. Het fluxon bevindt zich dan in een potentiaalput in de supergeleider en zal daar ook gebonden zijn wanneer het magneetveld wordt verwijderd.

I.2.4 Afspraken m.b.t. notatie

Ter karakterisering van de verschillende kritische velden worden aan H enkele voor de hand liggende suffixen toegekend. Zo krijgt een lager kritisch veld de suffix 1 en een hoger de suffix 2. Een intergranuleus (Josephson-) kritisch veld wordt met een J aangeduid en een intragranuleus met een g. Door Senoussi *et al.* wordt een w (wweak links) geschreven i.p.v. een J [SEN88]. Deze suffix is ook van toepassing voor weak links met proximity effecten en heeft dus een algemener karakter dan de J. Aangezien van de aard van het intergranuleuze materiaal niet veel bekend is verdient de w in feite de voorkeur. Desondanks zal in het vervolg de J worden gehandhaafd omdat dit overeenstemt met het model van Clem dat in de volgende paragraaf wordt beschreven. Voor dat model is o.a. gekozen omdat op dit moment nog geen gedetailleerd model bekend is voor stoffen met proximity effecten.

I.2.5 Het model van Clem

In dit model, dat uitgebreider en vollediger wordt behandeld in [LEN89], worden granuleuze supergeleiders beschreven. Hierin speelt het onderscheid tussen inter- en intragranuleuze effecten een dominante rol. De korrels worden verondersteld te zijn gerangschikt in een kubisch rooster met roosterparameter a_0 , alsmede identiek en stoichiometrisch te zijn. Dit laatste wil zeggen dat b.v. 1 mol zuiver $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ is ontstaan uit 2 mol Bi_2O_3 , 1 mol CaCO_3 , 2 mol $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en 2 mol CuO zonder dat het ongewenste bijproducten bevat. De korrels hebben een volume V_g en zijn van elkaar gescheiden door een dun laagje niet-geleidend, niet-stoichiometrisch materiaal. Hierdoor zijn ze met hun

naaste buren gekoppeld via identieke Josephson juncties met een maximale stroom I_0 [CLE88].

Evenals de nog te bespreken modellen van Dersch en Blatter, Bean en Kim is het model van Clem een zgn. critical state model (deze term wordt nader toegelicht in § I.3.2). In eerste instantie wordt dit toegepast op een oneindig lang cilindrisch preparaat met straal R en met de lengte-as parallel aan het aangelegde magneetveld. Hierdoor hoeven vorm-effecten nog niet in de berekeningen te worden meegenomen.

Van belang bij de beschrijving van een granuleuze supergeleider is de grootte van de dimensieloze parameter $\epsilon = E_J/2E_g$. Hierin is $E_J = (h/4\pi e) I_0$ de Josephson koppelingsenergie en $E_g = \frac{1}{2}\mu_0 H_{cg}^2 V_g$ de intragranuleuze condensatie-energie, met H_{cg} als het thermodynamische kritische veld van de korrels. Voor de HTSG's is bekend dat $\epsilon \ll 1$ bij temperaturen tot dicht bij T_c . Deze stoffen kunnen daarom worden beschreven in termen van een zwak gekoppeld granuleus systeem: de Josephsonstromen zijn te klein om de ordeparameter te onderdrukken. In dat geval kan de maximale tunnelstroom $I_0(T)$ worden beschreven met de theorie van Ambegaokar en Baratoff [AMB63]. In deze theorie wordt afgeleid dat de maximale superstroom door een junctie met aan weerszijden dezelfde supergeleider wordt gegeven door

$$I_0(T) = (\pi/2R_n) \Delta(T) \tanh[\beta\Delta(T)/2] \quad (I.4)$$

Hierin is β een constante en R_n de tunnelweerstand over de junctie in de normale toestand. Voor de energie-gap $\Delta(T)$ wordt een BCS temperatuurafhankelijkheid aangenomen [BAR57]. Voor temperaturen tussen $\approx 0.8 T_c$ en T_c kan (I.4) worden benaderd door

$$I_0(T) = I_0(0) 2.67 (1 - T/T_c) \quad (I.5)$$

Dit leidt dan tot

$$\frac{E_J(T)}{k} = \frac{h I_0(0)}{2 e k} 2.67 (1 - T/T_c) = (6.35 \cdot 10^7 \text{ K/A}) I_0(0) (1 - T/T_c) \quad (I.6)$$

Bij de temperatuur T_{cJ} is de koppelingsenergie $E_J \approx kT_{cJ}$. Boven T_{cJ} zijn de elektronengolf functies aan weerskanten van een weak link niet meer gecorrigeerd (er treedt dan 'fase-slip' op) en is J_{cJ} gelijk aan nul. Wanneer T_{cJ}

bekend is en (I.5) nog geldig is kan $I_0(0)$ worden berekend:

$$I_0(0) = \frac{T_c T_{cJ} 1.57 \cdot 10^8 \text{ A/K}}{T_c - T_{cJ}} . \quad (\text{I.7})$$

Keren we terug naar het model van Clem. Hierin worden de korrels verondersteld cilindrisch te zijn en parallel met het veld te staan, waardoor demagnetisatie-effecten kunnen worden verwaarloosd (zie § I.3.1.2). Ook wordt o.a. aangenomen dat $\lambda_J \gg a_0$, zodat uitdrukkingen voor een continuümtheorie kunnen worden gevonden (de beschrijving van een discreet systeem van weak links kan leiden tot duidelijk verschillende uitdrukkingen [LOB83]). De magnetische inductie in een preparaat kan worden benaderd door $\langle b \rangle = \mu_{\text{eff}} H$, waarin de middeling van de locale magnetische inductie b geschiedt over een oppervlak a_0^2 . De grootte μ_{eff} is de effectieve permeabiliteit van het materiaal. Zij wordt uitgedrukt in de intergranuleuze volumefractie f_n en de intragranuleuze fractie $f_s = 1 - f_n$. De eerste wordt niet-magnetisch verondersteld ($\mu = 1$) zodat

$$\mu_{\text{eff}} = f_n + f_s \mu_g . \quad (\text{I.8})$$

De effectieve permeabiliteit μ_g van cilindrische korrels wordt beïnvloed door de penetratie van flux en is te schrijven als

$$\mu_g = \frac{2 I_1(x)}{x I_0(x)} . \quad (\text{I.9})$$

Hierin is $I_n(x)$ de zgn. gemodificeerde Besselfunctie van $x = a_0/2\lambda_g$. Voor $a_0/\lambda_g \gg 1$ is μ_g ongeveer gelijk aan $2/x$; voor $a_0/\lambda_g \ll 1$ kan μ_g worden benaderd door $1 - x^2/8$.

Beneden H_{c1J} zal een maagdelijke supergeleider zich reversibel en diamagnetisch gedragen. Boven dit veld zullen intergranuleuze vortices optreden en ten dele worden gepind, waardoor de magnetisatie een irreversibel karakter krijgt. Het veld H_{c1J} wordt gegeven door [EMM88b]

$$H_{c1J} = \left(\frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_J^2 \mu_0 \mu_{\text{eff}}} \right) \ln(2\lambda_J/a_0) \quad (\text{I.10})$$

in het geval van zwakke koppeling. Hierin hangt λ_J af van de maximale Josephsonstroomdichtheid $J_{cJ}(0)$ via

$$\lambda_J = [\Phi_0 / 2\pi a_0 J_{cJ}(0) \mu_0 \mu_{eff}]^{1/2} \quad (I.11)$$

HOOFDSTUK I.3 BESCHRIJVING VAN DE MAGNETISATIE BIJ CONSTANTE TEMPERATUUR

In deze paragraaf worden enkele modellen besproken die een beschrijving geven van magnetisch gedrag van supergeleiders bij constante temperatuur. Hierbij wordt vooruitgelopen op de termen 'm(H₀)-curve' en 'hystereselus', die worden besproken in paragraaf I.5.2 .

I.3.1. De magnetisatie bij lagere velden

I.3.1.1 Inleiding

Een tekortkoming van het model van Bean is dat de kritische stroomdichtheid in een preparaat onafhankelijk van de lokale magnetische inductie wordt verondersteld. In werkelijkheid is er namelijk sprake van een sterke afhankelijkheid. Onlangs is een min of meer fenomenologische J_c(B)-relatie voorgesteld waarmee zowel kwalitatieve als kwantitatieve eigenschappen van de magnetisatie van HTSG's bij lage velden kunnen worden beschreven [DER88]. Deze beschrijving bleek voor enkele YBaCuO-preparaten goed op te gaan. Dit heeft geleid tot een grote belangstelling onzerzijds, al was ten tijde van de bestudering van dit model onduidelijk of de supergeleiders uit de BiCaSrCuO-familie wel aan deze beschrijving voldoen.

Alvorens dit model samen te vatten tot de voornaamste bevindingen zal worden ingegaan op de zgn. demagnetisatie-effecten in een preparaat.

I.3.1.2 Demagnetisatie-effecten

Voor een preparaat in een homogeen extern magneetveld geldt dat

$$H = H_0 - \mathcal{D} M \quad , \quad (I.12)$$

waarin H = veld binnen het preparaat

H₀ = het ongestoorde externe veld

\mathcal{D} = demagnetisatiecoëfficiënt

M = magnetisatie (magnetisch moment per volume-eenheid) van het preparaat.

De demagnetisatiecoëfficiënt hangt af van de vorm van het preparaat. De waarde van de coëfficiënt langs de a-as van een blokje met zijden a, b en c wordt gegeven door [COL71]

$$\mathcal{D}_a = \frac{2}{\pi} \arcsin \left[\frac{b c}{[(a^2 + b^2)(a^2 + c^2)]^{1/2}} \right] \quad . \quad (I.13)$$

Voor elke vorm geldt dat $0 \leq \mathcal{D}_a \leq 1$ en $\sum_{i=a,b,c} \mathcal{D}_i = 1$.

In het preparaat is

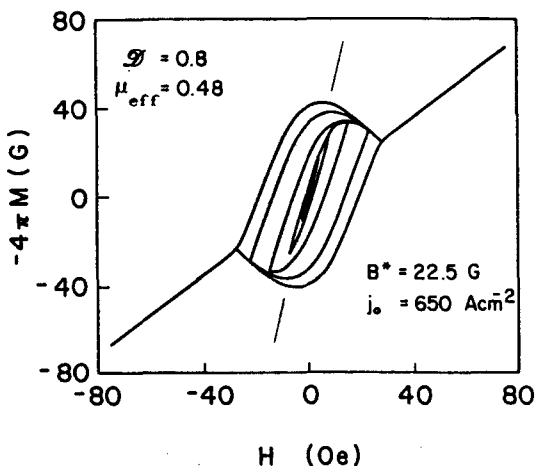
$$B = \mu_0 (H + M) \quad . \quad (I.14)$$

Bij voldoende lage velden zal in een maagdelijke supergeleider geen flux aanwezig zijn, zodat $M = -H$. De magnetisatie is dan gelijk aan $-H_0/(1-\mathcal{D})$, en de diamagnetische helling $\delta M/\delta H_0 = -1/(1-\mathcal{D})$.

I.3.1.3 Beschrijving van de magnetisatie volgens Dersch en Blatter

Evenals bij Clem wordt in [DER88] een supergeleider beschreven in termen van inter- en intragranuleuze effecten. Verschillende grootheden van YBaCuO-preparaten wijzen erop dat deze effecten duidelijk van elkaar kunnen worden onderscheiden, zoals de a.c. susceptibiliteit en de hoeveelheid getrapte flux flux bij constante temperatuur. Ook in de zgn. $m(H_0)$ -curve (de magnetisatie m bij velden beneden H_{c1g}) kunnen inter- en intragranuleuze effecten van elkaar worden onderscheiden wanneer H_{c2J} kleiner is dan H_{c1g} , hetgeen voor de zwakgekoppelde HTSG's plausibel is. De globale structuur van deze curve zal nu worden beschreven voor een maagdelijke supergeleider.

Vanaf H_{c1J} is er sprake van penetratie en pinning van intergranuleuze flux, waardoor een eerste hysteresegedrag optreedt. Vanaf H_{c2J} zijn de korrels ontkoppeld doordat er geen intergranuleuze stromen meer lopen. Tussen H_{c2J} en H_{c1g} zal de stof zich dan diamagnetisch en reversibel gedragen (fig. I.7). Boven H_{c1g} treden vortices op in de korrels, zodat een tweede hysteres-effect ontstaat. Dit laatste wordt beschreven in paragraaf I.3.2.



Figuur I.7 . De $m(H_0)$ -curve die volgt uit de modelberekeningen van Dersch en Blatter [DER88].

Voor de beschrijving van de $m(H_0)$ -curve worden nu enkele benaderingen gemaakt. In de eerste plaats wordt het veld H_{c1J} verwaarloosbaar klein geacht t.o.v. H_{c2J} (resp. $\cong 10^{-4} \text{ Am}^{-1}$ en $\cong 10^{-2} \text{ Am}^{-1}$ voor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -preparaten bij 77 K [DER88]) en voor het gemak gelijk aan nul gesteld. Vervolgens wordt de veldafhankelijkheid van de microscopische Josephsonstroombichtheid benaderd door

$$J_{cJ}(B) = J_0 (1 - |B|/B^*) \Theta(|B^* - |B||/mT) . \quad (\text{I.15})$$

Hierin is B de plaatselijke magnetische inductie en $\Theta(x)$ de stapfunctie van Heaviside, die de waarde 0 heeft voor $x < 0$ en de waarde 1 voor $x > 0$. Bij de inductie B^* is J_{cJ} gelijk aan nul, zodat B^* overeenkomt met H_{c2J} . Dersch en Blatter hebben voor deze vorm gekozen omdat zo de eenvoudigste *continue* afname van $J_{cJ}(B)$ wordt beschreven.

In het geval van een maagdelijk cilindrisch preparaat met straal R en de lengte-as in de richting van het toenemend veld kan nu een relatief eenvoudige uitdrukking voor de gemiddelde inductie $\langle B \rangle$ worden gevonden. Hierin is B gemiddeld over het volume van de cylinder. Uit deze gemiddelde inductie kan dan $M(H_0)$ worden bepaald.

Voor velden tot H_{c2J} komen in de uitdrukking voor $\langle B \rangle$ de parameters α en r_m voor. De grootheid $1/\alpha = B^*/\mu_0\mu_{\text{eff}}J_0$ is een karakteristieke diepte waarover de Josephsonstromen lopen, terwijl voor $0 \leq r < r_m$ de locale inductie in de cylinder nul is en dus $J_{cJ} = J_0$.

Wanneer het veld vervolgens wordt verlaagd tot een waarde H zullen de stromen binnen afstand $R - r_i(H)$ van het oppervlak geleidelijk omkeren. In het preparaat wijkt $J_{cJ}(r, H)$ nu duidelijk af van de lokale stroombichtheidsfunctie in een maagdelijk preparaat dat aan hetzelfde veld wordt onderworpen. Dit hangt samen met het optreden van gepinde intergranuleuze vortices en leidt tot het 'openen' van de $m(H_0)$ -curve.

Enkele uitdrukkingen kunnen vrij eenvoudig worden verkregen (hun afleiding is beschreven in Appendix I). Zo is voor een maagdelijk preparaat

$$M(H_0) = \frac{-H_0}{1 - \mathcal{D}} , \quad H < H_{c1J} \quad (\text{I.16})$$

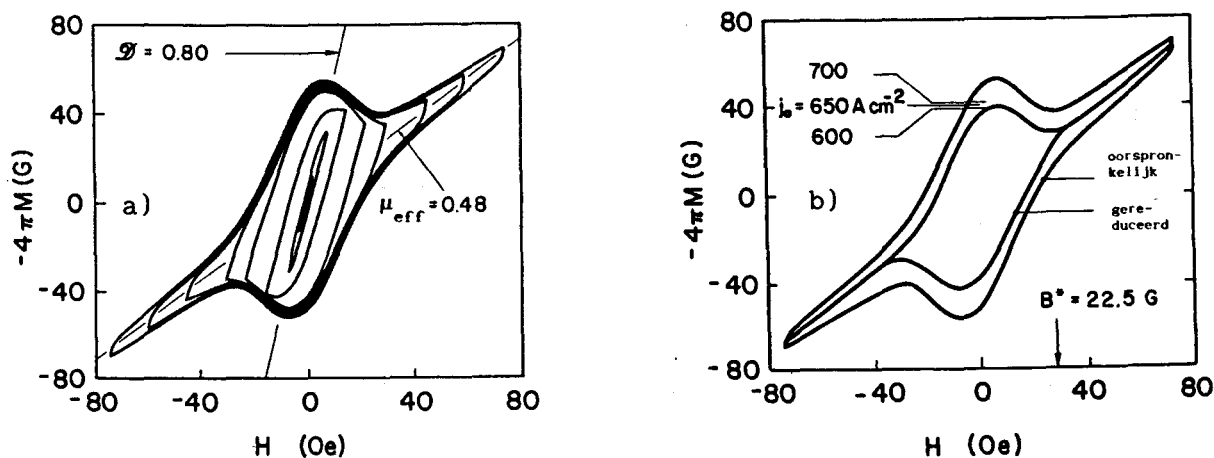
en is in dit model

$$M(H_0) = \frac{(\mu_{eff} - 1) H_0}{1 - (1 - \mu_{eff}) D} \quad , H > H_{c2J} \quad . \quad (I.17)$$

Uit de helling $\delta M(H_0)/\delta H_0$ in deze gebieden kunnen D en μ_{eff} dan experimenteel worden bepaald. De $m(H_0)$ -curve sluit volgens het model bij een extern veld H_0^* dat overeenkomt met H_{c2J} en wordt gegeven door

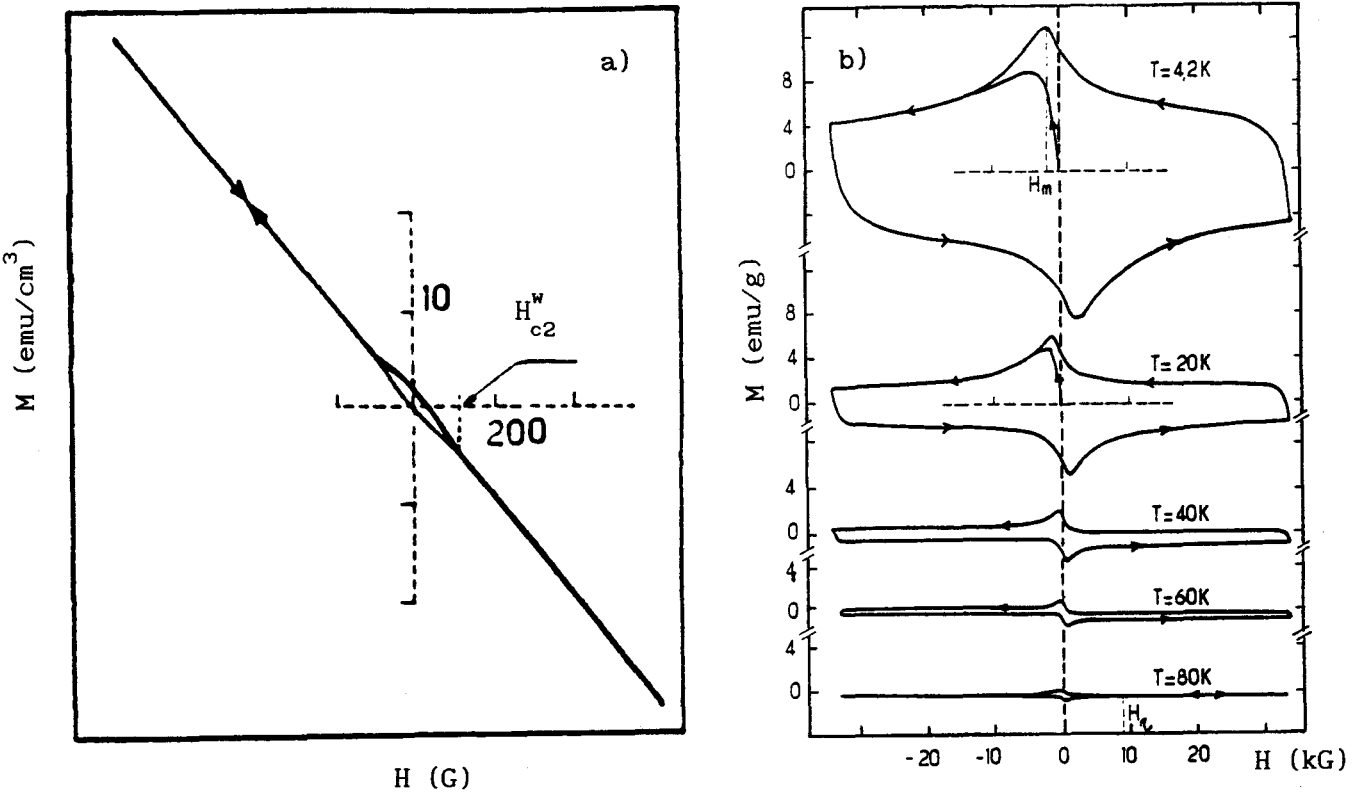
$$H_0^* = \frac{1 - (1 - \mu_{eff}) D}{\mu_0 \mu_{eff}} B^* \quad . \quad (I.18)$$

In uitdrukking (I.15) wordt de kritische stroomdichtheid boven H_{c2J} gelijk aan nul gesteld. In werkelijkheid levert J_c daar nog een bijdrage tot de magnetisatie die leidt tot de smalle uitlopers in figuur I.8 voorbij H_{c2J} . Alvorens J_0 te kunnen bepalen moet deze bijdrage worden afgetrokken van de experimentele curve. In figuur I.8b zijn beide situaties weergegeven voor de buitenste lus uit figuur I.8a. De waarde van J_0 kan dan worden bepaald door de hoogte van de gecorrigeerde curve te vergelijken met de hoogte die volgt uit de modelberekeningen. In deze laatste speelt namelijk de parameter α een rol, die evenredig is met J_0 . Door de berekeningen uit te voeren voor verschillende gekozen waarden van α zal de hoogte van de model-lus variëren. Wanneer de de model-lus een even hoog maximum heeft als de gecorrigeerde experimentele curve is de correcte waarde van α ingevoerd. Hieruit laat zich dan J_0 bepalen.



Figuur I.8 . a) De experimentele $m(H_0)$ -curve van een YBaCuO-preparaat. De uitlopers bij hoge velden zijn het gevolg van een eindige intergranuleuze superstroom boven H_{c2J} . b) De buitenste $m(H_0)$ -curve uit figuur a) en diens gereduceerde vorm. De laatste stemt goed overeen met de modelberekeningen voor $J_0 = 650 \text{ A/cm}^2$ (figuur I.7) [DER88].

Ironisch genoeg voldoet deze beschrijving van M voor $H > H_{c2J}$ beter voor de YBaCuO-preparaten van Senoussi *et al.* dan voor die van Dersch en Blatter zelf [SEN88]. In figuur I.9 zijn van de eerste auteurs zowel de $m(H_0)$ -curve als de hystereselus weergegeven (hiermee wordt enigszins vooruitgelopen op paragraaf I.3.2). De lineariteit en reversibiliteit van de $m(H_0)$ -curve tussen H_{c2J} en H_{c1g} (of in hun eigen terminologie H_{c2}^w en H_{c1}) leidt tot de voor de hand liggende conclusie: in dit veldinterval zijn de weak links verbroken zodat de supergeleidende korrels ontkoppeld zijn.



Figuur I.9 . De magnetisatie van een YBaCuO-preparaat die is waargenomen door Senoussi *et al.* a) De $m(H_0)$ -curve bij 4.2 K, waarin de reversibiliteit boven H_{c2J} wordt toegeschreven aan het verbreken van de weak links. b) De hystereselus bij verschillende temperaturen [SEN88].

I.3.2 De hystereselus

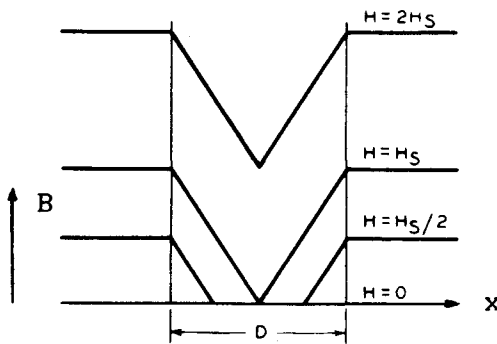
In het onderstaande worden enkele modellen beschreven, waarin de stroomdichtheid in het materiaal centraal staat. In deze modellen wordt het begrip critical state gehanteerd. Dit houdt in dat elk macroscopisch gebied van een preparaat wordt verondersteld een zo groot mogelijke superstroom (de kritische stroom) te voeren, die slechts bepaald wordt door de magnetische inductie in

dat gebied. Men stelt zich hierbij voor, dat door verhoging van het externe magneetveld stromen in het preparaat worden opgewekt die de toenemende penetratie van magnetische flux willen tegenwerken. Bij lage velden zijn deze stromen beperkt tot een dun laagje aan het oppervlak van het preparaat. Bij verdere verhoging van het veld verspreiden deze stromen zich echter steeds meer in het inwendige van het preparaat, dat uiteindelijk een critical state bereikt wanneer tot in het centrum vortices aanwezig zijn.

In het model van Bean wordt aangenomen dat de stroomdichtheid een kritische waarde J_c heeft die onafhankelijk is van de magnetische inductie. Omdat voor een oneindig dunne cylinder parallel met het externe veld de stroomdichtheid alleen een tangentiële component heeft reduceert de stationaire Maxwell-vergelijking $\nabla \times B = \mu_0 J$ tot de zgn. critical state vergelijking

$$\frac{\delta B}{\delta r} = - \mu_0 J_c \quad , \quad (I.19)$$

waarin δr loodrecht op het externe veld staat. Bij een constante J_c is dit equivalent met een constante fluxdichtheidsgradiënt. De geleidelijke penetratie van flux is in figuur I.10 weergegeven voor een vlakke plaat, die vanaf een veld H_s in de critical state verkeert.



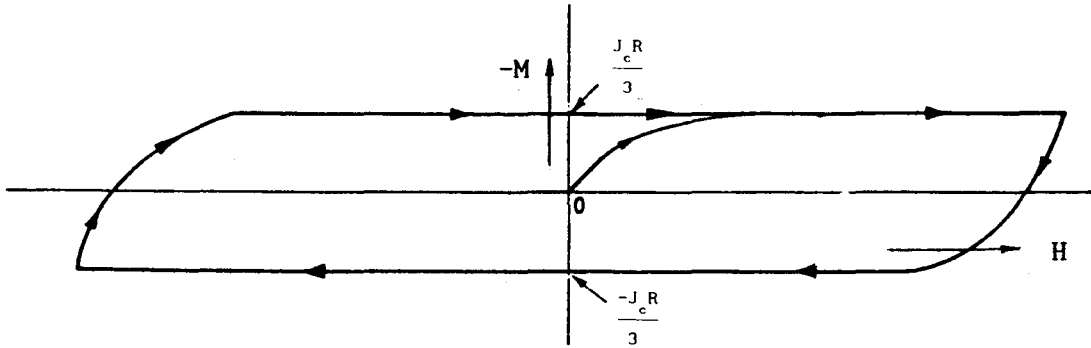
Figuur I.10 . Het verloop van de inductie in en om een supergeleidende vlakke plaat met dikte D . Dit verloop is weergegeven voor verschillende waarden van het veld H , dat parallel aan het oppervlak wordt aangelegd. De kritische stroomdichtheid wordt verondersteld onafhankelijk van B te zijn. Vanaf een veld H_s verkeert de plaat in de critical state [KIM69].

De hystereselus in het model van Bean is in enigszins geïdealiseerde vorm weergegeven in figuur I.11. De waarde van J_c kan hieruit in principe worden

bepaald via [BEA62]

$$\Delta M = M_+ - M_- = \frac{2}{3} J_c R . \quad (I.20)$$

Hierin is M_+ (M_-) de verzadigingsmagnetisatie bij $B > 0$ ($B < 0$) en R de straal van het preparaat.



Figuur I.11 . De hystereselus volgens Bean, in wiens model de superstroom onafhankelijk is van de lokale magnetische inductie [SWA62].

Het model van Bean is eigenlijk te eenvoudig om de werkelijke verdeling van J_c in een supergeleider te beschrijven. Desondanks wordt in de literatuur nog regelmatig van dit model gebruik gemaakt om via (I.20) tot een ruwe af-schatting van J_c te komen.

Wanneer sprake is van een bol met een uniforme stroomdichtheid J_c is de magnetisatie gelijk aan

$$M = \frac{1}{V} \int_V dm = \frac{3}{4\pi R^3} \int_0^R \int_{-\sqrt{R^2-r^2}}^{\sqrt{R^2-r^2}} (\pi R^2) (J_c dr dz) = \frac{3\pi J_c R}{32} . \quad (I.21)$$

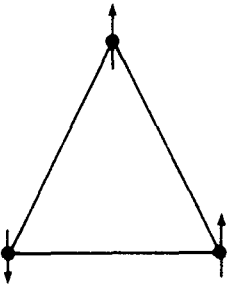
Ook in het model van Kim et al. zijn de lokale magnetische inductie en de stroomdichtheid J_c gekoppeld door de critical state vergelijking. Het verschil met het model van Bean is dat J_c geacht wordt expliciet van B af te hangen. Door de integraal van vergelijking (I.18) te nemen en deze te vergelijken met experimentele resultaten komt men tot een empirische relatie [KIM63]

$$J_c = \alpha / (B + B_0) . \quad (I.22)$$

HOOFDSTUK I.4 SPINGLAS GEDRAG EN FLUX CREEP IN HTSG'S

I.4.1 Spinglas gedrag in HTSG's

In de literatuur over HTSG's worden regelmatig experimentele resultaten gemeld die worden geïnterpreteerd als spinglas gedrag. Een spinglas is een stof die beneden een overgangstemperatuur T_g in een metastabiele toestand verkeert. Deze relaxeert slechts zeer langzaam naar de lager gelegen grondtoestand. De stof bevindt zich in een 'gefrustreerde' toestand omdat niet gelijktijdig aan alle interacties kan worden voldaan. Dit is het gevolg van competitie tussen verschillende interacties (figuur I.13). Deze 'frustratie' leidt tot een wanordelijke structuur van de stof [MO084].



Figuur I.13 . Een eenvoudig voorbeeld van een gefrustreerde toestand: drie Ising spins met antiferromagnetische koppeling [MO084].

Het spinglas gedrag in de granuleuze supergeleiders wordt verondersteld als volgt tot stand te komen. Beschouwen we een ensemble van supergeleidende korrels die zwakgekoppeld zijn via een niet-supergeleidend medium. De koppelingsenergie J_{ij} tussen twee aangrenzende korrels i en j is dan gelijk aan $(h/2e)I_{ij}$. Hierin is I_{ij} de kritische superstroom tussen de korrels. In afwezigheid van een magnetisch veld is de Hamiltoniaan van het ensemble gelijk aan [SHI84]

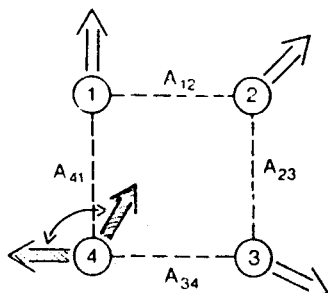
$$H = -\sum_{\langle ij \rangle} (h/2e) I_{ij} \cos(\phi_i - \phi_j) . \quad (I.25)$$

Hierin is $\phi_i - \phi_j$ het verschil in de fasen van de ordeparameters van de korrels i en j . In de sommatie wordt elk paar korrels slechts één keer geteld. Wanneer een zodanig magnetisch veld wordt aangelegd dat er flux in het materiaal penetreert verschijnt in de cosinus nog een extra term A_{ij} . Deze is afkomstig van de vectorpotentiaal en hangt af van de afmetingen van de weak links, waarvoor een random verdeling wordt aangenomen:

$$A_{ij} = \frac{2\pi}{\phi_0} \int_i^j \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} . \quad (I.26)$$

De integraal wordt genomen over de kortste weg tussen de middelpunten van de korrels i en j .

