

## Dissertation

# **Anisotrope magnetische Eigenschaften von supraleitenden Magnesiumdiborid Einkristallen unter dem Einfluss von Neutronenbestrahlung und Dotieren mit Kohlenstoff**

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der technischen Wissenschaften

unter der Leitung von

Univ. Prof. Dr. Dr. h.c. H. W. Weber  
Atominstitut der Österreichischen Universitäten (E141)  
Technische Universität Wien

eingereicht an der Technischen Universität Wien  
Fakultät für Physik

von

Dipl.-Ing. Christian Krutzler  
7423 Pinkafeld  
Matrikelnummer: 9125282

## Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war, den Einfluss unterschiedlicher Defektstrukturen auf die anisotropen magnetischen Eigenschaften von supraleitenden  $\text{MgB}_2$  Einkristallen zu untersuchen. Dafür standen einerseits Einkristalle mit unterschiedlicher Kohlenstoffdotierung zur Verfügung, andererseits wurden in  $\text{MgB}_2$  Defekte durch die Bestrahlung mit Neutronen erzeugt.

Die Bestimmung der feldabhängigen, reversiblen Parameter erfolgt in diesem durch Zweibandsupraleitung geprägten Material für das Regime kleiner Felder nahe  $H_{c1}$ , sowie den Bereich hoher Felder nahe  $H_{c2}$ . Dabei zeigen sich für die Änderung dieser reversiblen Parameter ähnliche Trends für beide Arten von Defekten. Die Sprungtemperatur nimmt nahezu linear mit steigender Dotierung und Fluenz ab, wobei die Breite des supraleitenden Übergangs wesentlich durch die Homogenität der erzeugten Defektstruktur beeinflusst wird. Für beide Arten von Defekten kommt es zu einer Erhöhung der oberen kritischen Felder. Dieser Effekt ist beim Dotieren stärker ausgeprägt als beim Bestrahlen mit Neutronen. Die Anisotropie nimmt mit zunehmender Defektdichte ab, durch das Absenken der Sprungtemperatur um rund 16 K an bestrahlten Proben wird das Material isotrop. Weiters nehmen die Kohärenzlänge und ebenso die unteren kritischen Felder ab, die magnetische Eindringtiefe und der GL Parameter mit größeren Fluenzen und Dotierungskonzentrationen zu. Für das thermodynamische kritische Feld und damit auch für die Kondensationsenergie wird in dotierten Kristallen eine Abnahme mit zunehmender Dotierung nachgewiesen.

Ein Vergleich der irreversiblen Eigenschaften von bestrahlten und dotierten Proben zeigt signifikante Unterschiede für die zwei Arten von Defekten. Bei der Neutronenbestrahlung kommt es zu einem ausgeprägten Fishtaileffekt, welcher im Rahmen eines Übergangs des Flussliniengitters von einem geordneten in einen ungeordneten Zustand analysiert wird. Die Größe der erzeugten Defekte liegt in der Größenordnung von einigen nm, was durch TEM Untersuchungen unterstützt wird. Hingegen zeigen dotierte Kristalle ein gänzlich anders Verhalten. Im Bereich kleiner Felder kommt es mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt sogar zu einer Abnahme der Hysterese, was jedoch durch die Änderungen in den reversiblen Parametern erklärt wird. Die erzeugten Defekte machen sich erst bei hohen Feldern nahe  $H_{c2}$  durch einen kleinen Fishtail bemerkbar. Eine Analyse desselben, wiederum im Rahmen eines Übergangs des Flussliniengitters, resultiert in einer Defektgröße von rund 0.3 nm für alle untersuchten Kohlenstoffkonzentrationen, was vergleichbar ist mit dem Gitterparameter von  $\text{MgB}_2$ . Dabei geht man von der Annahme aus, dass die Defektdichte mit der Kohlenstoffkonzentration der Probe identifiziert werden kann. In bestrahlten dotierten Proben dominieren wiederum die größeren Defekte aus der Neutronenbestrahlung die irreversiblen Eigenschaften des Materials.

Defekte als Folge der Bestrahlung mit Neutronen und als Folge der Dotierung mit Kohlenstoff können also bezüglich ihrer Größe unterschieden werden. Hinsichtlich der effizienteren Verankerung des Flussliniengitters stellen die größeren Defekte aus der Neutronenbestrahlung, welche die Dimension der Kohärenzlänge in diesem Material haben, die bessere Defektmatrix zur Verfügung.

## Abstract

In the present work the influence of different defect structures on the anisotropic magnetic properties of superconducting  $\text{MgB}_2$  single crystals is investigated. Different kinds of defects were created by means of carbon doping and neutron irradiation.

Due to two-band superconductivity, the reversible parameters of this material are essentially field dependent. These parameters are determined for the regime of low fields near the lower critical field and also for high fields near the upper critical field. Concerning the reversible properties, both kinds of defects show a rather similar effect with increasing defect density. The critical temperature decreases nearly linearly with increasing doping level and neutron fluence, the width of the transition is highly dependent on the homogeneity of the created defect structure. The upper critical fields increase for both kinds of defects, the effect being larger for carbon doping than for irradiation. The anisotropy decreases with increasing defect density. After reducing the critical temperature by about 16 K the system becomes isotropic, which is achieved by neutron irradiation to a high fluence. Further reversible parameters, like the coherence length and the lower critical fields, decrease, whereas the penetration depth and the GL parameter increase at higher doping concentration and increasing fluence. For the thermodynamical critical field and, hence, the condensation energy a decrease with increasing defect density is found in the carbon doped samples.

A comparison of the irreversible properties reveals significant differences in carbon doped and neutron irradiated samples. After neutron irradiation a large fishtail effect is found, which is analysed within the model of an order-disorder transition of the flux line lattice. The dimension of the defects created by neutron irradiation turns out to be several nm, which is supported to some extent by TEM investigations. In carbon doped samples a rather different irreversible behaviour is found. In the region of low fields, the hysteresis even decreases with increasing carbon content, but this can be nicely explained by the changes in the reversible properties. The defects show up only at high fields near the upper critical field by a small fishtail effect. An analysis of this fishtail within the model also used for the irradiated samples reveals a defect size of about 0.3 nm for crystals doped between 3.8 and 9.5% carbon. This is close to the lattice parameter in  $\text{MgB}_2$ , which supports the assumption made in this analysis, namely that the defect density is identical to the carbon concentration. The combination of both kinds of defects in irradiated doped samples shows, that the irreversible properties are again dominated by the defects created by neutron irradiation.

Therefore, the defects induced by doping and irradiation can be distinguished by their size. Concerning the pinning properties of the material, the larger defects due to irradiation provide the more efficient defect matrix, because the size of these defects is comparable to the coherence length in  $\text{MgB}_2$ .

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>2</b>
2.1	London Modell . . . . .	2
2.2	Ginzburg Landau Modell . . . . .	3
2.3	Verankerung von Flusslinien in Typ-II Supraleitern . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Magnesiumdiborid</b>	<b>7</b>
<b>4</b>	<b>Neutronenbestrahlung</b>	<b>11</b>
<b>5</b>	<b>Dotieren mit Kohlenstoff</b>	<b>13</b>
<b>6</b>	<b>Messmethoden und Auswertung</b>	<b>16</b>
6.1	Induktive Messmethoden . . . . .	16
6.1.1	SQUID Magnetometrie . . . . .	16
6.1.2	VSM . . . . .	17
6.2	Nichtinduktive Messmethoden . . . . .	18
6.2.1	Torque . . . . .	18
6.2.2	Resistive Messungen . . . . .	18
6.3	Auswertung . . . . .	19
6.3.1	Reversible Magnetisierungskurven . . . . .	19
6.3.2	Kritische Stromdichte $J_c$ . . . . .	19
<b>7</b>	<b>Proben</b>	<b>21</b>
<b>8</b>	<b>Resultate</b>	<b>28</b>
8.1	Resistive Messungen an $MgB_2$ Einkristallen . . . . .	28
8.2	Torque Messungen an dotierten $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ Einkristallen . . . . .	37
8.3	Neutronenbestrahlte $MgB_2$ Einkristalle . . . . .	42
8.4	Reversible Eigenschaften von dotierten $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ Einkristallen . . . . .	50
8.4.1	Oberes kritisches Feld und Kohärenzlänge . . . . .	50
8.4.2	Magnetische Eindringtiefe . . . . .	54
8.4.3	Anisotropie . . . . .	58
8.4.4	Unteres kritisches Feld $H_{c1}$ . . . . .	61
8.4.5	Thermodynamisches kritisches Feld $H_c$ . . . . .	65
8.4.6	Ginzburg Landau Parameter . . . . .	65
8.4.7	Zusammenfassung der reversiblen Parameter . . . . .	66
8.5	Irreversible Eigenschaften von dotierten $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ Einkristallen . . . . .	68
8.6	Bestrahlung dotierter Proben . . . . .	72
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>79</b>

# Abbildungsverzeichnis

3.1	Die hexagonale, schichtförmige Kristallstruktur von $\text{MgB}_2$ .	7
3.2	Bandstruktur von $\text{MgB}_2$ in verschiedenen kristallographischen Richtungen der Einheitszelle.	8
3.3	Fermifläche von $\text{MgB}_2$ mit den durch die Farbcodierung gekennzeichneten Bereichen unterschiedlicher Elektron-Phonon Kopplung.	9
5.1	Änderungen in der Bandstruktur von $\text{MgB}_2$ infolge von zunehmendem Kohlenstoffgehalt.	14
6.1	Aus einer Loop Messung berechnete reversible und irreversible magnetische Momente. Inset: reversible Magnetisierungskurve als Funktion der magnetischen Induktion $B$ .	20
7.1	$T_c$ Messung an dotierten Proben im Vergleich mit $\text{MgB}_2$ .	22
7.2	Vergleich von Übergangsbreiten an dotierten und bestrahlten Proben mit $\text{MgB}_2$ .	24
7.3	Reduktion der Sprungtemperatur für Neutronenbestrahlung und das Dotieren mit Kohlenstoff.	26
7.4	Breite $\Delta T_c$ des supraleitenden Übergangs unter dem Einfluss unterschiedlicher Defekte als Funktion der Defektdichte.	27
8.1	Kontaktierung von $\text{MgB}_2$ Einkristallen.	28
8.2	Resistive Messungen an der Probe AN198-3 für $H \parallel c$ .	29
8.3	Resistive Messungen an der Probe AN198-3 für $H \parallel ab$ .	30
8.4	Magnetwiderstand als Funktion des angelegten Feldes, Köhler Plot. Einfluss unterschiedlicher Transportströme.	31
8.5	Oberes kritisches Feld $H_{c2}$ der Probe AN198-3 aus resistiven und induktiven Messungen.	32
8.6	Vergleich der Anisotropie aus resistiven mit induktiven Messungen.	33
8.7	Magnetisierungsmessungen an einem in der Reflektorposition bestrahlten $\text{MgB}_2$ Einkristall in zwei unterschiedlichen äußeren Feldern.	33
8.8	Rissbildung in den Spannungskontakten bei resistiven Messungen.	35
8.9	Hintergrund in Torque Messungen.	37
8.10	Auswertung von Torque Messungen.	38
8.11	Torque Messungen an der Probe AN315-2.	39
8.12	Vergleich des hysteretischen Peaks in Torque Messungen in Abhängigkeit von der Dotierung.	40
8.13	$T_c$ Messungen an reflektorbestrahlten Proben.	42
8.14	Variation der Sprungtemperatur und der Übergangsbreite als Funktion der Fluenz.	43
8.15	Obere kritische Felder von reflektorbestrahltem $\text{MgB}_2$ .	43
8.16	Anisotropie von reflektorbestrahltem $\text{MgB}_2$ .	44
8.17	Loop Messungen an reflektorbestrahlten Proben in Abhängigkeit der Fluenz.	45
8.18	Loop Messungen an reflektorbestrahlten Proben in Abhängigkeit der Temperatur.	45

8.19	Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte bei reflektorbestrahlten Proben. . .	46
8.20	Kritische Stromdichte von reflektorbestrahlten Proben in Abhängigkeit der Fluenz. . .	46
8.21	Vergleich von Loop Messungen an einer reflektorbestrahlten und einer im ZBR be- strahlten Probe. . . . .	47
8.22	Temperaturabhängigkeit der drei charakteristischen Felder eines Fishtails an einer re- flektorbestrahlten Probe. . . . .	48
8.23	$H_{c2}$ für dotierte Einkristalle im Vergleich mit $\text{MgB}_2$ . . . . .	51
8.24	Auf $\text{MgB}_2$ bezogene Änderung von $H_{c2}(0)$ als Funktion des Kohlenstoffgehalts. . . .	52
8.25	Fitkurven zu $H_{c2}$ . . . . .	52
8.26	Kohärenzlängen in dotierten Einkristallen im Vergleich mit $\text{MgB}_2$ . . . . .	53
8.27	GL Fits zu reversiblen Magnetisierungskurven. . . . .	55
8.28	Magnetische Eindringtiefe an einer dotierten Probe. . . . .	57
8.29	Zunahme der magnetischen Eindringtiefe mit ansteigendem Kohlenstoffgehalt. . . . .	58
8.30	Supraleitende Ladungsträgerdichte. . . . .	59
8.31	Abnahme der Anisotropie mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt. . . . .	60
8.32	Anisotropie aus unterschiedlichen Messmethoden. . . . .	60
8.33	Untere kritische Felder $H_{c1}$ einer dotierten Probe. . . . .	62
8.34	Abnahme von $H_{c1}$ mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt. . . . .	62
8.35	$H_{c1}(0)$ in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts. . . . .	63
8.36	Eingefangenes magnetisches Moment $m_{tr}$ für $H \parallel c$ . . . . .	64
8.37	Eingefangenes magnetisches Moment $m_{tr}$ für $H \parallel ab$ . . . . .	64
8.38	Vergleich von $H_{c1}$ aus $m_{tr}$ mit Daten aus Magnetisierungsmessungen. . . . .	65
8.39	Thermodynamisches kritisches Feld für zwei dotierte Kristalle im Vergleich mit $\text{MgB}_2$ . . .	66
8.40	GL Parameter $\kappa$ in dotiertem $\text{MgB}_2$ . . . . .	66
8.41	Abnahme der kritischen Stromdichte $J_c$ mit zunehmender Kohlenstoffdotierung. . . .	68
8.42	Abnahme von $J_c$ im Regime kleiner Felder als Funktion des Kohlenstoffgehalts. . . .	69
8.43	Fishtaileffekt in Kohlenstoff dotierten Einkristallen. . . . .	70
8.44	$H_{c2}$ einer dotierten Probe vor und nach der Neutronenbestrahlung. . . . .	72
8.45	Fishtaileffekt an dotierten und bestrahlten Proben. . . . .	73
8.46	Vergleich des Fishtaileffekts in dotierten und bestrahlten Proben mit der Magnetisie- rung in $\text{MgB}_2$ . . . . .	74
8.47	Vergleich von $J_c$ in dotierten und bestrahlten Proben mit $\text{MgB}_2$ . . . . .	74
8.48	Übergangsfeld $H_k$ im Fishtail . . . . .	75
8.49	Vergleich von $J_c$ im Regime kleiner Felder als Funktion der Defektdichte. . . . .	76
8.50	$H_{c2}(0)$ als Funktion der abnehmenden Sprungtemperatur für Neutronenbestrahlung und Dotieren. . . . .	78
8.51	Anisotropie als Funktion der Defektdichte für dotierte und bestrahlte Proben. . . . .	78

# Tabellenverzeichnis

7.1	Überblick über die untersuchten Proben. . . . .	22
7.2	Daten zu den Bestrahlungsexperimenten an den verschiedenen Proben. . . . .	24
8.1	Aus resistiven Messungen ermittelter Restwiderstand $\rho_0$ und das Widerstands- verhältnis RRR für $\text{MgB}_2$ und neutronenbestrahlte Proben. . . . .	34
8.2	Reversible Parameter von Kohlenstoff dotierten $\text{Mg}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_2$ Einkristallen im Ver- gleich mit $\text{MgB}_2$ . . . . .	67
8.3	Charakteristische Parameter für Defekte aus Neutronenbestrahlung und dem Dotieren mit Kohlenstoff. . . . .	71

# Kapitel 1

## Einleitung

Seit der Entdeckung von Supraleitung in  $\text{MgB}_2$  im Jahr 2001 [1] steht eine im Vergleich zu Hochtemperatursupraleitern strukturell einfache, metallische Verbindung zur Verfügung, die sowohl im Hinblick auf Anwendungen, als auch für theoretische Untersuchungen äußerst interessant ist. Für technische Applikationen bietet die Sprungtemperatur von 40 K erstmals die Möglichkeit, einen klassischen Supraleiter auch ohne flüssiges Helium zu betreiben. Positiv stellen sich weiters auch die vergleichsweise einfache und daher auch billige Herstellung dieses Materials dar. Nachteilig wirkt sich hingegen aus, dass die kritischen Stromdichten stark feldabhängig sind und daher in vielen Fällen den Einsatzbereich limitieren. Das Interesse an dieser Verbindung aus theoretischer Sicht liegt vor allem darin begründet, dass es durch die speziellen Gegebenheiten in der Elektronenstruktur zum Auftreten von Zweibandsupraleitung mit einer Vielzahl von besonderen Eigenschaften kommt. Weiters können durch die einfache Struktur des Materials theoretische Modelle mittels ab-initio Rechnungen relativ leicht an Experimenten überprüft werden. Dieser Umstand hatte auch zur Folge, dass bereits wenige Jahre nach der Entdeckung dieses neuen Supraleiters ein grundlegendes Verständnis über den Mechanismus der Supraleitung in dieser Substanz vorliegt.

Wie schon aus der Vergangenheit von zahlreichen supraleitenden Materialien bekannt, können deren Eigenschaften signifikant durch das Einbringen von Defekten modifiziert werden. Vor allem besteht oft die Möglichkeit, dadurch die kritischen Stromdichten im Magnetfeld zu verbessern. Unter Umständen kann somit das Manko von  $\text{MgB}_2$  behoben und der Anwendungsbereich hin zu höheren Feldstärken verschoben werden. Ein derartiges Einbringen von Defekten in das Material kann zum Beispiel durch chemisches Dotieren oder aber auch durch Teilchenbeschuss erfolgen, wobei die unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Defekte zumeist auch unterschiedliche Auswirkungen auf die reversiblen und irreversiblen Eigenschaften des supraleitenden Materials haben. In dieser Arbeit wird nun im Detail untersucht, welchen Einfluss das Dotieren mit Kohlenstoff bzw. das Bestrahlen mit Neutronen auf die anisotropen, magnetischen Eigenschaften von  $\text{MgB}_2$  hat.

# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 London Modell

Das Verschwinden des elektrischen Gleichstromwiderstands und der ideale Diamagnetismus durch das Verdrängen der magnetischen Flussdichte im Inneren eines supraleitenden Materials (Meissner-Ochsenfeld Effekt) sind die zwei wesentlichen Kennzeichen eines Supraleiters. Aufgrund des Meissner-Ochsenfeld Effektes kann man einen Supraleiter im äußeren Magnetfeld durch einen thermodynamischen Zustand beschreiben, dessen Größen nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems abhängig sind.

Ein erster Ansatz, diesen neuen Zustand zu beschreiben, ist die phänomenologische Theorie von F. und H. London. Diese erweitert die Maxwellgleichungen durch zwei zusätzliche Gleichungen, die dem Suprastromanteil Rechnung tragen. Damit können die zwei grundlegenden Phänomene der Supraleitung, die unendliche Leitfähigkeit einerseits und das rasche Abklingen der magnetischen Flussdichte im Inneren eines Supraleiters andererseits, beschrieben werden. Der Zusammenhang zwischen supraleitendem Strom und dem äußeren Feld wird in dieser Theorie als lokal angenommen, wobei sich sehr schnell herausstellte, dass dies nur eine unzureichende Beschreibung für Typ-I Supraleiter darstellt. Daher wurde diese lokale Theorie von Pippard auf einen nichtlokalen Zusammenhang zwischen Suprastromdichte und Vektorpotential erweitert, um auch solche Typ-I Supraleiter hinreichend beschreiben zu können. Um das Verhalten von Typ-II Supraleitern zu erfassen, stellt die Londontheorie jedoch in vielen Fällen schon ein hinreichendes Modell dar. Vor allem für Hochtemperatursupraleiter liefert sie aufgrund der sehr kleinen Kohärenzlängen in diesen Materialien oft eine ausreichend gute Beschreibung.

Experimentelle Befunde zeigten, dass Magnetfelder in einem Supraleiter nicht völlig verdrängt werden, sondern rasch von der Oberfläche in sein Inneres abklingen. Ein derartiges Verhalten wird mit den Londongleichungen erfasst und es ergibt sich daraus bereits eine der beiden charakteristischen Längen in einem Supraleiter, nämlich die magnetische Eindringtiefe  $\lambda$ . Diese beschreibt jene Länge, innerhalb derer signifikante Feldänderungen im Supraleiter auftreten können und ist eine charakteristische Größe für ein bestimmtes supraleitendes Material.

Für den Feldbereich  $H_{c1} \ll H \ll H_{c2}$  kann aus dem Londonmodell für die Magnetisierung

ein zu  $\ln(B)$  proportionaler Ausdruck in einem anisotropen Supraleiter abgeleitet werden:

$$M^c = -\frac{\phi_0}{8\pi\mu_0\lambda_{ab}^2} \ln\left(\frac{\eta B_{c2}^c}{B}\right) \quad (2.1)$$

$$M^{ab} = -\frac{\phi_0}{8\pi\mu_0\lambda_{ab}\lambda_c} \ln\left(\frac{\eta B_{c2}^{ab}}{B}\right) \quad (2.2)$$

Die Anisotropie bezieht sich dabei auf unterschiedliche Materialeigenschaften in Richtung der kristallographischen  $c$ -Achse zu jenen in der  $ab$ -Ebene.  $B^c$  steht demzufolge für äußere Felder parallel zur  $c$ -Richtung, die magnetische Eindringtiefe liegt für diese Feldorientierung in der  $ab$ -Ebene und hat den Wert  $\lambda_{ab}$ , während  $B^{ab}$  für Felder parallel zur  $ab$ -Ebene mit der Eindringtiefe  $\lambda_c$  in  $c$ -Achsenrichtung steht.  $M^c$  beschreibt weiters die Magnetisierung für  $H \parallel c$  und  $M^{ab}$  jene für  $H \parallel ab$ . Die Größe  $\eta$ , ein Parameter für die Flussliniengitterkonfiguration, wird mit ungefähr 1 angenommen und  $\phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Vs}$  steht für das magnetische Flussquantum. Benutzt man weiters eine Skalierungstransformation  $B \rightarrow \epsilon_\varphi B$  mit  $\epsilon_\varphi = \sqrt{\gamma^{-2}\sin^2(\varphi) + \cos^2(\varphi)}$ , wobei der Winkel zwischen Feldrichtung und der kristallographischen  $c$ -Achse durch  $\varphi$  gegeben ist, kann die Magnetisierung der Probe für beliebige Orientierungen zum äußeren Feld angegeben werden. Im speziellen ist dabei die zur Feldrichtung orthogonale Magnetisierung, welche weiters auch mit der magnetische Torquedichte verknüpft ist, gegeben durch

$$\tau = \vec{M} \times \vec{B} = -\frac{H\phi_0}{16\pi\lambda_{ab}^2} (1 - \gamma^{-2}) \frac{\sin 2\varphi}{\epsilon_\varphi} \ln\left(\frac{\eta H_{c2}^c}{\epsilon_\varphi H}\right) \quad (2.3)$$

Zur Ableitung dieser Beziehung wurde näherungsweise  $B \cong \mu_0 H$  gesetzt und  $\gamma = \gamma_\lambda = \lambda_c/\lambda_{ab}$  bezeichnet die Anisotropie der magnetischen Eindringtiefe  $\lambda$ .

Im London Modell, wie auch in der im nächsten Abschnitt kurz skizzierten Ginzburg Landau Theorie, geht man von der Annahme aus, dass die Anisotropie der magnetischen Eindringtiefe  $\gamma_\lambda$  ident ist mit der Anisotropie des oberen kritischen Feldes  $\gamma_H = H_{c2}^c/H_{c2}^{ab}$ , d.h.  $\gamma = \gamma_H = \gamma_\lambda$ . Dies wird experimentell an vielen Supraleitern bestätigt, muss jedoch generell nicht so sein.

## 2.2 Ginzburg Landau Modell

Um ein Material beschreiben zu können, welches sich teilweise im normalleitenden, teilweise jedoch im supraleitenden Zustand befindet, wurde von Ginzburg und Landau ein Modell in Anlehnung an die Theorie der Phasenübergänge 2. Ordnung entwickelt. Ein solches ist im speziellen für den Mischzustand von Typ-II Supraleitern notwendig. Das Modell geht wie schon das London Modell von einem lokalen Zusammenhang zwischen Vektorpotential und Suprastromdichte aus, was der Anwendbarkeit wiederum gewisse Grenzen setzt. Weiters wird eine Entwicklung der freien Energie benutzt, sodass die Theorie strenggenommen auch nur in der Nähe des Phasenübergangs gültig ist. Ein Ordnungsparameter, der als effektive Wellenfunktion der Suprastromladungsträger interpretiert wird, spielt in diesem Konzept die zentrale Rolle. Weiters wird neben der magnetischen Eindringtiefe eine zweite charakteristische Größe eingeführt,

nämlich die Kohärenzlänge  $\xi$ , welche jene Länge beschreibt, auf welcher sich der Ordnungsparameter merklich ändern kann. Aus den beiden charakteristischen Größen eines Supraleiters wird der GL Parameter  $\kappa$  durch das Verhältnis  $\kappa = \lambda/\xi$  definiert. Die freie Energie des Supraleiters wird zusätzlich zur freien Energie der normalleitenden Phase erweitert, und zwar durch einen Anteil aus der Theorie des Phasenübergangs, zweitens der kinetischen Energie der supraleitenden Ladungsträger mit dem kanonischen Impuls und einem weiteren Term für die magnetische Feldenergie. Die Minimierung der freien Energie führt dann auf die beiden GL Gleichungen, die Ausgangspunkt der Theorie sind. Unter bestimmten Annahmen können weiters die Temperaturabhängigkeiten für  $\lambda$  und  $\xi$  abgeleitet werden, welche sich innerhalb dieses Modells als nahezu ident ergeben, sodass daraus ein näherungsweise temperaturunabhängiger GL Parameter  $\kappa$  folgt. Eine Erweiterung des Modells auf einen größeren Temperaturbereich erfolgte durch die Einführung verallgemeinerter GL Parameter durch Maki [2], womit die Magnetisierungskurve eines Typ-II Supraleiters im gesamten Temperaturbereich angenähert werden kann.

Um nun auch anisotropes Verhalten in einem um eine Achse symmetrischen System berücksichtigen zu können, führt man einen Tensor für die effektiven Massen der Ladungsträger ein, welcher unterschiedliche Werte in der Ebene senkrecht zur Symmetrieachse im Vergleich zur effektiven Masse entlang der Achse annimmt. Das in dieser Arbeit untersuchte Material hat aufgrund seiner Kristallstruktur, wie viele andere Systeme auch, eine derartige Symmetrieachse, nämlich die kristallographische  $c$ -Richtung. Daher werden die das System beschreibenden Parameter anisotrop und nehmen in der  $ab$ -Ebene und entlang der  $c$ -Richtung unterschiedliche Werte an. Aus einer solchen anisotropen Formulierung der GL Theorie ergeben sich die folgenden Relationen.

$$\kappa^c = \lambda_{ab}/\xi_{ab} \quad (2.4)$$

$$\kappa^{ab} = \sqrt{\frac{\lambda_{ab}\lambda_c}{\xi_{ab}\xi_c}} \quad (2.5)$$

$$\gamma = \xi_{ab}/\xi_c = \lambda_c/\lambda_{ab} \quad (2.6)$$

$$\mu_0 H_{c1}^c = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda_{ab}^2} (\ln\kappa^c + \epsilon) \quad (2.7)$$

$$\mu_0 H_{c1}^{ab} = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda_{ab}\lambda_c} (\ln\kappa^{ab} + \epsilon) \quad (2.8)$$

$$\mu_0 H_{c2}^c = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab}^2} \quad (2.9)$$

$$\mu_0 H_{c2}^{ab} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab}\xi_c} \quad (2.10)$$

$$\mu_0 H_c = \frac{H_{c2}^{c,ab}}{\sqrt{2}\kappa^{c,ab}} \quad (2.11)$$

Dabei bezeichnen  $\xi_{ab}$  und  $\lambda_{ab}$  die Kohärenzlänge und die Eindringtiefe in der  $ab$ -Ebene für den Fall  $H \parallel c$  und  $\xi_c$  und  $\lambda_c$  die Kohärenzlänge und die Eindringtiefe in Richtung der  $c$ -Achse für die Feldrichtung  $H \parallel ab$ . Der Parameter  $\epsilon$  beschreibt den Einfluss der Kernwechselwirkung der Flusslinien untereinander und kann in guter Näherung mit einem Wert von  $\approx 0.5$  approximiert werden [3].

## 2.3 Verankerung von Flusslinien in Typ-II Supraleitern

Das Auftreten von Hysterese im Mischzustand ( $H_{c1} < H < H_{c2}$ ) von Typ-II Supraleitern durch die Verankerung von Flusslinien (Pinning) ist für die technische Anwendung von Supraleitern von besonderem Interesse. Der Mechanismus für das Auftreten solcher Verankerungskräfte ist stets eine lokale Variation der Materialparameter, woraus sich eine Abhängigkeit des Minimums der freien Energie des Systems von den örtlichen Positionen der Flusslinien ergibt. Derartige lokale Variationen von Materialeigenschaften sind im Allgemeinen Inhomogenitäten, welche von Versetzungen oder leeren Gitterplätzen im Kristall bis hin zu normalleitenden Ausscheidungen reichen können und die durch ihre unterschiedlichen Eigenschaften auch völlig unterschiedliche Auswirkungen auf die Verankerung von Flusslinien aufweisen.

Prinzipiell kann man sich zwei verschiedene Wechselwirkungsmechanismen vorstellen, die zu einer Verankerung der Flusslinien führen können. Einerseits ist dies eine magnetische Wechselwirkung, die auf einer charakteristischen Länge der magnetischen Eindringtiefe  $\lambda$  von Bedeutung ist, oft aber nur eine untergeordnete Rolle spielt. Als zweites kann die Verankerungskraft eines Defektes im Hinblick auf das Einsparen von Kondensationsenergie diskutiert werden, wenn ein Teil einer einzelnen Flusslinie am Ort einer normalleitenden Ausscheidung zu liegen kommt. Die Kohärenzlänge  $\xi$  spielt für diese auch als Core-Wechselwirkung bezeichnete Kraft eine wesentliche Rolle. Zusätzlich zu den im Allgemeinen sehr komplexen Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Defekten und einer Flusslinie müssen auch die Kräfte zwischen den Flusslinien untereinander berücksichtigt werden.

Um weiters für eine statistisch verteilte Anzahl von Defekten Pinning überhaupt zu ermöglichen, muss man eine Deformation der Flusslinien zulassen, da sich für eine völlig steifes Flussliniengitter die Gesamtkraft aller Defekte aufhebt. Die Eigenschaften des Flussliniengitters werden daher für kleine Deformationen, wie sie im Allgemeinen auftreten, im Rahmen der linearen Elastizitätstheorie behandelt. Das Problem, wie sich die Kräfte der einzelnen Verankerungszentren aufsummieren, ist bis dato nicht zufriedenstellend gelöst. Zusätzlich sind die Einzelkräfte zwischen Defekten und Flusslinien dem Experiment nicht zugänglich, gemessen werden kann nur die Volumenkraft aller Defekte auf das Flussliniengitter gemittelt über das Probenvolumen. Daher wurde eine Reihe von Modellen entwickelt, welche die der Messung zugänglichen Größen mit den mikroskopischen Einzelkräften verknüpfen.

Eine derartige Theorie zwischen diesen physikalischen Einzelkräften und den experimentell

zugänglichen Volumenkräften ist das Collective Pinning Modell [4], welches oft eine gute qualitative Beschreibung der Pinningeigenschaften eines Materials liefert. Man geht in diesem Modell erstens von schwachem Pinning und zweitens von einer statistischen Verteilung der einzelnen Verankerungszentren aus, wobei die Einzelkräfte von Punktdefekten der Dimension  $r < \xi$  verursacht werden. Dies ist, wie sich zeigen wird, für Defekte durch Dotierung hinreichend erfüllt, für strahlungsinduzierte Defekte jedoch vom Ansatz her fraglich. Die Charakterisierung der Defekte erfolgt durch zwei Größen, nämlich den Radius eines Defekts und die Dichte der Defekte. Weiters werden in dieser Theorie noch zwei Verankerungsmechanismen unterschieden [5]. Variationen der mittleren freien Weglänge in der Umgebung eines Defekts führen zur Streuung von Cooperpaaren an einem derartigen Defekt, was als  $\delta l$ -Pinning bezeichnet wird. Lokale Änderungen in der Sprungtemperatur weisen hingegen eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit im Verankerungsmechanismus auf und werden als  $\delta T_c$ -Pinning bezeichnet.

Ein häufig zu beobachtendes Phänomen in Magnetisierungsmessungen ist der sogenannte Peak-Effekt, oft auch als Fishtail-Effekt bezeichnet. Eine mögliche Erklärung im Rahmen des Collective Pinning Modells findet man in Referenz [6]. Dabei wird von der Vorstellung ausgegangen, dass sich das Flussliniengitter in verschiedenen Feldregionen den energetischen Verhältnissen entsprechend unterschiedlich an eine vorhandene Defektstruktur im Material anpasst, was zu unterschiedlich ausgeprägter Hysterese in den verschiedenen Feldbereichen führt. Unterstützung finden diese Überlegungen z.B. auch durch experimentell gefundene History-Effekte (vergleiche Referenz [7]). Das Flussliniengitter kann in dieser Vorstellung durch einen Übergang von einem geordneten in einen ungeordneten und damit an die Defektstruktur besser angepassten Zustand beschrieben werden, was eine Erklärung für den Fishtail-Effekt bietet. Dieser Ansatz wird in späteren Abschnitten Anwendung finden, um aus den experimentellen Daten Abschätzungen über die mögliche Größe und Dichte der durch Dotieren mit Kohlenstoff und Bestrahlen mit Neutronen induzierten Defekte zu gewinnen.

# Kapitel 3

## Magnesiumdiborid

Einen breiten Überblick über elektronische und supraleitende Eigenschaften von  $\text{MgB}_2$  bietet Referenz [8]. Grundsätzlich zählt man dieses Material zu den konventionellen Supraleitern, da sehr bald ein Isotopeneffekt nachgewiesen werden konnte, was auf einen Elektron-Phonon Kopplungsmechanismus hinweist. Der schichtförmige Aufbau der Struktur erklärt auch schon zum Teil die anisotropen Eigenschaften des Materials. Zwischen wabenförmig angeordneten Boratomen in der kristallographischen  $ab$ -Ebene liegen die Magnesiumatome. Die Elementarzelle hat hexagonale Symmetrie mit den Gitterparametern  $a = 0.309 \text{ nm}$  und  $c = 0.352 \text{ nm}$ . Daraus ergibt sich für das Volumen der Elementarzelle ein Wert von  $V = 0.029 \text{ nm}^3$  und eine Dichte von  $\rho = 2.629 \text{ g/cm}^3$  (Daten aus Referenz [9]). Abbildung 3.1 zeigt schematisch die Struktur von  $\text{MgB}_2$ . Die linke Grafik bringt die Symmetrie der Elementarzelle zum Ausdruck, während im rechten Bild die Schichtstruktur der Substanz besser verdeutlicht wird.

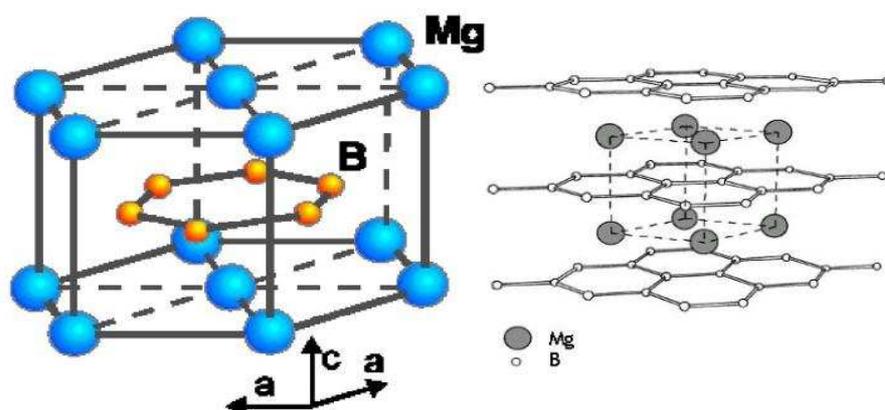


Abbildung 3.1: Die hexagonale, schichtförmige Kristallstruktur von  $\text{MgB}_2$  [10]. Blaue Kugeln symbolisieren Magnesiumatome, orange Kugeln die Boratome. Die wabenförmig aufgebauten Borebenen definieren die kristallographische  $ab$ -Ebene (rechts).