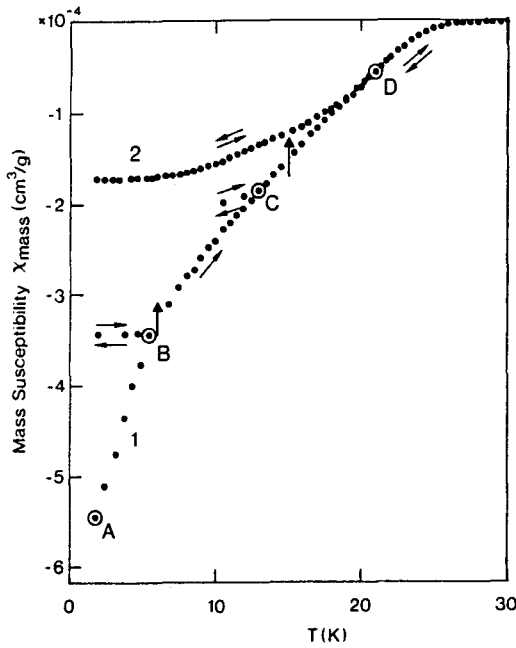
De Hamiltoniaan (I.25) hangt nu ook af van de termen A_{ij} . Door het externe magneetveld te veranderen beneden de temperatuur waarbij het spinglas gedrag inzet krijgen deze termen een andere waarde. Wanneer alleen naaste-buur interacties worden beschouwd wil de fase van korrel 2 in figuur I.14 energetisch zo gunstig mogelijk georiënteerd zijn t.o.v. die van korrel 1, terwijl hetzelfde geldt voor de fase van korrel 3 t.o.v. die van korrel 2. De fase van korrel 4 kan zich nu echter niet gelijktijdig zo gunstig mogelijk instellen t.o.v. de fasen van de korrels 1 en 3. Dit zou tot uiting moeten komen als spinglas gedrag [EBN85].



Figuur I.14 . Frustratie in het spinglas model van HTSG's [MUL87b].

Tot de resultaten, die erop lijken te wijzen dat HTSG's kunnen worden beschreven in termen van een spinglas toestand, behoort het niet-logaritmische verval van Zero Field Cooled en remanente magnetisatie in de tijd beneden een bepaalde temperatuur (deze termen worden nader toegelicht in paragraaf I.5.2). Onder deze resultaten vallen ook het verloop van de magnetisatie als functie van het externe magneetveld en het verloop van de d.c. susceptibiliteit χ als functie van de temperatuur [MUL87]. Dit laatste verloop is in figuur I.15 weergegeven.

De metingen in fig I.15 werden verricht na 1) afkoeling van het preparaat zonder extern veld 2) aanschakelen van een veld van 0,03 T. Vervolgens is χ gemeten in punt A. Na verhitting van het preparaat werd punt B op curve 1 bereikt; bij koeling bleek χ vrijwel onafhankelijk van de temperatuur. Verdere opwarming tot C werd gevolgd door koeling, hetgeen een temperatuurafhankelijke helling opleverde die kleiner was dan die van curve 1. Bij verdere opwarming



Figuur I.15 . De door Mueller et al. gemeten d.c. susceptibiliteit van een LaBaCuO-preparaat als functie van de temperatuur [MUL87a]. Voor details wordt verwezen naar de tekst.

voorbij punt D werd de curve reversibel. Het punt D markeert dan de spinglas overgang van de metastabiele toestand naar de evenwichtstoestand. Dit wordt wat formeler aangeduid met de grens tussen ergodisch en niet-ergodisch gedrag (zie bijvoorbeeld [TIE79]).

Müller et al. merken op dat hun resultaten overeenkomst vertonen met de beschrijving van een spinglas volgens De Almeida en Thouless [ALM78]. Hierin wordt uitgegaan van het zgn. Sherrington-Kirkpatrick-model, waarin de exchange interactie J_{ij} tussen de Ising spins van magnetische ionen (!) op de plaatsen i en j wordt beschreven door een Gaussverdeling ter breedte Δ rondom een eendige waarde J_0 [MOO84]:

$$P(J_{ij}) = \sqrt{(1/2\pi\Delta^2)} \exp\{-(J_{ij} - J_0)^2/2\Delta^2\} \tag{I.27}$$

De Almeida en Thouless leiden een uitdrukking af voor het veld waarbij spinglas gedrag begint. Bij voldoende lage velden kan deze uitdrukking als een machtreeks worden geschreven. Het veld H waarbij de spinglas-overgang optreedt hangt dan in eerste-orde benadering af van de temperatuur $T_g(H)$ volgens

$$H = H_0 [1 - T_g(H)/T_g(0)]^\gamma . \tag{I.28}$$

De waarde van de coëfficiënt γ is hierin 3/2 .

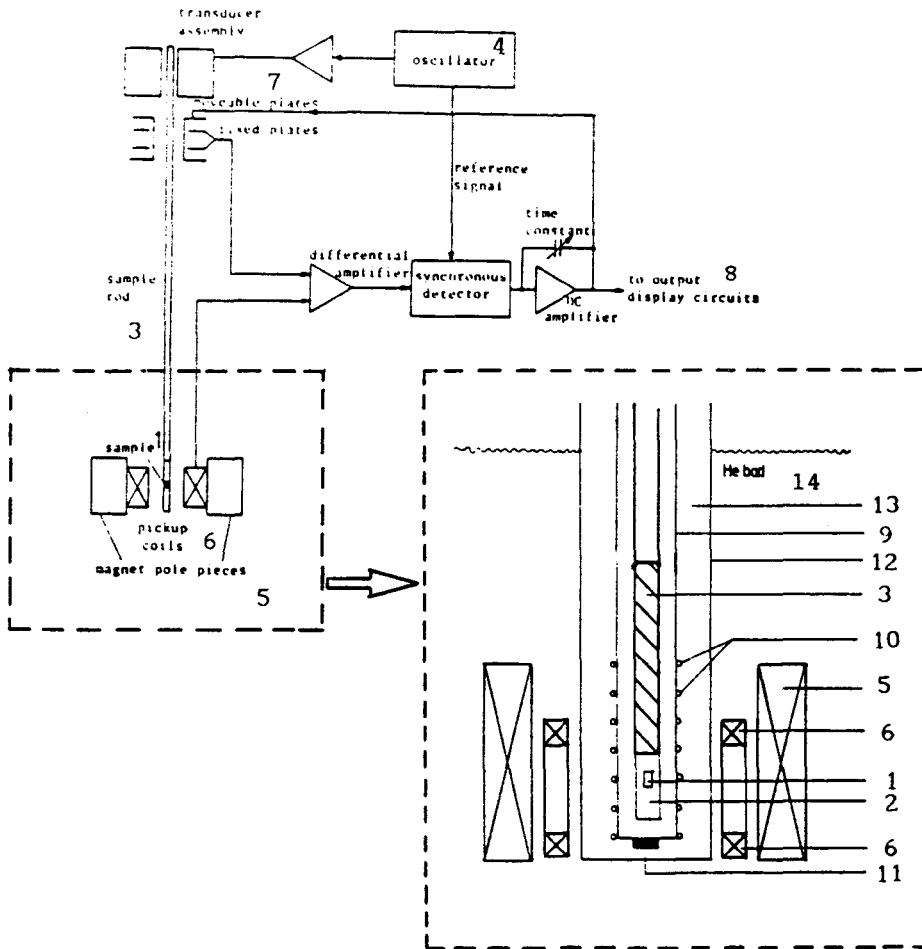
I.4.2 Flux creep

In het flux creep model, dat in de loop der jaren '60 met name door P.W. Anderson is ontwikkeld, geeft de superstroom in een supergeleider aanleiding tot een Lorentzkracht op de vortices. Deze zullen daardoor willen bewegen naar gebieden met een lage fluxdichtheid. De vortices kunnen dan worden gepind op oneffenheden in het rooster. Energetisch gesproken bevindt zo'n vortex zich dan in een potentiaalbarrière of -put. Een gepinde vortex kan pas weer vrij bewegen als hij deze barrière overwint. De Lorentzkracht zorgt voor een effectieve verlaging van deze barrière, en de kritische stroomdichtheid van een preparaat zal worden bereikt wanneer de pinning kracht even groot is als de Lorentzkracht. Bij temperaturen boven het nulpunt wordt de barrière verder effectief verlaagd door de thermische energie van de vortices. Dit geeft aanleiding tot een sterk temperatuur-afhankelijke kritische stroomdichtheid [KIM69].

HOOFDSTUK I.5 EXPERIMENTELE OPSTELLING EN MEETMETHODEN

I.5.1 De meetopstelling

Het magnetisch moment van kleine preparaten wordt gemeten met behulp van een zgn. vibrating-sample magnetometer, waarvan het meetprincipe met name door Foner is ontwikkeld [FON59]. Dit principe zal worden toegelicht aan de hand van figuur I.16 .



Figuur I.16 . Schematische weergave van de Foner magnetometer. Details worden in de tekst uitgelegd.

Het preparaat¹ is met vacuümvet op een plastic houder² bevestigd die zich aan het uiteinde van een kwartsglazen staaf³ bevindt. Deze staaf wordt door een oscillator⁴ in een sinusvormige beweging gebracht die parallel staat aan het homogene externe magneetveld van de spoel⁵. Door dit veld zal het preparaat een magnetisch moment bezitten. Door de oscillatie van dit moment tussen

de twee oppikspoeltjes⁶ zullen deze een inductiespanning leveren die evenredig is met de grootte van het magnetisch moment en met amplitude en frequentie van de trilling. In het regelcircuit wordt het signaal van de spoeltjes vergeleken met een referentiesignaal, dat wordt verkregen door de spanning, die door de bewegende capaciteit⁷ wordt afgegeven, naar de tijd te differentiëren. Dit referentiesignaal is eveneens evenredig met amplitude en frequentie van de oscillatie, waardoor het signaal van de magnetometer⁸ onafhankelijk is van een verandering van deze twee grootheden.

De spanning op de uitgang van de magnetometer is evenredig met het magnetisch moment. De ijking van de magnetometer gebeurt met een Ni-preparaat met bekende massa en verzadigingsmagnetisatie. Verschillende metingen hebben getoond dat met de hier gebruikte Foneropstelling de magnetisatie kan worden gemeten met een reproduceerbaarheid van 2 % .

De staaf bevindt zich in een zogenaamde geleidingsbuis⁹ van roestvrij staal, waarop een stookelement¹⁰ en een thermometer¹¹ zijn bevestigd. De ruimte rondom de trilstaaf is gevuld met contactgas (⁴He, $p \approx 10^4$ Pa). Hierdoor is de temperatuur van het preparaat vrijwel gelijk aan de door het stookelement opgelegde en door de thermometer gemeten temperatuur in het onderste gedeelte van de geleidingsbuis. Door het stookelement aan te sluiten op een PID-regeling kan men metingen verrichten bij nagenoeg constante temperaturen boven 4.2 K . Het geheel bevindt zich in een grotere roestvrij stalen buis¹². De ruimte tussen de twee buizen¹³ is ook gevuld met ⁴He contactgas, dat voor het warmtecontact met het omringende heliumbad¹⁴ zorgt.

De carbonglas weerstandsthermometer is gekijkt in een groot temperatuurgebied ($1.5 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$). Temperaturen beneden 4.2 K kunnen worden bereikt door het ⁴He-bad af te pompen. Van deze mogelijkheid is bij de hier beschreven experimenten overigens slechts een enkele keer gebruik gemaakt.

Bij de meeste experimenten is gebruik gemaakt van een superspoel, waarmee velden tot 6 T kunnen worden opgewekt. Het veld is op de positie van het preparaat vrijwel homogeen (afwijkingen over 1 cm^3 minder dan 1 %). Voor lagere velden ($\leq 1 \text{ T}$) volgt de veldsterkte eenvoudig uit de door twee parallelle voedingen afgegeven stroom door de spoel; hogere velden kunnen met een nauwkeurigheid van 10^{-2} T worden bepaald uit de spanning over een Hallplaatje. Een nadeel van de superspoel is het optreden van een remanent magnetisch veld, dat kan oplopen tot zo'n 100 mT direct na het opnemen van een hystereselus. Dit bemoeilijkt experimenten bij lage velden. In een later stadium zijn ook metingen verricht in de zgn. lage-veld opstelling. Hierin wordt het magnetisch veld opgewekt door een niet-supergeleidende spoel, waarbij remanentie-effecten

vrijwel ontbreken. Daarnaast wordt het aardmagnetisch veld door een mumetalen wand afgeschermd. Wanneer geen stroom door de spoel wordt gestuurd is ter plaatse van het preparaat een veld $\leq 10^{-5}$ T aanwezig.

I.5.2 Meetmethoden

Met de Foneropstelling kunnen twee categorieën van meetmethoden worden onderscheiden.

I.5.2.1 Metingen bij constante temperatuur

Bij een constante temperatuur kan het magnetisch moment van een preparaat worden gemeten als functie van het magneetveld. Vanuit de maagdelijke toestand wordt een veld $|B|$ aangelegd dat wordt opgevoerd tot een maximale waarde. Er zal dan (althans gedeeltelijk) afscherming optreden. Hierna kan het veld afwisselend weer verlaagd en verhoogd worden. Bij het opnemen van de $m(H_0)$ -curve wordt het moment bepaald bij discrete veldwaarden tot $\cong 0.17$ T. Bij het maken van zgn. hystereselussen laat men het veld continu variëren met een instelbare snelheid (de sweepsnelheid) met als uiterste veldwaarden ± 5 T. De hier ingestelde sweepsnelheid heeft een typische waarde van 8 T/uur. In de literatuur komen sweepsnelheden voor van 0.7 T/uur [KUM87] tot 1 T/minuut [ATZ88].

I.5.2.2 Metingen bij constant veld

Het magnetisch moment kan ook in een constant veld worden gemeten bij discrete waarden van de temperatuur in het interval $4.2 \text{ K} \leq T \leq 110 \text{ K}$ (de kritische temperatuur van de hier gebruikte BiCaSrCuO-preparaten bedraagt ongeveer 90 K). Deze metingen nemen een half uur tot een uur in beslag. De volgende metingen kunnen worden onderscheiden.

- Zero Field Cooled (ZFC) meting. Hierbij wordt de temperatuur verlaagd vanaf $T > T_c$ tot 4.2 K zonder extern veld. Vervolgens wordt een veld aangelegd en wordt het moment gemeten bij oplopende temperatuur.

- Field Cooled (FC) meting. Hierbij wordt bij $T > T_c$ een extern veld aangelegd. Vervolgens wordt het moment gemeten voor afnemende temperatuur. Dit kan worden beschouwd als een Meissner effect, al zal de flux die boven T_c het preparaat penetreert nu gedeeltelijk worden gepind.

- Remanentiemeting. Hierbij wordt, na een FC meting, het externe veld op nul gebracht. Vervolgens wordt het moment gemeten bij oplopende temperatuur.

HOOFDSTUK I.6 RESULTATEN EN DISCUSSIE

I.6.1 Algemene inleiding

Verschillende belangrijke grootheden van supergeleidende preparaten kunnen worden afgeleid uit de $m(H_0)$ -curve. Zo heeft de helling $\delta m/\delta H_0$ bij lage velden in het algemeen een constante waarde waaruit kan worden opgemaakt of er nog intergranuleuze koppeling is. Kritische velden worden geassocieerd met die externe magneetvelden waarbij dergelijk lineair gedrag ophoudt (bij H_{c1J} en H_{c1g}) of begint (bij H_{c2J}). Deze velden worden hier dus *niet* omgerekend tot interne kritische velden.

Zo'n kritisch veld geeft overigens niet veel meer dan een indicatie van de inter- of intragranuleuze kritische velden. Er is nl. niet één waarde van H_{c1J} of H_{c1g} , maar een heel continuüm van waarden. Dit wordt veroorzaakt door verschillen in supergeleidende fasen en/of koppelingssterkte tussen de supergeleidende korrels. In de literatuur wordt afwijking van de lineariteit vaak als criterium voor een kritisch veld genomen. Volgens Ravi Kumar *et al.* kan dit echter aanleiding geven tot een overschatting van deze velden, aangezien H_{c1} alleen zou kunnen worden bepaald op basis van een anomalie in de hystereselus bij lage velden [RAV89]. De in dit verslag bepaalde kritische velden worden daarom als bovengrenzen geïnterpreteerd.

Wanneer in een bepaald veldbereik de helling $\delta m/\delta H_0$ een constante waarde aanneemt wordt deze steeds vergeleken met de zgn. diamagnetische helling. Dit is de waarde van $\delta m/\delta H_0$ die voor het betreffende preparaat zou worden gevonden als het zich als een perfecte diamagneet zou gedragen. Hierbij wordt uitgegaan van de macroscopische afmetingen van het preparaat. De waarde van $\delta m/\delta H_0$ tussen H_{c2J} en H_{c1g} wordt in het vervolg aangeduid met 'tweede helling'. In principe is er bij deze velden nog geen flux in de supergeleidende korrels aanwezig. Het quotiënt van de tweede helling en de diamagnetische helling kan daarom in eerste benadering worden geïnterpreteerd als maat voor het volumepercentage supergeleidend materiaal in een preparaat.

In tabel I.1 zijn de gegevens van de gebruikte preparaten verzameld. Deze tabel is gesplitst in een deel voor de $\text{Bi}_1\text{Ca}_1\text{Sr}_1\text{Cu}_2\text{O}$ - ('1112-') preparaten en een deel voor de $\text{Bi}_2\text{Ca}_1\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}$ - ('2122-') preparaten.

Tabel I.1a Gegevens van de gebruikte 1112-preparaten.

naam preparaat	preparatie 1)	ρ (g/cm ³)	m (mg)	dimensies (mm ³) 2)	D.H. (emu/T) 3)
22	gesinterd	2.05	55.4	3.0×3.0×3.0	32.2
22A	geperst	3.2	136.9	3.8×3.5×3.2	47.5
22p	22A (poeder)	2.3	62.5	3.0×3.0×3.0	32.2
22v1	zie 22p ⁴⁾	-	19.5 ⁴⁾	3.0×3.0×3.0	10.1
22v5	zie 22p ⁵⁾	-	4.88 ⁵⁾	3.0×3.0×3.0	2.52

¹⁾ Voor meer details wordt verwezen naar Appendix III.

²⁾ De eerstgenoemde dimensie geeft de afmeting van het preparaat parallel aan het magneetveld. De dimensies kennen een onnauwkeurigheid van 0.1 mm.

³⁾ "D.H." : de diamagnetische helling, berekend op grond van volume en demagnetisatiecoëfficiënt. Voor de verdunde poeders is een effectief volume genomen: $m_{22v1}/V_{eff} = m_{22p}/V_{22p}$. Tengevolge van de onnauwkeurigheden in de afmetingen van de preparaten kent de D.H. een onnauwkeurigheid van ca. 10 procent.

⁴⁾ Preparaat 22v1 bestaat uit een mengsel van de poeders 22p en Al₂O₃ in de massaverhouding 1:1. De aangegeven massa heeft betrekking op de hoeveelheid supergeleidend materiaal.

⁵⁾ Preparaat 22v1 bestaat uit een mengsel van de poeders 22p en Al₂O₃ in de massaverhouding 1:5. De aangegeven massa heeft betrekking op de hoeveelheid supergeleidend materiaal.

Tabel I.1 verdient enig commentaar. Aan het zônegesmolten preparaat (tabel I.1b) zijn metingen verricht in twee oriëntaties: met de trekrichting van het zónesmeltp proces parallel aan het veld, en later met die richting loodrecht op het veld. Het magnetisch gedrag in deze oriëntaties bleek vrij duidelijke verschillen te vertonen. Dit werd in eerste instantie aan anisotropie toegeschreven. Ook het preparaat 19(6) is tweemaal in de opstelling geweest. De tweede maal was het 180° gedraaid gemonteerd t.o.v. de eerste maal (ondersteboven dus). Er zou er dan geen verschil in het magnetisch gedrag mogen optreden. Dit bleek echter wél op te treden. Toen dit preparaat voorafgaand aan de tweede meetreeks werd gewogen bleek het wat zwaarder te zijn dan vooraf-

Tabel I.1b Gegevens van de gebruikte 2122-preparaten.

naam preparaat	preparatie 1)	ρ (g/cm ³)	m (mg)	dimensies (mm ³) 2)	D.H. (emu/T) 3)
66(3)	zõnegesmolten	5.4	136.8	3.0×3.2×2.75	31.3
66(3)d	90° draai ⁴⁾	-	-	3.2×3.0×2.75	29.8
19(4)	geperst	5.1	107.8	3.15×3.05×2.30	24.1
19(6)	geperst ⁵⁾	4.6	144.8	3.3×3.2×3.0	36.5
19(6)d	geperst ^{5),6)}	4.8	152.3	3.3×3.2×3.0	36.5

1), 2), 3) Zie voetnoten Tabel I.1a

⁴⁾ Preparaat 66(3)d is hetzelfde blokje als 66(3). Het is echter 90° gedraaid t.o.v. de oriëntatie van 66(3). Voor 66(3) staat het veld parallel aan de trekrichting van de zõnesmelt, voor 66(3)d loodrecht erop. In deze tabel zijn de waarden van enkele parameters van dit preparaat niet vermeld; hier wordt in het verloop van deze paragraaf nader ingegaan.

⁵⁾ Verkregen door 19(4) een nabehandeling te geven.

⁶⁾ Preparaat 19(6)d is hetzelfde blokje als 19(6). Het is echter 180° gedraaid t.o.v. de oriëntatie van 19(6).

gaand aan de eerste meetreeks. Het is denkbaar dat preparaten wat waterdamp en/of kooldioxide uit de atmosfeer opnemen nadat ze voor de eerste keer uit de opstelling worden verwijderd. Wanneer de preparaten dan nog koud zijn ontstaan er ijskristalletjes op, wat zou kunnen leiden tot snellere opname van water. Bovendien bleek uit SEM-opnamen (!) van preparaat 19(6) dat het wat vacuümvet bevatte. Deze drie verontreinigingen zouden misschien kunnen leiden tot een verandering in de supergeleidende eigenschappen van dit preparaat [DAL89]. Ook het zõnegesmolten preparaat is tweemaal in de opstelling geweest. Hiervan is de massa voorafgaand aan de tweede meetreeks niet bepaald omdat het nog stukjes lak van de metingen in een andere opstelling bevatte. Van dit preparaat is dus geen massatoename vastgesteld. Desondanks moet hiermee rekening worden gehouden, zodat het niet duidelijk is in hoeverre de verschillen in het magnetisch gedrag van 66(3) en 66(3)d het gevolg zijn van anisotropie.

I.6.2 $m(H_0)$ -curve en hystereselus van de 2122-preparaten

In tabel I.2a zijn de parameters verzameld die zijn bepaald aan de hand

van de $m(H_0)$ -curven van de 2122-preparaten.

Tabel I.2a . Gegevens uit de $m(H_0)$ -curve van de 2122-preparaten.

pre- paraat	T (K)	$\delta m / \delta H_0$ (emu/T) $H < H_{c1J}$ ¹⁾	$\mu_0 H_{c1J}$ (mT)	$\mu_0 H_{c2J}$ (mT)	$\delta m / \delta H_0$ (emu/T) $H > H_{c2J}$ ¹⁾	$\mu_0 H_{c1g}$ (mT)
66(3)	4.2	30.3 (97%)	6±1	-	-	
	40	32.3 (103%)	0.91±0.07	-	-	
	60	32.2 (103%)	0.40±0.07	-	-	
66(3)d	4.2	29.4 (99%)	7±1	-	-	
19(4)	4.2	23.5 (98%)	0.50±0.05	5.3±0.4	3.47 (14%)	-
19(6)	4.2	36.0 (99%)	0.27±0.03	0.55±0.11	5.9 (16%)	36±4
19(6)d	4.2	24.3 (67%)	0.11±0.02	0.17±0.02	5.8 (16%)	-
	12.5	-	-	0.07±0.02	6.0 (16%)	12.1±0.4
	20	-	-	-	6.5 (18%)	5.3±0.2
	30	-	-	-	6.1 (17%)	3.5±0.2
	40	-	-	-	6.3 (17%)	1.9±0.1

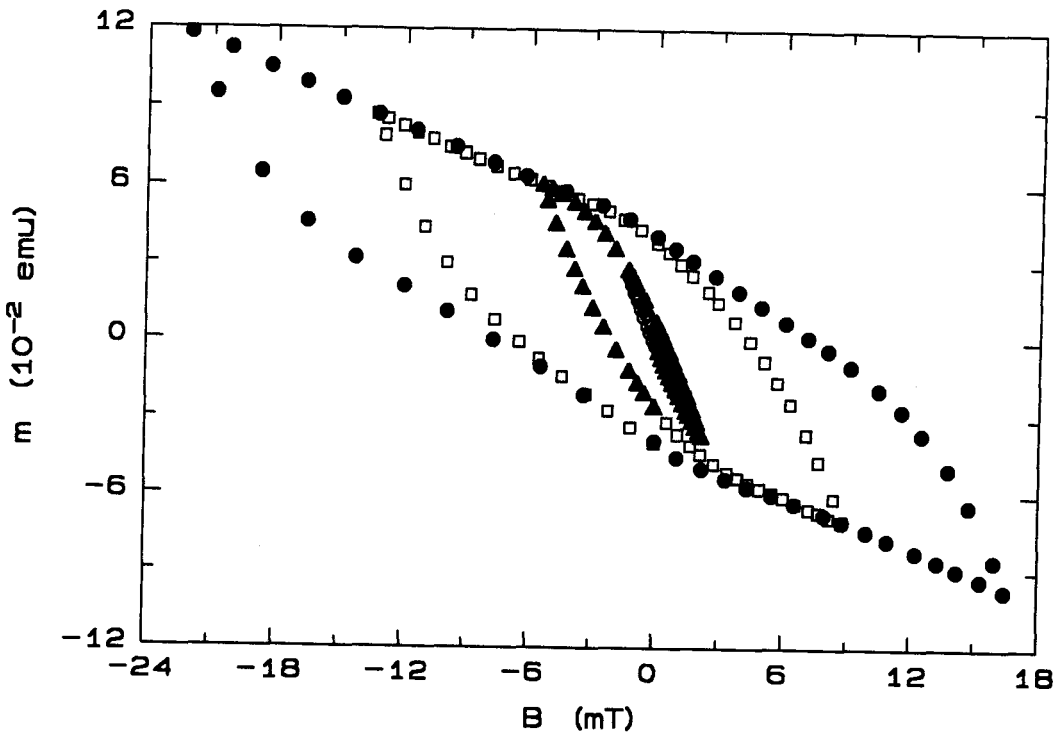
¹⁾ De getallen tussen haakjes geven het quotiënt van de betreffende helling en de diamagnetische helling. Deze getallen hebben daarom een onnauwkeurigheid van ongeveer 10 % van hun waarde.

De meeste 2122-preparaten kennen bij lage velden een volledige afscherming (zie tabel I.2a). Preparaat 19(6)d is hierop een uitzondering, al is niet duidelijk waaraan dit moet worden toegeschreven. Omdat de dichtheid van de preparaten lager is dan de theoretische dichtheid van de 2122-fase (6.7 g/cm³) is het onmogelijk dat de preparaten voor 100 % uit supergeleidend materiaal bestaan. Dit leidt tot de conclusie dat bij deze velden ook intergranuleus volledige afscherming optreedt.

I.6.2.1 De geperste 2122-preparaten

Vanaf een veld H_{c2J} treedt de tweede helling op in de $m(H_0)$ -curve van de geperste 2122-preparaten (figuur I.17). Er is echter geen sprake van reversibiliteit zoals die door Senoussi *et al.* is geconstateerd [SEN88]. Ook lijkt het model van Dersch en Blatter niet goed op te gaan voor onze BiCaSrCuO-preparaten. Dit laatste kan erop duiden dat er niet alleen kwantitatief, maar ook kwalitatief verschil is in de $J_{cJ}(B)$ van YBaCuO- en BiCaSrCuO-preparaten.

Voor de niet-zônegesmolten preparaten zijn de waarden van H_{c1J} ongeveer



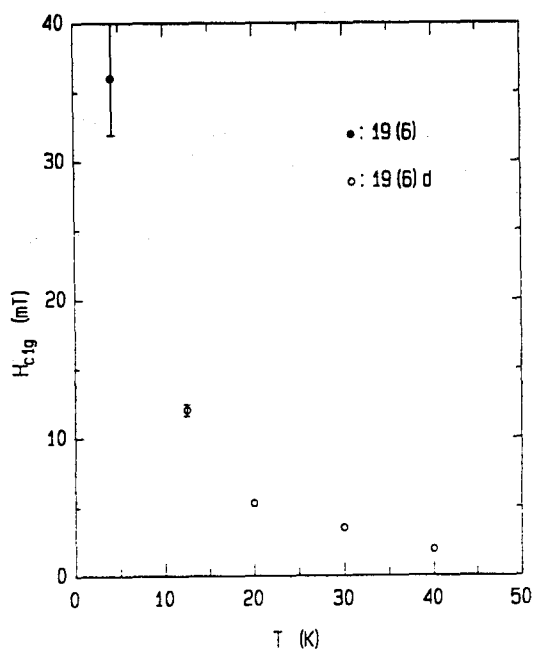
Figuur I.17 . De $m(H_o)$ -curve van preparaat 19(4). Deze is representatief voor de gesinterde 2122-preparaten.

even groot. Het is mogelijk dat bij de bepaling van H_{c1J} en H_{c2J} bij preparaat 19(6) een klein remanent veld in de hoge-veld opstelling aanwezig was. Dit kan de ongelijke waarden van deze velden bij de preparaten 19(6) en 19(6)d verklaren, hoewel deze ook op andere punten verschillend magnetisch gedrag zullen blijken te vertonen. Het preparaat 19(4), dat geen nabehandeling heeft gehad en daardoor een T_c van 65 K heeft, heeft wat hogere kritische velden dan de nabehandelde preparaten en lijkt dus sterkere intergranuleuze koppeling te hebben. Dit kan naast de wat hogere dichtheid in principe worden veroorzaakt door een hogere waarde van de dimensieloze parameter ϵ voor de 65K-fase. De waarden van de tweede helling zijn voor deze drie preparaten ongeveer even groot, namelijk $\approx 16\%$.

Het is onwaarschijnlijk dat met slechts zo'n laag percentage supergeleidend materiaal een volledige afscherming zou kunnen optreden. Om bij lage velden weak links te hebben zou de coherentielengte immers minstens van dezelfde grootte-orde moeten zijn als de korreldiameter ($\approx 5 \mu\text{m}$). De HTSG's hebben echter coherentielengtes die ongeveer een nm bedragen. Een betere verklaring is waarschijnlijk, dat het quotiënt λ_g/R_g ongelijk aan nul is. Dit betekent dat er flux in de korrels penetreert (in termen van Clem: $\mu_g > 0$). Hierdoor is

hun magnetisch moment lager dan in de perfect diamagnetische toestand ($\lambda_g = 0$). De tweede helling geeft dan een duidelijke onderschatting van het percentage supergeleidend volume bij lage velden.