Untersuchungen der Bandstruktur zeigen, dass vier Bänder die Fermienergie schneiden. Diese werden zumeist zu zwei Gruppen, dem  $\pi$ - und dem  $\sigma$ -Band, zusammengefasst. Abbildung 3.2 zeigt die Bandstruktur für  $\text{MgB}_2$  in unterschiedlichen Richtungen des reziproken Raums. Jene Bänder, die Ladungsträger in der näheren Umgebung der Fermienergie zur Verfügung stellen und damit für eine Elektron-Phonon Wechselwirkung in Frage kommen, sind mit den jeweiligen griechischen Buchstaben gekennzeichnet. Die  $\sigma$ -Bänder sind lochartig, während von den  $\pi$ -Bändern eines lochartig, das andere jedoch elektronenartig ist.

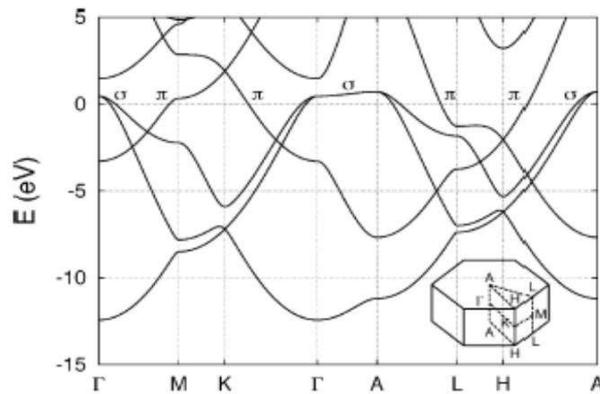


Abbildung 3.2: Bandstruktur von  $\text{MgB}_2$  in verschiedenen kristallographischen Richtungen der Einheitszelle [11]. Die Fermienergie liegt bei  $E = 0$  eV, im Inset ist die Brillouinzone der einfach hexagonalen Struktur gezeigt.

Für das Auftreten von Supraleitung sind grundsätzlich die Orbitale der Boratome verantwortlich. Die hybridisierten Bor  $sp_xp_y$ -Orbitale in der  $ab$ -Ebene bilden die fast zweidimensionalen und daher anisotropen  $\sigma$ -Bänder, die Bor  $p_z$ -Orbitale hingegen sind für die wesentlich isotroperen  $\pi$ -Bänder verantwortlich. Die Magnesiumatome können vereinfacht als Ladungsträgerreservoir betrachtet werden. Zusätzlich zu der aus der elektronischen Struktur entstehenden Anisotropie der Fermifläche kommt noch eine unterschiedlich starke Elektron-Phonon Kopplung für  $\pi$ - und  $\sigma$ -Ladungsträger, da die  $\sigma$ -Band Löcher stark an die  $E_{2g}$  Phononmode des Bor gekoppelt sind. Das wiederum hat einen großen Energielückenparameter  $\Delta_\sigma$  von rund 7 meV zur Folge. Die Ladungsträger des  $\pi$ -Bandes sind dagegen eher schwach gekoppelt und führen zu einem Energielückenparameter mit  $\Delta_\pi \approx 2$  meV. Dies legt auch die Interpretation nahe, dass Supraleitung in  $\text{MgB}_2$  bei höheren Temperaturen durch die  $\sigma$ -Bänder ermöglicht wird, welche in der Folge erst Supraleitung in den  $\pi$ -Bändern induzieren. Die unerwartet hohe Sprungtemperatur des Materials wird durch die Kopplung zwischen  $\pi$ - und  $\sigma$ -Bändern erklärt.

Abbildung 3.3 zeigt in der linken Grafik schematisch die Fermifläche von  $\text{MgB}_2$  [12], die rechte Darstellung weist eine zusätzliche Farbcodierung auf, welche die Größe des Energielückenparameters auf der Fermifläche wiedergibt [13]. Rot-orange eingefärbten Flächen kennzeichnen die vom  $\sigma$ -Band gebildete, durch ihre zylindrische Struktur fast zweidimensionale

Fläche mit starker Elektron-Phonon Kopplung. Das grün-blau markierte, wesentlich isotropere Netzwerk stammt von den  $\pi$ -Bändern. Zusammen mit der nahezu äquivalenten Zustandsdichte am Fermineau für  $\pi$ - und  $\sigma$ -Band, führt das Auftreten von Supraleitung in zwei elektronischen Bändern mit unterschiedlichem Kopplungsparameter zur sogenannten Zweibandsupraleitung.

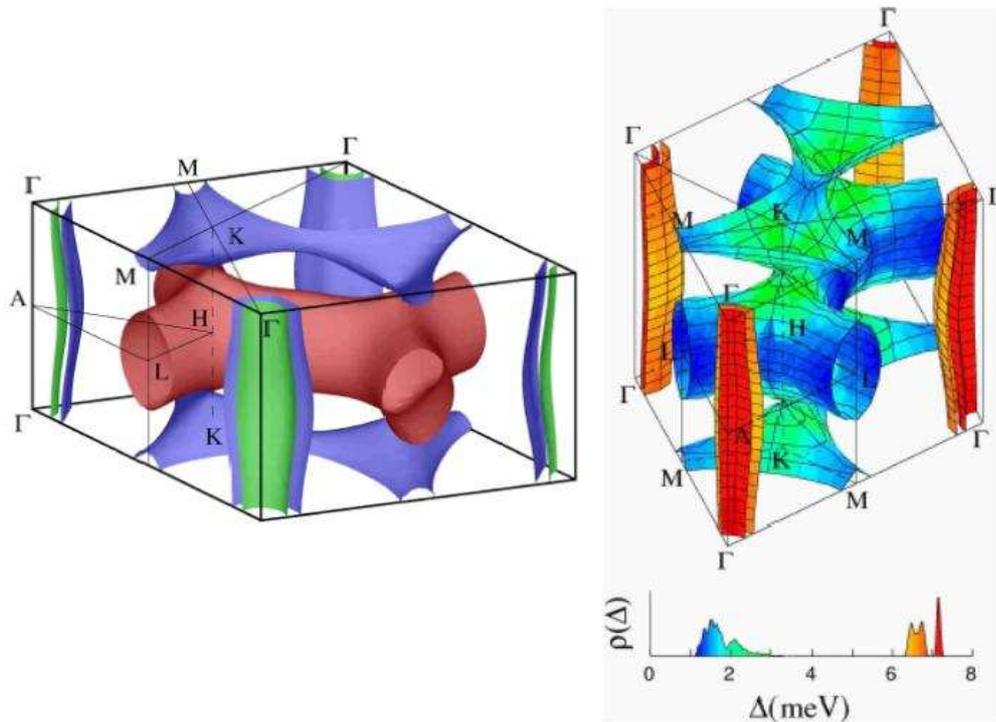


Abbildung 3.3: Fermifläche von MgB<sub>2</sub> mit den in der rechten Abbildung durch die Farbcodierung gekennzeichneten Bereichen unterschiedlicher Elektron-Phonon Kopplung [12], [13].

Ein realer Supraleiter wird neben seinen beiden charakteristischen Längen  $\lambda$  und  $\xi$  auch dahingehend beschrieben, in welchem Verhältnis die mittlere freie Elektronenweglänge  $l$  zur Kohärenzlänge  $\xi$  der Cooperpaare steht ( $l \gg \xi$  - clean limit,  $l \ll \xi$  - dirty limit). Diese Einteilung ist in einem Material mit einer einzigen Energielücke eindeutig, in einem Zweibandsupraleiter sind nun jedoch mehrere unterschiedliche Streuprozessen denkbar: Streuung innerhalb des  $\pi$ - bzw. des  $\sigma$ -Bandes oder auch Streuprozesse zwischen diesen beiden Bändern. In MgB<sub>2</sub> ist nun die Streuung zwischen den Bändern so schwach, dass es überhaupt erst zum Auftreten von Effekten der Zweibandsupraleitung kommen kann. Dies wird durch eine unterschiedliche Parität der Orbitale erklärt, wodurch die Kopplung zwischen den Bändern stark unterdrückt wird [14]. Andererseits ist diese Kopplung aber dennoch stark genug, dass beide Energielücken im Nullfeld bei einer gemeinsamen Übergangstemperatur verschwinden.

Unklar war über längere Zeit, inwieweit  $\pi$ - und  $\sigma$ -Bänder bezüglich clean und dirty limit charakterisiert werden können, da die Beiträge der einzelnen Bänder zu experimentellen Resultaten nicht so leicht getrennt werden konnten. Mittlerweile gibt es jedoch deutliche Hinweise darauf, dass in reinem MgB<sub>2</sub> das  $\pi$ -Band eine kleinere mittlere freie Elektronenweglänge als

das  $\sigma$ -Band hat. Für dotierte Proben wurde basierend auf theoretischen Untersuchungen ([15], [16]) in Referenz [17] argumentiert, dass sich durch die größere Defektdichte die Intradbandstreuung im  $\pi$ -Band erhöhen muß. Wärmetransportmessungen [18] und Messungen des Magnetwiderstandes [19] zeigen jedoch, dass durch Dotieren und Neutronenbestrahlung beide Bänder schmutziger werden, wobei das  $\sigma$ -Band stärker betroffen sein dürfte. Beim Dotieren wie auch bei Neutronenbestrahlung zu hohen Fluenzen führt dies dann zu vergleichbaren mittleren freien Weglängen in beiden Bändern.

# Kapitel 4

## Neutronenbestrahlung

Die Bestrahlung mit Neutronen erfolgte im TRIGA MARK-II Reaktor des Atomintitutes der Österreichischen Universitäten in Wien. Die Proben wurden dazu in eine Quarzkapsel eingeschlossen und bei einer Reaktorleistung von 250 kW bestrahlt. Das Neutronenspektrum und die Flussdichten des Reaktors können der Referenz [20] entnommen werden. Im Reaktor wurden zwei Positionen für Bestrahlungsexperimente genutzt, die sich wesentlich durch Unterschiede in der Energie- und Flussdichteverteilung auszeichnen. Grund für die Verwendung dieser zwei Positionen ist, dass Neutronen unterschiedlicher Energie zu verschiedenen Wechselwirkungsreaktionen in  $\text{MgB}_2$  führen. Die Wirkung schneller und langsamer Neutronen auf die supraleitenden Eigenschaften von  $\text{MgB}_2$  konnte somit getrennt untersucht werden.

Einerseits kommt es durch hochenergetische Neutronen ( $E > 0.1 \text{ MeV}$ ) zu einer lokalen Zerstörung des Kristallgitters. Hierbei wird durch eine direkte Kollision eines Neutrons mit einem Gitteratom eine Defektkaskade erzeugt, die Wirkung dieser Teilchen wird mit  $2 \cdot 10^{-4} \text{ dpa}$  abgeschätzt [21]. Andererseits hat das Borisotop  $^{10}\text{B}$ , das im natürlichen Bor mit rund 20% vorhanden ist, einen von der Energie der Neutronen abhängigen, jedoch außergewöhnlich hohen Wirkungsquerschnitt für einen Einfang von Neutronen thermischer Energie ( $E < 0.55 \text{ eV}$ ). Dabei wird die Reaktion  $^{10}\text{B} + n \rightarrow ^7\text{Li} + \alpha$  ausgelöst, die Reaktionsprodukte, hauptsächlich das Alphateilchen, führen wieder zur Entstehung von Defekten, wobei die Wirkung mit 320 dpa pro Alphateilchen abgeschätzt wird. Wichtig sind nun Selbstschirmungseffekte, welche aufgrund des großen Wirkungsquerschnitts dieses Neutroneneinfangs auftreten. Diese führen nämlich selbst bei Einkristallen mit einer typischen Größe von  $700 \times 400 \times 100 \mu\text{m}^3$  zu einer inhomogenen Verteilung der Defekte, da in Regionen nahe der Oberfläche wesentlich mehr Defekte erzeugt werden. Die Eindringtiefe von Neutronen in  $\text{MgB}_2$  ist wie der Einfangquerschnitt natürlich ebenfalls energieabhängig, für thermische Neutronen kann die Eindringtiefe mit rund  $200 \mu\text{m}$  abgeschätzt werden. Um diesen Selbstschirmungseffekt zu verringern, können die Proben mit einem Kadmiummantel umgeben werden. Kadmium absorbiert den Anteil der niederenergetischen Neutronen fast zur Gänze, was in einer wesentlich homogeneren Defektverteilung über das gesamte Probenvolumen resultiert.

Proben wurden nun einerseits im zentralen Bestrahlungsrohr (ZBR,  $T \approx 60^\circ\text{C}$ ) des Reaktors

bestrahlt, andererseits auch in der Nähe des Reflektors ( $T \approx 30^\circ\text{C}$ ). Im Fall der ZBR Bestrahlung wurden die Proben mit einem Kadmiummantel umgeben, der den größten Teil der thermischen Neutronen absorbiert. Damit wird eine relativ homogene Defektverteilung erreicht, was aus der sehr geringen Verbreiterung des supraleitenden Übergangs nach einer derartigen Bestrahlung ersichtlich ist. Die Flussdichte der schnellen (thermischen) Neutronen im ZBR beträgt  $7.6 (6.1) \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Trotz der Kadmiumschirmung wird der Großteil der Defekte durch die Reaktionsprodukte des Neutroneneinfangs nun hauptsächlich epithermischer Neutronen erzeugt. Dazu kommen aber auch noch Defektkaskaden durch die schnellen Neutronen. An der Position des Reflektors sind signifikant weniger schnelle Neutronen vorhanden, die hier relevante Flussdichte der schnellen (thermischen) Neutronen beträgt  $1.4 (30) \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Die Proben wurden für ein Bestrahlungsexperiment in der Position des Reflektors nicht mit Kadmium geschirmt. Der entscheidende Nachteil bei einem derartigen Experiment ist jedoch die inhomogene Defektverteilung, welche an einer deutlichen Verbreiterung des supraleitenden Übergangs nachgewiesen werden kann. Vermieden werden könnte dies zum Beispiel durch die Verwendung von isotopisch angereichertem  $^{11}\text{B}$  [22], derartige Proben standen jedoch nicht zur Verfügung.

Zusammenfassend kann also die in beiden Bestrahlungspositionen aus bisher erhaltenen Daten erwartete Defektstruktur so charakterisiert werden, dass der Großteil der Defekte durch die Reaktionsprodukte des Neutroneneinfangs erzeugt wird. Bei einer Bestrahlung in der Reflektorposition ohne Kadmiummantel führen Selbstschirmungseffekte zu einer über das Probenvolumen sehr inhomogenen Defektverteilung. Auch im Fall der Bestrahlung im ZBR mit Kadmiumschirm stammt die Mehrzahl der Defekte von den  $^{10}\text{B}$  Kernreaktionen mit den nun zumeist epithermischen Neutronen, zusätzlich erwartet man hier jedoch auch eine geringe Anzahl größerer Defektkaskaden von den schnellen Neutronen.

# Kapitel 5

## Dotieren mit Kohlenstoff

Dotieren ist neben der Neutronenbestrahlung eine weitere Möglichkeit, gezielt eine bestimmte Defektstruktur zu erzeugen und damit Einfluss auf die Eigenschaften eines Materials zu nehmen. Für Magnesiumdiborid hat sich gezeigt, dass nur wenige Elemente tatsächlich zu einer Substitution der vorhandenen Atome führen. Davon sind die beiden wichtigsten Aluminium, welches Magnesiumatome substituiert, und Kohlenstoff, welches den Gitterplatz des Bor einnimmt. In dieser Arbeit werden Kohlenstoff dotierte  $\text{Mg}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_2$  Einkristalle untersucht. Details über das Dotieren mit Kohlenstoff sind z.B. in Referenz [9] und dort zitierten Publikationen zu finden.

Durch die um 5 - 6% kürzere Bindungslänge zwischen Bor und Kohlenstoff, im Vergleich zu jener zwischen den Kohlenstoffatomen selbst, kommt es beim Dotieren zu Änderungen in der Kristallstruktur. Der Gitterparameter  $a$  in der  $ab$ -Ebene nimmt linear mit zunehmendem Dotierungsgrad ab, während der Parameter  $c$  senkrecht zur  $ab$ -Ebene kaum beeinflusst wird. Dies gilt zumindest bis zu einem Kohlenstoffgehalt von 10% ( $x = 0.10$ ) und wird oft zur genaueren Bestimmung des Dotierungsgrades verwendet.

Zweibandsupraleitung bleibt in dotierten  $\text{Mg}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_2$  Einkristallen erhalten. Daraus schließt man, dass die Streuprozesse zwischen  $\pi$ - und  $\sigma$ -Bändern weiterhin weitestgehend unterdrückt werden. Dieses Verhalten ist ebenfalls bis zu einem Kohlenstoffgehalt von rund 10% gesichert, höhere Dotierungsgrade werden noch kontroversiell diskutiert [23] – [27]. Diese Unklarheit betrifft jedoch die vorliegende Arbeit nicht, da die hier untersuchten Kristalle mit weniger als 10% Kohlenstoff dotiert sind.

Auswirkungen des Dotierens auf die supraleitenden Eigenschaften können im Wesentlichen auf zwei Effekte zurückgeführt werden. Erstens erwartet man, dass das Einbringen von Defekten zu einem Anstieg von Streuprozessen führen wird. Wie bereits erwähnt, lässt das Weiterbestehen von Zweibandsupraleitung den Schluss zu, dass die Streuung zwischen  $\pi$ - und  $\sigma$ -Bändern weiterhin klein bleibt. Daher kann man annehmen, dass hauptsächlich die Streuraten innerhalb der einzelnen Bänder erhöht werden, was in der Tat an einer Erhöhung der oberen kritischen Felder nachgewiesen werden kann. Eine solche Erhöhung wurde sowohl in polykristallinem Material [28] – [30] als auch in Einkristallen [9], [17], [31], [32] bereits gefunden. Wie schon in

Kapitel 3 behandelt, ist hingegen noch nicht völlig gesichert, welches der Bänder, das  $\pi$ - oder das  $\sigma$ -Band, stärker vom Einbringen der Defekte betroffen ist.

Der zweite wichtige Effekt beim Dotieren von  $\text{MgB}_2$  mit Kohlenstoff ist das Einbringen zusätzlicher Elektronen, da Kohlenstoff im Vergleich zu Bor ein zusätzliches Valenzelektron besitzt. Dies hat zur Folge, dass die Löcher im  $\sigma$ -Band mit steigendem Dotierungsgrad kontinuierlich aufgefüllt werden, wodurch sich die Fermienergie verschiebt und die Fermifläche, vor allem jene Teile des sehr anisotropen  $\sigma$ -Bandes, isotroper wird. Detailliertere Untersuchungen über dieses Dotieren des Materials mit Elektronen sind in Referenz [33] zu finden, Abbildung 5.1 zeigt Berechnungen über die Änderungen in der Bandstruktur durch das Dotieren mit Kohlenstoff. Deutlich zu sehen ist der Anstieg des Fermienergie (E = 0, durchgezogene Linie in der Mitte der jeweiligen Diagramme) mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt durch das kontinuierliche Auffüllen der Löcher im  $\sigma$ -Band (siehe Richtung  $\Gamma - A$ ). Diesen Berechnungen zu Folge sollten bei einem Kohlenstoffgehalt von 20% alle Löcher gefüllt sein und das  $\sigma$ -Band komplett unter  $E_F$  zu liegen kommen. Belegt werden können diese Überlegungen unter anderem durch den tatsächlichen Nachweis einer Abnahme der Anisotropie in dotiertem  $\text{MgB}_2$  [9], [17], [31], [32], [34].

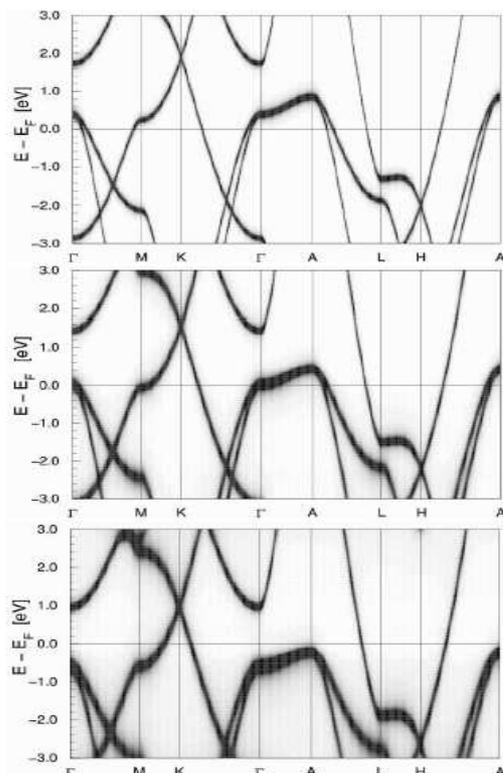


Abbildung 5.1: Berechnungen zu Änderungen in der Bandstruktur von  $\text{MgB}_2$  infolge von zunehmendem Kohlenstoffgehalt [33]. Daraus resultiert auch ein Anstieg der Fermienergie, vergleiche dazu undotiertes  $\text{MgB}_2$  (Bild oben), 10% Kohlenstoff (Bild Mitte) und 20% Kohlenstoff (Bild unten).

Durch das Auffüllen der Löcher in den Bändern und das daraus resultierende neue Fer-

miniveau ändert sich auch die Zustandsdichte am Fermi-niveau,  $N(E_F)$ , welche dabei nämlich abnimmt und somit eine Abnahme der Sprungtemperatur in dotierten Kristallen im Vergleich zu  $\text{MgB}_2$  erklären könnte (BCS:  $T_c \propto \exp(-1/(N(E_F) \cdot V))$ ). Inwieweit nun aber das Dotieren mit Elektronen für eine Reduktion von  $T_c$  verantwortlich gemacht werden kann bzw. wie groß der Einfluss ist, der durch das Einbringen der Defekte hervorgerufen wird, kann schwer getrennt werden.

Zusammenfassend sind die wichtigsten Auswirkungen des Dotierens mit Kohlenstoff einerseits im Einbringen von Defekten zu sehen und andererseits in den Änderungen der elektronischen Struktur durch das zusätzliche Valenzelektron des Kohlenstoffs. Dadurch werden Änderungen in  $T_c$ , in den oberen kritischen Feldern und auch in der Anisotropie verständlich.

# Kapitel 6

## Messmethoden und Auswertung

### 6.1 Induktive Messmethoden

Um die magnetischen Eigenschaften eines Materials zu charakterisieren, stehen verschiedene, prinzipiell unterschiedliche Messmethoden zur Verfügung. Zur Untersuchung von Einkristallen kommen sehr häufig induktive Methoden zur Anwendung, da es aufgrund des geringen Probenvolumens sehr kleine magnetische Momente zu messen gilt, was am ehesten noch mit SQUID Magnetometern erreichbar ist.

#### 6.1.1 SQUID Magnetometrie

Es standen zwei SQUID Magnetometer zur Verfügung, eines davon ein kommerzielles Gerät der Firma Quantum Design mit einem maximalen Gleichfeld von 1 T, welches weiters auch noch die Möglichkeit bietet, ein zusätzliches kleines Wechselfeld anzulegen und damit die ac-Wechselfeldsuszeptibilität zu messen. Für dieses SQUID liegt die Auflösung im Bereich kleiner Felder bei  $\leq 1 \cdot 10^{-10} \text{ Am}^2$ , was durch eine spezielle Option zur Minimierung des remanenten Stromes im Magneten erzielt wird. Das zweite SQUID Magnetometer besteht aus einem von der Firma S.H.E. Corporation ausgerüsteten Kryostaten mit einem Gleichfeld bis zu 8 T. Dieses Gerät bietet die Möglichkeit, Messungen in höheren externen Feldern durchzuführen, jedoch mit der Einschränkung einer geringeren Auflösung ( $\approx 1 \cdot 10^{-8} \text{ Am}^2$  in höheren Feldern).

Grundlage des Messverfahrens eines SQUID ist ein supraleitender Ring mit einer Stelle schwacher Kopplung (weak link), welcher induktiv an einen Hochfrequenzkreis gekoppelt ist (rf-SQUID). Weiters wird das Signal einer magnetischen Probe durch ein Pick-Up Spulensystem (Gradiometer 1. oder 2. Ordnung) ebenfalls induktiv an den supraleitenden Ring gekoppelt. Die Phasenkohärenz in einem supraleitenden Ring zusammen mit den Eigenschaften eines weak link ermöglichen nun eine sehr hoch aufgelöste Messung des magnetischen Moments der Probe.

Zur Messung von Einkristallen in den SQUID Magnetometern werden die Proben mit Vakuumfett auf einem Aluminiumplättchen ( $3 \times 3 \text{ mm}^2$ ) fixiert. Damit werden sie auf einem Aluminiumprobenstab montiert, was für die Orientierungen  $H \parallel c$  und  $H \parallel ab$  möglich ist. Aluminium als Material für einen Probenstab eignet sich wegen seines nahezu temperaturun-

abhängigen magnetischen Moments im Bereich von 5 bis 100 K besonders gut, ausschlaggebend ist jedoch vor allem die einfache Bearbeitbarkeit. Um die vom Messgerät bedingte Grenze der erreichbaren Auflösung nicht stark einzuschränken, ist die Konstruktion gut kompensierter Probenstäbe vorzunehmen. Details dazu findet man in den Referenzen [35] – [37]. Weiters wurde auch die Erfahrung gemacht, dass Probenstäbe im intensiven Messbetrieb „verschmutzen“, was zu einer ungewollten und oft schwer erklärbaren Beeinflussung des Messsignals führen kann.

Die Methode der Wechselfeldsuszeptibilität wurde zur Bestimmung der Sprungtemperatur  $T_c$  verwendet. Dazu wurde das in-phase Signal der Probe in einem ac-Feld mit einer Amplitude von  $30 \mu\text{T}$  und einer Frequenz von 31 Hz als Funktion der Temperatur gemessen. Die Schrittweite der Temperatur im Übergangsbereich betrug 0.05 K, zur Stabilisierung der jeweiligen Temperatur wurde ein Zeitintervall von 10 Minuten eingestellt. Der Schnittpunkt der steilsten Tangente im Übergangsbereich mit der y-Achse, wo das magnetische Moment verschwindet, wird als Definition für  $T_c$  verwendet. Weiters definiert das Temperaturintervall, innerhalb dessen das magnetische Moment von 90% des Meissnersignals auf 10% abfällt, den Wert von  $\Delta T_c$ , welcher die Übergangsbreite angibt und ein grobes Maß für die Homogenität der Probe darstellt.

Außerdem wurde in den SQUID Magnetometern das magnetischen Moment in Abhängigkeit von der Temperatur und vom angelegten Gleichfeld gemessen. Einerseits wird hier das magnetische Moment bei fester Temperatur als Funktion des Feldes bestimmt (Loop Messung), andererseits kann das Feld konstant gehalten und das Moment als Funktion der Temperatur gemessen werden. Hier unterscheidet man noch zwischen einer zero-field-cooled (zfc) Messung, bei welcher die Probe im Nullfeld unter  $T_c$  abgekühlt wird, und einer field-cooled (fc) Messung, wo die Probe im angelegten Feld abgekühlt wird. Jener Punkt, wo beide Kurven zusammenfallen, stellt eine der genauesten Methoden zur Bestimmungen des Irreversibilitätspunktes im Phasendiagramm eines Supraleiters dar.

### 6.1.2 VSM

Zur Probencharakterisierung wurde auch ein Vibrating Sample Magnetometer (VSM) der Firma Oxford Instruments mit einem maximalen Feld von 5 T verwendet. Dieses Gerät zeichnet sich dadurch aus, dass sowohl das magnetische Moment in Feldrichtung als auch jenes senkrecht zur Feldrichtung gleichzeitig gemessen werden können. Zusätzlich kann die Probe relativ zur Feldrichtung gedreht und damit die Winkelabhängigkeit des magnetischen Moments in anisotropen Substanzen bestimmt werden.

Die Messmethode des VSM beruht darauf, dass in einem System von Pick-Up Spulen eine Spannung induziert wird, wenn ein magnetisches Moment mit entsprechender Frequenz in diesem Spulensystem auf und ab bewegt wird. Dabei ist das Spannungssignal proportional zum magnetischen Moment der Probe, die Proportionalitätskonstante kann mittels einer Eichprobe bestimmt werden. Die Auflösung des Systems liegt bei rund  $1 \cdot 10^{-8} \text{ Am}^2$ , leider variiert jedoch

der Hintergrund relativ stark mit etlichen äußeren Parametern wie dem angelegten Feld, dem eingestellten Winkel, dem Füllstand von Helium und Stickstoff und anderen. Dadurch können diese Störungen oft nur unzureichend durch Subtraktion des Hintergrunds vom Messsignal korrigiert werden, was vor allem bei kleinen Proben zu Problemen führt.

Eingesetzt wurde das VSM hauptsächlich für Loop Messungen an Proben mit großer irreversibler Magnetisierung (d.h. im allgemeinen nach einer Neutronenbestrahlung), da dafür die Messzeit im VSM wesentlich kürzer als im SQUID Magnetometer ist.

## 6.2 Nichtinduktive Messmethoden

### 6.2.1 Torque

Torque Messungen wurden in einem 9 T Quantum Design PPMS (Physical Property Measurement System) am Institut für Physik der Polnischen Akademie der Wissenschaften in Warschau durchgeführt. Die Messmethode beruht darauf, dass aufgrund der Anisotropie eines Supraleiters sein magnetisches Moment im Allgemeinen nicht in Richtung des angelegten Feldes weist, was zu einem nichtverschwindenden Drehmoment  $\vec{\tau} = \vec{m} \times \vec{B}$  führt. Dieses Drehmoment wird mittels eines Torque-Lever Chips gemessen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Torquemessungen in festen Feldern und bei konstanter Temperatur als Funktion des Winkels zwischen Feldrichtung und kristallographischer *ab*-Ebene durchgeführt. Auch hier ist es notwendig, Korrekturen für das Hintergrundsignal vorzunehmen. Dazu wurden die winkelabhängigen Messungen bei den entsprechenden angelegten Feldern über  $T_c$  wiederholt und vom Messsignal subtrahiert. Es wurde jedoch festgestellt, dass das Hintergrundsignal auch temperaturabhängig ist und diese Methode daher nur eine Näherung für die Korrektur liefert. Mangels besserer Alternativen wurde dieses Verfahren trotzdem angewandt (auch eine Leermessung ohne Probe am Torque-Lever Chip liefert nicht das korrekte Hintergrundsignal, siehe Referenz [7]). Die Auflösung der Torquemessungen ist inhärent abhängig vom angelegten Feld und liegt typischerweise in der Größenordnung von  $5 \cdot 10^{-9} \text{ Nm}^2$ . Es wurden jeweils 10 Messungen für einen Messpunkt gemittelt.

### 6.2.2 Resistive Messungen

Für Messungen mittels eines Transportstromes über die Probe müssen Kontakte an der Probe angebracht werden. Hier wird die Methode der Vierpunktmessung angewandt, wobei über zwei Kontakte ein Strom an die Probe gelegt und an zwei weiteren Kontakten zwischen den Stromzuführungen die Spannung gemessen wird. Diese Methode sogenannter resistiver Messungen hat den Vorteil, dass dafür im Tieftemperaturlabor des Atominstututs ein stärkerer Magnet mit Feldern bis zu 17 T zur Verfügung steht, sodass ein größerer Bereich des Phasendiagramms messtechnisch zugänglich wäre. Ein Problem ist jedoch das Anbringen von vier Kontakten an

Einkristallen, deren längste Ausdehnung  $\leq 1$  mm beträgt. Dies wurde trotzdem versucht und mit gewissem Erfolg durchgeführt.

## 6.3 Auswertung

Zwei Auswertungsmethoden, die in späteren Abschnitten zur Anwendung kommen, sollen an dieser Stelle noch genauer erläutert werden. Einerseits ist dies die Ermittlung der reversiblen Magnetisierungskurve eines Supraleiters und andererseits die Berechnung der kritischen Stromdichte aus induktiven Magnetisierungsmessungen.

### 6.3.1 Reversible Magnetisierungskurven

Messungen des magnetischen Moments in Abhängigkeit des angelegten Feldes bei einer festen Temperatur beinhalten sowohl den reversiblen als auch den irreversiblen Anteil der Magnetisierung. Das reversible magnetische Moment  $m_{rev}$  kann nun aus dem Moment in zunehmenden Feldern  $m^+$  und jenem in abnehmenden Feldern  $m^-$  aus  $m_{rev} = (m^+ + m^-)/2$  berechnet werden. Um weiters die reversible Magnetisierung als Funktion der magnetischen Induktion  $B$  zu erhalten, wird  $B = \mu_0(H + (1 - D)M)$  berechnet, wobei  $D$  den Entmagnetisierungsfaktor und  $M = m/V$  die Magnetisierung der Probe mit dem Probenvolumen  $V$  beschreibt. Zur Vereinfachung wurde in dieser Auswertung eine Näherung gemacht, indem für die Magnetisierung  $M$  nur der reversible Anteil  $M_{rev} = m_{rev}/V$  verwendet worden ist. Dies führt jedoch aufgrund der sehr geringen Irreversibilität der untersuchten Proben nur bei Feldern nahe  $H = 0$  zu einem kleinen Fehler, der vernachlässigt werden kann, ohne die Zuverlässigkeit der Kalkulation zu beeinträchtigen.

Abbildung 6.1 zeigt als Beispiel eine Loopmessung der Probe AN315-3 für  $H \parallel c$  und 5 K (offene Quadrate). Vor Beginn der Messung wurde die Probe durch Anlegen eines Feldes  $H \leq -H^*$  in einen mit Flusslinien durchdrungenen Zustand gebracht. Die durchgezogenen Linien geben das berechnete reversible und irreversible magnetische Moment wieder ( $m_{irr} = (m^+ - m^-)/2$ ). Im Inset ist die zu dieser Messung gehörende reversible Magnetisierungskurve als Funktion der magnetischen Induktion gezeigt, wobei auf der y-Achse  $\mu_0 M = \mu_0 m_{rev}/V$  aufgetragen ist.

### 6.3.2 Kritische Stromdichte $J_c$

Um aus der räumlich gemittelten Magnetisierung aus induktiven Messmethoden die kritische Stromdichte  $J_c$  zu ermitteln, muss eine geeignete Relation für die Abhängigkeit von  $J_c$  von der Induktion  $B$  zugrunde gelegt werden. Dafür kommt oft ein sehr einfaches, aber erfolgreiches Modell von C. P. Bean [38] zur Anwendung, welches eine konstante kritische Stromdichte  $J_c(B) = konst.$  postuliert. Klarerweise wird hier vernachlässigt, dass  $J_c$  mit zunehmendem

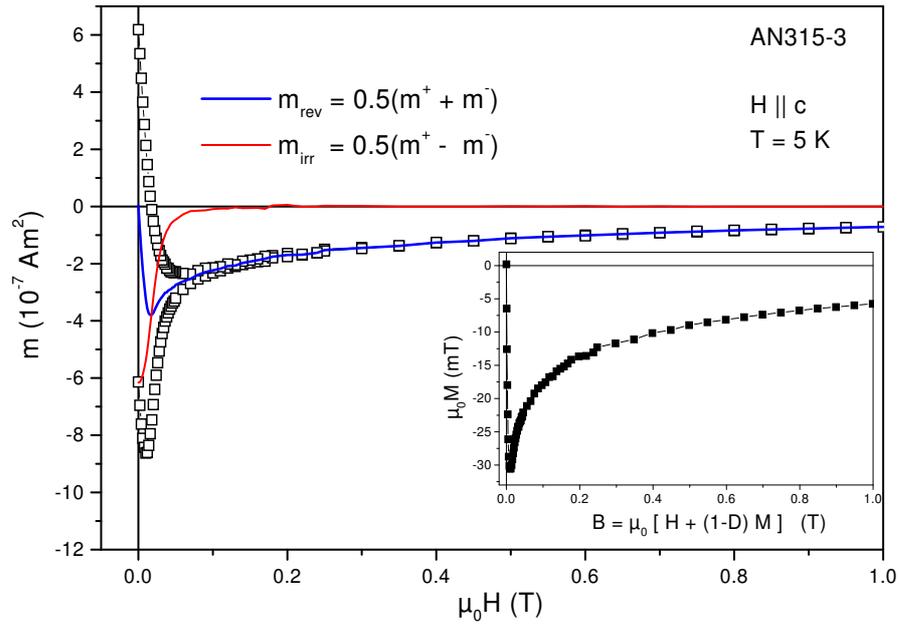


Abbildung 6.1: Loopmessung für  $H \parallel c$  und 5 K (offene Quadrate). Die aus dieser Messung berechneten reversiblen und irreversiblen magnetischen Momente sind als durchgezogene Linien dargestellt. Der Inset zeigt die reversible Magnetisierungskurve als Funktion der magnetischen Induktion  $B$ .

Feld abnimmt und bei hohen Feldern gegen 0 geht, aber innerhalb einer Probe mit kleinen Dimensionen (z.B. Einkristallen) oder für kleine kritische Stromdichten erhält man oft eine gute Näherung zur qualitativen Beschreibung der irreversiblen Magnetisierung.