De waarde van H_{c1g} is voor de 2122-preparaten twee grootte-orden hoger dan die van H_{c2J} . Voor 19(4) en 19(6)d was H_{c1g} bij 4.2 K waarschijnlijk te hoog om in de lage-veldopstelling te worden waargenomen. De waarde van H_{c1g} (4.2 K) van 19(6) is naast de bij hogere temperaturen aan 19(6)d gemeten waarden weergegeven in figuur I.18. Uit deze figuur blijkt dat H_{c1g} niet op een eenvoudige kwadratische manier van de temperatuur hoeft af te hangen, zoals het geval is voor de 'klassieke' type-II supergeleiders. Hierover bestaat voor de HTSG's ook consensus [EMM89b].

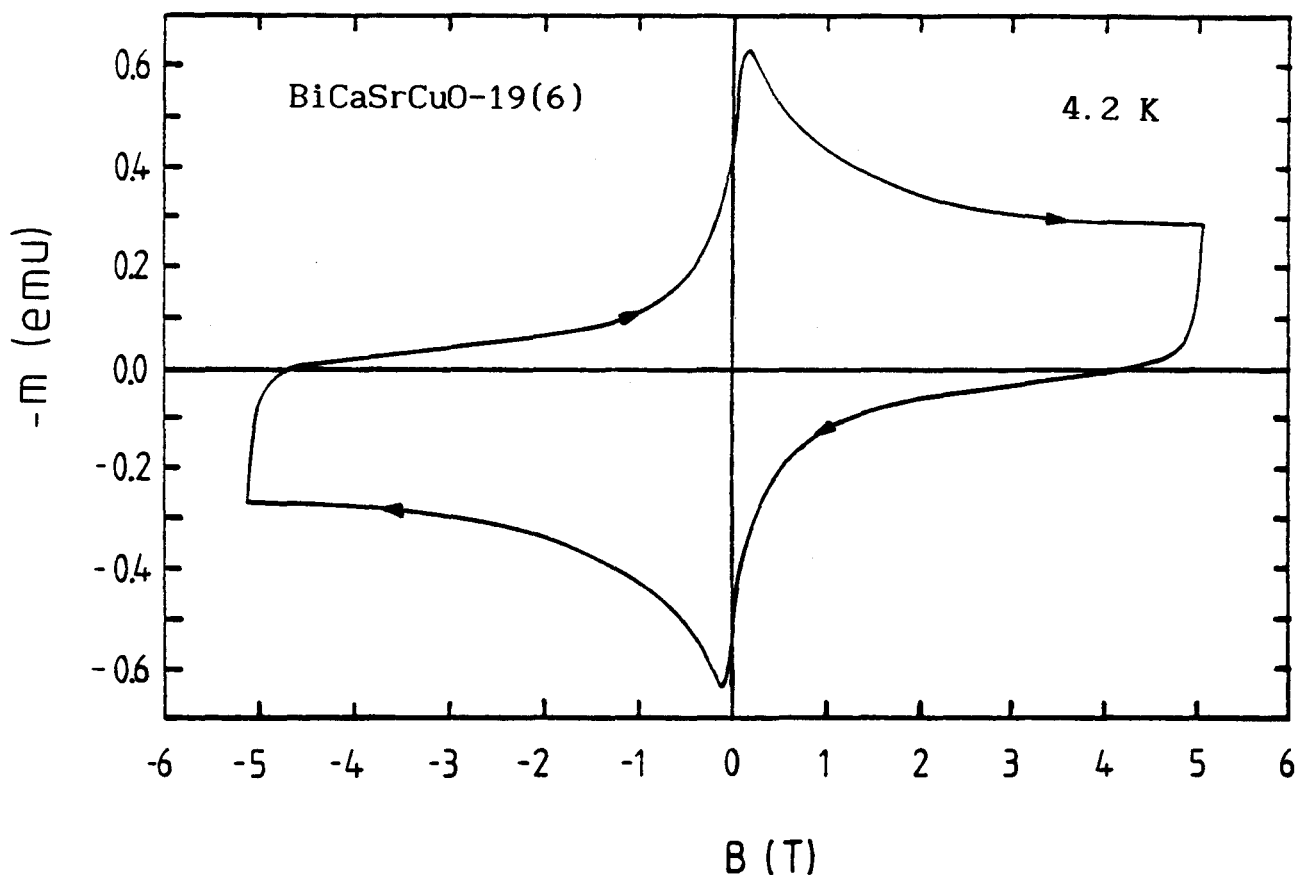


Figuur I.18 . H_{c1g} van de preparaten 19(6) en 19(6)d als functie van de temperatuur. Dit veld is bepaald uit de afwijking van lineariteit in de $m(H_o)$ -curven.

De hystereselus van 19(6) bij 4.2 K is weergegeven in figuur I.19 en heeft de vorm die ook door Senoussi *et al.* is waargenomen. De lus heeft echter bij 20 K een veel kleinere Δm dan bij 4.2 K. Bij 40 K is de waarde van Δm zelfs niet meer te bepalen doordat bij 5 T M_+ lager is dan M_- . Dit is waarschijnlijk te wijten aan extra instabiliteiten van en onnauwkeurigheden in de meetopstelling bij hoge temperaturen.

I.6.2.2 De zônegesmolten 2122-preparaten

De preparaten 66(3) en 66(3)d wijken op enkele punten duidelijk af van de andere 2122-preparaten. Zo ligt hun H_{c1J} een grootte-orde hoger, hetgeen samenhangt met sterke koppeling tussen de supergeleidende 'korrels'. Waarschijnlijk is dit een gevolg van een hoog percentage supergeleidend volume. Op



Figuur I.19 . De hystereselus van het gesinterde preparaat 19(6) bij 4.2 K.

SEM-opnamen kon worden vastgesteld dat deze preparaten geen granuleuze opbouw meer kennen maar eerder zijn opgebouwd uit grote structuurloze gebieden (diameter $\approx 100 \mu\text{m}$) die worden afgewisseld door gebieden die bestaan uit dunne ($\approx 1 \mu\text{m}$ diameter), zeer dicht tegen elkaar gelegen "cylinders" met hun lengte-as langs de trekrichting van het zónesmeltp proces. In tegenstelling tot bij de overige preparaten is bij de zónegesmolten preparaten geen echte 'intergranuleuze ruimte' waar te nemen, hetgeen samenhangt met de zeer hoge dichtheid.

De hystereselussen van 66(3) vertonen een opvallend verloop. Bij 4.2 K heeft de lus kwalitatief het meeste weg van de door Senoussi *et al.* bepaalde krommen. Daarnaast bevat deze lus een lichte stijging bij hoge velden, die bij hogere temperaturen steeds duidelijker wordt omdat de hysteresis daar kleiner wordt. Deze stijging zou kunnen worden veroorzaakt door een kleine hoeveelheid verontreinigingen op de trilstaaf ter hoogte van de oppikspoeltjes.

Men kan de hystereselussen van preparaat 66(3) dus opvatten als de super-

positie van een Senoussi-achtige bijdrage en een lineaire, reversibele verontreinigingsbijdrage. De hysteresis Δm is dan volledig afkomstig van de supergeleidende fase.

I.6.3 $m(H_0)$ -curve en hystereselus van de 1112-preparaten

In tabel I.2b zijn de waarden van de parameters verzameld die zijn bepaald aan de hand van de $m(H_0)$ -curve van de 1112-preparaten.

Tabel I.2b . Gegevens uit de $m(H_0)$ -curve van de 1112-preparaten.

naam preparaat	T (K)	$\mu_0 H_{c1J}$ (mT)	$\delta m / \delta H_0$ (emu/T) $H > H_{c2J}$ ²⁾	$\mu_0 H_{c1g}$ (mT)
22	4.2	10^{-3} ¹⁾	4.8 (15%)	11±1
22A	4.2	-	8.9 (19%)	12±1
22p	4.2	-	3.7 (12%)	12±2
22v1	4.2	-	1.02 (10%)	8±2
22v5	4.2	-	0.24 (10%)	2.0±0.4

¹⁾ Deze waarde is in [EMM89a] berekend op basis van susceptibiliteitsmetingen.

²⁾ De getallen tussen haakjes geven het quotiënt van de betreffende helling en de diamagnetische helling. Deze getallen hebben daarom een onnauwkeurigheid van zo'n 10 % van hun waarde.

Bij de 1112-preparaten is de helling van de $m(H_0)$ -curve bij lage velden duidelijk kleiner dan de diamagnetische helling, namelijk zo'n 10 à 20 procent hiervan (zie Tabel I.2b). Dit betekent waarschijnlijk dat hier al $H > H_{c2J}$. Wanneer H_{c2J} hoogstens een grootte-orde boven H_{c1J} ligt (zoals bij de niet-zônegesmolten preparaten het geval was) stemt dit goed overeen met de waarde $\mu_0 H_{c1J} \approx 10^{-6}$ T, die voor preparaat 22 op basis van susceptibiliteitsmetingen is berekend in [EMM89a].

Preparaat 22 blijkt boven H_{c2J} een hogere waarde van $(\delta m / \delta H_0) / \rho$ te hebben dan de andere 1112-preparaten. Dit hangt samen met de grootte van de korrels. Deze zijn namelijk voor 22 duidelijk groter dan voor de andere 2122-prepara-

ten. Omdat deze preparaten in feite uit hetzelfde materiaal bestaan (Appendix II) hebben ze wél dezelfde waarde van λ_g . Dit betekent dat voor preparaat 22 het quotiënt λ_g/R_g het kleinst is. Dit preparaat kent dus een relatief geringe penetratie van flux in de korrels en zal zich (genormeerd op ρ , d.w.z. op de hoeveelheid supergeleidend materiaal in het preparaat) 'diamagnetischer' gedragen dan de andere 1112-preparaten.

Wat de waarden van H_{c1g} betreft verwacht men dat deze voor al de 1112-preparaten gelijk zijn. Ze bestaan immers uit hetzelfde materiaal, afgezien van het verschil in korrelgrootte. Vreemd genoeg voldoen de preparaten 22v1 en 22v5 niet aan deze verwachting: H_{c1g} blijkt kleiner te worden bij verdere menging van het poeder 22p met Al_2O_3 -poeder. Aangezien Al_2O_3 een uitstekende isolator is kan er van een eventuele verlaging van de ordeparameter aan de rand van de supergeleidende korrels t.g.v. een proximity effect geen enkele sprake zijn. Vooralsnog is voor deze afname in H_{c1g} geen verklaring gevonden.

I.6.4 De intragranuleuze stroomdichtheid

In het voorgaande is gebleken dat bij velden > 1 T geen intergranuleuze superstroom van betekenis meer aanwezig is in de onderzochte preparaten. De hysteresis bij die veldsterkten wordt dus vrijwel volledig veroorzaakt door intragranuleuze effecten. Het magnetisch moment van de hystereselus bij ≈ 4.5 T hangt daarom samen met J_{cg} .

In § I.3 2 zijn verschillende uitdrukkingen afgeleid voor J_{cg} . Om te zien welke uitdrukking het meest geschikt is zijn van de gebruikte preparaten SEM-opnamen gemaakt (Appendix III). Hieruit blijkt dat in het zónegesmolten preparaat gebieden met een cylinderachtige structuur (parallel aan de trekrichting van het zónesmeltpoces en met het aangelegde veld) voorkomen naast min of meer "vormloze" gebieden. De andere preparaten kennen een granuleuze opbouw. Om nu de J_{cg} van de preparaten te bepalen moeten verschillende aannamen worden gemaakt.

Uit de SEM-opnamen van preparaat 66(3) wordt niet zonder meer duidelijk welke gebieden supergeleidend zijn. In het volgende wordt voorlopig aangenomen dat dit de gestructureerde gebieden zijn. Het voordeel hiervan is, dat aan de 'cylinders' een redelijk betrouwbare diameter kan worden toegekend. Voor de ongestructureerde gebieden is slechts bij benadering een karakteristieke afmeting te geven; daarnaast is hun precieze vorm niet bekend, zodat onduidelijk is welke vergelijking op deze gebieden zou moeten worden losgelaten. Een verdere aanname is dat de 'cylinders' allemaal met hun lengte-as evenwijdig aan

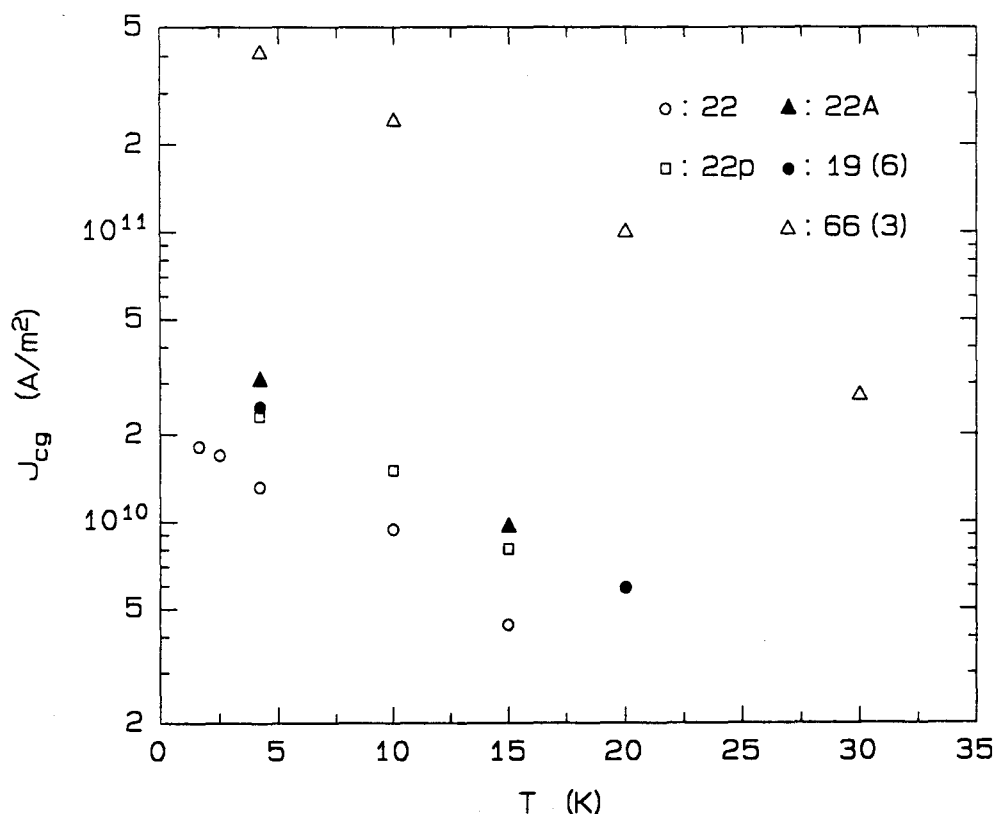
het veld staan, zodat vergelijking (I.24) van Clem kan worden toegepast.

Een verdere moeilijkheid schuilt in de waarde van f_s . Eerder in dit hoofdstuk is al betoogd dat de tweede helling waarschijnlijk een duidelijke onderschatting van het volumepercentage supergeleidend materiaal bij 0 T oplevert. Op grond van de verhouding tussen de dichtheid van de preparaten en de theoretische dichtheid wordt f_s voor de 2122-preparaten op 0.50 gesteld en voor de 1112-preparaten op 0.25.

Van de overige preparaten waarvan hystereselussen zijn gemaakt kan een afschatting van de korreldiameter worden gemaakt. Deze is nogal ruw doordat er behoorlijke variaties in de korrelgrootte te zien zijn. De toepassing van vergelijking (I.21) voor de J_c van een bol zal, gezien de onregelmatige vorm van de korrels, leiden tot een extra onnauwkeurigheid. Voor alle preparaten geldt verder dat Δm of m_+ een onnauwkeurigheid in zich herbergt die kan oplopen tot meer dan 10 %. Tenslotte hoort bij de omrekening van een magnetisch moment tot een magnetisatie voor alle preparaten een onnauwkeurigheid van zo'n 10 % in J_{cg} , die afkomstig is van de onnauwkeurigheid van de afmetingen van die preparaten.

In figuur I.20 zijn de berekende waarden van J_{cg} uitgezet. Het bovenstaande heeft duidelijk gemaakt dat deze waarden niet meer dan een grootte-orde afschatting van deze grootte zijn. Dit standpunt is overigens ook in de literatuur gebruikelijk. Toch vallen in figuur I.20 enkele dingen op. In de eerste plaats zijn de waarden van $J_{cg}(T)$ voor alle preparaten van dezelfde grootte-orde (de duidelijk hogere waarden voor preparaat 66(3) zullen later in deze paragraaf worden besproken). Dit is consistent met het idee dat in deze preparaten dezelfde supergeleidende fase aanwezig is. Ten tweede lijkt J_{cg} exponentieel af te nemen als functie van de temperatuur. Dit stemt goed overeen met de metingen van Finnemore *et al.* aan YBaCuO-preparaten [FIN87] en lijkt af te wijken van de Ambegaokar-Baratoff beschrijving (§ I.2.5).

Door McGuire *et al.* is uit de hystereselus van BiCaSrCuO-preparaten bij 4.2 K een J_{cg} van ongeveer $3 \cdot 10^9 \text{ Am}^{-2}$ berekend m.b.v. de Bean-vergelijking [MCG88]. Zij hebben echter niet gecorrigeerd voor het volumepercentage niet-supergeleidend materiaal. Bovendien verdient de uitdrukking voor J_{cg} voor een bol voor granuleuze supergeleiders de voorkeur boven de Bean-vergelijking. Dit levert bij vergelijkbare waarden van M_+ en ΔM een $64/9\pi \approx 2$ maal zo grote J_{cg} op. Deze twee correcties kunnen de door McGuire *et al.* gevonden waarde van J_{cg} een grootte-orde hoger doen uitkomen, hetgeen dan in overeenstemming is met de waarden voor onze granuleuze preparaten.



Figuur I.20. De intragranuleuze superstroomdichtheid van verschillende BiCaSrCuO-preparaten als functie van de temperatuur.

Het zônegesmolten preparaat heeft een duidelijk hogere kritische stroomdichtheid dan de andere BiCaSrCuO-preparaten. Deze is zelfs hoger dan de voor YBaCuO-preparaten bepaalde waarde van ongeveer 10^{11} Am^{-2} bij 4.2 K [KUP88, KWAS7]. Het zou kunnen zijn dat in het zônegesmolten preparaat sprake is van bijzonder sterke flux pinning en daarmee samenhangend een bijzonder grote J_{cg} . Het is echter waarschijnlijker dat dit demonstreert dat een karacteristieke afmeting van de supergeleidende gebieden veel groter is dan $1 \mu\text{m}$. Daarmee is overigens nog niet gezegd dat de 'cylinders' niet supergeleidend zouden zijn.

I.6.5 Bepaling van λ_J en $J_{cJ}(0)$

Van de preparaten waarvan SEM-opnamen zijn gemaakt kan een afschatting van hun roosterparameter $a_0 = 2R_g$ worden gemaakt. Van de preparaten 19(6) en 66(3) is de waarde van H_{c1J} uit de $m(H_0)$ -curve bepaald. Uit de vergelijkingen (I.10) en (I.11) kunnen dan in principe λ_J en $J_{cJ}(0)$ worden bepaald.

De preparaten 19(6) en 66(3) hebben echter zo'n hoge waarde van H_{c1J} dat dat deze niet in overeenstemming kunnen worden gebracht met (I.9). De term in

de logaritme wordt namelijk kleiner dan 1 wanneer λ_J kleiner wordt dan $a_0/2$. Het model van Clem gaat echter uit van $\lambda_J \gg a_0$. Dit kan betekenen dat dit model niet van toepassing is op de genoemde 2122-preparaten. Het is echter waarschijnlijker dat de experimenteel bepaalde waarden van H_{c1J} veel te hoog zijn. Dit zou overeenstemmen met de suggestie van Kumar *et al.* (§ I.6.1).

I.6.6 Spinglas gedrag

In § I.4.1 bleek dat enkele door Müller *et al.* geconstateerde magnetische eigenschappen van HTSG's zouden duiden op spinglas gedrag. Deze eigenschappen zijn getoetst aan de hier doorgemeten BiCaSrCuO-preparaten. Het betreft de relaxatie in de ZFC- en remanentiemetingen, het verschil tussen FC en ZFC metingen en het bestaan van een (quasi) De Almeida-Thouless (DAT-) lijn.

Relaxatie van het magnetisch moment blijkt op te treden wanneer bij 4.2 K het externe magneetveld wordt veranderd. Dit is dus het geval wanneer het veld wordt aangelegd (ZFC meting) of verwijderd (remanentiemeting). De op de schaal van de magnetometer waargenomen relaxatie bedraagt dan binnen een paar minuten enkele schaaldelen (d.i. hoogstens enkele procenten van het uiteindelijke moment). De tijdsafhankelijkheid van deze relaxatie kon hier om twee redenen niet goed worden bepaald. Ten eerste zal de sterkste relaxatie optreden zodra het nieuwe veld is ingesteld; t.g.v. de insteltijd van de magnetometer bereikt het door de magnetometer aangegeven moment pas na zo'n tien seconden een maximum, om vervolgens nog wat te relaxeren. De relatief sterke relaxatie in deze tien seconden kan dus niet worden bestudeerd (in de fluxgate opstelling kan daarentegen al 0.2 seconden na het instellen van het veld de relaxatie worden bestudeerd [BRE89]). Ten tweede zal de relaxatie al na enkele minuten zover zijn gevorderd dat de Fonermagnetometer niet gevoelig genoeg is om het verloop van de verdere relaxatie op te meten.

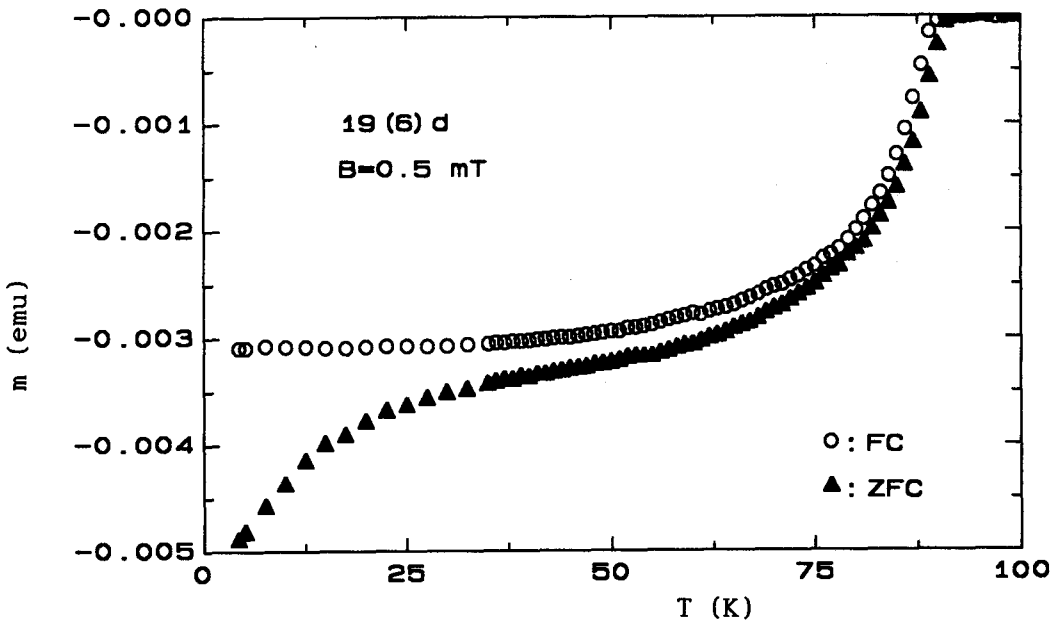
Uit figuur I.15 is al gebleken dat bij lage temperaturen de absolute waarde van het FC moment kleiner is (in absolute zin) dan die van het ZFC moment in hetzelfde magneetveld. De oorzaak hiervan is dat de intergranuleuze bijdrage tot dit moment en de intragranuleuze flux pinning in beide situaties verschillend zijn. Dit verschil tussen FC en ZFC moment hoeft echter geenszins op spinglas gedrag te duiden. Beneden H_{c1J} zijn immers zowel FC als ZFC moment reversibel omdat er geen sprake is van een gefrustreerde toestand (zie § I.4.1).

Voor het bestaan van een DAT-lijn is het noodzakelijk dat FC en ZFC metingen bij hetzelfde veld elkaar boven een bepaalde temperatuur $T_g(H)$ over-

lappen. Deze overlap is in de hier verrichte magnetisatiemetingen niet altijd even fraai als bij Müller *et al.* Hiervoor kunnen verschillende oorzaken worden aangewezen:

- Allereerst zijn in deze metingen voor de meeste preparaten meetpunten genomen op 5 K afstand van elkaar. Pas later is ingezien dat de metingen duidelijker informatie geven wanneer om iedere kelvin een meetpunt wordt genomen. Dit (achteraf) geringe aantal meetpunten lijkt echter voldoende om te constateren dat van alle preparaten alleen de zónegesmolten 2122-preparaten duidelijk geen overlap vertonen. De absolute waarde van het FC moment van deze preparaten is rond T_c zelfs hoger dan die van het ZFC moment.

- Ten tweede kan een iets te snel verricht experiment er toe leiden dat het moment van het preparaat vooruit ijlt op de door de magnetometer aangegeven waarde. Dit hangt samen met de integratietijd van de magnetometer. Bij de FC experimenten wordt dan een moment gemeten dat aan een te lage temperatuur wordt toegeschreven. Bij de ZFC experimenten is het net andersom. Hierdoor kunnen de ZFC en FC metingen t.o.v. elkaar zijn verschoven. Dit is aangegeven in figuur I.21. De twee genoemde effecten geven aanleiding tot een vrij grote onnauwkeurigheid in T_g . Voor de metingen met meetpunten op 5 K afstand is deze onnauwkeurigheid op 5 K gesteld (hoge-veld opstelling), voor de andere metingen op 3 K (lage-veld opstelling).

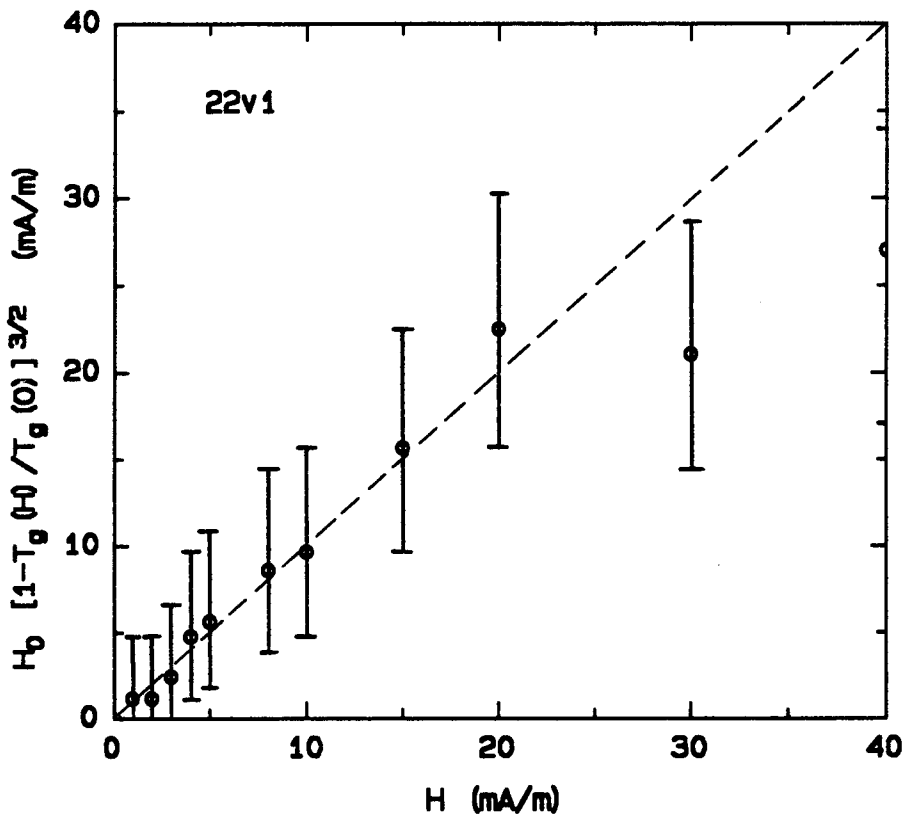


Figuur I.21 . De verschuiving in FC en ZFC metingen ten opzichte van elkaar wanneer de experimenten te snel worden verricht.

In eerste instantie zijn de uiteindelijk verkregen waarden van $T_g(H)$ op dezelfde wijze uitgezet als door Müller *et al.*, namelijk als een quasi DAT-lijn met $\gamma = 3/2$. De optimale parameters H_0 en $T_g(0)$ in de uitdrukking voor deze lijn,

$$H = H_0 [1 - T_g(H)/T_g(0)]^{3/2} \quad (I.28)$$

zijn bepaald m.b.v. de kleinste-kwadratenprocedure miniquad (zie TH-RC informatie PP-5.5). Ook de punten bij hogere velden zijn in deze procedure meegenomen. Omdat (I.28) slechts voor lage velden geldt is dit formeel misschien niet toegestaan. Echter, men kan hier pas achter komen wanneer men een DAT-lijn heeft bepaald. In figuur I.22 zijn de meetpunten voor preparaat 22v1 samen met de door miniquad bepaalde beste beschrijving met $\gamma = 3/2$ uitgezet. Appendix IV bevat soortgelijke figuren voor de andere niet-zônegesmolten preparaten. De waarden van $T_g(0)$ liggen rond de 85 K; de waarden van H_0 liggen in de orde van 200 mT.



Figuur I.22 . Toetsing van het spinglas model aan preparaat 22v1. De DAT-lijn is hierin als onderbroken lijn weergegeven.

Uit deze figuren blijkt dat bij bijna alle preparaten de punten bij hogere velden onder de lijn komen te liggen. De punten bij de lagere veldsterkten zijn goed met deze lijn in overeenstemming te brengen. Men zou nu met alleen deze punten een nieuwe DAT-lijn en/of een 'optimale' waarde van de coëfficiënt γ kunnen proberen te zoeken. Er zijn enkele redenen om dit niet te doen. In de eerste plaats is het helemaal niet zeker óf er spinglas gedrag optreedt, dus of men de meetpunten in dit kader mag interpreteren. Verder zouden er voor de meeste preparaten slechts enkele punten bij lage velden overblijven. Dit maakt een bepaling van drie coëfficiënten er niet betrouwbaarder op. Op grond van figuur I.22 wordt daarom geconcludeerd: de meetpunten bij lage velden kunnen redelijk worden beschreven door een De Almeida-Thouless lijn, hetgeen zou kunnen wijzen op spinglas gedrag.

In de literatuur zijn leden van meerdere supergeleider-families op spinglas gedrag getest. De DAT-lijn van Müller *et al.* voor een LaBaCuO-preparaat geeft met de vantevoren vastgelegde $\gamma = 3/2$ een behoorlijke beschrijving van hun meetpunten [MUL87a]. Door Carolan *et al.* is voor een YBaCuO-preparaat gevonden dat $\gamma = 1.49 \pm 0.04$ [CAR87]. Giovanella *et al.* bepaalden voor γ^{-1} een waarde van 0.55 voor $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ [GIO87].