Mit dem Bean Modell kann die kritische Stromdichte  $J_c$  für quaderförmige Proben ( $V = a \times b \times c$ ) aus dem irreversiblen magnetischen Moment  $m_{\text{irr}} = (m^+ - m^-)/2$  berechnet werden. Dabei ist die folgende Berechnung nur gültig, wenn die Ströme im gesamten Probenvolumen fließen ( $H > H^*$ ) und wenn weiters die Stromrichtung in allen Stromschleifen der Probe gleich orientiert ist (d.h. nicht direkt nach einer Feldumkehr). Aus der Definition des magnetischen Moments,  $\vec{m}_{\text{irr}} = 0.5 \int d^3r \vec{r} \times \vec{J}_c$ , folgt sofort

$$J_c(H_a) = \frac{|m_{\text{irr}}(H_a)|}{V} \cdot \frac{4}{b(1 - \frac{b}{3a})} \quad (6.1)$$

mit  $a \geq b$  und  $H \parallel c$  (Ströme in der  $ab$ -Ebene der Probe). Um nun  $J_c(B)$  anstelle von  $J_c(H_a)$  zu erhalten, muss noch das von den Strömen erzeugte Feld  $H_J$  berechnet werden, was im Allgemeinen aber nur mehr numerisch möglich ist. Dann kann  $B = \mu_0(H_a + H_J)$  ermittelt und  $J_c(B)$  angegeben werden. Die gesamte Berechnung wurde mit einem am Institut entwickelten Programm (*Sicorr*) durchgeführt. Eingabeparameter zur Berechnung sind dabei die Probendimensionen, die Feldrichtung und die Loop Messung selbst.

# Kapitel 7

## Proben

Für diese Arbeit standen sowohl undotierte  $\text{MgB}_2$  Einkristalle als auch solche mit unterschiedlicher Kohlenstoff Dotierung zur Verfügung. Hergestellt wurden diese Kristalle an der ETH Zürich mittels einer Hochdruck Technik. Details zur Herstellung der Proben sind in den Referenzen [9] und [39] zu finden.

Am Beginn der Probencharakterisierung steht das Wägen der Kristalle mit einer Waage, deren Auflösung bei  $1 \mu\text{g}$  liegt. Daraus kann mittels der theoretischen Dichte das Volumen berechnet werden. Im Lichtmikroskop wird als nächstes versucht, näherungsweise die Form des Kristalls, vor allem seine Fläche zu bestimmen. Die Kristallhöhe kann zumeist nur sehr schlecht ermittelt werden, sie ergibt sich aber bereits in einer ersten Näherung aus dem Volumen und der Fläche.

Weiters erfolgt die Bestimmung der Sprungtemperatur des Kristalls mittels einer ac-Messung wie in Abschnitt 6.1.1 beschrieben. Aus dem Meissnersignal der Probe für  $H \parallel c$  und  $H \parallel ab$ , sowie der zu diesen zwei Orientierungen gehörenden Steigungen der Magnetisierung in Feldern nahe  $H = 0$  (linearer Teil der Neukurve einer Loopmessung), können einerseits der Entmagnetisierungsfaktor der jeweiligen Probe für die entsprechende Kristallorientierung bestimmt und andererseits die Probendimensionen kontrolliert bzw. korrigiert werden. In Tabelle 7.1 sind die wichtigsten Größen der untersuchten Proben zusammengefaßt. Die Werte  $a$  und  $b$  geben die Dimensionen der Probe in der  $ab$ -Ebene an,  $c$  bezeichnet die Kristallhöhe. Für die Entmagnetisierungsfaktoren erhält man für  $H \parallel c$  Werte zwischen 0.75 und 0.85, für  $H \parallel ab$  Werte zwischen 0.15 und 0.25.

Die Serie AN275 bestand aus 15 Kristallen und wurde für TEM Untersuchungen herangezogen. An zwei dieser Kristalle wurde zu Testzwecken eine ac-Messung durchgeführt (siehe Tabelle 7.1). Vier Proben wurden unbestrahlt mittels TEM untersucht, weitere vier Stück wurden im ZBR mit Kadmiumschirmung und wieder vier Stück an der Reflektorposition mit jeweils 36 Stunden und 35 Minuten bestrahlt und danach im Hinblick auf Defekte im TEM untersucht. Bisherige Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen Defekte in der Größenordnung von einigen nm. Je zwei Stück vom ZBR und zwei vom Reflektor dieser für TEM Untersuchungen präparierten Kristalle wurden nach ihrer Bestrahlung noch einmal mit einer ac-Messung

Bezeichnung	Mg(B <sub>1-x</sub> C <sub>x</sub> ) <sub>2</sub>	Masse ( $\mu\text{g}$ )	a $\times$ b $\times$ c ( $\mu\text{m}^3$ )	T <sub>c</sub> (K)	$\Delta T_c$ (K)
N122-9	x = 0	52	760 $\times$ 450 $\times$ 60	37.93	0.54
AN275-1	x = 0			37.95	0.6
AN275-2	x = 0			38.2	0.5
MzB3	x = 0	70	580 $\times$ 530 $\times$ 90	38.18	0.3
AN198-1	x = 0	138	1300 $\times$ 340 $\times$ 120	38.14	1.1
AN198-2	x = 0	70	950 $\times$ 400 $\times$ 72	38.3	1.1
AN198-3	x = 0	105	1280 $\times$ 430 $\times$ 75	38.4	0.9
AN198-4	x = 0	154	1100 $\times$ 670 $\times$ 80	38.45	0.6
AN198-14	x = 0	100	600 $\times$ 540 $\times$ 116	38.35	1.93
AN314-1	x = 3.8	84	960 $\times$ 500 $\times$ 67	35.4	2.4
AN315-2	x = 6.6	58	680 $\times$ 440 $\times$ 73	33.15	2.82
AN315-3	x = 6.6	41	650 $\times$ 400 $\times$ 60	33.14	4.0
AN286-8	x = 8.1	27	718 $\times$ 360 $\times$ 40	32.18	4.65
AN232-2	x = 9.2	27		30.81	2.9
AN232-3	x = 9.2	45		30.77	5.0
AN286-4	x = 9.5	18.5	580 $\times$ 260 $\times$ 46	30.57	7.0

Tabelle 7.1: Überblick über die wichtigsten Größen der untersuchten Proben.

charakterisiert. Die Abnahme der Sprungtemperatur sowie die Übergangsbreiten nach der Bestrahlung sind in der Tabelle 7.2 später in diesem Abschnitt zu finden.

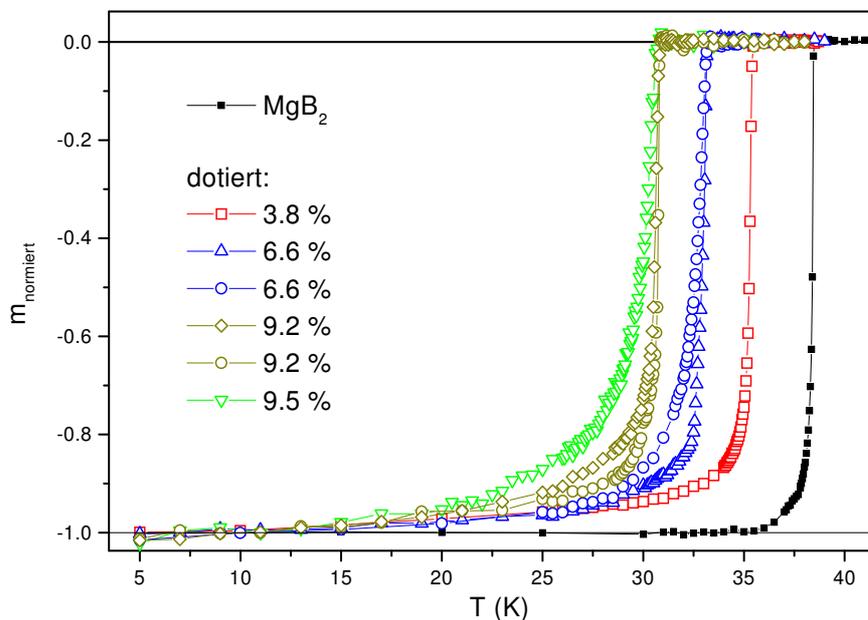


Abbildung 7.1: T<sub>c</sub> Messung an dotierten Proben im Vergleich mit MgB<sub>2</sub>.

Undotierte Kristalle zeichnen sich im Allgemeinen durch kleine Übergangsbreiten  $\Delta T_c$  im Bereich von 0.1 bis 0.5 K aus, was auf eine sehr gute Homogenität der Proben hindeutet. Für die dotierten Kristalle sind diese Übergangsbreiten deutlich größer und nehmen mit steigendem

Dotierungsgrad zu. Abbildung 7.1 zeigt das auf seinen Wert bei tiefen Temperaturen normierte in-phase Signal von ac-Messungen für dotierte Proben im Vergleich mit  $\text{MgB}_2$ . Auffällig ist, dass die dotierten Proben erst bei vergleichsweise tiefen Temperaturen ihr Meissnersignal erreichen, wodurch der Übergang sehr breit wird. Andererseits weist er jedoch keine ausgeprägten Stufen auf, welche auf Fremdphasen bzw. definierte Bereiche mikroskopischer Größe mit deutlich unterschiedlicher Dotierung hinweisen würden. Dies könnte bedeuten, dass die Proben derart inhomogen dotiert sind, dass ein Gradient in der Verteilung des Kohlenstoffs von der Oberfläche nach innen hin auftritt. Äußere Bereiche mit stärkerer Dotierung würden dabei erst bei tieferen Temperaturen zum supraleitenden Signal beitragen, was wiederum einen kontinuierlichen Übergangsbereich ohne Stufe in den supraleitenden Zustand zur Folge haben könnte. Gegen diese Erklärung spricht jedoch, dass die dotierten Einkristalle in gleicher Weise hergestellt wurden wie die reinen  $\text{MgB}_2$  Einkristalle und nicht erst nach der Herstellung von  $\text{MgB}_2$  von außen her dotiert wurden. Eine langsame Annäherung an das Meissersignal bei dotierten Proben findet man auch in Referenz [9]. Dies wird dort aber nicht weiter kommentiert und die Übergangsbreite ohnehin als klein erachtet. Strukturanalysen an diesen Kristallen zeigen keinerlei makroskopische Inhomogenitäten in der Verteilung des Kohlenstoffs innerhalb der Probe, jedoch gibt es Hinweise auf eine sehr lokale, inhomogene Verteilung der Defekte auf einer Längenskala kleiner als die Kohärenzlänge des Materials. Das würde bedeuten, dass auf Bereichen von rund 10 Einheitszellen eine unterschiedliche Substitution von Boratomen auftritt, was in der Folge zu einer Variation in  $T_c$  führt. Inwieweit eine derartige mikroskopische Variation des Kohlenstoffgehalts zu der beobachteten langsamen Annäherung an das Meissnersignal führen soll, ist jedoch unklar. Somit muss dieser Punkt hier offenbleiben und bedarf noch weiterer Untersuchungen.

Abbildung 7.1 zeigt auch, dass sich die Form des Übergangs für Proben mit gleicher Kohlenstoffkonzentration aus einer Herstellungsserie unterscheiden kann, obwohl die Sprungtemperaturen fast ident sind (vergleiche Tabelle 7.1).

In Tabelle 7.2 sind die wichtigsten Daten zu den einzelnen Bestrahlungsexperimenten zusammengefasst,  $T_c$  und  $\Delta T_c$  bezeichnen hier die Sprungtemperatur sowie die Übergangsbreite nach der Bestrahlung. Die Abnahme der Sprungtemperatur ist durch die Größe  $-\delta T_c$  definiert. Die Angaben für die Fluenz beziehen sich im ZBR auf die schnellen Neutronen, in der Reflektorposition auf die thermischen Neutronen.

Bei Änderungen in  $\Delta T_c$  durch Neutronenbestrahlung muss zwischen der Bestrahlung im ZBR mit Kadmiumschirm und einer Bestrahlung an der Reflektorposition unterschieden werden. Wie schon in Kapitel 4 erläutert, durchdringen die schnellen Neutronen die gesamte Probe und induzieren eine relativ homogene Defektstruktur, wodurch auch die Übergangsbreite  $\Delta T_c$  kaum vergrößert wird. Hingegen kommt es bei der Bestrahlung mit thermischen Neutronen zu erhöhten Defektdichten in oberflächennahen Bereichen, was zu einer erheblichen Vergrößerung der Übergangsbreiten führt.

Probe	Position	Fluenz ( $10^{21} \text{ m}^{-2}$ )	$T_c$ (K)	$-\delta T_c$ (K)	$\Delta T_c$ (K)
N122-9	ZBR (ohne Cd)	0.5	35.05	2.9	-
AN275a	ZBR	10 (?)	37.0	$\approx 1.2$	0.3
AN275b	ZBR	10 (?)	36.84	$\approx 1.2$	0.4
AN275c	Reflektor	0.4	34.55	$\approx 3.6$	0.9
AN275d	Reflektor	0.4	34.5	$\approx 3.6$	1.1
AN198-2	ZBR	10 (?)	36.73	1.57	0.84
AN198-4	ZBR	10	34.08	4.37	0.6
AN198-14	Reflektor	0.22	35.75	2.6	1.6
AN315-3	ZBR	2	32.05	1.09	4.3
MzB3	Reflektor	0.7	30.43	7.75	1.6
MzB3	Reflektor	1.17	26.57	11.61	2.4
MzB3	Reflektor	1.56	22.82	15.36	3.0

Tabelle 7.2: Daten zu den Bestrahlungsexperimenten an den verschiedenen Proben.

Abbildung 7.2 zeigt als Beispiel Übergangsbreiten, die an unterschiedlich behandelten Proben erreicht werden. Die ac-Messung der Probe MzB3 ist als Beispiel für  $\text{MgB}_2$  und für eine Bestrahlung bei der Reflektorposition dargestellt, die Probe AN314-1 zeigt den Übergang einer dotierten Probe und AN198-4 jenen nach einer Bestrahlung im ZBR mit Kadmiumschirmung. Im Inset sind die Übergänge als Funktion von  $T/T_c$  dargestellt. Für die unbehandelte und die im ZBR bestrahlte Probe sind die Übergangsbreiten klein, während für die Reflektorbestrahlung eine signifikante Verbreiterung und auch eine Stufe im Übergang auftritt, welche mit einer Oberflächenschicht mit erhöhter Defektdichte im Einklang steht.

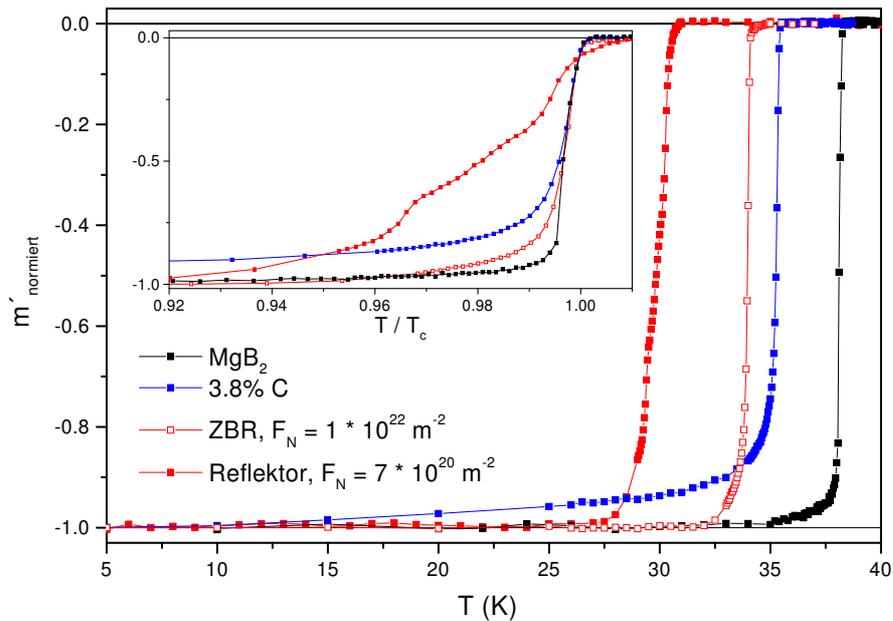


Abbildung 7.2: Vergleich von Übergangsbreiten an dotierten und bestrahlten Proben mit  $\text{MgB}_2$ .

Für die bestrahlten Proben aus der Serie AN275 kann  $\delta T_c$  nur näherungsweise angegeben

werden, da  $T_c$  vor und nach der Bestrahlung nur an unterschiedlichen Proben (jedoch alle aus einer Herstellungsserie) bestimmt wurde.

Probleme sind bei der Bestrahlung von AN198-2, sowie den Kristallen AN275a/b aufgetreten. Die Proben AN275 befanden sich bei der Bestrahlung innerhalb von auf Makor gewickelten Nb<sub>3</sub>Al Drähten, was jedoch keinen Einfluss auf das Bestrahlungsexperiment haben sollte. Trotzdem ist die  $T_c$ -Absenkung deutlich unter dem erwarteten Wert von rund 4 K geblieben. Dies trifft auch für AN198-2 zu. Einerseits besteht die Möglichkeit, dass zur Schirmung eine dickere Kadmiumfolie verwendet wurde, andererseits können auch Probleme mit der korrekten Reaktorleistung zu diesem Zeitpunkt nicht ausgeschlossen werden.

Abschließend ist zu Tabelle 7.2 zu bemerken, dass für N122-9 kein  $\Delta T_c$  Wert angegeben ist, weil an dieser Probe nach der Bestrahlung nur resistive Messungen durchgeführt wurden, da sie auf einem für das SQUID zu großem Substrat montiert war (erwartet wird eine im Vergleich zu mit Kadmium geschirmten Proben große Übergangsbreite).

Für Bestrahlungsexperimente in der Reflektorposition ist festzuhalten, dass es bei hohen Fluenzen eindeutig zur Zerstörung der supraleitenden Eigenschaften des Materials an der Oberfläche durch die deutlich höhere Defektdichte kommt. Im Fall der Probe MzB3 führte dies bei der Fluenz von  $1.56 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$  nach dem dritten Bestrahlungsschritt soweit, dass nur mehr rund die Hälfte des ursprünglichen Volumens supraleitend war. Dies konnte mit der Messung des Meissnersignal für  $H \parallel ab$  überzeugend nachgewiesen werden (mögliche und zu erwartende Änderungen des Entmagnetisierungsfaktors können zwar nur schwer in Betracht gezogen werden, haben aber für diese Probenorientierung nur einen untergeordneten Einfluss).

In Abbildung 7.3 ist die Abnahme der Sprungtemperatur  $\delta T_c$  als Funktion von Kohlenstoffdotierung und Neutronenbestrahlung aufgetragen. Der Großteil der Daten von im ZBR bestrahlten Proben stammt dabei aus Referenz [7]. Es ergibt sich für die unterschiedlichen Defekte jeweils eine annähernd lineare Abnahme von  $T_c$  mit zunehmender Defektdichte (Fluenz bzw. Kohlenstoffkonzentration). Dies ermöglicht es nun, die Abnahme von  $T_c$  als jene Größe heranzuziehen, um unterschiedliche Defekte miteinander zu vergleichen. Die Auswirkung der Defekte auf  $T_c$  wird dabei zum gemeinsamen Parameter, der für die einzelnen Defektstrukturen in Relation zur absoluten Defektdichte steht. Bringt man alle Punkte in Abbildung 7.3 auf eine gemeinsame Kurve, so entspricht bei gleicher Abnahme der Sprungtemperatur die Defektdichte von 1% Kohlenstoff einer Fluenz von  $2 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$  für den Fall einer Bestrahlung mit schnellen Neutronen und Kadmiumschirm bzw.  $8 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$  für den Fall thermischer Neutronen bei einer Reflektorbestrahlung.