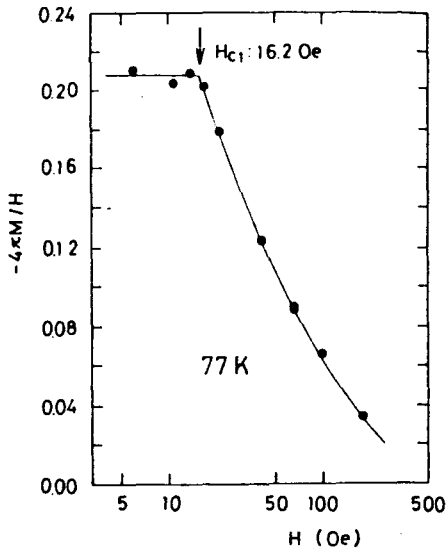
Samengevat zouden de magnetisatiemetingen kunnen duiden op het spinglas gedrag zoals dat in § I.4.1 is beschreven. Hiervoor is echter geen eenduidig bewijs geleverd. Wellicht kan een even goede, of zelfs betere, beschrijving van de magnetische eigenschappen van de BiCaSrCuO-preparaten worden gegeven binnen het kader van een flux creep model [YES88]. Dit model staat op dit moment trouwens meer in de belangstelling dan de spinglas beschrijving. Een van de voornaamste redenen daarvoor is dat voor HTSG's bijna altijd exponentiële relaxatie van de magnetisatie in de tijd wordt gemeten, hetgeen wijst op flux creep [EMM89b].

I.6.7 De Meissnerfractie

In een FC experiment zal een preparaat zich niet als een perfecte diamagneet gedragen. Het quotiënt van het experimentele FC moment bij lage temperaturen en het diamagnetische moment zal hier de Meissnerfractie (MF) worden genoemd.

In de literatuur wordt de MF regelmatig met de volumefractie supergeleidend materiaal (VSM) geïdentificeerd, bijvoorbeeld door Uehara *et al.* [UEH88] en door Junod *et al.* [JUN89]. Door de eerste groep is de MF bij 77

K gemeten als functie van het magneetveld. Uit hun resultaten (fig. I.23) concluderen zij dat beneden H_{c1} ongeveer 21 % van het volume van hun preparaat supergeleidend is. Zij voeren hiervoor geen argumenten aan (en corrigeren bovendien niet voor demagnetisatie-effecten). De groep van Junod voert twee argumenten aan om de MF te koppelen aan de VSM: 1) door Tournier *et al.* is voor o.a. een BiCaSrCuO-supergeleider een volledig reversibele $m(H_0)$ -curve gemeten, zodat er geen flux pinning zou optreden [TOU88]. 2) de hoogte van de sprong in de soortelijke warmte bij T_c (2^e orde fase-overgang), die o.a. afhangt van de hoeveelheid superelektronen in het preparaat en dus met de VSM, blijkt samen te hangen met de MF. Het eerste argument is voor onze preparaten niet van toepassing omdat daarvoor duidelijke pinning-effecten zijn waargenomen (§ I.6.2). Wat het tweede argument betreft geeft de MF o.i. een te lage waarde voor de VSM t.g.v. flux pinning; wél zullen MF en VSM ongetwijfeld met elkaar samenhangen.



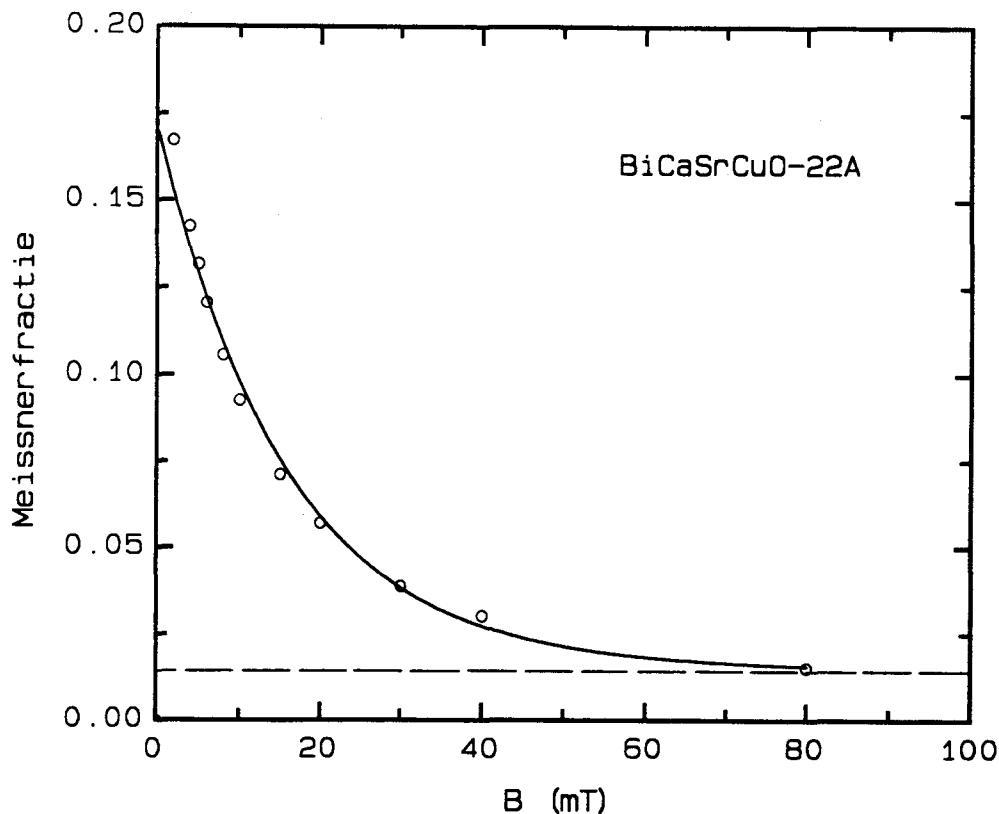
Figuur I.23 . De Meissnerfractie bij 77 K die door Uehara *et al.* voor een BiCaSrCuO-preparaat is bepaald als functie van het magneetveld [UEH88].

De MF van preparaat 22A is in figuur I.24 weergegeven als functie van het magneetveld (van de andere preparaten is het verloop van de MF weergegeven in Appendix V). Er blijkt geen "beginplateau" aanwezig te zijn zoals in figuur I.23 het geval was. Voor de meeste preparaten blijkt de MF als functie van het magneetveld uitstekend te kunnen worden beschreven door

$$MF(B) = a_1 + a_2 \exp(-a_3 B). \quad (I.29)$$

Aan een dergelijke vorm ligt nog geen bestaand fysisch model ten grondslag (waarschijnlijk zou een polynoomaanpassing met voldoende termen ook een goede

beschrijving hebben opgeleverd). Verder is de limietwaarde van de MF bij zeer hoge velden gelijk aan $a_1 > 0$, terwijl daar de MF tot nul moet zijn afgenomen t.g.v. uitbreiding van de mixed state. Uitdrukking (I.29) kan dus geen onbeperkt geldigheidsgebied hebben.



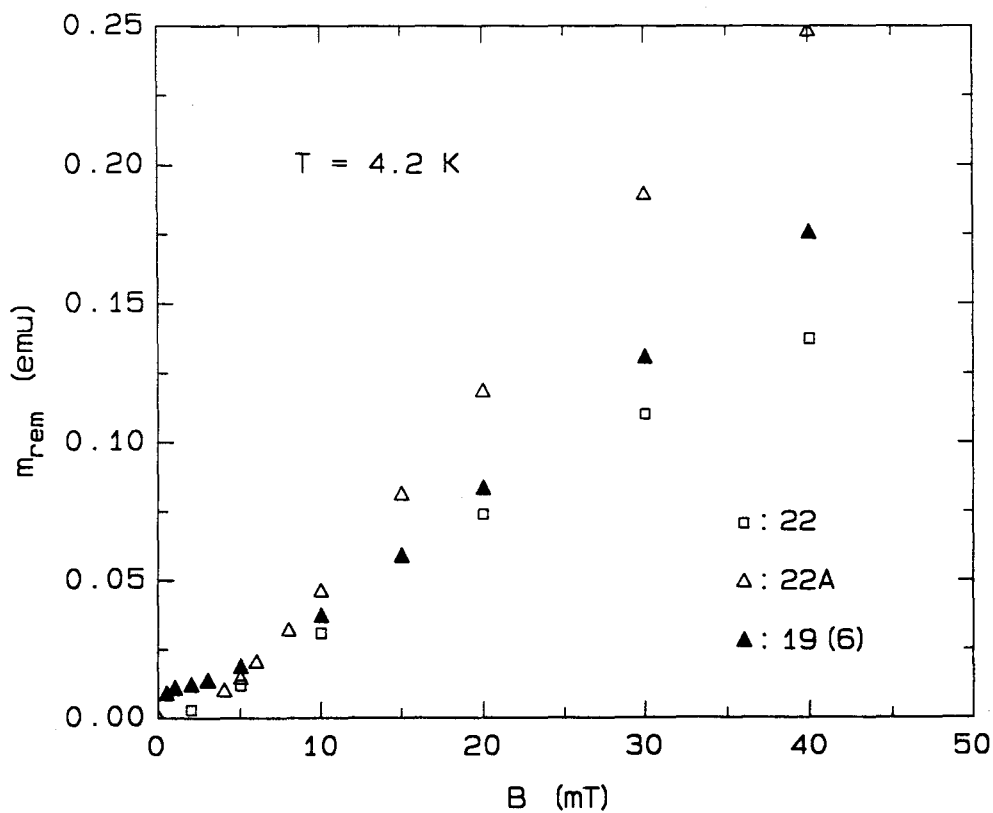
Figuur I.24 . De Meissnerfractie van preparaat 22A bij 4.2 K als functie van het magneetveld. De doorgetrokken lijn geeft de d.m.v. de kleinste-kwadraten methode verkregen aanpassing weer. De onderbroken lijn geeft de limietwaarde a_1 aan.

Om een verklaring voor dit gedrag van de MF te vinden wordt aangenomen dat intergranuleuze effecten geen rol spelen in de FC experimenten. Voor de niet-zônegesmolten preparaten ligt dit voor de hand: in de paragrafen I.6.2 en I.6.3 is gebleken dat hun H_{c2J} kleiner is dan de in de FC experimenten aangelegde velden.

Het afnemen van de MF bij oplopende veldsterkten wordt geïnterpreteerd als het toenemen van het normale volume in de supergeleidende gebieden. Dit hangt samen met de hoeveelheid flux die bij 4.2 K nog aanwezig is in de korrels. Deze flux kan aanwezig zijn doordat flux pinning optreedt en/of doordat het preparaat zich in de mixed state bevindt. De MF wordt echter ook nog goed beschreven door (I.29) bij velden die voor de meeste preparaten duidelijk

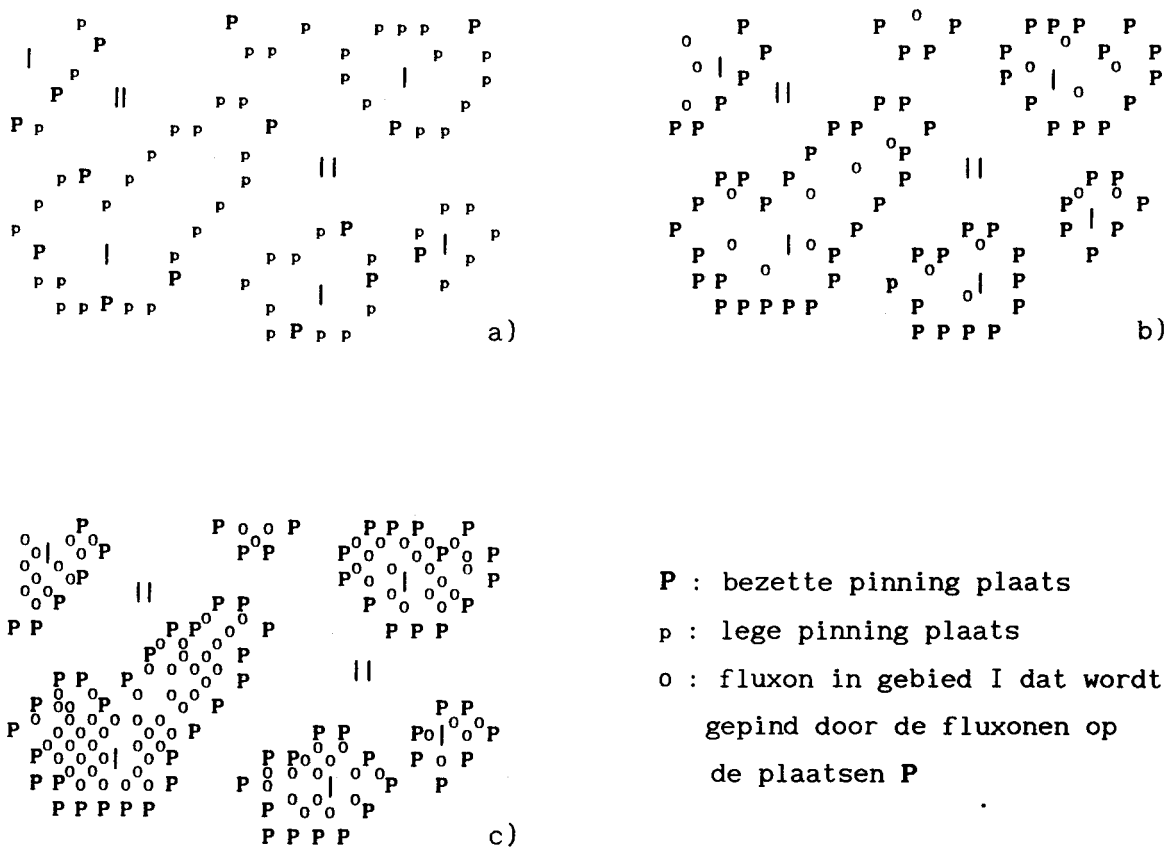
hoger zijn dan H_{c1g} (4.2 K). Dit duidt erop dat de invloed van de mixed state op de VSM (en dus op de MF) verwaarloosbaar zijn bij de gebruikte veldsterkten ($B \leq 100$ mT). Omdat voor onze preparaten ongetwijfeld $100 \text{ mT} \ll \mu_0 H_{c2g}$ (4.2 K) is lijkt dit acceptabel.

De MF zou dus worden gedomineerd door de intragranuleuze flux pinning. Het verloop van het remanente moment bij 4.2 K als functie van het veld moet dan relevante informatie herbergen. Uit de experimenten blijkt dat deze grootte ook bij hogere velden nog steeds sterk toeneemt (figuur I.25). Dit betekent dat het convergeren van MF(B) niet het gevolg is van een 'verzadiging' van de hoeveelheid gepinde flux bij hogere velden. Als alternatief zal daarom een model worden voorgesteld waarmee het verloop van MF(B) met dat van het remanente moment bij 4.2 K in overeenstemming kan worden gebracht. Dit model zal worden toegelicht aan de hand van figuur I.26 .



Figuur I.25 . Het remanente magnetisch moment van drie preparaten als functie van het magneetveld.

Omdat onze supergeleiders geen perfecte opbouw kennen zullen er steeds plaatsen zijn waar intragranuleuze pinning energetisch gunstig is. Deze plaatsen zullen tijdens een FC experiment bij lage velden als eerste worden bezet

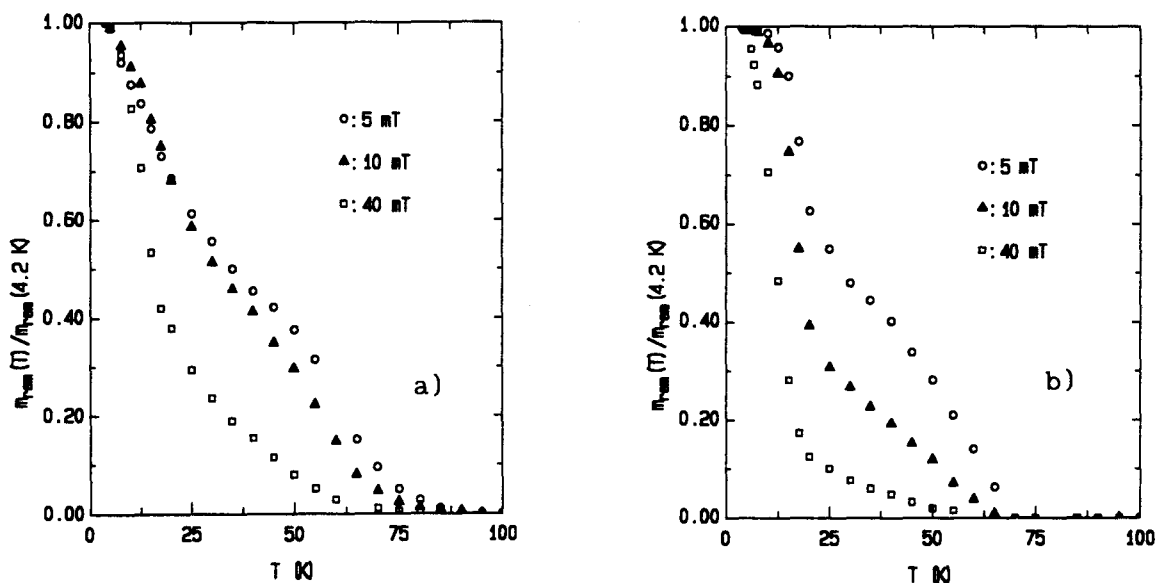


Figuur I.26 . Schematische weergave van het model ter verklaring van de exponentiële afname van de Meissnerfractie als functie van het magneetveld. Deze figuur wordt in de tekst nader toegelicht.

door een fluxon. De gebieden II worden verondersteld zich perfect diamagnetisch te gedragen (de effecten van de mixed state in deze gebieden worden verwaarloosd). Zolang niet alle pinning plaatsen bezet zijn zal er in de gebieden I geen pinning optreden en zal m_{rem} slechts langzaam oplopen (figuur I.26a). Wanneer echter zoveel van deze plaatsen zijn bezet dat zij enkele gebieden I 'omsluiten' zou het kunnen zijn dat de flux in deze gebieden niet meer eruit kan ontsnappen. Dit zou betekenen dat boven een bepaald magnetisch veld de hoeveelheid gepinde flux in deze gebieden evenredig toeneemt met het veld zolang de ingesloten fluxonen elkaar niet afstoten (figuur I.26b). Deze afstoting zal bij hogere velden (en dus een hogere fluxonendichtheid) wel een rol gaan spelen (fig. I.26c). De omsloten fluxonen zullen dan eerder willen ontsnappen zodat zij bij 4.2 K niet gepind zijn. De toename van de hoeveelheid gepinde flux zal dan minder snel verlopen. Op grond van (I.29) zou de toename

van de hoeveelheid gepinde flux (die overeenkomt met de afname van supergeleidend volume) een exponentieel afnemend verloop moeten kennen. Bij hoge velden zal dan uiteindelijk slechts een volumefractie a_1 supergeleidend blijven. Deze is afkomstig van de niet omsloten gebieden II.

Bij velden tot ≈ 5 mT neemt het remanente moment bij 4.2 K relatief langzaam toe (figuur I.25), hetgeen in overeenstemming is met het hier beschreven model. Overigens moet bij deze velden rekening worden gehouden met de mogelijkheid van een remanent veld. Vanaf ongeveer 5 mT neemt het remanente moment bij 4.2 K duidelijk sneller toe, hetgeen in overeenstemming met het zojuist beschreven model. Bij de hoogste velden blijkt echter geen of een slechts zeer flauw exponentieel verloop op te treden. In figuur I.27 is het genormeerde remanente moment $m_{rem}(B,T)/m_{rem}(B, 4.2 K)$ uitgezet tegen het tijdens het voorafgaande FC experiment aangelegde veld. Bij hogere velden neemt deze grootte, d.w.z. de relatieve hoeveelheid gepinde flux, al bij lagere temperaturen af. Dit betekent dat de flux die bij lage velden wordt gepind sterker wordt gepind dan de extra flux die bij hogere velden wordt gepind.



Figuur I.27 . Het genormeerde remanente magnetisch moment als functie van de temperatuur voor preparaat 19(6) (a) en preparaat 22A (b).

Het verloop van de remanente magnetisatie als functie van het veld kan worden verklaard in de terminologie van het hierboven beschreven model. Eerst worden de sterke pinningplaatsen bezet; door de fluxonen op deze plaatsen wor-

den daarna andere fluxonen 'omsloten', die echter minder sterk zijn gepind. Wanneer de temperatuur toeneemt zullen de 'omsloten' fluxonen dus het eerst eerst ontpind raken en een afname in $m_{rem}(T)$ te zien geven. Wanneer het remanente moment bij 4.2 K voor een groot deel afkomstig is van de vortices van deze fluxonen zal deze grootheid al bij lagere temperaturen snel afnemen.

Tot nu toe is het model nogal kwalitatief benaderd. Het blijkt echter realistisch dat al bij velden ≤ 100 mT de ruimte in de gebieden I zich in magnetisch opzicht gedraagt als normaal materiaal. Wanneer namelijk in deze gebieden de fluxdichtheid beneden T_c (ongeveer) even groot is als boven T_c bevinden de fluxonen zich bij benadering op een onderlinge afstand $\sqrt{(\Phi_0/B)}$. Voor $B = 40$ mT is dit ongeveer $0.2 \mu\text{m}$, d.w.z. van dezelfde grootte-orde als de λ_g van HTSG's. Het is dus beslist mogelijk dat de bijdrage van de gebieden I tot de magnetisatie van het preparaat al sterk is afgenomen bij velden van enkele tientallen mT.

Tot besluit kan worden opgemerkt dat in de literatuur een soortgelijke beschrijving van pinning effecten bekend is als in ons model. Dit wordt dan echter niet geïnterpreteerd in termen van verschillende gebieden, maar van gepinde fluxonen die in staat zijn om andere fluxonen aan zich te binden (dit wordt dan collectieve flux pinning genoemd) [EMM89b].

HOOFDSTUK I.7 CONCLUSIES EN SUGGESTIES

De $m(H_0)$ -curven van de onderzochte BiCaSrCuO-preparaten vertonen niet het verloop dat is berekend door Dersch en Blatter. Dat verloop beschrijft de curve van YBaCuO-preparaten echter veel beter. Dit suggereert dat er een kwalitatief verschil bestaat in de manier waarop de intergranuleuze superstroom van de lokale magnetische inductie afhangt. Het is niet duidelijk waaraan dit verschil moet worden toegeschreven.

Uit de $m(H_0)$ -curve kunnen enkele parameters worden bepaald. Men moet bij de interpretatie van deze parameters echter zeer op zijn hoede zijn. Wanneer bijvoorbeeld het veld waarbij de curve afwijkt van perfect diamagnetisch gedrag wordt geassocieerd met het kritische veld H_{c1J} vindt men waarschijnlijk een veel te hoge waarde voor H_{c1J} . Dit verklaart vermoedelijk waarom de voor de 2122-preparaten experimenteel bepaalde waarde van deze parameter te groot was om in overeenstemming te kunnen zijn met de vergelijkingen uit het model van Clem.

Voor verschillende preparaten is de intragranuleuze kritische stroomdichtheid J_{cg} als functie van de temperatuur bepaald uit de hystereselussen. De aldus verkregen waarden van J_{cg} lijken in redelijke overeenkomst met de waarden die in de literatuur worden gemeld. Het verloop van J_{cg} als functie van de temperatuur komt overeen met de resultaten van Finnemore *et al.*, hetgeen zou kunnen betekenen dat de uitdrukking van Ambegaokar en Baratoff niet van toepassing is.

De 2122-preparaten hebben bij voldoende lage velden volledige afscherming. Gezien de kleine coherentielengte in HTSG's suggereert dit een hoog volumepercentage supergeleidend materiaal. De tweede helling ($\approx 20\%$ diamagnetisme) geeft daarom waarschijnlijk een te lage afschatting van dit percentage. Daarnaast zijn er verschillen in de waarde van de op de dichtheid genormeerde helling van de 1112-preparaten. Dit wijst erop dat de tweede helling mede wordt bepaald door de eindige waarde van λ_g/R_g .

Het zónegesmolt preparaat wijkt op enkele punten duidelijk af van de andere preparaten. Het heeft geen granuleuze structuur, terwijl op grond van J_{cg} een karakteristieke afmeting van de supergeleidende gebieden op $\approx 100 \mu\text{m}$ wordt gesteld (bij de andere preparaten is de korreldiameter ongeveer $6 \mu\text{m}$). Door zijn zeer compacte opbouw is waarschijnlijk sprake van "sterke weak links". Dit wordt bevestigd door de hoge waarde van H_{c1J} die uit de $m(H_0)$ -curve kan worden afgeleid. Het is niet duidelijk geworden of dit preparaat

anisotropie vertoont. De microstructuur van het preparaat zou namelijk na de metingen in de eerste oriëntatie kunnen zijn veranderd. Dit zou het gevolg kunnen zijn van de opname van waterdamp en/of kooldioxide uit de lucht wanneer het preparaat koud uit de opstelling wordt gehaald. Ook het vacuümvet, waarmee het preparaat is bevestigd, blijkt wat in het preparaat te trekken en kan misschien tot neveneffecten leiden. In dit kader kan worden aangeraden om geen magnetisatiemetingen meer te verrichten aan preparaten die al eens in de Fonermagnetometer zijn geweest. Dit betekent dat men van tevoren al ongeveer moet weten welke metingen aan een preparaat verricht moeten worden.

De magnetisatiemetingen hebben niet duidelijk gemaakt of een spinglas model van toepassing is voor onze HTSG's. Van het verval van de magnetisatie kon niet worden vastgesteld of dit logaritmisch in de tijd verliep. Men kan weliswaar uit de overlap van FC en ZFC metingen een quasi De Almeida-Thouless lijn destilleren met $\gamma = 3/2$ en een redelijk goede overeenkomst met de punten bij lage velden. Een dergelijke lijn kan echter ook worden verklaard binnen een flux creep kader en hoeft dus niet te duiden op spinglas gedrag.

Naar aanleiding van de exponentiële afname van de Meissnerfractie met het externe veld is een kwalitatief model opgesteld voor de magnetisatie van HTSG's. Het basis-idee hiervan is, dat boven een bepaalde veldsterkte de magnetische flux wordt vastgehouden doordat zij wordt omsloten door de vortices op sterke intragranuleuze pinningplaatsen. Het model lijkt het gedrag van de Meissnerfractie en de remanente magnetisatie bevredigend te beschrijven. Wanneer dit model op bijval mag rekenen zou in de toekomst een wat meer kwantitatieve basis hiervoor kunnen worden gelegd.

D E E L II

DE SOORTELIJKE WARMTE VAN BiCaSrCuO -
SUPERGELEIDERS

HOOFDSTUK II.1 INLEIDING

II.1.1 Waarom de soortelijke warmte van HTSG's interessant is

Reeds kort na de ontdekking van HTSG's is grote belangstelling ontstaan voor hun soortelijke warmte bij lagere temperaturen. Dit komt vooral doordat de bijdrage van de elektronen tot de soortelijke warmte van deze materialen duidelijk lijkt af te wijken van het gedrag dat wordt voorspeld door de BCS-theorie. Experimenten aan de soortelijke warmte kunnen daarom wellicht informatie geven over het mechanisme dat leidt tot supergeleiding. Aan een dergelijk mechanisme is behoefte ontstaan doordat de BCS-theorie, die uitgaat van een elektron-fononwisselwerking, niet in staat lijkt om de hoge kritische temperaturen van de nieuwe supergeleiders te verklaren. De vereenvoudigde uitdrukking voor de kritische temperatuur in deze theorie bevat namelijk enkele grootheden waarvan de waarden experimenteel kunnen worden bepaald; bij invulling van deze waarden blijkt T_c duidelijk onder 90 K te blijven [BEN88].

II.1.2 Woord vooraf

De warmtecapaciteit van een preparaat wordt bij constante druk p gedefinieerd door [SCH78]

$$C_p = (\delta Q/dT)_p, \quad (II.1)$$

waarin dT de temperatuurverandering van het preparaat is tengevolge van het toevoeren van de infinitesimale hoeveelheid warmte δQ . Een soortgelijke uitdrukking geldt voor de warmtecapaciteit bij constant volume V . De warmtecapaciteit per massa-eenheid wordt de soortelijke warmte genoemd. Formeel dient zij te worden onderscheiden van de molaire warmte (de warmtecapaciteit per mol); deze laatste zal hier echter voor het gemak eveneens de soortelijke warmte worden genoemd.

HOOFDSTUK II.2 STANDAARDBIJDRAGEN TOT DE SOORTELIJKE WARMTE VAN VASTE STOFFEN

In dit hoofdstuk zullen enkele algemene bijdragen tot de soortelijke warmte van vaste stoffen worden behandeld. Deze zullen relevant blijken te zijn bij de beschrijving van de totale soortelijke warmte van HTSG's.

II.2.1 De roosterbijdrage

Bij lagere temperaturen wordt de roosterbijdrage tot de soortelijke warmte meestal beschreven volgens het model van Debye [GOP66]. Hierin wordt een isotroop materiaal beschouwd als een elastisch continuüm, d.w.z. de golflengte van de akoestische roostertrillingen is veel groter dan de afstanden tussen de roosterpunten. Verder kent het model een maximale frequentie ν_D van de roostertrillingen. Deze frequentie hangt af van de massa m van de deeltjes waaruit de stof is opgebouwd: ν_D is evenredig met $m^{-1/2}$ ('lichtere deeltjes trillen sneller'). De zgn. Debijetemperatuur θ_D komt overeen met $h\nu_D/k$.

Bij voldoende lage temperaturen ($T < \theta_D/50$) volgt de soortelijke warmte bij constant volume in zeer goede benadering uit

$$C_v = \frac{12}{5} \pi^4 R r (T/\theta_D)^3 . \quad (\text{II.2})$$

Hierin is R de bekende gasconstante en is r het aantal atomen per eenheidscel van de betreffende stof. Van de type-I supergeleiders is bekend [ROS69] dat de roosterbijdrage onafhankelijk is van het externe veld, d.w.z. zij is in de normale en in de supergeleidende toestand even groot.

Hoewel de meeste experimenten aan soortelijke warmte worden verricht bij constante druk wordt de roosterbijdrage vaak berekend met (II.2). Dit is mogelijk aangezien het verschil tussen C_p en C_v een term PdV is, die bij lage temperaturen verwaarloosbaar klein is. Zo bedraagt voor koper het quotiënt $(C_p - C_v)/C_v$ slechts 0.1 % bij 50 K [SWA72].

II.2.2 De elektronenbijdrage

Wanneer de elektronen in een vaste stof geen energie-gap aan het Fermioppervlak hebben is de elektronenbijdrage gelijk aan $\gamma_s T$, waarin γ_s de Sommerfeldcoëfficiënt is. Dit is bijvoorbeeld het geval voor metalen, waarvoor γ_s in de orde van 1 mJ/molK^2 ligt [MAE84].

Voor een type-I supergeleider wordt de elektronenbijdrage echter beter

beschreven door de BCS-theorie. In deze theorie is wél sprake van een energie-gap in het spectrum van de superelektronen. Wanneer de temperatuur toeneemt worden elektronen thermisch geëxciteerd over deze verboden toestanden. Hiervoor is per elektron de gap-energie Δ nodig. Men kan aantonen [ROS69] dat dan de soortelijke warmte bij zeer lage temperaturen evenredig is met $\exp(-\Delta/2kT)$.

II.2.3 Paramagnetische en nucleaire bijdragen

Opsplitsingen van atomaire en/of nucleaire energieniveaus kunnen leiden tot speciale bijdragen tot de soortelijke warmte en worden veroorzaakt door verschillende interacties. Deze interacties worden besproken aan de hand van paramagnetische stoffen, waarvan de atomen ongepaarde elektronen bezitten en daarmee een magnetisch dipoolmoment [GOP66, ROS63].

In een vaste stof is een kristallijn elektrisch veld aanwezig, dat afkomstig is van de ionen. De atomaire energieniveaus zullen in dit veld opsplitsen ('crystal field splitting'). Dipool-dipool interactie en exchange interactie tussen de naburige magnetische dipolen zullen aanleiding geven tot een verdere opsplitsing.

Hiernaast kunnen nucleaire interacties een rol spelen. Als de atoomkern een magnetisch moment heeft kan een extra opsplitsing optreden t.g.v. de koppeling van dit moment met het effectieve magnetische veld afkomstig van de elektronen. Bovendien kan de interactie tussen een eventueel aanwezig elektrisch quadrupoolmoment van de kern en de gradiënt van het locale elektrische veld aanleiding geven tot verdere opsplitsingen.

De soortelijke warmte C_{Sch} van een stof, waarvan het energiespectrum bestaat uit een eindig aantal discrete energieniveaus, vertoont bij relatief lage temperaturen een maximum. Dit wordt een Schottky-anomalie genoemd. Men kan C_{Sch} bepalen aan de hand van de partitiefunctie Z via

$$C_{Sch} = RT^{-2} \frac{d^2 \ln Z}{d(1/T)^2} . \quad (II.3)$$

Het eenvoudigste spectrum bestaat uit een niveau met ontaardingsgraad g_1 dat een energie δ (uitgedrukt in kelvin) hoger ligt dan een niveau met ontaardingsgraad g_0 . Men kan laten zien [GOP66] dat de soortelijke warmte dan wordt beschreven door een functie die bij hoge temperaturen evenredig is met T^{-2} :

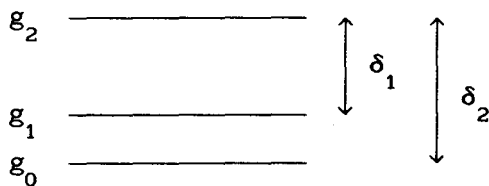
$$C_{\text{Sch}} = R \left(\frac{\delta}{T} \right)^2 \frac{(g_0/g_1) \exp(\delta/T)}{[1 + (g_0/g_1) \exp(\delta/T)]^2} \quad (\text{II.4})$$

De hoogte van het maximum in C_{Sch} hangt hierin niet van δ af.

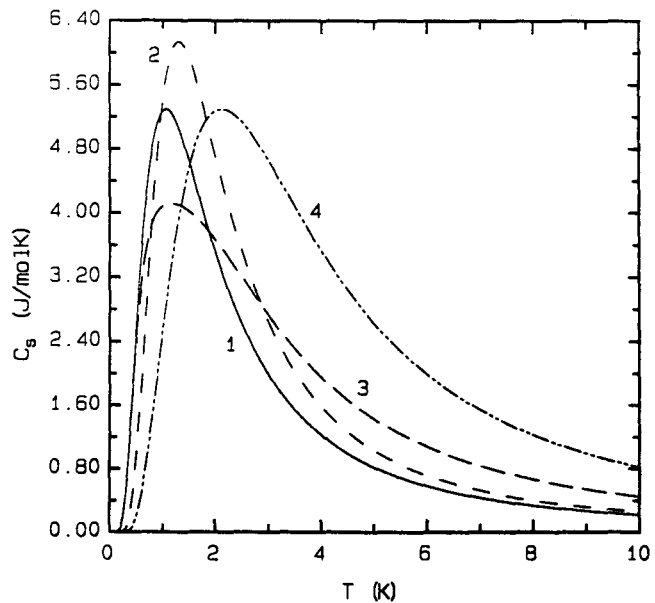
In het gecompliceerder geval van drie niveaus met ontappingsgraden g_0 , g_1 en g_2 waarin het nulde en eerste niveau resp. δ_2 en δ_1 in energie onder het hoogste niveau liggen, volgt de soortelijke warmte uit (II.3) met de partitiefunctie $Z = g_0 \exp(\delta_2/T) + g_1 \exp(\delta_1/T) + g_2$. C_{Sch} is dan gelijk aan

$$\frac{g_1 g_2 \delta_1^2 \exp(\delta_1/T) + g_0 g_2 \delta_2^2 \exp(\delta_2/T) + g_0 g_1 (\delta_2 - \delta_1)^2 \exp([\delta_1 + \delta_2]/T)}{R^{-1} T^2 [g_2 + g_1 \exp(\delta_1/T) + g_0 \exp(\delta_2/T)]^2} \quad (\text{II.5})$$

De maximale waarde van C_{Sch} hangt hierin af van de verhouding $\delta_1 : \delta_2$. Uiteraard gaat deze uitdrukking over in (I.4) wanneer δ_1 nul is of gelijk aan δ_2 . In figuur II.1b zijn enkele Schottky-anomalieën weergegeven.



a)



b)

Figuur II.1 . a) Een energiespectrum, bestaande uit drie niveaus, dat aanleiding geeft tot een Schottky-anomalie. b) Enkele Schottky-anomalieën van een stof met een energiespectrum zoals in a) is aangegeven ($g_0 = g_1 = g_2$). Lijn 1: $\delta_1 = 2$ K, $\delta_2 = 4$ K; lijn 2: $\delta_1 = 3$ K, $\delta_2 = 4$ K; lijn 3: $\delta_1 = 2$ K, $\delta_2 = 6$ K; lijn 4: $\delta_1 = 4$ K, $\delta_2 = 8$ K.

HOOFDSTUK II.3 DE LINEAIRE TERM IN DE SOORTELIJKE WARMTE VAN HTSG'S

Direct vanaf hun ontdekking heeft de soortelijke warmte van HTSG's bij lage temperaturen grote aandacht getrokken. De voornaamste reden hiervoor is dat de bijdrage van de elektronen tot de soortelijke warmte lijkt af te wijken van het exponentiële gedrag dat wordt voorspeld door de BCS theorie. Experimenten aan de soortelijke warmte van HTSG's kunnen daarom wellicht informatie geven over nieuwe mechanismen die leiden tot supergeleiding.

Voor een lineaire term in de soortelijke warmte van de HTSG's kunnen verschillende verklaringen worden gegeven, die hier kort de revue zullen passeren. Het is ook heel goed mogelijk dat enkele van deze effecten gelijktijdig bijdragen tot een lineaire term. Deze effecten zijn niet allemaal intrinsiek, d.i. eigen aan het verschijnsel supergeleiding.

II.3.1 Het RVB model

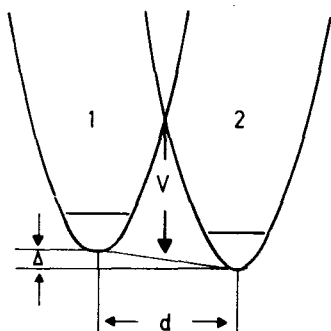
Wanneer in La_2CuO_4 het 3-waardige La gedeeltelijk wordt gesubstitueerd met 2-waardige ionen zoals Ba^{2+} worden er gaten gecreëerd (gedoteerd). Onderzoek aan deze stof [GAN84], die in de ongedoteerde toestand een isolator en in de gedoteerde toestand een supergeleider blijkt te zijn, vormde voor Anderson *et al.* de aanleiding om supergeleiding te verklaren via het zgn. Resonating Valence Bond (RVB) model. Hierin worden paren elektronen van verschillende Cu^{2+} -ionen (spin up en down) verondersteld een singlet te vormen. De twee-elektronengolf functie van dit "analogon van het waterstofmolekuul" kan dan via de Valence Bond methode worden beschreven [PRI86]. De elektronen vormen echter voortdurend singlets met andere elektronen, zodat de 'valence bonds' vrijuit bewegen of 'resoneren'. Dit verklaart de naam van het model, dat op grond van het mobiele karakter van de singlets ook wel met spin-vloeistof theorie wordt aangeduid [AND87].

In het 'Princeton' RVB-model kunnen twee elektronen op willekeurige afstand van elkaar een singlet vormen. Er is dan steeds minder energie nodig om de valence bond te verbreken naarmate de gekoppelde elektronen verder van elkaar verwijderd zijn. De elektronen hebben dan een continu energiespectrum van neutrale spin-excitaties ('spinonen'). Men spreekt dan wel van excitaties aan een pseudo Fermi-oppervlak, aangezien ook de geleidingselectronen van een metaal bij normale temperaturen gap-loos worden geëxciteerd over een Fermi-oppervlak. Hierdoor zullen in het RVB-model de spinonen aanleiding geven tot een lineaire term in de soortelijke warmte. In dit model kan de waarde van γ

enkele mJ/molK^2 bedragen [COL88b].

II.3.2 Twee-niveau systemen

Een supergeleider kan een min of meer wanordelijke structuur bezitten waardoor zgn. twee-niveau systemen (Two Level Systems) aanwezig zijn. In zo'n systeem is sprake van een lokaal variërende roosterpotentiaal, waarin de atomen of ionen kunnen bewegen. Deze potentiaal kan worden voorgesteld door twee aangrenzende putten die door een potentiaalbarrière van elkaar zijn gescheiden (figuur II.2). Bij voldoende lage temperaturen kunnen de deeltjes deze barrière niet direct overspringen, maar wel er doorheen tunnelen [HUN81].



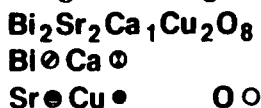
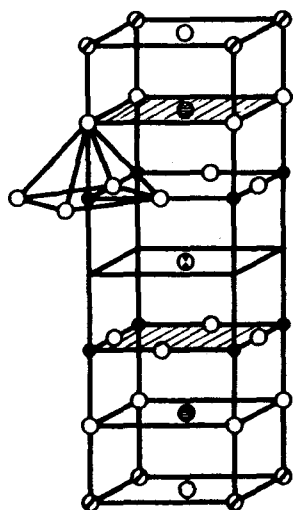
Figuur II.2 . Een twee-niveau systeem met barrière V , asymmetrie-energie Δ en afstand d tussen de twee minima [HUN81].

In een wanordelijk systeem kunnen de lokale asymmetrie-energieën Δ worden beschreven door een continue verdelingsfunctie voor $\Delta \geq 0$. Men kan laten zien dat in een beperkt temperatuurinterval de totale bijdrage van de tunnelende deeltjes tot de soortelijke warmte evenredig is met de temperatuur. Voor een amorfe vaste stof loopt dit interval grofweg van 0.1 K tot 1 K [PHI72].

In veel HTSG-preparaten is een niet-stoichiometrische hoeveelheid zuurstof aanwezig. Algemeen wordt aangenomen [GOL87] dat daardoor TLS's aanwezig zijn in de CuO-vlakken van deze stoffen (figuur II.3). Dit zou kunnen verklaren waarom vergelijkbare lineaire termen worden gerapporteerd voor uiteenlopende stoffen (supergeleiders, halfgeleiders en isolatoren) die CuO-vlakken bevatten [COE89].

II.3.3 De soortelijke warmte in de mixed state

Wanneer tijdens experimenten bij een bepaalde $T < T_c$ een extern veld wordt aangelegd dat groter is dan $H_{c1}(T)$ zal een supergeleider in de mixed state komen. Wanneer H vlak boven $H_{c1}(T)$ ligt wordt het verschil tussen de



Figuur II.3 . De eenheidscel van de 2122-fase van BiCaSrCuO . Hierin zijn de CuO -vlakken gearceerd [TAR89].

soortelijke warmte in de mixed state t.g.v. een magnetisch veld H en de soortelijke warmte zonder dit veld gegeven door [MAK65, FET69]

$$C_m(H, T) - C_s(0, T) = \frac{-T}{4\pi} \left(B \frac{d^2 H_{c1}}{dT^2} + \frac{dH_{c1}}{dT} \frac{\delta B}{\delta T} \right). \quad (\text{II.6})$$

Hierin is B de magnetische inductie in de supergeleider. De eerste term in (II.6) is afkomstig van de vrije energie van de vortices terwijl de tweede de interactie tussen de vortices weergeeft. Deze tweede term, waarvoor door Maki uitdrukkingen zijn afgeleid, is bij lage temperaturen evenredig met T^n ($n > 1$). Wanneer $d^2 H_{c1}/dT^2$ een constante negatieve waarde benadert (hetgeen voor de door Maki onderzochte metaallegeringen het geval was, maar daarom nog niet hoeft te gelden voor HTSG's) zal de soortelijke warmte in de mixed state een lineaire term bevatten, zoals in een metaal. Een belangrijk verschil is echter dat in de mixed state deze term evenredig is met de inductie B .

In een preparaat in de mixed state zal bij toenemende temperatuur een uitbreiding van de normale gebieden optreden. Een eventueel aanwezige lineaire term, afkomstig van de normale elektronen, kan dan toenemen wanneer de temperatuur wordt verhoogd.

II.3.4 Een Fermi-oppervlak met gebieden zonder gap

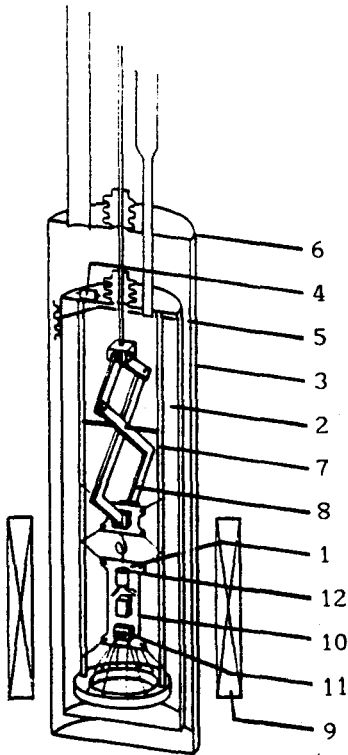
Aan het Fermi-oppervlak zouden gelijktijdig gebieden met en gebieden zonder energie-gap aanwezig kunnen zijn [MOL88]. De laatste kunnen dan (analoog aan de situatie in een metaal) aanleiding geven tot een lineaire bijdrage.

II.3.5 Extrinsicke bijdragen

In het algemeen is in HTSG's een bepaalde fractie niet-stoichiometrisch materiaal aanwezig. Dit materiaal, dat zelf niet supergeleidend is, kan dan aanleiding geven tot een lineaire bijdrage (zie § I.5.2.2). Een dergelijke bijdrage wordt in de literatuur wel pseudolineair genoemd.

HOOFDSTUK II.4 EXPERIMENTELE OPSTELLING EN MEETMETHODEN

Om de soortelijke warmte te meten is gebruik gemaakt van een vacuüm calorimeter. De belangrijkste onderdelen hiervan zijn weergegeven in figuur II.4 .



Figuur II.4 . Schematische weergave van de soortelijke warmte opstelling. Details worden in de tekst uitgelegd [EMM88a].

De kryostaat waarin de calorimeter zich bevindt, is gevuld met vloeibaar helium. Dit ^4He -bad wordt thermisch geïsoleerd van de buitenwereld door achtereenvolgens een vacuümruimte, een stikstofbad (77K), en een tweede vacuümruimte die evenals de eerste op een druk $p < 10^{-4}$ Pa wordt gebracht. Hierdoor wordt het warmtelek naar het ^4He -bad zoveel mogelijk beperkt. Men kan dit bad dan door afpompen afkoelen tot ≈ 1.5 K , hetgeen de ondergrens voor de te verrichten experimenten vormt.

In het centrum van de calorimeter bevindt zich de preparaathouder¹ in een vacuümkamer² die wordt omgeven door een schild³. De temperatuur van het schild kan worden gemeten en geregeld met resp. een thermometer⁴ en een stookweerstand⁵. Deze zijn beide verbonden met een zogenaamde driedraads regelbrug. Het schild wordt omringd door de buitenpot⁶, die rechtstreeks contact heeft met het ^4He -bad. Een kleine hoeveelheid contactgas in de ruimte tussen schild en

buitenpot ($p < 10$ Pa) zorgt ervoor dat de temperatuur van het schild stabiel is.

De preparaathouder bevindt zich in hoog vacuüm (zie eerder) en is in het frame⁷ opgehangen met nylondraden; deze maken de warmte-uitwisseling tussen preparaathouder en omgeving verwaarloosbaar klein door hun slechte warmtegeleiding. Door middel van een warmteschakelaar⁸ kan de houder in thermisch contact worden gebracht met het ⁴He-bad.

De preparaathouder bevindt zich in het hart van een solenoïde⁹; met deze (supergeleidende) spoel kunnen velden tot 3 T worden opgewekt.

De soortelijke warmte wordt gemeten volgens de adiabatistische methode. Een bekende hoeveelheid warmte dQ wordt door middel van een stookweerstand aan het preparaat¹⁰ en preparaathouder met addenda toegevoerd. De temperatuurstijging ΔT die daardoor optreedt wordt gemeten, en de warmtecapaciteit van het geheel wordt bepaald uit het differentiequotiënt.

Om deze experimenten te kunnen verrichten zijn op de preparaathouder een stookweerstand¹¹ en een carbonglas thermometer¹² gemonteerd. Wanneer gedurende een tijdsinterval Δt een stroom I door de stookweerstand wordt gevoerd komt een hoeveelheid Joulewarmte vrij:

$$dQ = I^2 R \Delta t . \quad (II.7)$$

De hierdoor optredende temperatuurverandering wordt gemeten met de thermometer. Deze is in het temperatuurgebied van 1.5 K tot 55 K geijkt met een nauwkeurigheid van 0.1 mK. De magneetveld-afhankelijkheid is empirisch bepaald; bij de maximale veldsterkte van 3 T bedraagt de temperatuurcorrectie 30 mK (bij 10 K). De thermometer is opgenomen in een vierdraads weerstandsbrug ($f = 30$ Hz) die gebruik maakt van fasegevoelige detectie. De dissipatie in de thermometer ligt in de orde van 10^{-9} W bij normaal gebruik; dit is een paar grootte-orden kleiner dan de hoeveelheid warmte die via de stookweerstand naar het preparaat gaat.

Bij de adiabatistische meetmethode worden twee benaderingen gemaakt. In de eerste plaats wordt via lineaire extrapolatie gecorrigeerd voor het warmteverlies naar de omgeving. Hierbij neemt men aan dat de warmte dQ in zijn geheel op het tijdstip halverwege het stookinterval Δt is toegevoerd. Met deze methode kan een realistische waarde voor ΔT worden verkregen. Het is hierbij van belang dat een goed warmtecontact bestaat tussen het preparaat en de houder. Om deze reden wordt het preparaat ingevet met Apiezon vacuümvet en in 10 μ m dun koperfolie gewikkeld; ook wordt het raakvlak van de folie met de

houder voorzien van een laagje vet, waarna het geheel op de houder wordt gebonden met een reepje teflon. Als tweede benadering van de adiabatische meetmethode wordt de differentiaal $\delta Q/\delta T$ vervangen door het differentiequotient $dQ/\Delta T$. De temperatuurstijgingen moeten daarom relatief klein blijven. Afhankelijk van de temperatuur varieert ΔT ongeveer van 20 mK tot 1 K. De adiabatische meetmethode is in meer detail beschreven in [EMM88a].

Om de soortelijke warmte van het preparaat te bepalen moet de totale warmtecapaciteit nog enkele correcties ondergaan. Ten eerste moet de massa van het gebruikte folie, vet en teflon nauwkeurig worden bepaald; deze bijdragen kunnen dan worden afgetrokken van de totale warmtecapaciteit. Hetzelfde geschiedt met de bijdrage van de preparaathouder en de daarop bevestigde onderdelen; uit ijking in het temperatuurinterval $1.5 \text{ K} < T < 20 \text{ K}$ is gebleken dat deze bijdrage binnen de meetnauwkeurigheid onafhankelijk is van het aangelegde magneetveld [HEN85].

Eerdere metingen met de opstelling hebben aangetoond dat de absolute nauwkeurigheid in de metingen beter is dan 3 % wanneer de warmtecapaciteit van het preparaat minimaal even groot is als die van de houder.

HOOFDSTUK II.5 DE SOORTELIJKE WARMTE VAN HTSG'S IN DE LITERATUUR

In dit hoofdstuk wordt de literatuur over de soortelijke warmte van HTSG's besproken. Dit hoofdstuk is om twee redenen opgesteld. Ten eerste vormt § II.5.1 een inleiding op hoofdstuk II.6, waarin onze soortelijke warmte metingen worden geanalyseerd. Ten tweede bestaat § II.5.2 uit een overzicht van de resultaten uit de literatuur. De discussie in hoofdstuk II.6 kan hierdoor beknopter, en daardoor overzichtelijker, worden gehouden.

II.5.1 Aanpassingsprocedures

In het algemeen volstaat men in de literatuur met het 'fitten' van de meetpunten aan een polynoom $P(T)$ van de gedaante

$$P(T) = \alpha T^{-2} + \gamma T + \beta T^3 \quad . \quad (II.8)$$

Dit houdt in dat de meetpunten $(T[i], C[i])$ worden aangepast aan $P(T)$ via de kleinste-kwadratenmethode. Men vindt dan die waarden van de coëfficiënten α , β en γ waarvoor de foutensom $\sum ((C[i] - P(T[i]))/C[i])^2$ minimaal is.

In (II.8) representeert de eerste term de zgn. upturn ('zwaai omhoog') in de soortelijke warmte bij lage T . Deze wordt meestal geïnterpreteerd als de hoge-temperatuurstaart van een Schottky-anomalie. De tweede term beschrijft een lineaire bijdrage, die verschillende achtergronden kan hebben. De derde term tenslotte moet de roosterbijdrage weergeven. Soms wordt hieraan nog een term εT^5 toegevoegd die de afwijkingen van dit ideale Debye-verloop tengevolge van fononendispersie moet ondervangen.

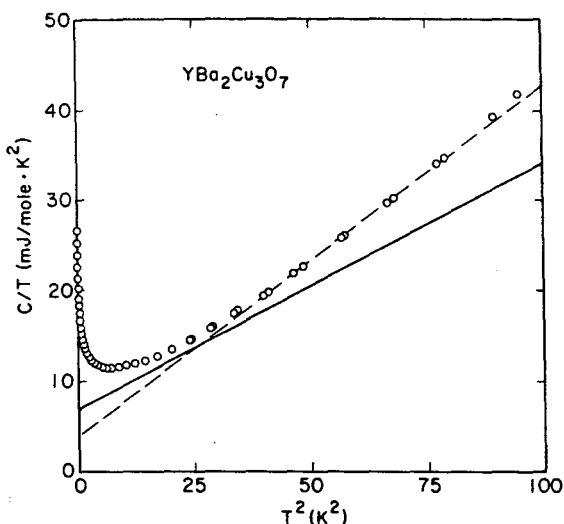
De experimentele data worden in een beperkt temperatuurgebied aangepast aan $P(T)$. Aan dit interval moet vaak een ondergrens worden toegekend, beneden welke de beschrijving van de upturn door $P(T)$ tekort schiet. Op analoge wijze leidt een discrepantie tussen de gemeten soortelijke warmte en de (bij hogere temperaturen dominante) roosterbijdrage in $P(T)$ tot een bovengrens van dit interval. Daarom valt meestal slechts een deel van de meetpunten binnen het aanpassingsinterval.

Tegen een dergelijke vorm van $P(T)$ zijn echter bezwaren in te brengen. In de eerste plaats is P/T als functie van T^2 bij hogere temperaturen vrijwel lineair bij een gangbare waarde van α . Echter, C_p/T is bij hogere temperaturen niet meer evenredig met T^2 doordat hogere-orde roostertermen niet meer verwaarloosbaar zijn. Men is dan geneigd om die temperatuur als bovengrens van het aanpassingsinterval te kiezen waarbij C_p/T als functie van T^2 lijkt te

gaan afwijken van lineair gedrag. Vervolgens trekt men een rechte lijn door de punten van deze functie in het gedeelte van het aanpassingsinterval bij hogere temperaturen. Tenslotte bepaalt men uit de asafsnijding bij $T^2 = 0$ en de helling van deze rechte resp. de parameters γ en β . De Debijetemperatuur volgt dan uit

$$\theta_D = \left[\frac{12\pi^4 R r}{5\beta} \right]^{1/3} \quad (II.9)$$

Op deze manier verwaarloost men echter de hogere-orde termen. Men kent dan aan γ een te lage waarde en aan β een te hoge waarde toe, zoals is weergegeven in figuur II.5. Dit leidt tot een onderschatting van de Debijetemperatuur.



Figuur II.5 . C/T als functie van T^2 voor een $YBaCuO$ -preparaat. De doorgetrokken lijn geeft de termen γT en βT^3 weer die volgen uit een kleinste-kwadraten aanpassing aan de meetpunten. De onderbroken lijn geeft de aanpassing die op het oog zou zijn bepaald [FIS88b].

Een tweede bezwaar geldt het beschrijven van de roosterbijdrage volgens het isotrope Debijemodel. Van de HTSG's is namelijk bekend dat zij een gelaagde, dus anisotrope structuur bezitten. Dit kan leiden tot een niet geheel correcte beschrijving van de roosterbijdrage. Dit heeft uiteraard invloed op de bepaling van de waarde van γ .

II.5.2 Experimentele resultaten

In de literatuur gaat bij het analyseren van de experimentele resultaten de aandacht vooral uit naar de gevonden waarde(n) van de coëfficiënt van de lineaire term. Van de Debijetemperatuur wordt over het algemeen slechts de waarde genoemd. Hierdoor is het rooster enigszins gekarakteriseerd en kunnen meetresultaten aan HTSG's (al dan niet met dezelfde samenstelling) met elkaar

worden vergeleken.

II.5.2.1 De BiCaSrCuO-familie

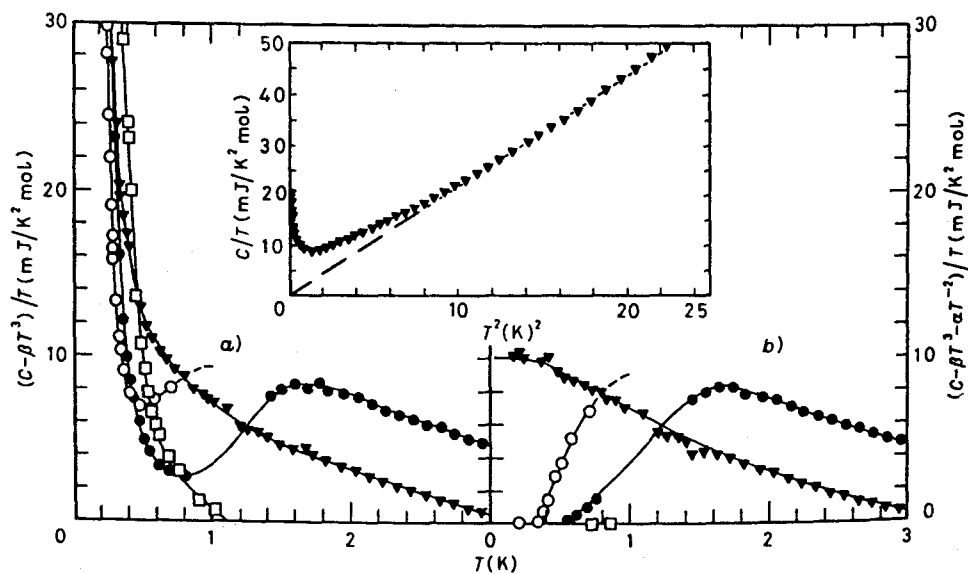
Vrijwel alle metingen van de soortelijke warmte van deze HTSG-familie zijn verricht aan keramische materialen. De tot nu toe bereide eenkristallen zijn nl. te klein om in standaard calorimetrische opstellingen zinvolle resultaten op te leveren [FIS88b]. Op een enkele uitzondering na zijn de gebruikte preparaten meerfasig. Gebruik makend van aanpassingsfuncties van de vorm van (II.8) vindt men Debijetemperaturen die variëren van 220 K tot 290 K [COL88a].

De in de literatuur gemelde waarden van $\gamma(0)$ (de waarde van γ in afwezigheid van een magnetisch veld) zijn meestal duidelijk kleiner dan de waarden van YBaCuO-preparaten (§ II.5.2.2), en niet zelden gelijk aan nul. Dit laatste is c.a. het geval in [SER88] en [KUM88], waar de upturn zeer klein of zelfs afwezig is. Een relatief hoge waarde van 4 ± 2 mJ/molK² is afkomstig van Collocott *et al.*, die een volledige Schottky-anomalie in de aanpassing betrekken. Deze wordt op grond van SEM-resultaten verondersteld afkomstig te zijn van bepaalde paramagnetische, niet-supergeleidende fasen [COL88a].

Aan het preparaat dat hier is doorgemeten zijn door Koppen *et al.* reeds metingen verricht die een waarde voor de lineaire coëfficiënt van 3 mJ/molK² opleverden. Ook hierin wordt de upturn beschreven met een Schottky-anomalie [KOP89]. Het aanpassingsinterval liep echter (evenals de metingen) slechts van 0,2 K tot ongeveer 1 K. Dit interval is te klein om een eenduidige waarde voor γ te bepalen. Hierop wordt in hoofdstuk II.7 nog teruggekomen.

Door Caspary *et al.* is opgemerkt dat het door hen geobserveerde gedrag van de soortelijke warmte als functie van temperatuur en veld overeenkomsten vertoont met dat van een spinglas [CAS89]. Dit is gebaseerd op het verloop van $(C_p - \alpha T^{-2} - \beta T^3)/T$ als functie van de temperatuur. Deze grootte wordt bij oplopende B kleiner rond $T = 0$ en heeft een maximum dat bij hogere velden verschuift naar hogere temperaturen (figuur II.6). Deze auteurs schrijven dit gedrag toe aan een kleine concentratie (≈ 0.1 at.%) Cu²⁺-ionen in een random verdeling, die zijn gekoppeld via het zgn. RKKY-mechanisme (zie hiervoor b.v. [ELT89]). Een eventueel nog aanwezige intrinsieke term (bijvoorbeeld ten gevolge van het RVB-mechanisme) is volgens deze auteurs zeker kleiner dan 1 mJ/molK². Andere metingen in een magnetisch veld [FIS88a] duiden niet op dergelijk spinglasgedrag en tonen een toename in $\gamma(B)$ bij oplopende veldsterkten die gemiddeld 0,15 mJ/molK²T bedraagt.

Tenslotte kan worden vermeld dat in de meeste experimenten een upturn bij zeer lage temperaturen ($\approx 0,1$ K) wordt gevonden. Deze wordt toegeschreven aan



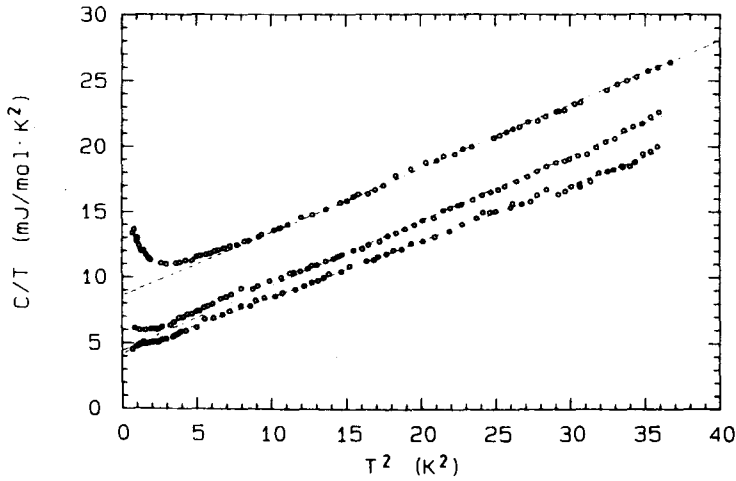
Figuur II.6 . De s.w. die door Caspary et al. is gemeten aan een BiCaSrCuO-preparaat. De metingen zijn verricht bij 0 T (\blacktriangledown), 2 T (\circ), 4 T (\bullet) en 8 T (\square). Inzet: de bepaling van de coëfficiënt β van de roosterbijdrage uit C/T als functie van T^2 . a): de bepaling van de coëfficiënt α van de nucleaire anomalie. b): het gedrag van de s.w., verminderd met de roosterbijdrage en de staart van de nucleaire anomalie, als functie van de temperatuur. Dit gedrag wordt opgevat als spinglas gedrag [CAS89].

een nucleaire Schottky-anomalie, hoewel er verschil van mening bestaat over de soort interactie die hiervoor verantwoordelijk is [CAS89, CHE89].