Die Auswirkung verschiedener Defekte auf die supraleitenden Eigenschaften ist natürlich unterschiedlich. So ist schon der Einfluß auf  $T_c$  durch das Dotieren (mit größeren Defektdichten im Vergleich zu den bestrahlten Proben) geringer als durch strahlungsinduzierte Defekte, aber auch der Einfluss auf die irreversiblen Eigenschaften zeigt signifikante Unterschiede, wie dies Loop Messungen in späteren Abschnitten zeigen werden. Durch die für die hier betrachteten

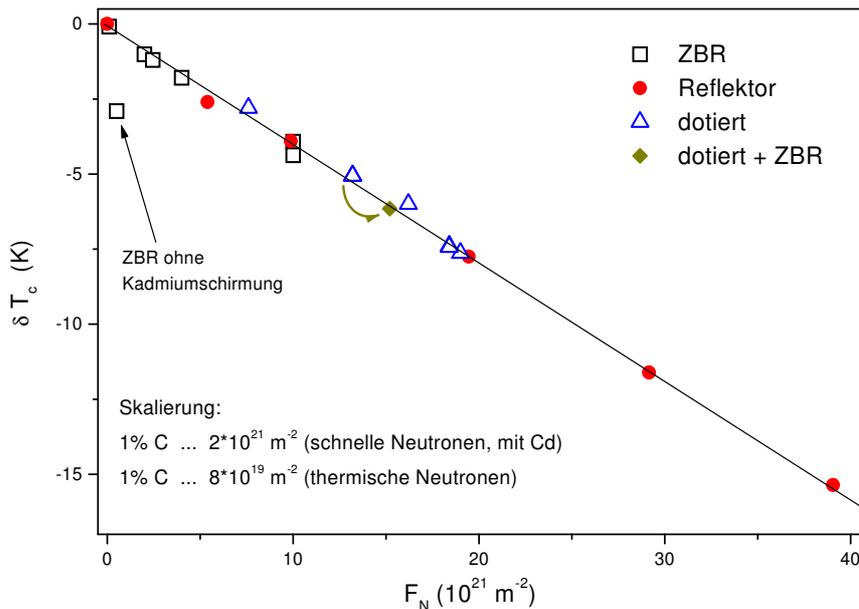


Abbildung 7.3: Reduktion der Sprungtemperatur für Neutronenbestrahlung und das Dotieren mit Kohlenstoff. Der farbige Pfeil bezeichnet die  $T_c$  Absenkung der dotierten Probe AN315-3 nach ihrer Bestrahlung.

Defekte lineare Abnahme von  $T_c$  mit zunehmender Defektdichte und der damit möglichen Skalierung der absoluten Defektdichten auf die Reduktion der Sprungtemperatur erhält man jedoch einen Parameter zum Vergleich verschiedener Defektstrukturen. Zieht man mögliche Fehlerquellen bei der Bestimmung der Fluenz bzw. des Kohlenstoffgehalts in Betracht, ist diese lineare Darstellung auch eine sehr gute Näherung. Aufgrund dieser Korrelation der Defektdichten mit der Abnahme der Sprungtemperatur, werden in der Folge Eigenschaften und deren Änderungen als Funktion von  $-\delta T_c$  untersucht.

Hervorzuheben sind in Abbildung 7.3 noch die Probe AN315-3, welche als dotierter Kristall mit 6.6% Kohlenstoff zusätzlich im ZBR mit Kadmienschirm bestrahlt worden ist (Diamant-symbol, der Pfeil bezeichnet die  $T_c$  Absenkung der dotierten Probe nach ihrer Bestrahlung), sowie weiters auch die Probe N122-9. Diese wurde im ZBR, auf einer Lochrasterplatte montiert, ohne Kadmienschirm für Transportexperimente bestrahlt. Die fehlende Abschirmung erklärt die wesentlich stärkere Abnahme der Sprungtemperatur.

Die Übergangsbreiten sind in Abbildung 7.4 als Funktion von  $-\delta T_c$  für  $MgB_2$ , dotierte und bestrahlte Proben aufgetragen. Die Ergebnisse spiegeln den bereits oben diskutierten Einfluss der Homogenität der Defektverteilung auf  $\Delta T_c$  wieder, strichlierte Linien sollen mögliche Trends andeuten. Im ZBR bestrahlte Proben mit Kadmienschirm zeigen nur eine sehr geringe Zunahme von  $\Delta T_c$ , hingegen nimmt die Breite für reflektorbestrahlte Proben annähernd linear mit der Fluenz zu. Dotierte Proben zeigen die größte Verbreiterung des Übergangs, jedoch auch die größten Variationen. Vergleicht man Werte für Proben aus einer Herstellungsserie, so treten

Unterschiede von über 100% auf. Zieht man die langsame Annäherung an das Meissnersignal in Betracht, ist fraglich, wie sinnvoll die Definition von  $\Delta T_c$  im Fall von dotierten Proben für einen Vergleich mit den übrigen Proben überhaupt ist, da jener Wert in der Definition von  $\Delta T_c$ , bei welchem die Magnetisierung 90% des Meissnersignals erreicht, sehr stark zu tieferen Temperaturen hin verschoben wird.

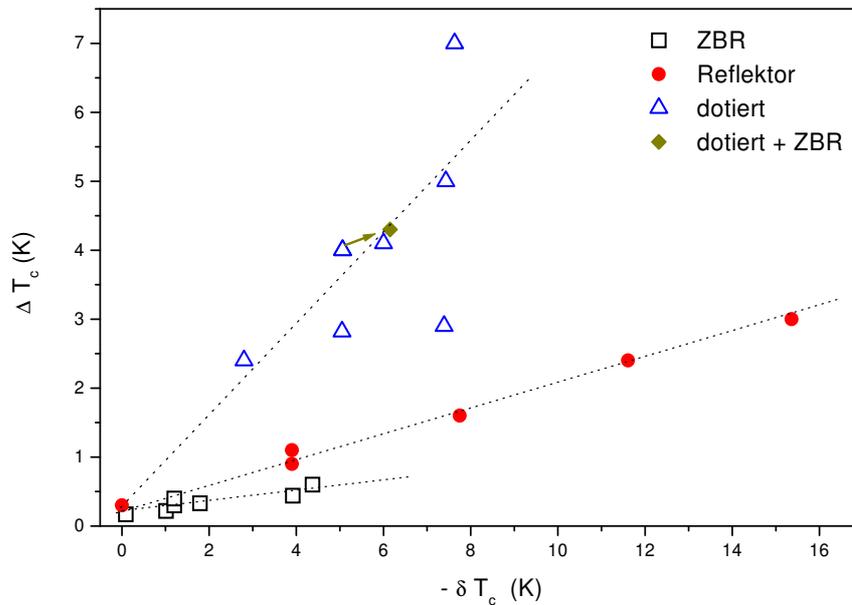


Abbildung 7.4: Breite  $\Delta T_c$  des supraleitenden Übergangs unter dem Einfluss unterschiedlicher Defekte als Funktion der Defektdichte. Der Pfeil von der dotierten Probe AN315-3 auf das Diamantsymbol bezeichnet wieder die Änderung durch die Bestrahlung dieser Probe.

# Kapitel 8

## Resultate

### 8.1 Resistive Messungen an $\text{MgB}_2$ Einkristallen

An  $\text{MgB}_2$  Einkristallen wurden mit einem Zweikomponentenkleber aus Silberepoxid auf einer Lochrasterplatte als Trägermaterial Kontakte angebracht und bei  $110^\circ \text{C}$  für 30 Minuten ausgehärtet (Probe N122-9). Erste Testkontakte hatten einen Widerstand von  $100 \Omega$  bis etliche  $k\Omega$ , dieser konnte jedoch nach einiger Übung bis auf  $1 - 10 \Omega$  gesenkt werden. Geringe Kontaktwiderstände sind wichtig, um ein Aufheizen der Probe zu vermeiden. Als erfolgreiche Methode den Kontaktwiderstand eines schlechten Kontaktes zu verbessern, hat es sich auch bewährt, einen Kondensator (rund  $100 \text{ nF}$ ) aufzuladen und diesen über den schlechten Kontakt zu entladen. Dies konnte in vielen Fällen einen Kontakt mit einem Widerstand von einigen  $k\Omega$  auf einige  $\Omega$  verbessern. In weiterer Folge wurde das Trägermaterial von einer Lochrasterplatte auf ein Quarzglasplättchen umgestellt (alle Proben außer N122-9). Gemessen wurde der supraleitende Übergang resistiv für  $H \parallel c$  und  $H \parallel ab$  in festen Feldern als Funktion der Temperatur. Weiters wurden für alle Proben Widerstandskurven von 5 bis 300 K im Nullfeld aufgenommen.

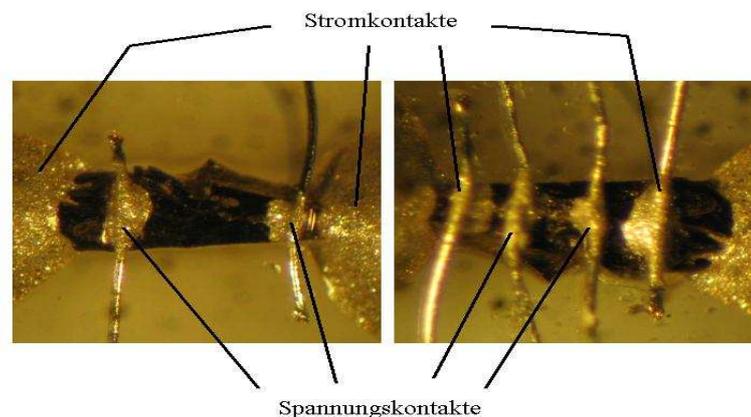


Abbildung 8.1:  $\text{MgB}_2$  Einkristall mit zwei Stromkontakten, die den Kristall zusätzlich am Quarzglas-träger fixieren (links). Als Spannungskontakte werden dünne Kupferdrähte mit Silberepoxid an der Kristalloberfläche angebracht. Rechts: kontaktierter Kristall mit vier Kontakten.

Abbildung 8.1 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen derartig kontaktierter Einkristalle. Die Stromkontakte im linken Bild dienen gleichzeitig zur Fixierung des Kristalls auf dem Quarzglas, für die Spannungskontakte wurde ein lackisolierter Kupferdraht mit rund  $50 \mu\text{m}$  Durchmesser verwendet. Im rechten Bild ist eine Version mit vier kleinen Kontakten zu sehen, die Fixierung auf der Quarzglasplatte erfolgt hier getrennt von den Stromkontakten. Diese Konfiguration hat aber keinerlei Vorteile hinsichtlich der bei diesen Messungen aufgetretenen Probleme gebracht.

In erster Linie liegt das Interesse dieser resistiven Messungen bei den oberen kritischen Feldern (Erweiterung des messtechnisch zugänglichen Bereichs des Phasendiagramms bis auf 17 T), aber auch andere wichtige Parameter wie der spezifische Widerstand bei 40 K ( $\rho_0$ ) und das Widerstandsverhältnis  $RRR = R_{300\text{ K}}/\rho_0$  können dadurch ermittelt werden. Abbildung 8.2 zeigt Messungen an der Probe AN198-3 für  $H \parallel c$  bei Feldern zwischen 0 und 5 T. Der Strom über die Probe beträgt 3 mA, was nur ein sehr geringes Aufheizen der Probe zur Folge hatte. Zusätzlich zur Spannung an den Spannungskontakten wurde auch die Spannung an den Stromkontakten gemessen. Daraus kann die Heizleistung des Transportstromes ermittelt werden. Für 3 mA liegt diese bei 0.2 mW und verschiebt den Übergang um 0.6 K zu niedrigeren Temperaturen. Dies wurde aus einem Vergleich mit Messungen bei 1 mA ermittelt. Wird der Strom noch weiter verringert, ändert sich der Temperaturbereich des Übergangs nicht mehr. Trotz des leichten Temperatureffekts bei 3 mA wurde zumeist dieser Strom angelegt, da sich dadurch das Verhältnis zwischen Signal und Rauschen deutlich verbessert und vor allem bei höheren Feldern die Auswertung erleichtert.

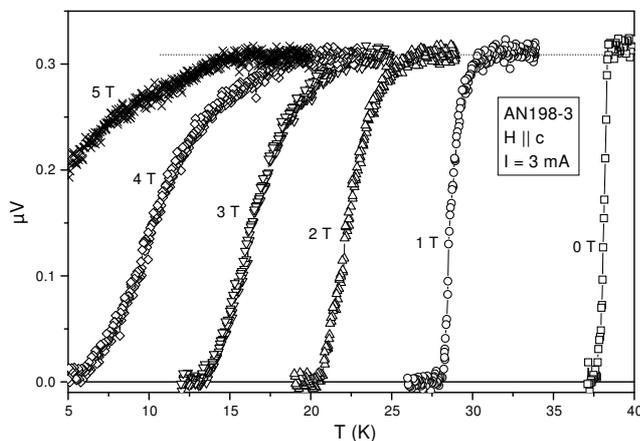


Abbildung 8.2: Resistive Messungen an der Probe AN198-3 für  $H \parallel c$  bei unterschiedlichen Feldern zwischen 0 und 5 T,  $I = 3 \text{ mA}$ .

Abbildung 8.3 zeigt Resultate für  $H \parallel ab$  zwischen 0 und 15 T an der Probe AN198-3, für den Transportstrom wurde wiederum ein Wert von 3 mA gewählt. Als Unterschied zu den Resultaten für  $H \parallel c$  fällt erstens auf, dass die Übergangsbreiten wesentlich kleiner sind, und zweitens, dass für diese Feldrichtung ein ausgeprägter Magnetwiderstand auftritt.

Eine Analyse des Magnetwiderstands zeigt, dass sich  $\text{MgB}_2$  im normalleitenden Zustand

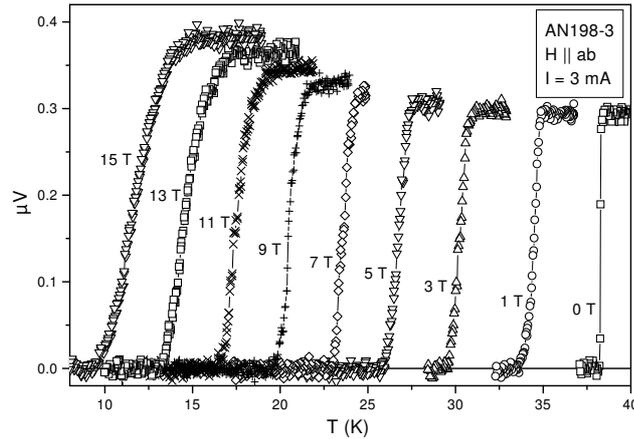


Abbildung 8.3: Resistive Messungen an der Probe AN198-3 für  $H \parallel ab$  bei unterschiedlichen Feldern zwischen 0 und 15 T,  $I = 3 \text{ mA}$ .

wie ein einfaches Metall mit einer einzigen dominanten Streuzeit verhält. Trägt man nämlich  $\Delta\rho/\rho_0 = (R_{300 \text{ K}} - \rho_0)/\rho_0$  doppeltlogarithmisch über  $\mu_0 H/\rho_0$  auf (Köhler Plot), ergibt sich eine lineare Abhängigkeit, wie im Inset der linken Grafik von Abbildung 8.4 dargestellt. Dies wurde auch schon für polykristallines  $\text{MgB}_2$  und Drähte gefunden ([40], [41]). In der rechten Grafik von Abbildung 8.4 ist der Einfluss unterschiedlicher Transportströme zwischen 1 und 10 mA für  $H \parallel ab = 4 \text{ T}$  gezeigt, wobei alle Kurven auf  $\rho_0 = 1$  normiert sind. Der Inset dieser Abbildung verdeutlicht den Unterschied zwischen einer force-free Konfiguration, bei welcher der Transportstrom parallel zur äußeren Feldrichtung liegt, und jenem Fall, wo Transportstrom und angelegtes Feld aufeinander senkrecht stehen. Man sieht, dass es in der force-free Konfiguration, in der die Lorentzkraft verschwindet, zu einer noch kleineren Übergangsbreite kommt.

Eine Auswertung des oberen kritischen Feldes  $H_{c2}$  der Probe AN198-3 führt zu den in Abbildung 8.5 gezeigten Resultaten (offene Symbole). Das obere kritische Feld ist deutlich größer, vor allem für  $H \parallel c$ , als jenes aus induktiven SQUID Messungen am gleichen Einkristall (volle Symbole). Dass die Übergänge tatsächlich in den Bereich größerer Felder verschoben sind, wird schon an den Rohdaten ersichtlich. In Abbildung 8.2 sieht man auch bei 5 T noch einen Übergang, während SQUID Messungen in diesem Feldbereich keinen Übergang mehr zeigen. Dabei muss betont werden, dass der Vergleich zwischen den unterschiedlichen Messmethoden hier an ein und derselben Probe erfolgt. Im Anschluss an die resistiven Messungen wurden nämlich die Kontakte von dieser Probe wieder entfernt und die Oberfläche des Kristalls vor den SQUID Messungen mit einem feinen Schleifpapier abgeschliffen. Eindeutig treten jedoch unterschiedliche Ergebnisse aus den zwei Messmethoden, außerhalb möglicher Fehlerbalken durch die Auswertung, in äußeren Feldern größer 0.5 T auf. Im weiteren wurden auch noch unterschiedliche Auswertekriterien verglichen. Die Daten der SQUID Messungen zeigen die größten Werte für  $H_{c2}$  bei einer Auswertung des Onsets, die sich jedoch nur unwesentlich von den Ergebnissen aus der sonst angewandten Tangentenauswertung unterscheiden. Für die resistiven Messungen

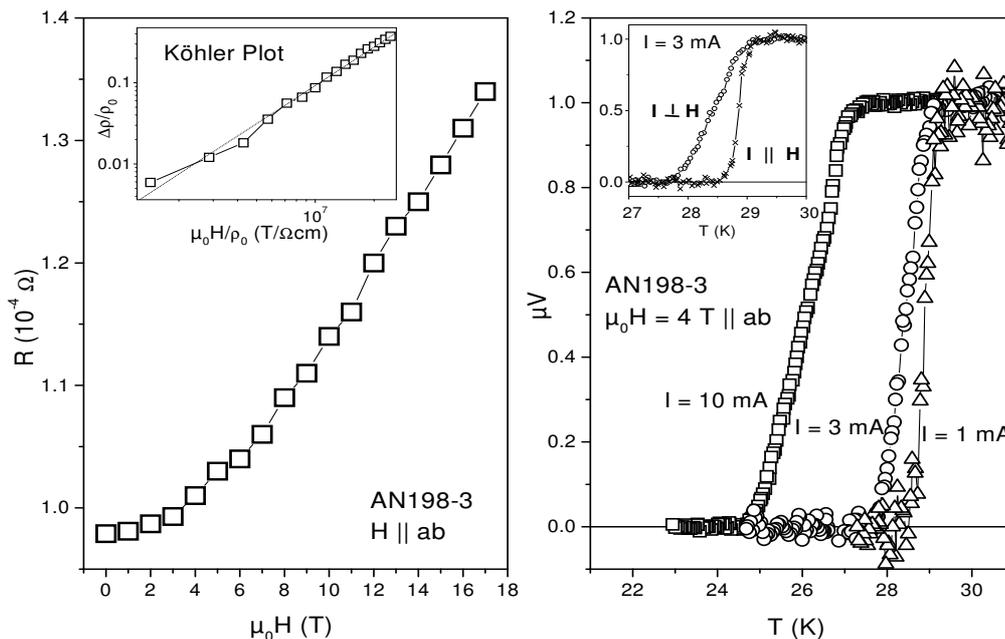


Abbildung 8.4: Bild links: Magnetwiderstand als Funktion des angelegten Feldes, der Inset zeigt den Köhler-Plot. Rechtes Bild: Einfluss unterschiedlicher Transportströme zwischen 1 und 3 mA für  $H \parallel ab = 4 \text{ T}$ . Der Inset zeigt den Unterschied zwischen einer force-free Konfiguration und jenem Fall, wo Strom und Feldrichtung senkrecht aufeinander stehen.

wurden Werte für den Onset, ein 90%-Kriterium und den Offset verglichen. Dabei ist der Onset als die erste erkennbar Abweichung des Widerstands vom Wert  $\rho_0$  definiert, das 90%-Kriterium durch die Abnahme des Widerstands auf 90% von  $\rho_0$  und der Offset wird durch jenen Punkt definiert, an welchem der Widerstand verschwindet. Der Vergleich zeigt nun, dass für  $H \parallel c$  der gesamte resistive Übergangsbereich (Onset bis Offset) in einem höheren Feldbereich verglichen mit Resultaten aus SQUID Daten zu liegen kommt. Für  $H \parallel ab$  fällt der resistive Offset mit den induktiven Werten zusammen, wobei der Onset aber auch für diese Feldrichtung deutlich höher liegt.