II.5.2.2 Vergelijking met andere HTSG-families

Van de overige HTSG's is tot nu toe het meeste onderzoek verricht aan preparaten uit de YBaCuO -familie. De meeste van deze preparaten bevatten een of meerdere verontreinigingsfasen zoals Y_2BaCuO_5 , CuO en BaCuO_{2+x} . Vooral de laatste geeft al bij een aanwezigheid van enkele massaprocenten aanleiding tot een aanzienlijke upturn [ECK88]. Dat dit kan resulteren in een extra bijdrage tot γ blijkt uit figuur II.7. De isotrope Debijetemperatuur van YBaCuO-preparaten ligt ruwweg tussen 370 K en 445 K, hetgeen duidelijk hoger is dan de waarde van θ_D voor BiCaSrCuO-supergeleiders. Dit is in overeenstemming met het feit dat de deeltjes in YBaCuO-supergeleiders gemiddeld lichter zijn.

De voor de zuiverste YBaCuO-preparaten gerapporteerde waarden van $\gamma(0)$ bedragen gemiddeld 5 à 6 mJ/molK^2 , terwijl nog nooit $\gamma(0) = 0$ is gevonden. Hoewel over de resultaten van eenkristallen nog geen consensus bestaat lijkt het erop dat polykristallijne preparaten uit deze familie een intrinsieke $\gamma(0)$ bezitten, waarvan de maximale waarde wordt geschat op 4 mJ/molK^2 . Voor polykristallijne YBaCuO-preparaten wordt door verschillende auteurs een vrijwel



Figuur II.7 . C/T als functie van T^2 voor een $YBaCuO$ -preparaat. $\gamma(0)$ neemt af naarmate de upturn lager wordt [FIS88b].

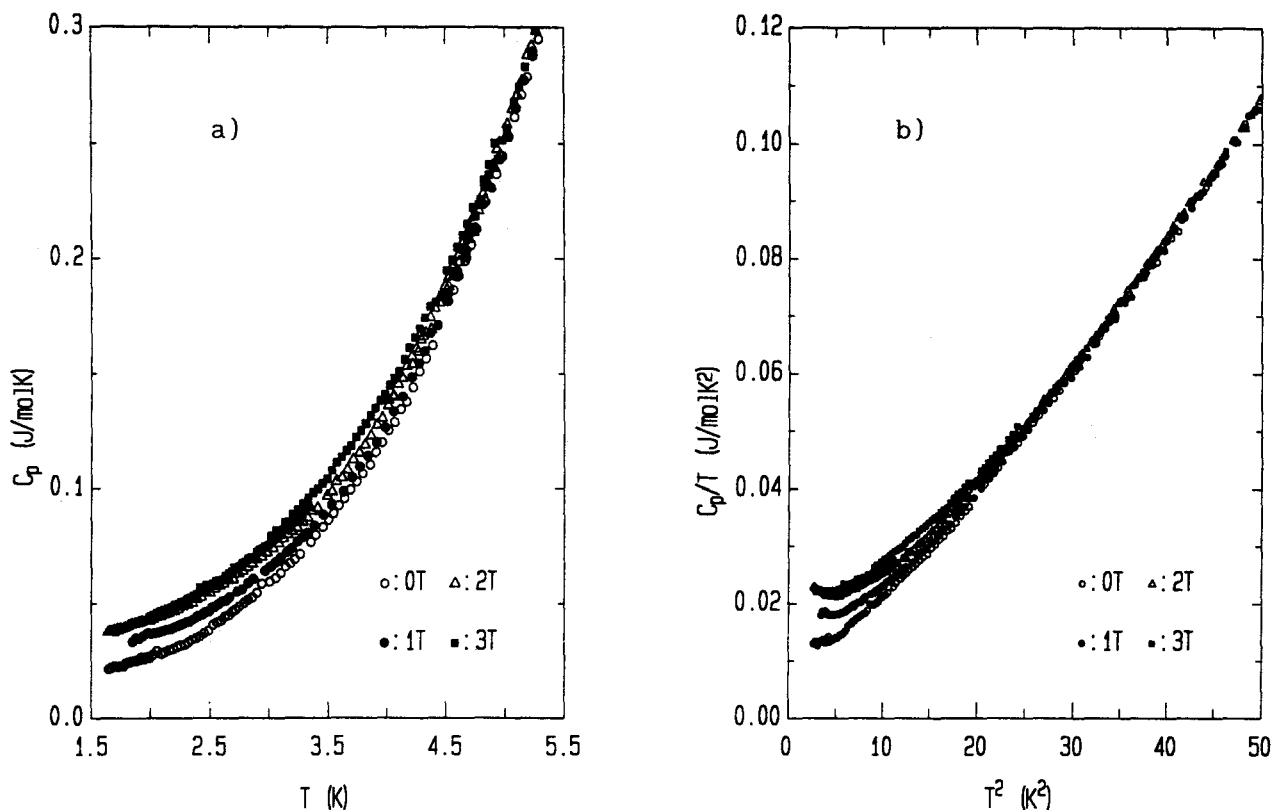
constante $d\gamma(B)/dB$ gevonden. Deze ligt in de orde van 0.5 mJ/molK^2T . Voor het gedrag van $\gamma(B)$ worden verschillende verklaringen gegeven, waaronder spinglas gedrag [ECK88,STU89].

Ook in families als $TlBaCaCuO$ en $LaMCuO$ ($M = Ba, Ca, Sr$) is waarschijnlijk sprake van een positieve intrinsieke $\gamma(0)$ [FIS88b]. Opmerkelijk is dus, dat alleen voor $BiCaSrCuO$ -preparaten regelmatig wordt gemeld dat er geen intrinsieke lineaire coëfficiënt is gevonden. Dit hoeft overigens nog niet de doodsteek voor het RVB-mechanisme in deze stoffen te betekenen; men kan namelijk laten zien dat binnen dit model ook $\gamma(0) = 0$ mogelijk is [FUK88].

HOOFDSTUK II.6 RESULTATEN EN DISCUSSIE

II.6.1 De opzet

De hier beschreven soortelijke-warmte resultaten zijn afkomstig van een $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ -preparaat dat onder lage druk is geperst (zie Appendix II). Twee blokjes van $1.40 \times 0.64 \times 0.50 \text{ cm}^3$ (totale massa 2.7434 gram) zijn daartoe samen in de opstelling aangebracht. De metingen zijn verricht in magneetvelden van 0, 1, 2 en 3 tesla. In figuur II.8 zijn de meetresultaten weergegeven.



Figuur II.8 . De soortelijke warmte van BiCaSrCuO-19(14) . a): C_p als functie van T . b): C_p/T als functie van T^2 .

Deze resultaten zullen op een andere manier worden geanalyseerd dan in de literatuur gebruikelijk is. Het is nl. de bedoeling om de soortelijke warmte (s.w.) C_p bij 0 T in een zo groot mogelijk temperatuurinterval (ongeveer van 1.6 tot 55 kelvin) te meten teneinde de roosterbijdrage (en gelijktijdig een eventueel aanwezige lineaire bijdrage) zo goed mogelijk te beschrijven. De zo gevonden roosterbijdrage C_r wordt ook toegekend aan de metingen bij $B \neq 0$, waarvoor $C_p - C_r$ weer wordt verondersteld te bestaan uit een upturn en een

lineaire term. Op grond van $C_p - C_r$ kunnen dan uiterste waarden worden toegekend aan de coëfficiënt $\gamma(B)$ van de lineaire term.

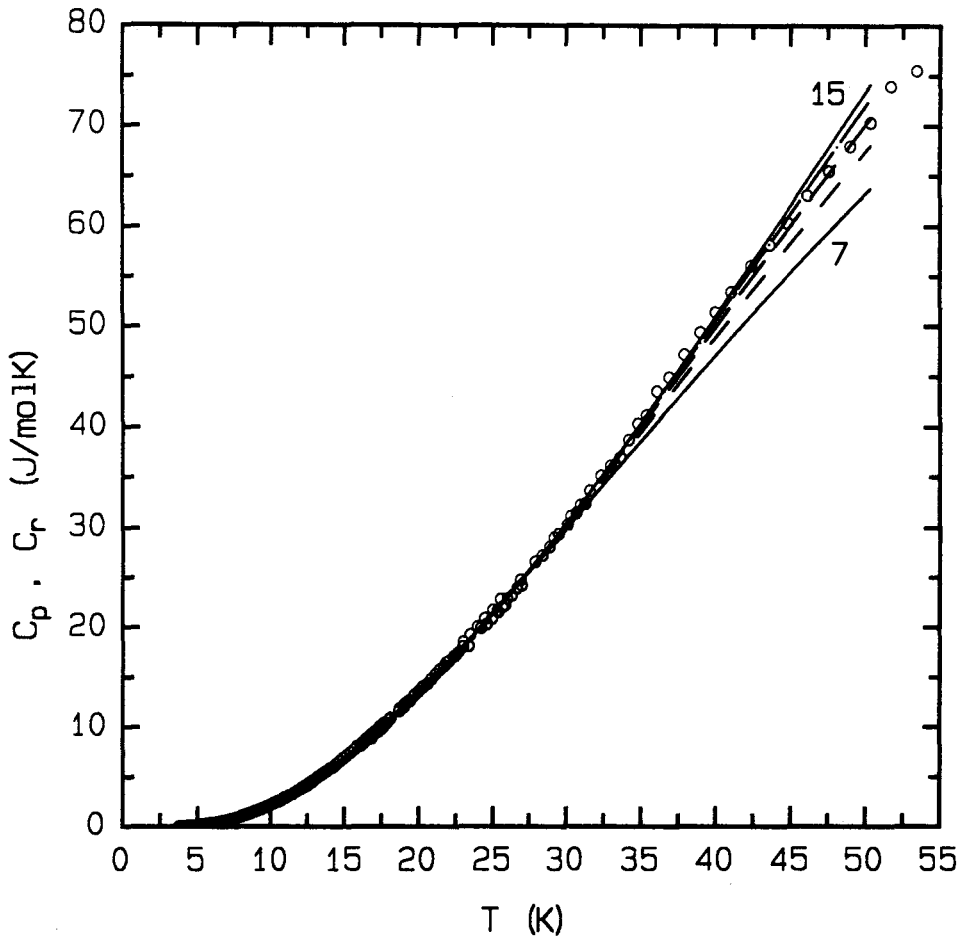
Deze methode biedt enkele voordelen. Ten eerste is in figuur II.9b geen recht stuk te ontdekken dat door extrapolatie "op het oog" een positieve waarde van $\gamma(B)$ zou kunnen opleveren. Ten tweede kent het rooster van HTSG's anisotropie, zodat een beschrijving van de roosterbijdrage d.m.v. het Debye-model in principe minder geschikt is. Om deze bijdrage goed te beschrijven is daarom gebruik gemaakt van een binnen deze groep ontwikkeld programma [KOP76] waarmee de s.w. van stoffen met een pseudo één- of tweedimensionale structuur kan worden beschreven. Op grond van de gelaagde structuur van de BiCaSrCuO-supergeleiders is hier voor de laatste gekozen. Overigens valt de foutensom van de aanpassingsfunctie in de eendimensionale beschrijving slechts enkele procenten hoger uit dan in de tweedimensionale onder gelijke omstandigheden (b.v.: hetzelfde aanpassingsinterval).

II.6.2 De metingen bij $B = 0$

Bij het correct beschrijven van de roosterbijdrage bij $B = 0$ moeten de waarden van enkele parameters worden bepaald. In de eerste plaats bevat een eenheidscel van $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ 15 ionen, die echter niet allemaal even sterk hoeven bij te dragen tot de roostertrillingen. Daarom is de dimensieloze parameter b geïntroduceerd, die het aantal effectief trillende deeltjes per eenheidscel aangeeft. Voor het hier gebruikte preparaat is dan $b \leq 15$.

Ten tweede moeten aan het aanpassingsinterval geschikte grenzen worden toegekend. Wat de bovengrens betreft: het is mogelijk dat de roosterbijdrage bij hoge temperaturen niet meer bevredigend wordt beschreven door de gebruikte aanpassingsfunctie. Bij de keuze van de ondergrens moet rekening worden gehouden met de upturn. Wanneer deze binnen het aanpassingsinterval niet verwaarloosbaar is zal de bepaling van de roosterbijdrage hierdoor namelijk worden beïnvloed.

Er zijn dus drie parameters, die afzonderlijk moeten worden bepaald. Het ligt voor de hand om met b te beginnen, aangezien deze de grootste invloed zal hebben op de roosteraanpassing. In figuur II.9 zijn de roosteraanpassingen weergegeven die voor verschillende waarden van b zijn bepaald met als aanpassingsinterval het (vooralsnog tamelijk willekeurige) temperatuurgebied van 6 tot 30 kelvin. Omdat het erop lijkt dat de meetpunten tussen 35 en 45 kelvin systematisch wat te hoog liggen wordt de s.w. bij hoge temperaturen het beste beschreven door de aanpassing met $b = 11$.



Figuur II.9 . Roosteraanpassingen aan de s.w. bij 0 T. De weergegeven aanpassingen komen overeen met $b = 7, 9, 11, 13, 15$. Het aanpassingsinterval loopt van 6 tot 30 kelvin.

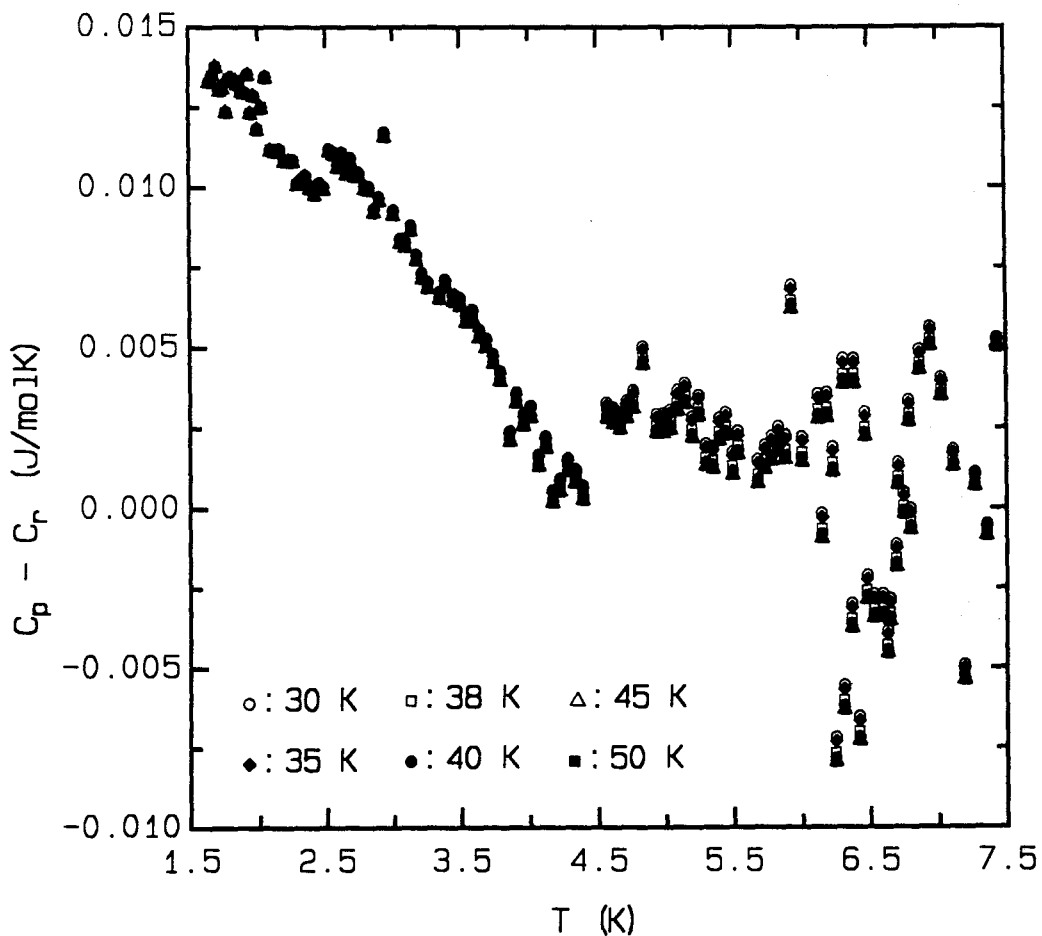
Ter controle zijn de roosteraanpassingen voor dezelfde waarden van b bepaald met als aanpassingsinterval $6 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$. Dit leidt tot slechts zeer geringe veranderingen in de beschrijving van de s.w., hetgeen o.a. verklaard kan worden door het relatief kleine aantal punten tussen 30 en 50 kelvin.

De interesse gaat natuurlijk voornamelijk uit naar een goede beschrijving van de roosterbijdrage bij lage temperaturen. Wanneer we er van uitgaan dat de "tweedimensionale beschrijving" van het rooster goed toepasbaar is zou dit natuurlijk moeten samengaan met een goede beschrijving bij hoge temperaturen. Om toch een slag om de arm te houden kan aan b een zekere marge worden toegekend. Op grond van figuur II.9 wordt deze marge op 2 gesteld. De waarde van b mag dan worden gevarieerd van 9 tot en met 13.

De volgende parameter die is bepaald is de bovengrens van het aanpas-

singsinterval. Hieraan is een minimale waarde van 30 K toegekend. Ten eerste wordt dan minstens de helft van het meetgebied bestreken (in principe wordt de roosteraanpassing betrouwbaarder naarmate meer meetpunten bij de aanpassing worden betrokken). Ten tweede wordt nu het overlapgebied van de twee meetseries rond 26 K bij elke aanpassing betrokken.

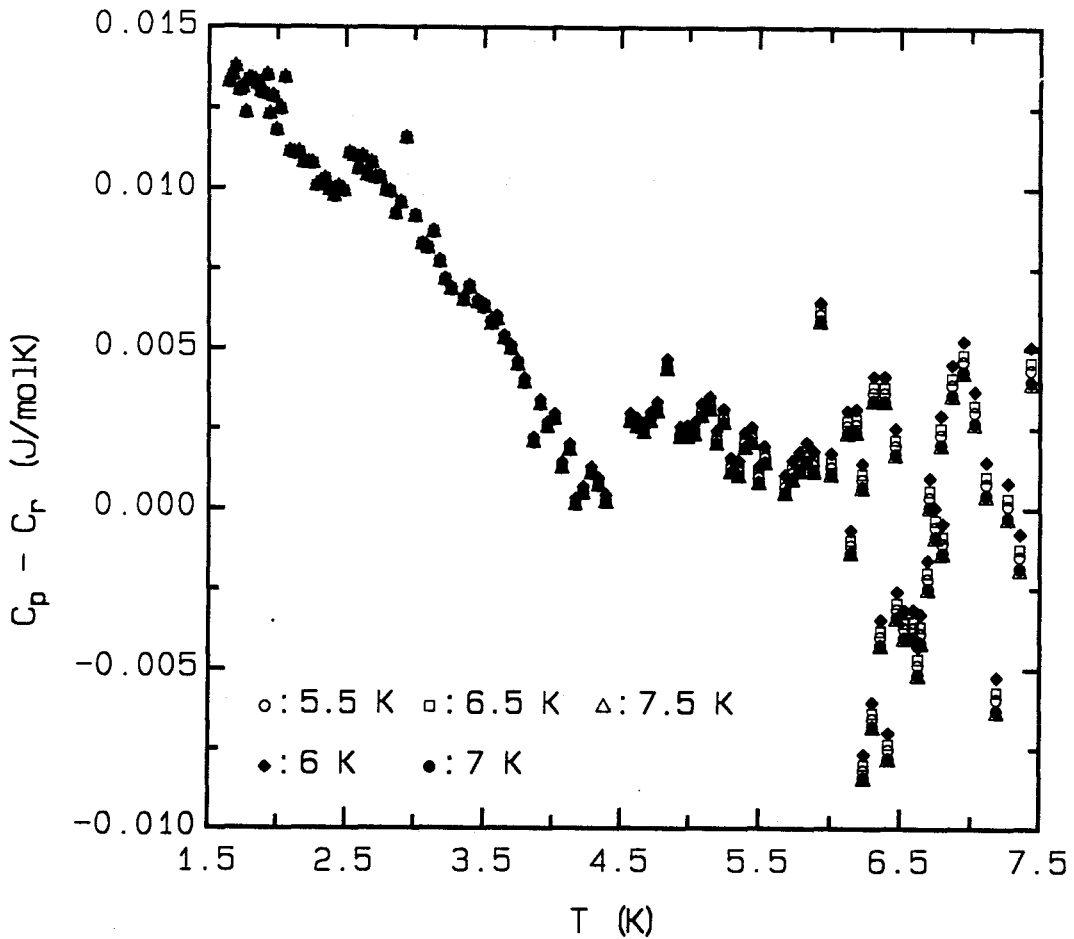
De invloed van de bovengrens van het aanpassingsinterval op de roosterinterval is bij hogere temperaturen vrijwel onzichtbaar in C_p . In de grootheid $C_p - C_r$ is deze invloed boven ≈ 4 K echter relatief duidelijk terug te vinden (figuur II.10). Deze grootheid heeft een gemiddelde waarde bij een bovengrens van 38 K.



Figuur II.10 . De invloed van de bovengrens van het aanpassingsinterval op $C_p - C_r$. Deze grootheid kent een gemiddeld verloop voor 38 K als bovengrens. Voor de aanpassingen is $b = 11$ en als ondergrens 6 K genomen.

Een soortgelijke procedure is gevolgd voor de bepaling van de ondergrens van het aanpassingsinterval. Uit figuur II.10 blijkt, dat de ondergrens mini-

maal 5.5 K moet zijn omdat anders de upturn in de aanpassing wordt betrokken. Om toch zoveel mogelijk punten mee te nemen moet de ondergrens echter weer niet te hoog zijn. Daarom is gekozen voor 5 ondergrenzen tussen 5.5 en 7.5 kelvin. Een gemiddelde waarde voor $C_p - C_r$ wordt dan verkregen met 5.5 K als ondergrens (figuur II.11).

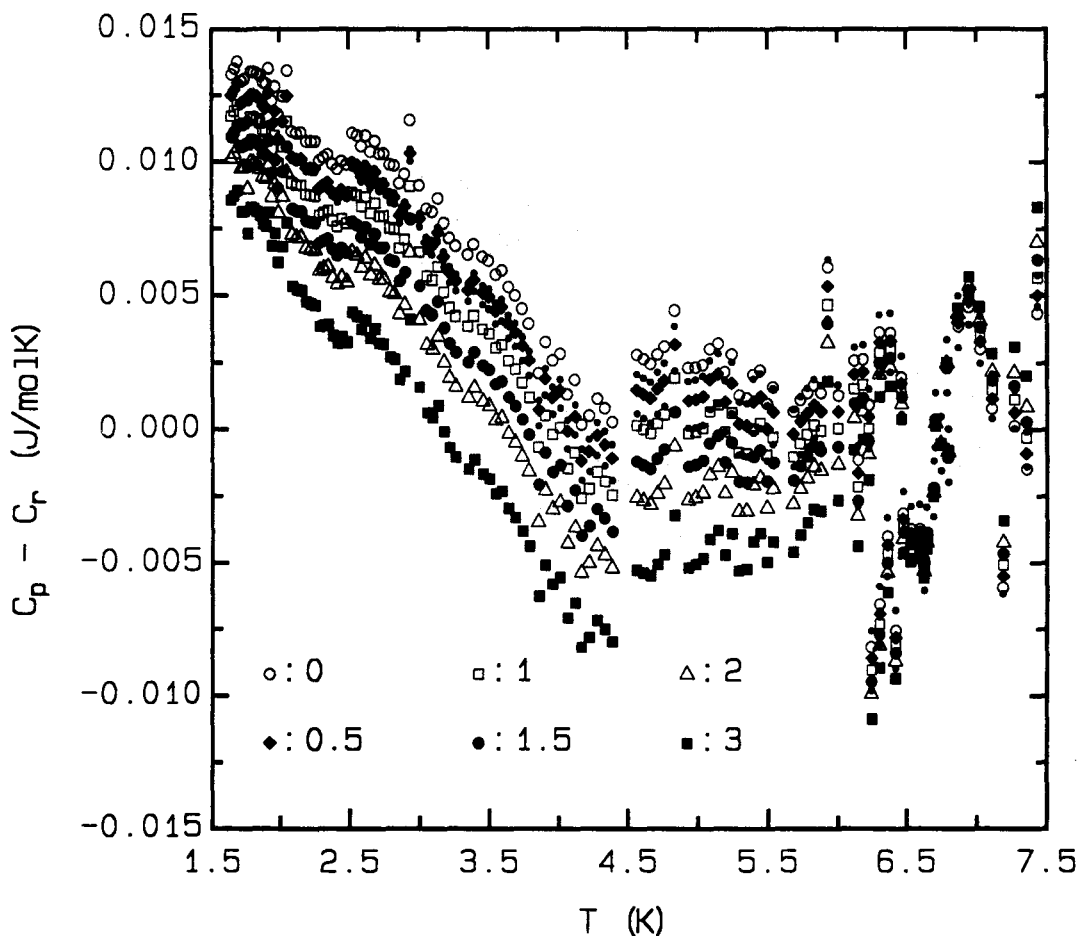


Figuur II.11 . De invloed van de ondergrens van het aanpassingsinterval op $C_p - C_r$. Deze grootte kent een gemiddeld verloop voor 5.5 K als ondergrens. Voor de aanpassingen is $b = 11$ en als bovengrens 38 K genomen.

Kort samengevat wordt een gemiddelde beschrijving van de roosterbijdrage gegeven door de aanpassing met $b = 11$, genomen in het interval van 5.5 tot 38 kelvin. Op grond van de figuren II.9, II.10 en II.11 zijn twee uitersten van deze bijdrage te geven. Dit zijn de aanpassing met $b = 9$ in het interval van 7.5 tot 50 kelvin (steeds een minimale $C_p - C_r$ beneden 7.5 K) en de aanpassing met $b = 13$ in het interval van 6 tot 30 kelvin (steeds een maximale $C_p - C_r$ beneden 7.5 K).

De volgende stap in de analyse van de meetgegevens is de bepaling van de lineaire bijdrage tot de s.w.. Hiertoe wordt C_p verminderd met $\gamma(0)T$, waarin $\gamma(0)$ tussen 0 en 3 mJ/molK^2 wordt gekozen. Voor $C_p - \gamma(0)T$ worden daarna weer verscheidene roosteraanpassingen gemaakt. Bij een vaste waarde van $\gamma(0)$ wordt de gemiddelde aanpassing ook nu bereikt met $b = 11$ en een aanpassingsinterval van 5.5 tot 38 kelvin.

Wanneer C_p wordt verminderd met $\gamma(0)T$ en de bijbehorende gemiddelde aanpassing blijft nog slechts de upturn over. Deze is voor verschillende waarden van $\gamma(0)$ weergegeven in figuur II.12, waarin voor $\gamma(0) = 0.5 \text{ mJ/molK}^2$ de foutengrenzen zijn aangegeven door de kleinere zwarte punten. Hieruit blijkt dat de systematische verandering in C_r , die door de keuze van de parameters



Figuur II.12 . $C_p - C_r$ als functie van de temperatuur voor de roosteraanpassing met $b = 11$ en als aanpassingsinterval 5.5 - 38 K voor verschillende gekozen waarden van $\gamma(0)$. Deze waarden zijn in de figuur aangegeven in mJ/molK^2 . De kleine zwarte stippen geven de foutengrenzen van de aanpassing met $\gamma(0) = 0.5 \text{ mJ/molK}^2$ aan.

wordt geïntroduceerd, duidelijk kleiner is dan de statistische fout in C_p . Dit betekent dat redelijk betrouwbare uitspraken kunnen worden gedaan over $\gamma(0)$. Omdat ongeveer even grote foutengrenzen kunnen worden opgesteld voor de roosteraanpassingen met $\gamma(0) = 0$ en $\gamma(0) = 1 \text{ mJ/molK}^2$ kan op grond daarvan geen uitspraak worden gedaan over de beste waarde van $\gamma(0)$. Omdat de resterende soortelijke warmte $C_p - C_r - \gamma(0)T \geq 0$ binnen de foutenmarges niet negatief mag zijn volgt echter uit figuur II.12 dat $\gamma(0)$ niet groter kan zijn dan 1 mJ/molK^2 .

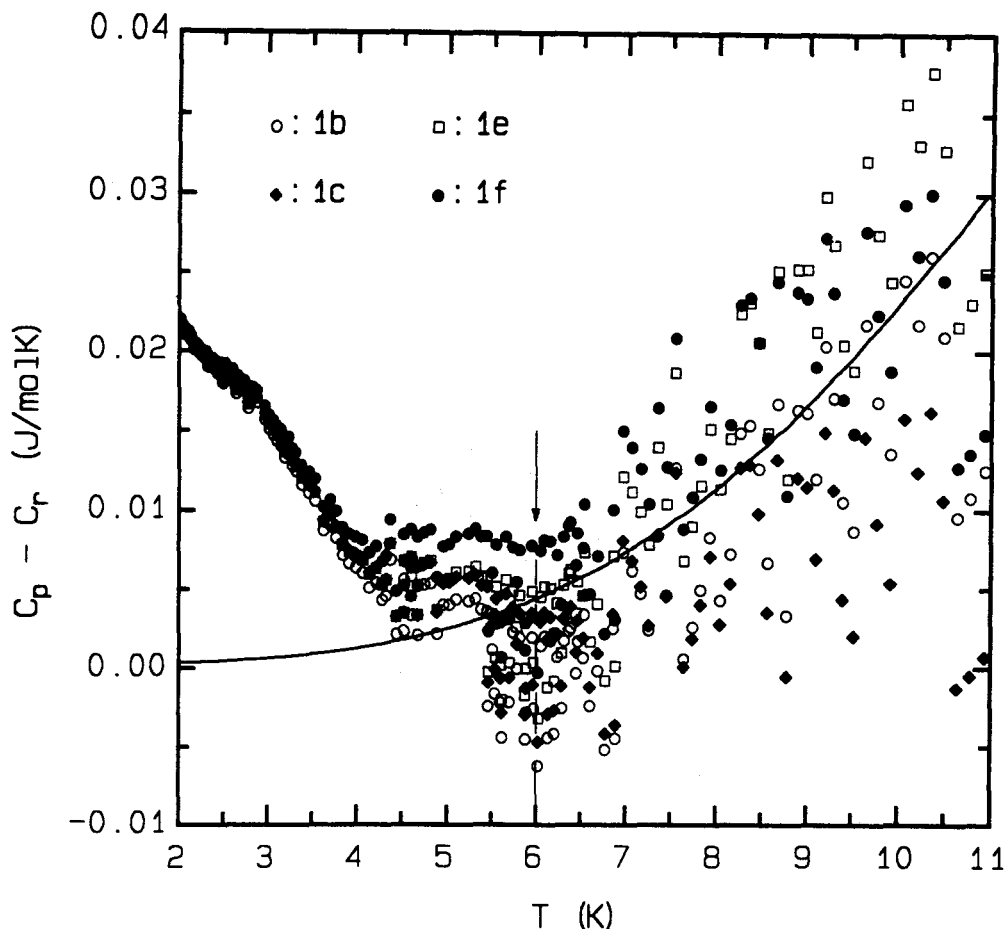
II.6.3 De metingen bij $B > 0$

Om de in een magneetveld gemeten soortelijke warmte te analyseren wordt deze verminderd met de roosterbijdrage. De laatste wordt hier verondersteld onafhankelijk van het veld te zijn. Dit betekent dat die roosterbijdragen in aanmerking komen die voor $B = 0$ als acceptabel golden.