Eine mögliche Interpretation dieser Ergebnisse geht nun von der Annahme einer geschädigten Oberfläche aus. Eine derartige oberflächliche Schädigung des Materials könnte ähnlich zu einem Material mit erhöhter Defektdichte ein größeres oberes kritisches Feld aufweisen, welches durch die Kontakte an der Oberfläche in resistiven Messungen erfaßt wird. Hinweise darauf, daß es in  $\text{MgB}_2$  zu einer extrem raschen und kaum vermeidbaren Degradation der Oberfläche kommt, findet man in den Referenzen [42] und [43]. Dort wurde beobachtet, dass selbst im Hochvakuum ( $10^{-9} \text{ mbar}$ ) eine sofortige Absorption des Sauerstoffs an der Oberfläche auftritt und dass chemische Reaktionen an der Oberfläche innerhalb von 3 Stunden einsetzen, wenn das Material mit Luft in Kontakt kommt. Hier ist anzumerken, dass die Zeit zum Anbringen der Kontakte zusammen mit der Probenmontage deutlich darüber liegt.

Ein weiterer möglicher Hinweise auf die Beeinflussung von resistiven Messungen durch Ober-

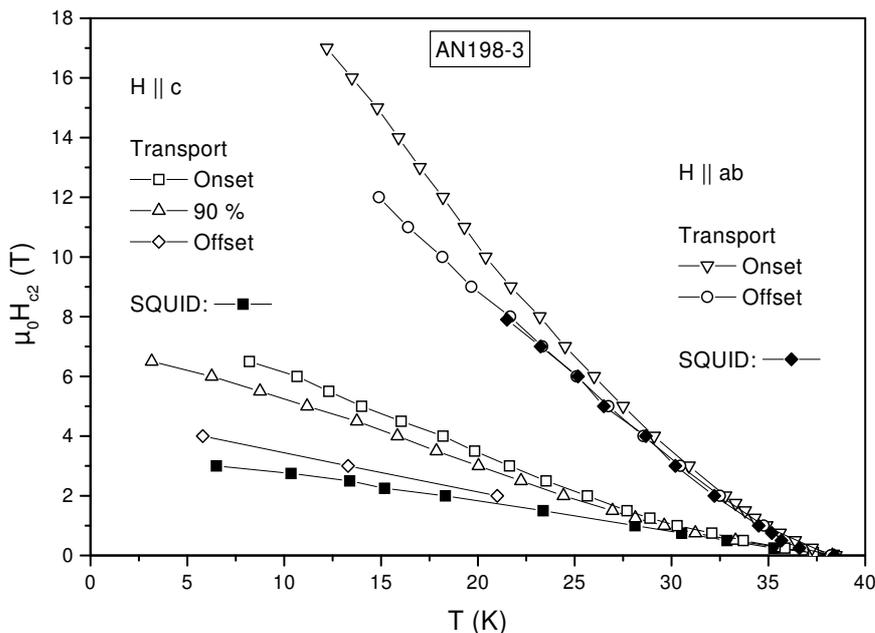


Abbildung 8.5: Oberes kritisches Feld  $H_{c2}$  der Probe AN198-3 aus resistiven (offene Symbole) und induktiven Messungen (volle Symbole).

flächeneffekte, kommt aus einem Vergleich der aus diesen Messungen ermittelten Anisotropie mit jener von in der Reflektorposition bestrahlten Einkristallen. Dies ist in Abbildung 8.6 dargestellt, die Anisotropie der Probe AN198-3 als ein Beispiel für die resistiv ermittelte Anisotropie und die Probe MzB3 nach dem ersten und dem zweiten Bestrahlungsschritt als Beispiele für die induktiv bestimmte Anisotropie (SQUID). Man findet in beiden Fällen eine ähnlich ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit mit einem Maximum zwischen  $T/T_c \approx 0.8 - 0.9$ . Da man nun für die reflektorbestrahlte Probe weiß, dass in oberflächennahen Bereichen eine erhöhte Anzahl von Defekten auftritt, liegt der Schluss nahe, dass ein derartiger Effekt auch in den resistiven Messungen zu diesem Temperaturverhalten der Anisotropie führt. Im Fall von AN198-3 könnte eine degradierte Oberfläche, für MzB3 eine induktiv bereits erfassbare, zerstörte Oberflächenschicht für dieses Verhalten verantwortlich sein.

Die zerstörte Oberflächenschicht an reflektorbestrahlten Proben wird auch in Messungen des magnetischen Moments als Funktion der Temperatur sichtbar. Abbildung 8.7 zeigt solche Messungen in zwei konstanten äußeren Feldern. Im Inset der Abbildung ist das Erklärungsmodell anhand zweier  $H_{c2}(T)$ -Kurven für eine Oberfläche mit kleinerem  $T_c$  und steilerem  $H_{c2}$  im Vergleich zum Probeninneren gezeigt. Man sieht, dass man im Bereich höherer Felder bzw. bei kleinen Temperaturen höhere Werte von  $H_{c2}$  messen wird, als sie im Inneren der Probe eigentlich vorliegen. Die beiden Beispiele für die Messung des magnetischen Moments zeigen (wobei man sich hier sehr nahe an der Auflösungsgrenze des SQUID befindet), dass diese geschädigten Oberflächenbereiche bei den reflektorbestrahlten Proben nun auch tatsächlich induktiv erfaßt werden. Bei einem angelegten Feld von 0.5 T ist nur ein einziger Übergang zu sehen, während

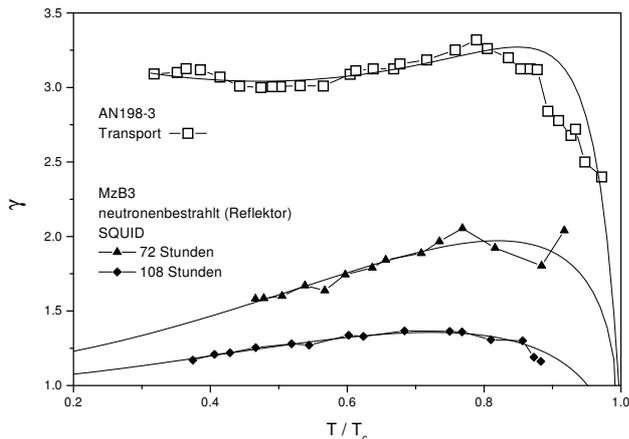


Abbildung 8.6: Vergleich der Anisotropie aus resistiven (AN198-3) mit induktiven SQUID Messungen einer in der Reflektorposition neutronenbestrahlten Probe (MzB3).

im Feld von 3 T nach dem Onset des diamagnetischen Signals bei  $-3 \cdot 10^{-9} \text{ Am}^2$  ein weiterer leichter Knick auftritt, der durch die unterschiedlichen oberen kritischen Felder in der Oberfläche und im Probeninneren verursacht werden könnte.

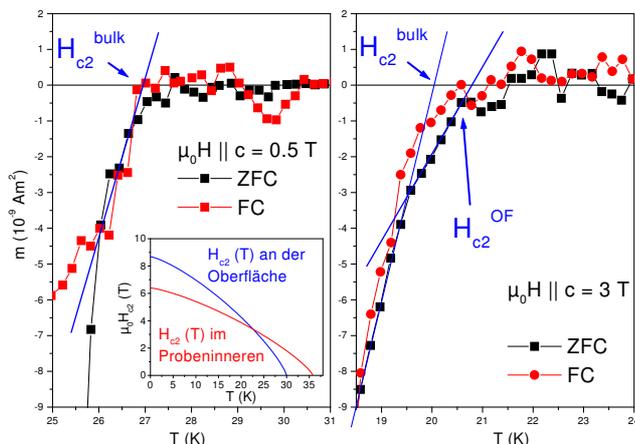


Abbildung 8.7: Magnetisierungsmessungen an einem in der Reflektorposition bestrahlten MgB<sub>2</sub> Einkristall in zwei unterschiedlichen äußeren Feldern.

Erklärungsversuche für die Differenzen in den Messmethoden mittels Oberflächensupraleitung, welche aus theoretischer Sicht Unterschiede für den Fall  $H \parallel ab$  zur Folge haben könnten, passen nicht zu den hier gefundenen experimentellen Daten. Für  $H \parallel c$  ist ein derartiger Ansatz ohnehin fraglich. Außerdem ist eine Aufwärtskrümmung von  $H_{c2}$ , wie sie in den Transportdaten für  $H \parallel c$  auftritt, nicht durch einen konstanten Faktor zwischen  $H_{c2}$  und  $H_{c3}$  beschreibbar, was allerdings bereits theoretisch auf Zweibandeffekte zurückgeführt wurde [44], jedoch auch wieder nur für den Fall  $H \parallel ab$ . Die Aufwärtskrümmung in  $H_{c2}$  aus den resistiven Messungen ist vermutlich ebenfalls ein Artefakt durch die geschädigte Oberfläche.

Ob Oberflächensupraleitung in resistiven Übergängen von MgB<sub>2</sub> tatsächlich eine Rolle spielt,

Probe	Fluenz ( $m^{-2}$ )	$-\delta T_c$ (K)	$\rho_0$ ( $\mu\Omega cm$ )	RRR
N122 – 9			1.4	7.3
AN198 – 1			2.2	6.3
AN198 – 3			1.0	8.1
AN198 – 2	$1 \cdot 10^{22}$ (ZBR mit Cd)	1.6	8.2	2.7
N122 – 9	$5 \cdot 10^{20}$ (ZBR ohne Cd)	3.0	39	1.7

Tabelle 8.1: Aus resistiven Messungen ermittelter Restwiderstand  $\rho_0$  und das Widerstandsverhältnis RRR für  $MgB_2$  und neutronenbestrahlte Proben.

wie dies zum Beispiel in Referenz [45] dargestellt wird, oder ob möglicherweise Fluktuationen für die auftretenden Diskrepanzen verantwortlich sind [46], bedarf noch detaillierterer Untersuchungen. Die in dieser Arbeit gefundenen Daten sprechen eher für einen Effekt, der durch eine Degradation der Oberfläche verursacht wird. Ein direkter Nachweis wären resistive Messungen, wo an Kristallen mit frisch polierter Oberfläche unter Schutzgas Kontakte angebracht werden und die Messung ebenfalls unter Schutzgasatmosphäre erfolgt. Dies stellt jedoch einen beträchtlichen experimentellen Aufwand dar.

Die Auswertung des spezifischen Widerstands  $\rho_0$  knapp über  $T_c$  ist mit großen Fehlern behaftet, da sowohl für die Distanz zwischen den Spannungskontakten als auch für den tatsächlichen Querschnitt eines unregelmäßigen Einkristalls diese Abmessungen mittels Mikroskop nur in grober Näherung bestimmt werden können. Unkritischer hingegen ist die Bestimmung des Widerstandsverhältnisses RRR. Tabelle 8.1 fasst diese aus resistiven Messungen bestimmten Werte für  $MgB_2$  und von im ZBR neutronenbestrahlten Proben zusammen. Probe N122-9 wurde dabei ohne Kadmiumschirmung bestrahlt, weil sie noch auf einer Lochrasterplatte montiert war. Probe AN198-2 hingegen wurde mit Kadmiumschirm bestrahlt. In diesem Fall gibt es aber Zweifel, ob die Fluenz tatsächlich jenen in der Tabelle angegebenen Wert hatte, da es zu einer unerwartet niedrigen Abnahme der Sprungtemperatur gekommen ist.

Trotz aller Unsicherheiten liegen die bestimmten Werte in der erwarteten Größenordnung und sind mit publizierten Daten im Einklang ([47] – [53]). Auch die Zunahme des Restwiderstandes  $\rho_0$  im Fall der neutronenbestrahlten Proben, die unter der Annahme eines gleichbleibenden Phononenanteils im Gesamtwiderstand mit einer Abnahme von RRR verknüpft ist, ist durch das Einbringen von strahlungsinduzierten Defekten verständlich.

Probleme anderer Art bei den resistiven Messungen waren Signalsprünge wie in Abbildung 8.8 links oben wiedergegeben. Gezeigt ist das Resultat einer Messung im Nullfeld mit  $I = 1$  mA zwischen 5 und 300 K. Da im vorhandenen Messaufbau die Temperatur nur bis rund 150 K automatisch geregelt wird, erfolgt das Aufwärmen über eine Heizung, welche über ein einfaches Netzteil händisch geregelt wird. Aufgrund des ungewöhnlichen Resultats (Messung 1) wurde die Messung nach einem neuerlichen Einbau der Probe wiederholt (Messung 2). Hier wurde nun darauf geachtet, wann die Heizleistung händisch nachgeregelt wurde (blaue

Pfeile in der Abbildung). Man sieht, dass Unregelmäßigkeiten in der Messkurve mit dem Nachregeln der Heizleistung in Zusammenhang stehen. Weiters wurde auch ein im Lichtmikroskop sichtbarer Sprung in einem Silberepoxid Kontakt gefunden (siehe Grafik rechts oben in Abbildung 8.8). Eine mögliche Erklärung für den sich während der Messung ändernden Spannungswert könnte eine Änderung der effektiven Distanz  $d$  zwischen den Spannungskontakten infolge einer temperaturabhängigen Rissbildung in einem Kontakt sein. Dies ist im unteren Teil der Abbildung 8.8 schematisch skizziert. Vorstellbar wäre, dass der Riss durch Temperaturvariation (z.B. Änderung der Heizleistung) einmal geschlossen, ein anderes mal jedoch offen ist und somit eine unterschiedliche Signalgröße bewirkt. Die Größe der in Abbildung 8.8 links oben gezeigten Signalsprünge hätte relativ große Änderungen von  $d$  zur Folge, welche eher unwahrscheinlich sind aber noch im Bereich des Möglichen liegen. Eine plausible Erklärung konnte bis dato nicht gefunden werden.

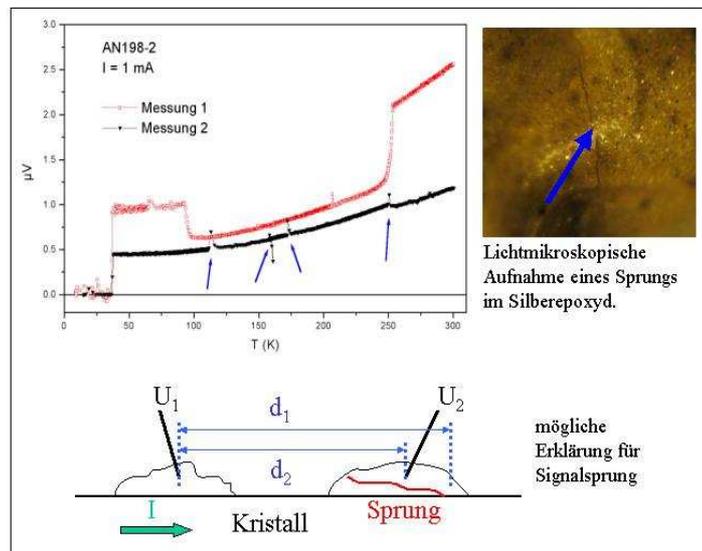


Abbildung 8.8: Zwei analoge resistive Messungen im Nullfeld zwischen 5 und 300 K (links oben). Blaue Pfeile markieren die Punkte in der 2. Messung, an welchen die Heizleistung geändert wurde. Rechts oben: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Risses in einem Silberepoxid Kontakt. Eine mögliche Ursache für die Signaländerungen könnte ein variierender effektiver Abstands  $d$  zwischen den Spannungskontakten sein (Skizze unten).

Eine noch nicht getestete Möglichkeit zur Verbesserung der Kontakte ist die Verwendung von Epotek H20E an Stelle des Silberepoxid Klebers. Dieses Material ist unter Umständen besser für Tieftemperaturanwendungen geeignet, da es für die Kontaktierung in Tieftemperaturmessungen breite Anwendung findet (vergleiche z.B. Referenz [54]). Allerdings ist für diesen Kleber mit den rund zehnfachen Kosten im Vergleich zum Silberepoxid zu rechnen (200.- Euro für 28 g).

Da nun schlussendlich bei den resistiven Messungen an kontaktierten Einkristallen sowohl das Messen von Absolutwerten fraglich erscheint, da die zuvor beschriebenen Probleme nicht

---

restlos aufgeklärt werden konnten, und weiters auch die Übergänge in den supraleitenden Zustand nicht mit induktiven Resultaten aus SQUID Messungen übereinstimmen, wurden weiterführende Experimente unterlassen.