In het voorgaande bleek C_r afhankelijk te zijn van de waarden van de parameters b en $\gamma(0)$ en van de beide grenzen aan het aanpassingsinterval. In figuur II.13 is $C_p - C_r$ voor verschillende roosterbijdragen weergegeven voor $B = 1 \text{ T}$. Bij hogere temperaturen is deze grootte zo klein t.o.v. C_p dat zij duidelijk minder betrouwbaar is dan bij lage temperaturen. Boven een bepaalde temperatuur zal zij daarom niet worden betrokken bij de analyse van de s.w.. Het criterium voor deze temperatuur is vrij willekeurig, aangezien door de keuze van de roosterbijdrage een systematiek in $C_p - C_r$ wordt geïntroduceerd. Als criterium is hier gekozen dat $C_p - C_r$ gelijk is aan 1 % van C_p , d.w.z. vergelijkbaar is met de standaarddeviatie in C_p . Dit is voor de metingen bij 1 T het geval bij ongeveer 6 K ($T^3 \approx 350 \text{ K}^3$). Bij 2 T is dit het geval bij $\approx 7 \text{ K}$ ($T^3 \approx 350 \text{ K}^3$) en bij 3 T bij $\approx 6.3 \text{ K}$ ($T^3 \approx 250 \text{ K}^3$).

De grootte $C_p - C_r$ wordt verondersteld te bestaan uit een lineaire term en een upturn, waarvan de laatste bij hogere temperaturen een T^{-2} -verloop aanneemt. Dit betekent dat een grafiek van $(C_p - C_r)T^2$ vs. T^3 daar een rechte lijn moet opleveren. In figuur II.14 zijn dergelijke functies uitgezet. Hierin is het gemiddelde verloop ruwweg aangegeven. De uiterste waarden voor $\gamma(B)$ worden nu bepaald aan de hand van die rechten die bij dit verloop aansluiten en alle meetpunten omsluiten.

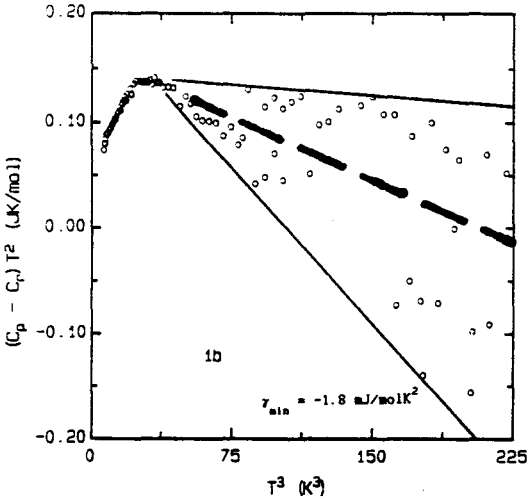
Het blijkt dat in elk veld de grootste $\gamma(B)$ wordt gevonden voor de roosterbijdrage met $b = 13$, $\gamma(0) = 1 \text{ mJ/molK}^2$ en als aanpassingsinterval 6-30 K. De kleinste $\gamma(B)$ vindt men voor de roosterbijdrage met $b = 9$, $\gamma(0) = 0$ en als aanpassingsinterval 7.5-50 K. Voor de bij 1 T bepaalde meetpunten levert de



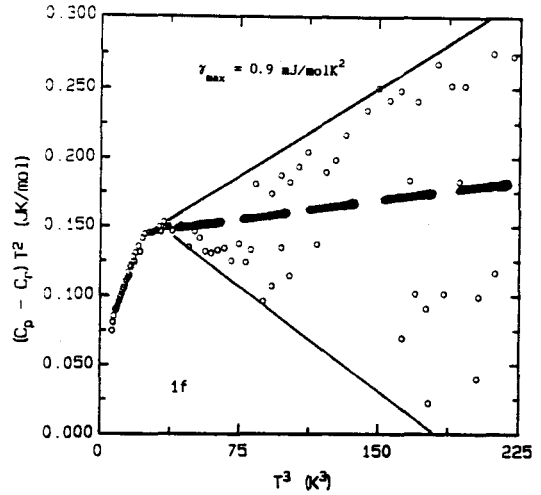
Figuur II.13 . $C_p - C_r$ bij 1 T als functie van de temperatuur voor verschillende roosteraanpassingen. De doorgetrokken lijn representeert 0.01 C in dit veld. De pijl geeft aan waar $C_p - C_r \approx 0.01 C$. Alleen de meetpunten beneden 6 K zullen nu worden gebruikt om uiterste waarden voor $\gamma(1)$ af te schatten.

eerste dat γ tussen -0.9 en 0.9 mJ/molK^2 ligt, en de tweede dat γ tussen -1.8 en -0.1 mJ/molK^2 ligt. In totaal is dus $-1.8 \text{ mJ/molK}^2 < \gamma(1) < 0.9 \text{ mJ/molK}^2$. Evenzo vindt men dat $-1.0 \text{ mJ/molK}^2 < \gamma(2) < 1.6 \text{ mJ/molK}^2$ en dat $-1.5 \text{ mJ/molK}^2 < \gamma(3) < 1.2 \text{ mJ/molK}^2$. Hierbij dient te worden opgemerkt dat bij 3 T een deel van de meetpunten tussen ongeveer 25 en 120 K³ systematisch te hoog lijkt te liggen t.o.v. de andere meetpunten. Deze reeks is daarom niet betrokken bij de bepaling van de coëfficiënt $\gamma(3)$. Tenslotte zij vermeld dat de hier bepaalde 'maximale' en 'minimale' waarden van $\gamma(B)$ zijn gebaseerd op de zeer stringente eis dat alle meetpunten in figuur II.14 moesten worden omvat. Aan deze waarden moeten daarom niet al te veel gewicht worden toegekend.

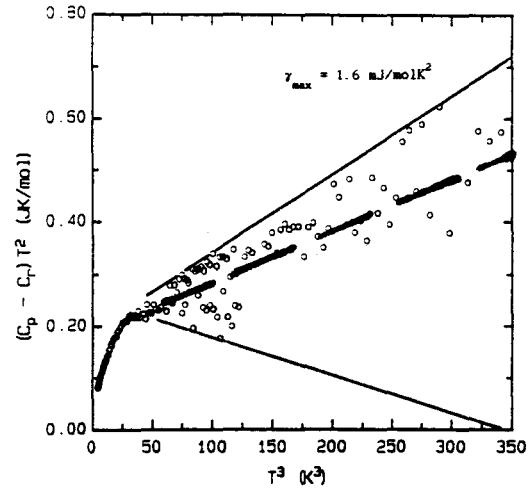
Het is duidelijk dat een negatieve waarde van $\gamma(B)$ fysisch weinig zinvol is. Men kan daarom beter uitspraken doen als: indien er al sprake is van een lineaire term in de s.w. bij 1 T, dan heeft deze een coëfficiënt die niet



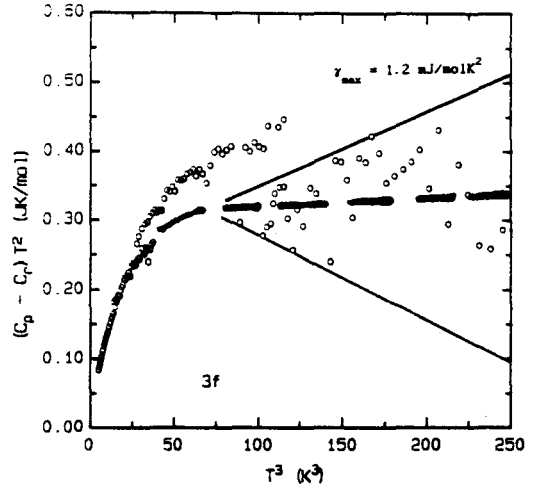
a)



b)



c)



d)

Figuur II.14 . $(C_p - C_p)T^2$ als functie van T^3 bij verschillende magneetvelden. De onderbroken lijnen geven ruwweg het gemiddelde verloop aan; de dunne lijnen omvatten alle meetpunten. Op basis van deze figuren worden uiterste waarden van $\gamma(B)$ afgeschat. a): De roosteraanpassing met $b = 9$, $\gamma(0) = 0$ en als aanpassingsinterval 7.5 - 50 kelvin geeft $\gamma_{\min} (1)$. b), c), d): De roosteraanpassing met $b = 13$, $\gamma(0) = 1 \text{ mJ/molK}^2$ en γ_{\min} als aanpassingsinterval 6 - 30 kelvin geeft resp. $\gamma_{\max} (1)$, $\gamma_{\max} (2)$ en $\gamma_{\max} (3)$.

groter is dan 0.9 mJ/molK^2 .

II.6.4 Discussie

In tabel II.1 is een overzicht gegeven van de hoogst mogelijke waarden

van $\gamma(B)$. Deze waarden zijn lager dan de in de literatuur gemelde waarden voor YBaCuO-preparaten en komen goed overeen met de meeste van die waarden voor BiCaSrCuO-preparaten (zie hoofdstuk II.5). Kort samengevat is het heel goed mogelijk dat $\gamma(0)$ gelijk is aan nul, terwijl het aanleggen van een magneetveld niet leidt tot een duidelijke toename of ontwikkeling in $\gamma(B)$.

Tabel II.1 . De maximale waarde van de coëfficiënt γ van de lineaire term in de s.w. als functie van het aangelegde veld.

B (T)	γ_{\max} (mJ/molK ²)
0	1.0
1	0.9
2	1.6
3	1.2

Voor een eventueel aanwezige lineaire term zijn in hoofdstuk II.3 verschillende verklaringen gegeven. Het enthousiasme voor het RVB model lijkt op dit moment wat te zijn geluwd, met name doordat bij steeds meer HTSG's wel degelijk een energie-gap in het elektronenspectrum is geconstateerd [EMM89b]. Wat de rol van twee-niveau systemen (TLS's) betreft zou men verwachten dat dit effect voor BiCaSrCuO-supergeleiders kleiner is dan voor YBaCuO-supergeleiders. In de laatste worden TLS's met name in de CuO-ketens vermoed [GOL87], en die zijn in BiCaSrCuO-supergeleiders niet aanwezig. Overigens is nog niet duidelijk op welke manier de zuurstofhuishouding in HTSG's de lineaire term t.g.v. TLS's beïnvloedt [STU89]. Dat ons BiCaSrCuO-preparaat bij velden ≥ 1 T in de mixed state verkeert wordt bevestigd door de waarde van H_{c1g} (4.2 K) van de andere niet-zonegesmolten 2122-preparaten (§ I.6.2.1). Deze preparaten zijn waarschijnlijk goed vergelijkbaar met het 's.w.-preparaat'. Terwijl door Fisher *et al.* een constante $d\gamma/dB$ werd gevonden (deze auteurs geven hiervan overigens geen interpretatie) [FIS88a] is in onze $\gamma(B)$ geen duidelijke ontwikkeling waarneembaar. Het is goed mogelijk dat bij velden ≥ 1 T de uitdrukking van Maki niet meer kan worden toegepast omdat deze velden duidelijk boven H_{c1g} liggen. Ook als deze uitdrukking wél geldig zou zijn hoeft hieruit echter nog geen lineaire term bij lage temperaturen te volgen. In § I.6.2.1

bleek immers dat $H_{c1g}(T)$ voor HTSG's geen eenvoudige kwadratische functie is.

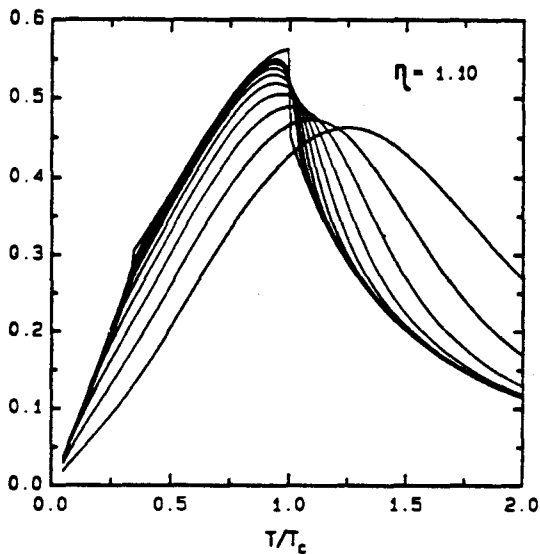
Onlangs is door Phillips *et al.* voorgesteld dat ook in YBaCuO-supergeleiders geen intrinsieke $\gamma(0)$ aanwezig is [PHI89]. Zij stellen voor dat de in de literatuur 'intrinsiek' genoemde waarden van $\gamma(0)$ worden veroorzaakt door de interactie van gelocaliseerde magnetische momenten met de superelektronen. Hierdoor zouden elektronenparen worden verbroken, hetgeen aanleiding zou geven tot een lineaire term in de s.w. . Wanneer dit inderdaad het geval zou blijken te zijn nemen de BiCaSrCuO-supergeleiders in dit opzicht niet langer een uitzonderingspositie in.

In de tweedimensionale roosterbeschrijving is sprake van drie verschillende Debijetemperaturen. Toch is het interessant om een vergelijking te trekken met de in de literatuur gemelde waarden van θ_D van het rooster van BiCaSrCuO-preparaten. Daarom is voor enkele tweedimensionale roosterfits ruwweg een θ_D bepaald uit C_p/T als functie van T^2 bij lage temperaturen. De aldus gevonden waarden bedragen ongeveer 250 K. Dit is in goede overeenstemming met de in de literatuur gemelde waarden, die variëren van 220 tot 290 K.

In het voorgaande is nagelaten om de waarde van de coëfficiënt van de T^{-2} -term in $C_p - C_r$ te bepalen. De reden hiervoor is dat figuur II.8 veel meer inzicht geeft in de ontwikkeling van de upturn als functie van het veld dan enkele getallen, die dan alleen nog maar de staart van die upturn beschrijven. Uit deze figuur blijkt dat bij oplopende veldsterkte de upturn naar rechts verschuift en in hoogte toeneemt. Door Caspary *et al.* werd juist een afname van de upturn bij hogere velden waargenomen [CAS89]. Hun upturn laat zich, evenals de onze, vrij eenvoudig interpreteren als de Schottky-anomalie van een verontreiniging waarvan de energieniveaus verschuiven en/of de ontaardingsgraden veranderen onder invloed van het veld. Er is dan wel een duidelijk verschil in de ontwikkeling van deze anomalie bij ons en bij deze auteurs.

Een toename van de upturn bij oplopende veldsterkten wijkt af van het Sherrington-Kirkpatrick model van een spinglas, dat een verlaging van de upturn voorspelt (figuur II.15). Vanwege de beperkingen van dit model wil dit echter nog niet zeggen dat de upturn in de s.w. van ons preparaat geen spinglas achtergrond zou kunnen hebben. Metingen van de susceptibiliteit bij lage temperaturen zouden in dit opzicht meer informatie kunnen leveren. Als er een spinglas ordening optreedt moet dit namelijk gepaard gaan met een knik(je) in de susceptibiliteit [SWA89].

De röntgenopname van het hier gebruikte materiaal vertoont enkele piekjes waarvan niet geheel duidelijk is aan welke fase(n) ze moeten worden

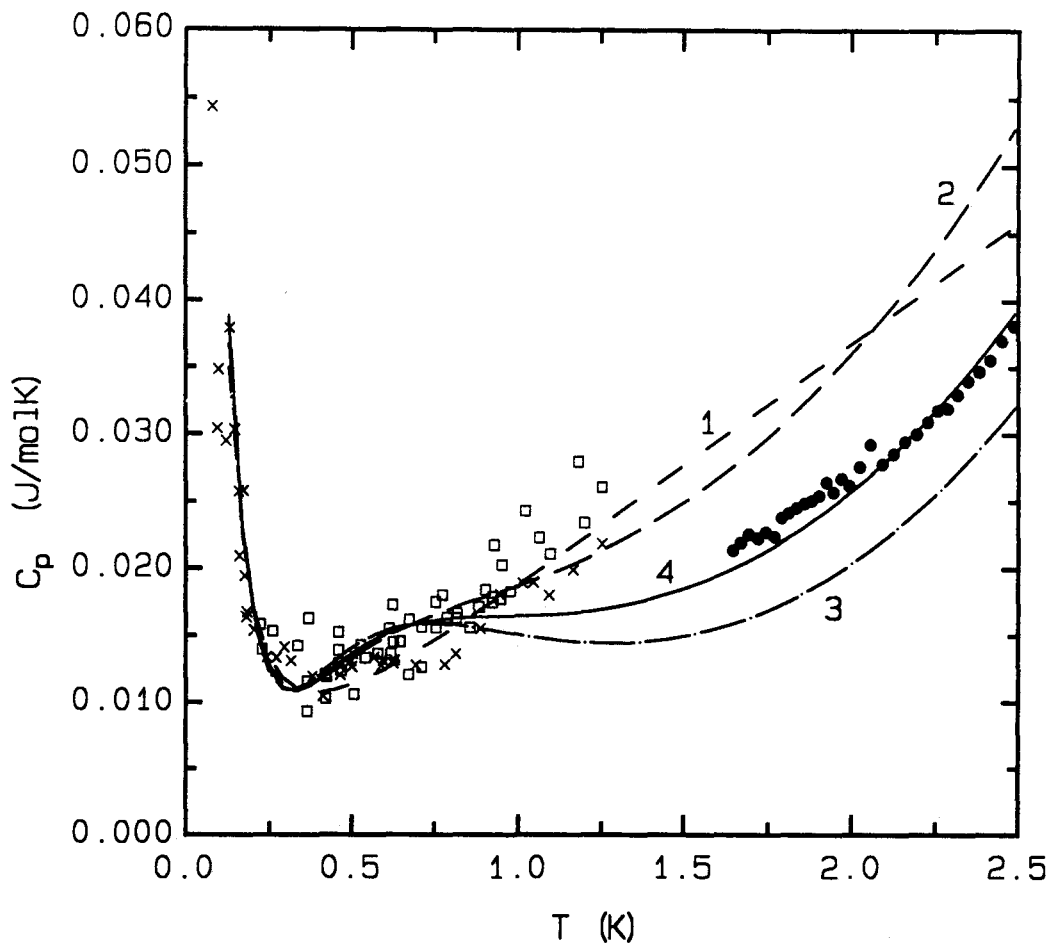


Figuur II.15 . De magnetische soortelijke warmte van een spinglas bij verschillende magneetvelden als functie van de temperatuur. Bij hogere velden verschuift het maximum naar rechts en neemt het in hoogte af. T_c is de overgangstemperatuur, η is het quotiënt van J_0 en Δ (zie § I.4.1) [ELT89].

toegeschreven. Op grond van een lichte verkleuring aan het oppervlak van de staaf wordt vermoed dat het hier (o.a.) een bismuthrijke verontreinigingsfase betreft. Waarneming van de piekjes in het röntgenspectrum betekent dat de betreffende fase(n) voor minstens 1 % aanwezig is (zijn). Gezien de maximale hoogte van de anomalie (≈ 30 mJ/molK bij 3 T) en de hoogte van een eenvoudige 3-niveau Schottky-anomalie (≈ 5 J/molK) in figuur II.1 zou(den) deze fase(n) inderdaad in een concentratie van ≈ 1 molprocent aanwezig kunnen zijn.

In figuur II.16 zijn de meetpunten voor $B = 0$ bij lage temperaturen weergegeven samen met de data die voor dezelfde stof door Koppen *et al.* zijn verkregen [KOP89]. Hierin zijn door hen ook enkele nogal uiteenlopende beschrijvingen van C_p aangegeven die redelijk in overeenstemming zijn met hun meetpunten tot 1 K. Zoals gezegd is door ons geen volledige uitdrukking gezocht voor de anomalie bij $B = 0$. Op grond van figuur II.16 kan echter worden aangenomen dat vrijwel elke anomalie die goed aan deze meetpunten voldoet tevens de data van Koppen *et al.* bevredigend zal beschrijven.

De data boven 1 K in figuur II.16 zijn verkregen na extrapolatie van de temperatuur-ijking van de opstelling. Op basis van deze figuur kan men zich afvragen of dit gerechtvaardigd was. Het is daarom wellicht interessant om een (her-) ijkking boven 1 K te verrichten.



Figuur II.16 . De hier gemeten s.w. samen met de data beneden 1.3 K van Koppen et al. Deze auteurs hebben verschillende aanpassingen gemaakt (1 t/m 4) om hun meetpunten te beschrijven. Aanpassing 3 komt het beste overeen met de hier gemeten s.w. en bevat een $\gamma(0)$ van 3 mJ/molK^2 [KOP89].

HOOFDSTUK II.7 CONCLUSIES EN SUGGESTIES

In de s.w. van het onderzochte BiCaSrCuO-preparaat zou een lineaire term kunnen voorkomen. De waarde van de coëfficiënt $\gamma(B)$ van deze term is vergelijkbaar met die van andere BiCaSrCuO-preparaten in de literatuur en is lager dan die van YBaCuO-preparaten. In $\gamma(B)$ treedt geen duidelijke toename of ontwikkeling op wanneer het magneetveld wordt verhoogd, terwijl in de literatuur regelmatig gewag wordt gemaakt van constante waarden van $d\gamma/dB$. Over de achtergrond van $\gamma(B)$ bestaat nog niet veel duidelijkheid.

Voor de roosterbijdrage tot de s.w. kan grofweg een Debijetemperatuur van 250 K worden bepaald. Dit is in goede overeenstemming met de waarden die voor andere BiCaSrCuO-preparaten worden gemeld.

De upturn in de s.w. lijkt overeen te komen met een Schottky-anomalie die wordt veroorzaakt door een verontreinigingsfase (misschien een bismuthrijke fase), die in een concentratie van ongeveer 1 molprocent aanwezig zou kunnen zijn. Het is echter ook niet uitgesloten dat de upturn een spinglas achtergrond heeft. Om meer zekerheid te verkrijgen omtrent de aard van de upturn kan worden overwogen om de susceptibiliteit bij lage temperaturen te meten.

De hier gemeten s.w. lijkt in redelijke overeenstemming met de data van Koppen *et al.* beneden 1 K. Hun meetpunten boven 1 K lijken echter te hoog te liggen. Het is mogelijk dat dit het gevolg is van het extrapoleren van de temperatuur-ijking van hun meetopstelling. Het is daarom wellicht interessant om een (her-) ijking boven 1 K te verrichten. Daarnaast zou van de ^3He -opstelling gebruik kunnen worden gemaakt om metingen beneden 1.6 K te verrichten die niet alleen overlappen met de metingen van Koppen *et al.* maar misschien ook meer informatie opleveren over de upturn.

De metingen die door Koppen zijn verricht hadden onder meer als doel een vergelijking tussen de s.w. van een wel en een niet zónegesmolten preparaat te trekken. In [CHE89] is gebleken dat de metingen beneden 1 K hierover geen uitsluitel konden bieden. Daarom kan worden overwogen om ook boven 1 K s.w. metingen te verrichten aan het zónegesmolten preparaat.

LITERATUURLIJST

- [ABR57] A.A. Abrikosov, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 32 (1957), 1442; Soviet Phys. JETP 5 (1957), 1174
- [ALM78] J.R.L. de Almeida en D.J. Thouless, J. Phys. A11 (1978), 983
- [AMB63] V. Ambegaokar en A. Baratoff, Phys. Rev. Lett. 10 (1963), 486; erratum 11 (1963), 104
- [AND87] P.W. Anderson, Science 235 (1987), 1196. Voor verdere bestudering kan men zich bijvoorbeeld wenden tot:
P.W. Anderson, Mat. Res. Bull. 8 (1973), 153
G. Baskaran, Z. Zou en P.W. Anderson, Solid State Comm. 63 (1987), 63
- [ATZ88] U. Atzmony, R.D. Shull, C.K. Chiang, L.J. Swartzendruber, L.H. Bennett en R.E. Watson, J. Appl. Phys. 63 (1988), 4179
- [BAR57] J. Bardeen, L.N. Cooper en J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108 (1957), 1175
- [BAR82] A. Barone en G. Paterno, Physics and Applications of the Josephson Effect (Wiley-Interscience, New York 1982)
- [BEA62] C.P. Bean, Phys. Rev. Lett. 8 (1962), 250
- [BED86] J.G. Bednorz en K.A. Müller, Z. Phys. B 64 (1986), 189
- [BEN88] P.J.M. van Bentum en A.T.A.M. de Waele, Nederlands Tijdschrift voor Natuurkunde A54(2) (1988), 56
- [BRE89] E.H.H.M. Brentjens, afstudeerverslag T.U.E. (1989)
- [CAR87] J.F. Carolan, W.N. Hardy, R. Krahn, J.H. Brewer, R.C. Thompson en A.C.D. Chaklader, Solid St. Comm. 64 (1987), 717
- [CAS89] R. Caspary, A. Höhr, H. Spille, F. Steglich, H. Schmidt, R. Ahrens, H. Rietschel, Y.F. Yan en Z.X. Zhao, Europhys. Lett. 8 (1989), 639
- [CHE89] Chen Gang, W. Schram, R.W. van der Heijden, A.T.A.M. de Waele, H.M. Gijssman, J.H.P.M. Emmen, K. Kopinga en V.A.M. Brabers, Journal of the Less-Common Metals 151 (1989), 177
- [CLE88] J.R. Clem, Physica C 153-155 (1988), 50
- [COE89] J.M.D. Coey, S. von Molnar en A. Torressen, Journal of the Less-Common Metals 151 (1989), 191
- [COL88a] S.J. Collocott, R. Driver, C. Andrikidis en F. Pavese, Physica C 156 (1988), 292
- [COL88b] S.J. Collocott, R. Driver, H.K. Welsh en C. Andrikidis, Physica C 152 (1988), 401
- [COL71] J. Colpa, Physica 56 (1971), 185

- [DAL89] J.H.J. Dalderop, privé communicatie
- [DER88] H. Dersch en G. Blatter, Phys. Rev. B 38 (1988), 11391
- [DEU69] G. Deutscher en P.G. de Gennes, in *Superconductivity*, uitgegeven door R.D. Parks (Marcel Dekker, New York 1969), Vol. 2 , p. 1005
- [EBN85] C. Ebner en D. Stroud, Phys. Rev. B 31 (1985), 165
- [ECK88] D. Eckert, A. Junod, A. Bezinge, T. Graf en J. Muller, J. Low Temp. Phys. 73 (1988), 241
- [ELT89] S.J.E.A. Eltink, afstudeerverslag T.U.E. (1989)
- [EMM88a] J.H.P.M. Emmen, afstudeerverslag T.U.E. (1988)
- [EMM88b] J.H.P.M. Emmen, W.J.M. de Jonge, C. v.d. Steen, J.H.J. Dalderop, P.M.A. Geppaart en V.A.M. Brabers, Solid State Comm. 66 (1988), 1089
- [EMM89a] J.H.P.M. Emmen, V.A.M. Brabers, W.J.M. de Jonge, C. v.d. Steen, J.H.J. Dalderop, P.M.A. Geppaart en K. Kopinga, Journal of the Less-Common Metals 151 (1989), 63
- [EMM89b] J.H.P.M. Emmen, privé communicatie
- [FER89] M. Ferretti, De Ingenieur 7/8 (1989), 28
- [FET69] A.L. Fetter en P.C. Hohenberg, in *Superconductivity*, uitgegeven door R.D. Parks (Marcel Dekker, New York 1969), Vol. 2, p. 817
- [FIS88a] R.A. Fisher, S. Kim, S.E. Lacy, N.E. Phillips, D.E. Morris, A.G. Markelz, J.Y.T. Wei en D.S. Ginley, Phys. Rev. B 38 (1988), 11942
- [FIS88b] R.A. Fisher, J.E. Gordon en N.E. Phillips, Journal of Superconductivity 1 (1988), 231
- [FON59] S. Foner, Rev. Sci. Instr. 30 (1959), 548
- [FRI79] J. Friedel, Dislocations in Solids (Vol. 1), uitgegeven door F.R.N. Nabarro (North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1979)
- [FUK88] H. Fukuyama, Y. Hasegawa en Y. Suzumura, Physica C 153-155 (1988), 1630
- [GAN84] P. Ganguly en C.N.R. Rao, J. Sol. State Chem. 53 (1984), 193
- [GEN64] P.G. de Gennes, Rev. Mod. Phys. 36 (1964), 225
- [GIN87] D.S. Ginley, E.L. Venturini, J.F. Kwak, R.J. Baughman, B. Morosin, en J.E. Schirber, Phys. Rev. B 36 (1987), 829
- [GIO87] C. Giovanella, C. Chappert, P. Beauvillain en G. Collin, International Journal of Modern Physics B 1 (1987), 1011
- [GIN50] V.L. Ginzburg en L.D. Landau, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 20 (1950), 1064
- [GOL87] B. Golding, N.O. Birge, W.H. Haemmerle, R.J. Cava en E. Rietman, Phys. Rev. B 36 (1987), 5606

- [GOP66] E.S.R. Gopal, *Specific Heats at Low Temperatures* (Plenum Press, New York, 1966)
- [GOR60] L.P. Gor'kov, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* 37 (1960), 1407; *Soviet Phys. JETP* 10 (1960), 998
- [HEN85] E. Hendriks, afstudeerverslag T.H.E. (1985)
- [HUN81] S. Hunklinger en M. v. Schickfus, in *Amorphous Solids*, uitgegeven door W.A. Phillips (Springer, Berlin, 1981) p.81
- [JOS69] B.D. Josephson, in *Superconductivity*, uitgegeven door R.D. Parks (Marcel Dekker, New York 1969), Vol.1, p. 423
- [JUN89] A. Junod, D. Eckert, G. Triscone, J. Muller en V.Y. Lee, M^2 HTSC (Stanford) conferentiebijdrage; te verschijnen in *Physica C*
- [KIM63] Y.B. Kim, C.F. Hempstead en A.R. Strnad, *Phys. Rev.* 129 (1963), 528
- [KIM69] Y.B. Kim en M.J. Stephen, in *Superconductivity*, uitgegeven door R.D. Parks (Marcel Dekker, New York 1969), Vol.2, p. 1107
- [KIV88] S. Kivelson en D.S. Rokhsar, *Physica C* 153-155 (1988), 531
- [KOP76] K. Kopinga, proefschrift T.H.E. (1976)
- [KOP89] H.D. Koppen, afstudeerverslag T.U.E. (1989)
- [KUE88] H. Küpfer, I. Apfelstedt, R. Flükiger, C. Keller, R. Meier-Hirmer, B. Runtsch, A. Turowski, U. Wiech en T. Wolf, *Cryogenics* 28 (1988), 650
- [KUM87] H. Kumakura, K. Togano, M. Fukutomi, M. Uehara en K. Tachikawa, *Jap. J. of Appl. Phys.* 26 (1987), L655
- [KUM88] K. Kumagai en Y. Nakamura, *Physica C* 152 (1988), 286
- [LAR87] D.C. Larbalestier, M. Däumling, X. Cai, J. Seuntjens, J. McKinnell, D. Hampshire, P. Lee, C. Meingast, T. Willis, H. Muller, R.D. Ray, R.G. Dillenburg, E.E. Hellstrom en R. Joynt, *J. Appl. Phys.* 62 (1987), 3308
- [LEN89] S.K.J. Lenczowski, afstudeerverslag T.U.E. (1989)
- [LOB83] C.J. Lobb, D.W. Abraham en M. Tinkham, *Phys. Rev. B* 27 (1983), 150
- [MAE84] F. v.d. Maesen en J.C.J.M. Terhell, dictaat *Vaste-Stoffysica T.U.E.* (nr. 3414, 1984)
- [MAK65] K. Maki, *Phys. Rev.* 139 (1965), A702
- [MAY88] J.L. Mayo, *Superconductivity, The Threshold of a New Technology* (TAB Books Inc., U.S.A. 1988)
- [MCG88] T.R. McGuire, S.A. Shivashankar, S.J. La Placa, G.V. Chandrashekar, R.F. Böhme, T.M. Shaw, D.S. Lee, M.W. Shafer en J.J. Cuomo, *J. Appl. Phys.* 64 (1988), 5792
- [MOL88] S. von Molnar, A. Torressen, D. Kaiser, F. Holtzberg, en T. Penney,

- Phys. Rev. B 37 (1988), 3762
- [MOO84] K. Moorjani en J.M.D. Coey, *Magnetic Glasses* (Elsevier, A'dam 1984)
- [MUL87a] K.A. Müller, M. Takashige en J.G. Bednorz, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987), 1143
- [MUL87b] K.A. Müller, K.W. Blazey, J.G. Bednorz en M. Takashige, *Physica* 148B (1987), 149
- [OUR87] A. Ourmazd, J.A. Rentschler, W.J. Skocpol en D.W. Johnson Jr., *Phys. Rev. B* 36 (1987), 8914
- [OUS87] M. Oussena, S. Senoussi en G. Collin, *Europhys. Lett.* 4 (1987), 625
- [PET71] B.W. Petley, *An Introduction to the Josephson Effects* (Mills & Boon Limited, Londen 1971)
- [PHI72] W.A. Phillips, *J. of Low Temp. Phys.* 7 (1972), 351
- [PHI89] N.E. Phillips, R.A. Fisher, J.E. Gordon en S. Kim, M^2 HTSC (Stanford) conferentiebijdrage; te verschijnen in *Physica C*
- [PRI86] R. Prins, dictaat *Chemische Fysica T.H.E.* (nr. 6711, 1986)
- [RAV89] G. Ravi Kumar en P. Chaddah, *J. of Superconductivity* 2 (1989), 247
- [ROS69] A.C. Rose-Innes en E.H. Rhoderick, *Introduction to Superconductivity* (Pergamon Press, Oxford 1969)
- [ROS63] H.M. Rosenberg, *Low Temperature Solid State Physics* (Clarendon Press, Oxford 1963)
- [SCH78] P.P.J.M. Schram en D.J. de Vries, dictaat *Thermische Verschijnselen T.H.E.* (nr. 3311, 1978)
- [SEN88] S. Senoussi, M. Oussena, J. Bieri, J. Arabski en R. Reich, in *Proc. Latin American Conf. on High Temperature Superconductivity, Rio de Janeiro, May 1988*
- [SER88] M. Sera, S. Kondoh, K. Fukuda en M. Sato, *Solid State Comm.* 66 (1988), 1101
- [SHI84] W.Y. Shih, C. Ebner en D. Stroud, *Phys. Rev. B* 30 (1984), 134
- [STU89] S.E. Stupp en D.M. Ginsberg, *Physica C* 158 (1989), 299
- [SWA89] H.J.M. Swagten, privé communicatie
- [SWA72] R.A. Swalin, *Thermodynamics of Solids* (Wiley-Interscience, 2e editie, Londen 1972), p.31
- [SWA62] P.S. Swartz, *Phys. Rev. Letters* 9 (1962), 448
- [TAR89] J.-M. Tarascon, P. Barboux, G.W. Hull, R. Ramesh, L.H. Greene, M. Giroud, M.S. Hegde en W.R. McKinnon, *Phys. Rev. B* (ter perse)
- [TIE79] C.L. Tien en J. H. Lienhard, *Statistical Thermodynamics* (Hemisphere Publ. Corp., McGraw-Hill, Washington 1979)

- [TRA74] R.J. Trainor en D.C. McCallum, Phys. Rev. B 9 (1974), 2145
- [UEH88] M. Uehara, Y. Asada, H. Maeda, en K. Ogawa, Jap. J. of Appl. Phys. 27 (1988), L665
- [YES88] Y. Yeshurun en A.P. Mazolemoff, Phys. Rev. Lett. 60 (1988), 2202

APPENDICES

Appendix I Eenvoudige berekeningen in het model van Dersch en Blatter.

1) Het magnetisch veld H in de supergeleider en het externe veld H_0 zijn aan elkaar verbonden via

$$H = H_0 - \mathcal{D} M = H_0 - \mathcal{D} \left(\frac{B}{\mu_0} - H \right) . \quad (\text{AI.1})$$

Beneden H_{c1J} is een magdelijk preparaat perfect diamagnetisch ($B = 0$), zodat

$$-\mathcal{D} M = -\mathcal{D} (0 - H) . \quad (\text{AI.2})$$

Vervanging van H door $H_0 - \mathcal{D} M$ geeft nu direct

$$-M = \frac{H_0}{(1 - \mathcal{D})} . \quad (\text{AI.3})$$

2) Voor $H_{c2J} \leq H \leq H_{c1g}$ is $\langle B \rangle = \mu_0 \mu_{\text{eff}} H$. Dit betekent dat $B^* = \mu_0 \mu_{\text{eff}} H_{c2J}$ en dat $-M = (1 - \mu_{\text{eff}}) H$. Met (AI.1) is dit te schrijven als

$$-M = (1 - \mu_{\text{eff}}) (H_0 - \mathcal{D} M) . \quad (\text{AI.4})$$

De magnetisatie naar een kant halen geeft

$$-M (1 - [1 - \mu_{\text{eff}}] \mathcal{D}) = (1 - \mu_{\text{eff}}) H_0 . \quad (\text{AI.5})$$

De helling van de $m(H_0)$ -curve in dit interval volgt dan uit

$$-M = \frac{(1 - \mu_{\text{eff}}) H_0}{1 - (1 - \mu_{\text{eff}}) \mathcal{D}} . \quad (\text{AI.6})$$

3). Het externe veld H_0^* waarbij de $m(H_0)$ -curve sluit kan worden bepaald via de vergelijkingen (AI.1) en (AI.6) in dit punt:

$$H = H_0^* + \frac{(1 - \mu_{\text{eff}}) \mathcal{D} M}{1 - (1 - \mu_{\text{eff}}) \mathcal{D}} = \frac{H_0^*}{1 - (1 - \mu_{\text{eff}}) \mathcal{D}}, \quad (\text{AI.7})$$

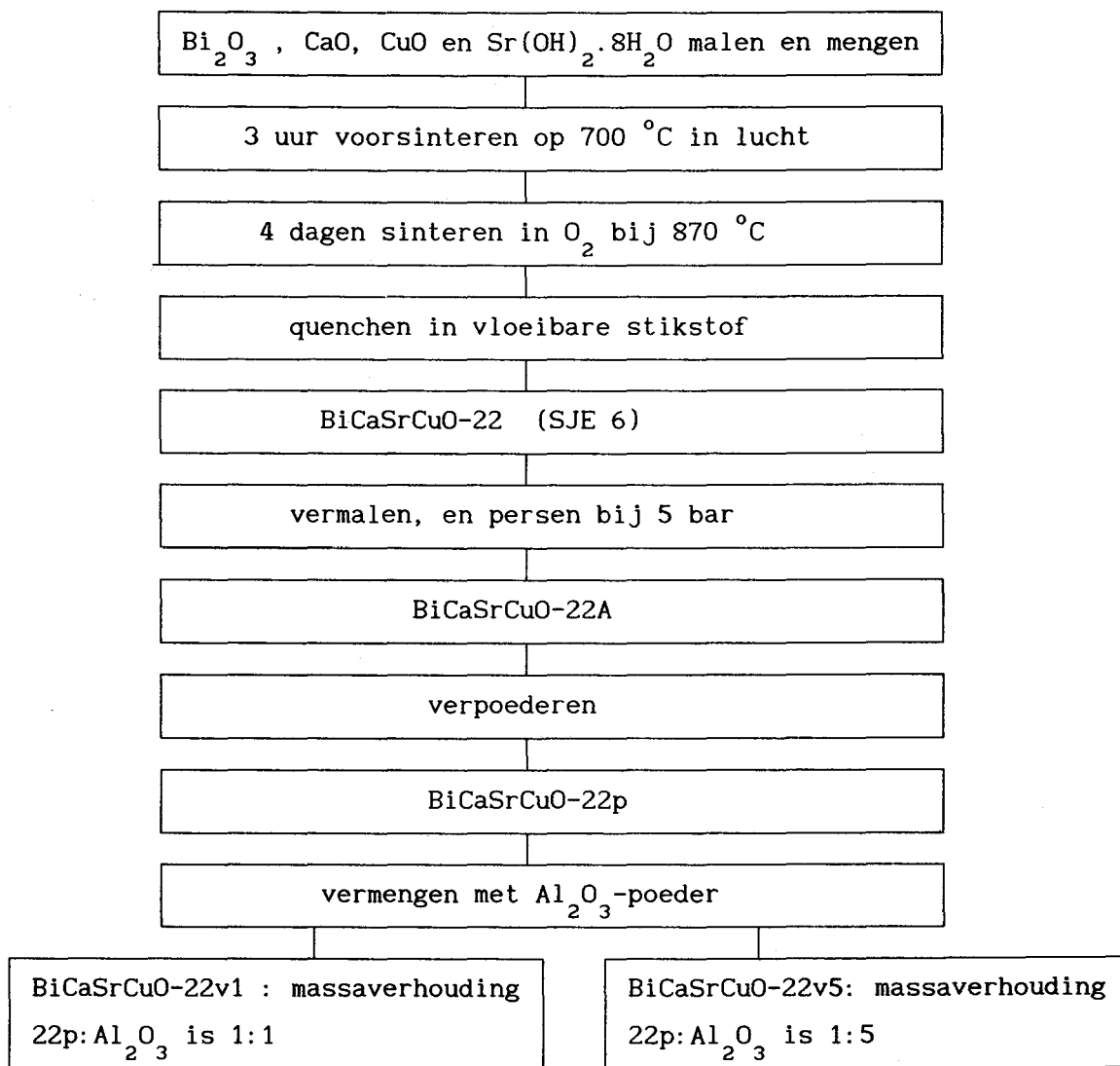
zodat

$$H_0^* = H (1 - [1 - \mu_{\text{eff}}] \mathcal{D}) = \frac{1 - [1 - \mu_{\text{eff}}] \mathcal{D}}{\mu_0 \mu_{\text{eff}}} B^* . \quad (\text{AI.8})$$

Appendix II Preparatie

In deze appendix wordt de preparatie van de hier gebruikte BiCaSrCuO-preparaten wat gedetailleerder beschreven dan in de tabellen I.1a en I.1b.

II.1 De 1112-preparaten



II.2 De zonegesmolten 2122-preparaten

Voor details over het zónesmelten van deze preparaten wordt verwezen naar [EMM89a].

Bi_2O_3 , CaCO_3 , $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en CuO (mol-
verhouding 2:1.17:2:2) mengen, malen en persen

op $760\text{ }^\circ\text{C}$ voorsinteren; vervolgens verpoederen

3 uur verhitten ($780\text{ }^\circ\text{C}$),
gevolgd door malen, mengen en persen

15 uur in oven bij $800\text{ }^\circ\text{C}$; gequenched in lucht

mengen en malen; 3 staven persen bij 20 bar

staaf 2 48 uur in lucht sinteren bij $839\text{ }^\circ\text{C}$

in oven afkoelen tot $200\text{ }^\circ\text{C}$; daarna in buitenlucht

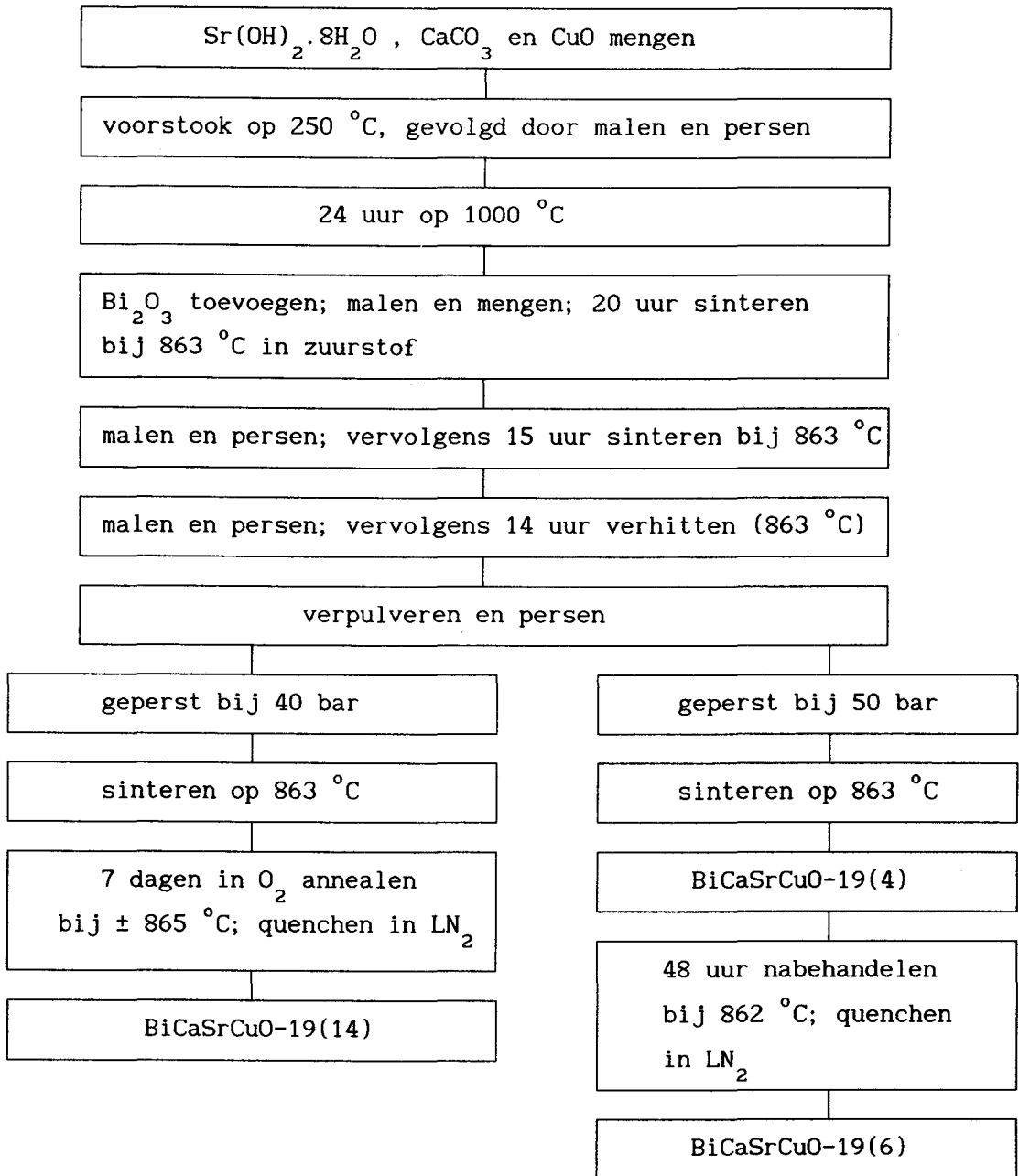
malen; persen bij 40 bar, gevolgd door 16 uur
verhitten ($862\text{ }^\circ\text{C}$) in lucht)

afkoelen in oven tot $430\text{ }^\circ\text{C}$, daarna in buiten-
lucht. Zónesmelten

1 week nabehandeld op $856\text{ }^\circ\text{C}$ in O_2

BiCaSrCuO-66(3)

II.3 De niet-zonegesmolten 2122-preparaten

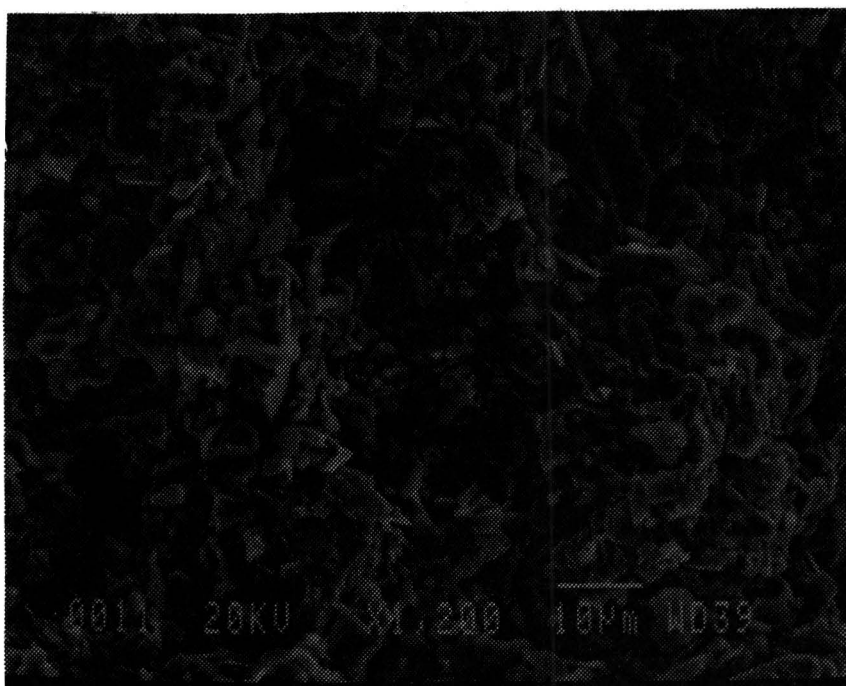


Appendix III SEM-opnamen van BiCaSrCuO-preparaten

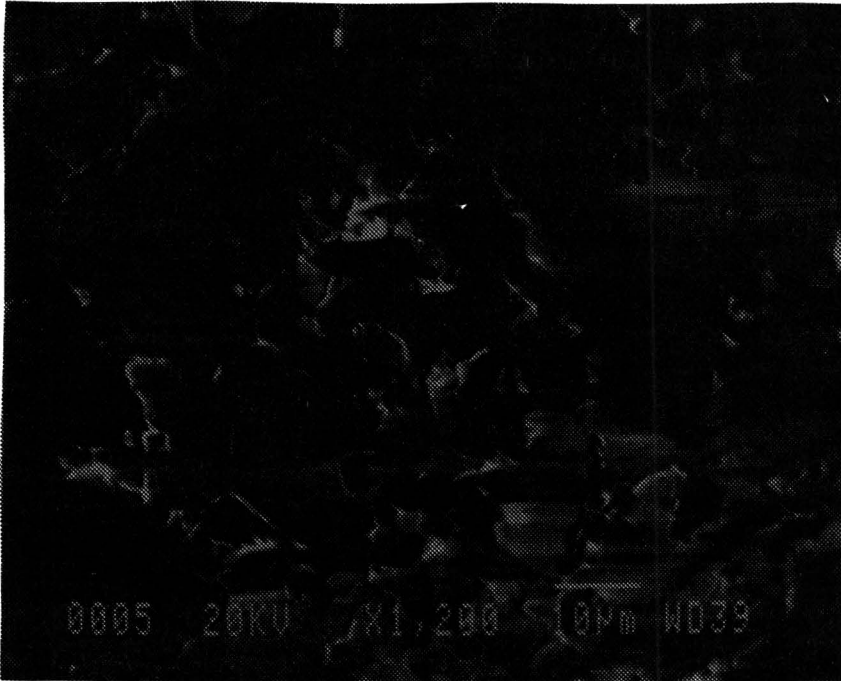
In deze appendix zijn de SEM-opnamen verzameld van de preparaten waarvoor hystereselussen zijn gemeten.



BiCaSrCuO-22



BiCaSrCuO-22A



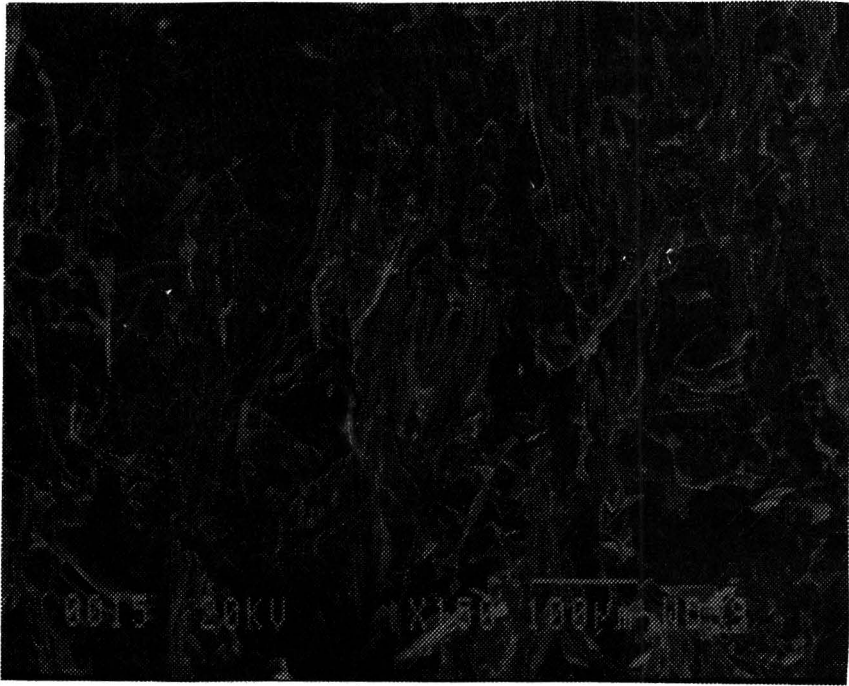
BiCaSrCuO-22v1



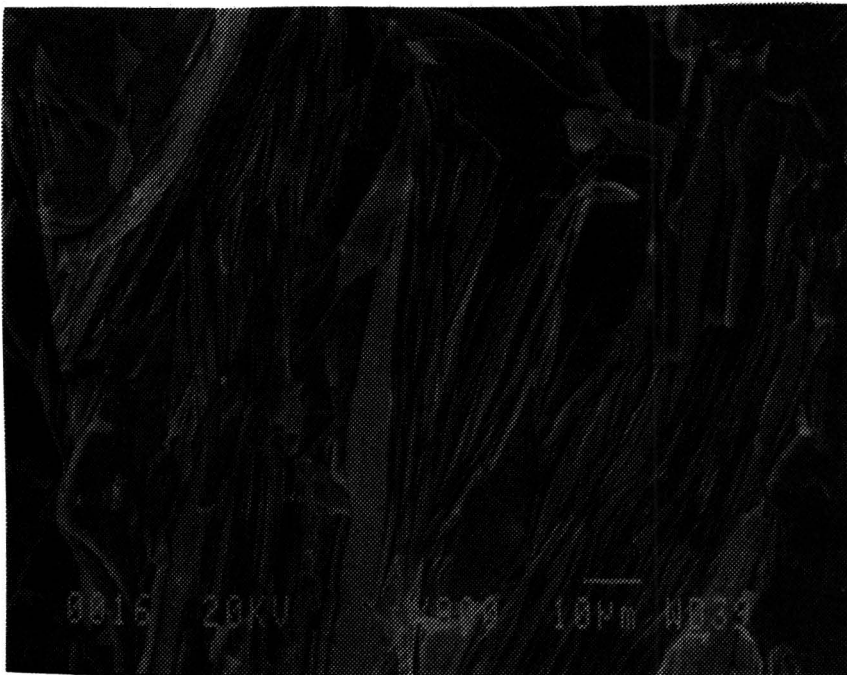
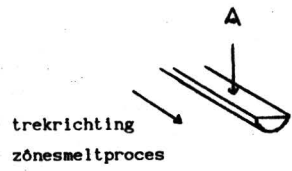
BiCaSrCuO-66(3)

trekrichting
zónesmeltproces

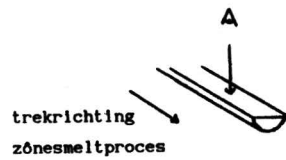


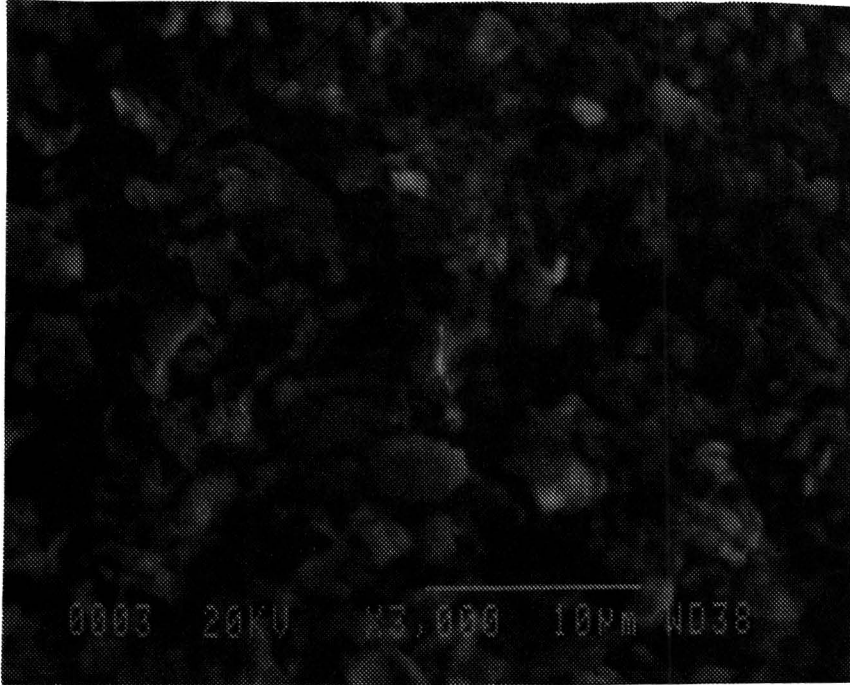


BiCaSrCuO-66(3)



BiCaSrCuO-66(3)
(detailopname)

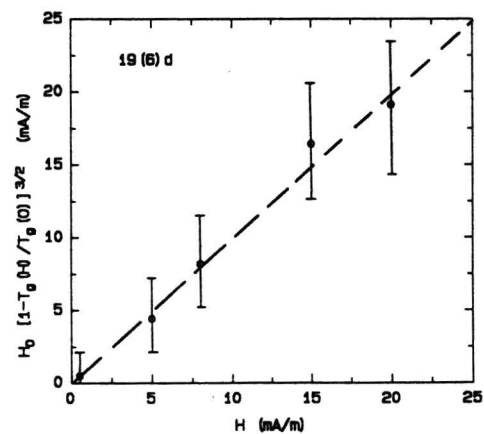
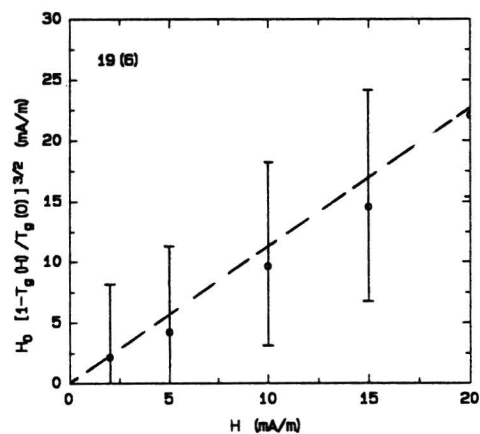
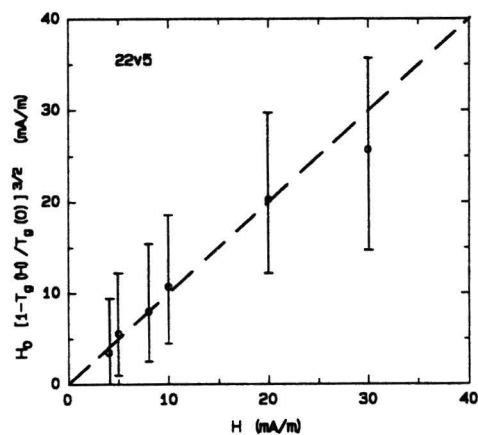
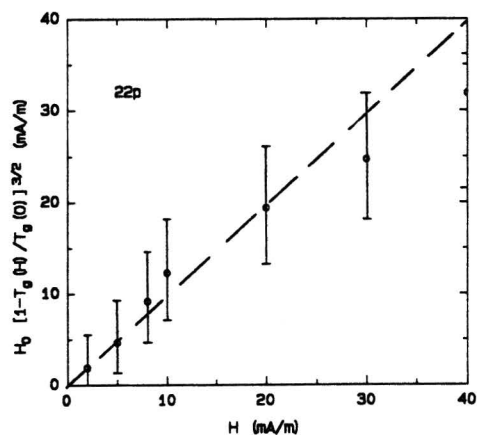
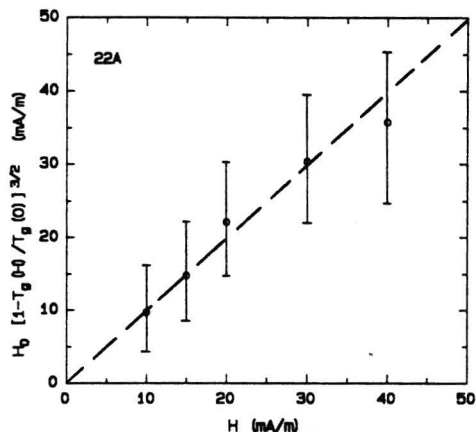
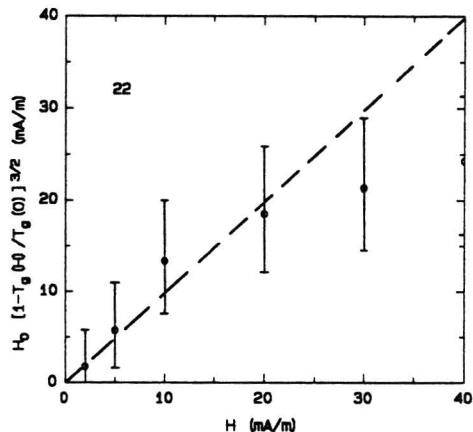




BiCaSrCuO-19(6)

Appendix IV DAT-lijnen van BiCaSrCuO-preparaten (aanvulling)

In § I.6.6 zijn voor preparaat 22v1 de temperaturen $T_g(H)$ waarbij spin-glas gedrag zou beginnen tegen het veld uitgezet als een De Almeida-Thouless (DAT-) lijn. Hetzelfde is gedaan voor de overige preparaten waarvoor de FC en ZFC metingen bij hoge temperaturen elkaar overlappen. De m.b.v. miniquad bepaalde DAT-lijnen worden aangegeven met onderbroken lijnen.



Appendix V Meissnerfracties van BiCaSrCuO-preparaten (aanvulling)

In § I.6.7 is voor preparaat 22A het verloop van de Meissnerfractie als functie van het magneetveld weergegeven. In deze appendix wordt dit verloop voor alle andere preparaten weergegeven. De doorgetrokken lijnen representeren de exponentieel afnemende aanpassingsfuncties die m.b.v. miniquad zijn bepaald. De limietwaarden a_1 worden aangegeven door de onderbroken lijnen.