## 8.2 Torque Messungen an dotierten $\text{Mg}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_2$ Einkristallen

Torque Messungen wurden an drei unterschiedlich dotierten  $\text{Mg}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_2$  Einkristallen durchgeführt (AN314-1 mit 3.8%, AN315-2 mit 6.6% und AN286-4 mit 9.5% Kohlenstoff). Vor dem Beginn der Messungen musste eine Kalibrierungsmessung für den Torque-Lever Chip durchgeführt werden, das Ausrichten der kristallographischen  $ab$ -Ebene zur Feldrichtung nach dem Einbau der Probe ist unproblematisch. Gemessen wurde das Drehmoment in Abhängigkeit des Winkels zwischen Feldrichtung und  $ab$ -Ebene der Probe jeweils bei konstanter Temperatur und konstantem Feld. Ein Datenpunkt wird dabei aus der Mittelung von zehn Einzelmessungen bestimmt, die Schrittweite des Winkels zwischen den Datenpunkten beträgt  $0.5^\circ$ .

Zur Korrektur des Hintergrundsignals dienen Messungen bei Temperaturen über  $T_c$  und für unterschiedliche äußere Felder. Aus der Winkelabhängigkeit in zu- und abnehmenden Winkeln bestimmt man einen Mittelwert, welcher durch eine Fitkurve approximiert wurde, um beim Abzug des Signals von der Messkurve nicht zusätzliches Rauschen von der Hintergrundmessung zu erhalten. Die Resultate für die Mittelwerte sind für verschiedene Felder und Temperaturen in der Abbildung 8.9 verglichen. Der Inset dieser Grafik zeigt die Rohdaten der Hintergrundmessung für 1 T und 40 K. Auf der rechten Seite von Abbildung 8.9 ist ein Vergleich der Fitkurven für drei unterschiedliche Parametersätze dargestellt.

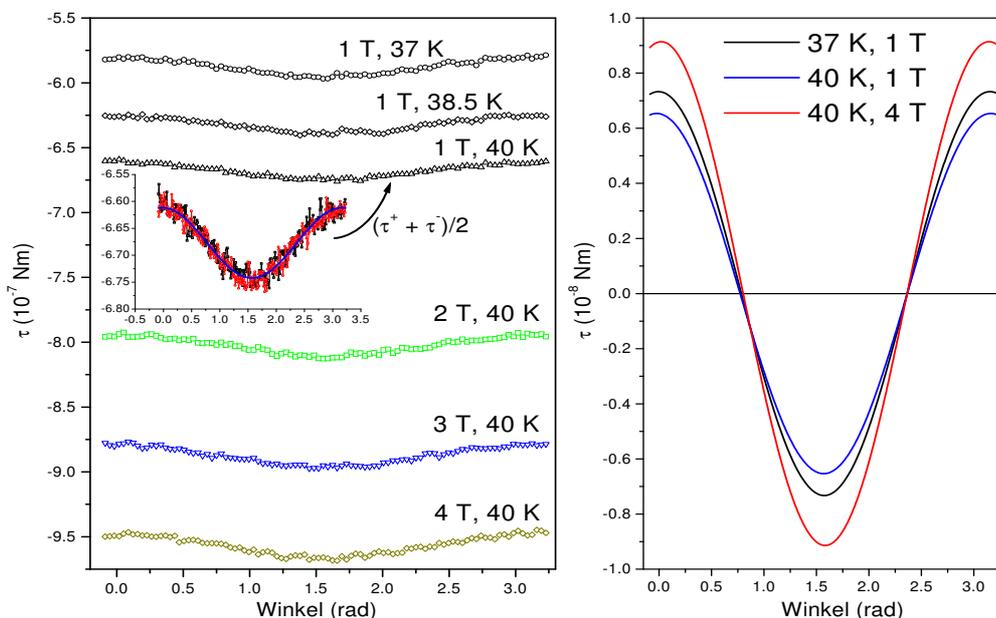


Abbildung 8.9: Linkes Bild: Hintergrundmessungen für Felder zwischen 1 und 4 T sowie Temperaturen zwischen 37 und 40 K. Der Inset zeigt die Rohdaten bei 1 T und 40 K als Funktion des Winkels, welche gemittelt und durch einen Fit approximiert werden (blaue Kurve im Inset). Rechtes Bild: Vergleich des approximierten Hintergrunds in drei unterschiedlichen Fällen.

Sowohl das angelegte äußere Feld als auch die Temperatur haben Einfluss auf das Hintergrundsignal, wobei der Effekt des Feldes durch das Messen des Hintergrunds beim entsprechenden Feld berücksichtigt werden kann, der Einfluss der Temperatur jedoch nicht. Für die Hintergrundkorrektur werden in der Folge immer Messungen bei 40 K herangezogen. Prinzipiell besteht auch die Möglichkeit, ein Hintergrundsignal ohne Probe auf dem Torque-Lever Chip aufzuzeichnen, was dann auch für alle Temperaturen möglich wäre. Doch auch daraus erhält man nicht das korrekte Hintergrundsignal, da sich dieses auch ändert, wenn keine Probe am Chip montiert ist. Diese nur unzulängliche Möglichkeit der Hintergrundkorrektur in Torque Messungen spielt vor allem bei kleinen Messsignalen (kleine Proben, Temperaturen nahe  $T_c$ , kleine Felder) eine wichtige Rolle.

Ziel der Torque Messungen ist die Bestimmung der Anisotropie von dotierten  $\text{MgB}_2$  Einkristallen im gesamten Bereich des Phasendiagramms. Aus Messungen des oberen kritischen Feldes ist dies aufgrund der zur Verfügung stehenden Magnetfelder nämlich nur bis zu 8 T möglich. Um die Anisotropie aus Torque Kurven abzuleiten, werden diese mittels Formel 2.3 gefittet. Als Fitparameter erhält man die magnetische Eindringtiefe in der  $ab$ -Ebene,  $\lambda_{ab}$ , die Anisotropie der Eindringtiefe  $\gamma_\lambda = \lambda_c/\lambda_{ab}$  und das obere kritische Feld  $H_{c2}^c$ . Der Gültigkeitsbereich von Formel 2.3 für reversible Torque Kurven beschränkt sich auf das Feldintervall  $H_{c1} \ll H \ll H_{c2}$ .

Abbildung 8.10 zeigt als ein Beispiel für diese Vorgangsweise eine Messung an der Probe AN314-1 bei 4 T und 5 K. Aus dem Signal in zu- ( $\tau^+$ ) und in abnehmenden Winkeln ( $\tau^-$ ) wird die reversible Torque Kurve aus  $\tau_{rev} = (\tau^+ + \tau^-)/2$  berechnet. An dieser reversiblen Kurve wird die Hintergrundkorrektur vorgenommen, wobei in der Abbildung aus Gründen der Darstellung nur 25% der Datenpunkte gezeigt sind. Die Größe der offenen Quadrate entspricht in etwa der Standardabweichung eines Datenpunktes.

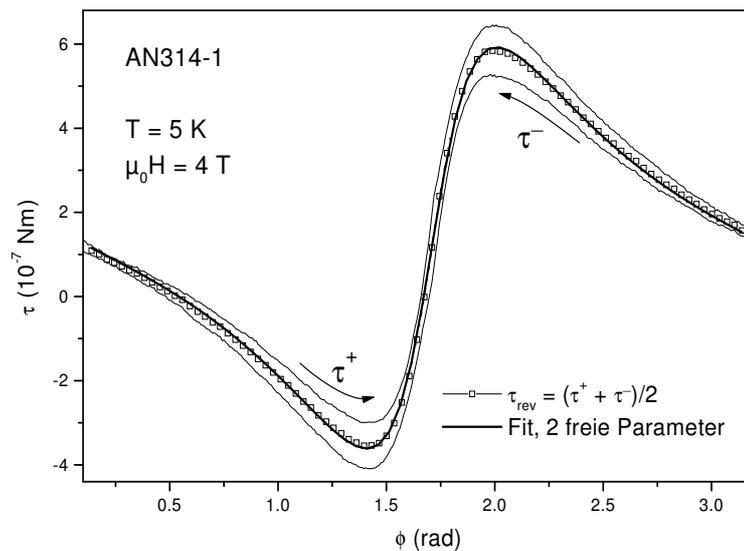


Abbildung 8.10: Torquemessung an der Probe AN314-1 bei 5 K und 4 T. Die durchgezogene Linie zeigt die Fitkurve an die Datenpunkte des reversiblen Torquesignals (offene Symbole).

Abbildung 8.11 zeigt nun eine Serie von Messungen an der Probe AN315-2. Mit steigender Feldstärke nimmt auch die Hysterese des Messsignals zu, bis es schließlich zusätzlich zum Auftreten eines Peaks im Torquesignal knapp unter  $H_{c2}$  kommt (siehe Messung bei 10 K, 6 T sowie 20 K, 4 T). Das irreversible Drehmoment kann dabei auch deutlich größer als das reversible Signal werden.

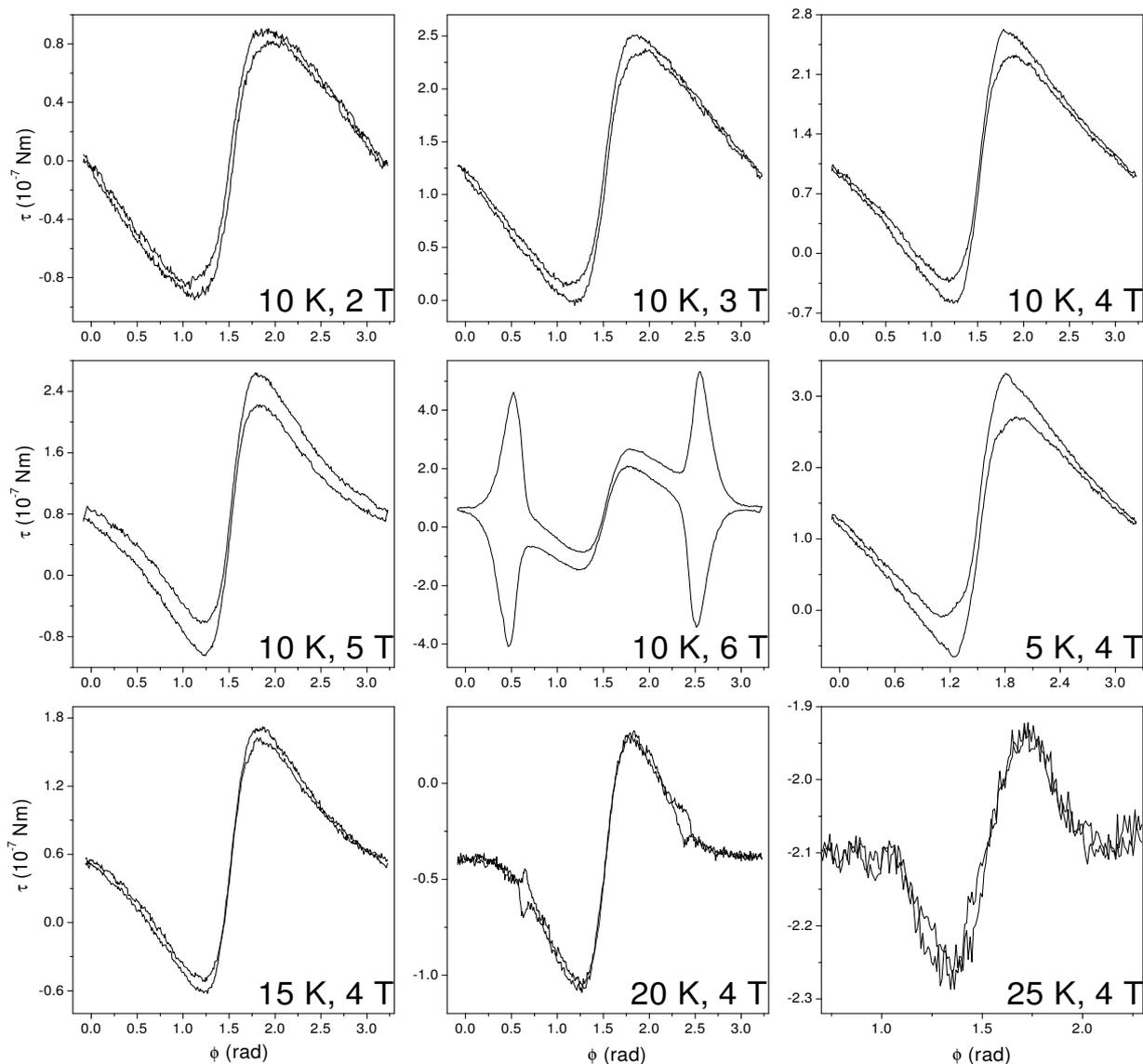


Abbildung 8.11: Beispiele für Torque Messungen an der Probe AN315-2 bei 10 K für Felder zwischen 2 und 6 T sowie bei 4 T für Temperaturen zwischen 5 und 25 K.

Ein Vergleich dieses Peaks in Abhängigkeit von der Dotierung ist in Abbildung 8.12 zu sehen. Aufgetragen ist die Torquedichte,  $\tau/V$ , der drei unterschiedlich dotierten Kristalle bei einer Temperatur von 10 K. Aus diesen Messungen kann man ableiten, dass die Hysterese des Peaks mit steigendem Dotierungsgrad zunimmt. Berücksichtigt man nämlich die Änderung

des oberen kritischen Feldes mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt und wählt für  $H/H_{c2}$  ein konstantes Verhältnis, so müsste die Messung der Probe AN314-1 bei 10 K und 5 T mit jener der Probe AN315-2 bei 10 K und 5.4 T und mit jener der Probe AN286-4 bei 10 K und 5.95 T verglichen werden. Für Probe AN286-4 kann in sehr guter Näherung die Messung bei 6 T herangezogen werden aber für AN315-2 muss ebenso eine Messung bei 6 T verwendet werden (bei 5.4 T wurde keine Messung gemacht). Daher ist verständlich, warum die Hysterese des Peaks für AN315-2 in diesem Vergleich größer als jene für AN286-4 ist.

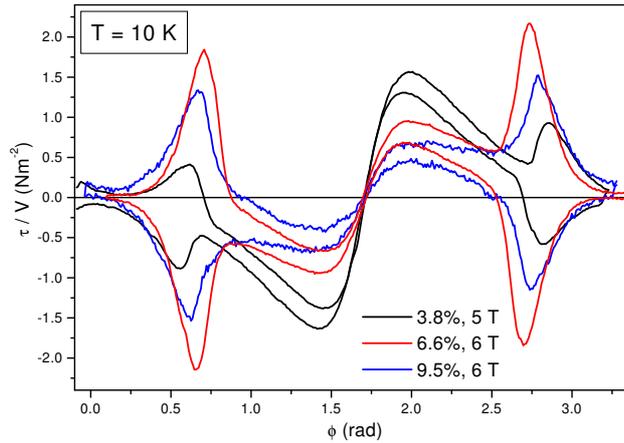


Abbildung 8.12: Vergleich des hysteretischen Peaks für drei unterschiedliche Dotierungen bei 10 K.

Versucht man nun zur Auswertung der Anisotropie die gemessenen Torquekurven  $\tau(\phi)$  mit drei freien Parametern zu fitten, stellt sich bei einem Vergleich von  $H_{c2}^c$  aus SQUID Messungen heraus, dass tendenziell ein zu hoher Wert für  $H_{c2}^c$  aus dem Fit erhalten wird. Das wiederum führt zu sehr niedrigen Werten für die Anisotropie. Im Gegensatz zu  $\text{MgB}_2$ , wo auch ein Fit mit drei freien Parametern Werte in guter Übereinstimmung mit anderen Messmethoden liefert [7], wird daher in der folgenden Auswertung immer nur mit zwei freien Parametern gefittet und für  $H_{c2}^c$  das Resultat aus einer SQUID Messung verwendet. Als Ursache für dieses Verhalten im Fall von Kohlenstoff dotiertem  $\text{MgB}_2$  kommt das folgende Szenario in Frage. Einerseits hat man im Bereich höherer Felder das Problem, dass durch die Berechnung der reversiblen Kurve aus zunehmend irreversiblen Messkurven ein immer stärker werdender Fehler eingeführt wird, während in undotiertem  $\text{MgB}_2$  die Torquemessungen in zunehmenden Feldern reversibler werden. Andererseits gibt es auch gut belegte Hinweise darauf, dass in  $\text{Mg}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_2$  der Einfluss der kleineren Energielücke  $\Delta_\pi$  in einen höheren Feldbereich reicht als dies für die undotierte Substanz der Fall ist. Gerichtete Punktkontakt-Spektroskopie Messungen haben gezeigt ([24], [55]), dass für  $\text{MgB}_2$  Einflüsse von  $\Delta_\pi$  im Spektrum bei 5 K bereits bei Feldern von 1 T in den Daten nicht mehr nachzuweisen sind, während in dotierten Kristallen bei 5 K Felder bis zu 2 T notwendig sind, um dies zu erreichen. In Messungen der Wärmekapazität wurde ein ähnliches Verhalten von  $\Delta_\pi$  in externen Feldern gefunden [28].

Wie diese Überlegungen zeigen, gibt es daher vor allem im Bereich höherer Temperaturen das Problem, dass nur ein sehr kleiner Feldbereich bleibt, wo sich die Anisotropie nicht ändert, und vergleichbare Werte aus dem Fitten der Daten bei verschiedenen Feldern zu erwarten sind. Wird das Feld zu groß, kommt man in den irreversiblen Bereich, analysiert man Messungen bei kleineren Feldern nimmt der Einfluss von  $\Delta_\pi$  immer mehr zu und verringert die Anisotropie. Für undotiertes  $\text{MgB}_2$  wurde dieser zunehmende Einfluß von  $\Delta_\pi$  erst bei Feldern unterhalb von rund 1 T festgestellt [7].

Tatsächlich zeigt eine systematische Auswertung der Daten über den gesamten Temperatur- und Feldbereich die Tendenz, dass die Anisotropie in kleiner werdenden Feldern abnimmt (durch den Einfluß von  $\Delta_\pi$ ) und in zunehmenden Feldern ansteigt (einerseits durch den abnehmenden Einfluß von  $\Delta_\pi$  und andererseits auch durch einen Einfluss der zunehmenden Irreversibilität im Torquesignal in zu- und abnehmenden Winkeln [56]). Im Temperaturbereich  $T/T_c \geq 0.3$  führt dies dazu, dass die Anisotropie in Messungen bei fester Temperatur und zunehmendem Feld kontinuierlich ansteigt und kein Feldbereich in den gemessenen Daten gefunden wird, in welchem eine vergleichbare Anisotropie aus dem Fitten der Daten bei verschiedenen Feldern folgt. Die Anisotropie ist daher nicht eindeutig aus diesen Messungen abzuleiten, sie kann nur näherungsweise daraus gewonnen werden, dass man den Wert jener Messung heranzieht, deren Signal mehr oder weniger reversibel ist und wo man den Einfluß von  $\Delta_\pi$  als vernachlässigbar erachtet. Für niedrige Temperaturen (dies entspricht in der Praxis nur den Messungen bei 5 K) findet man noch einen Feldbereich von rund 1 T, wo man eine vergleichbare Anisotropie bei Messungen in unterschiedlichen Feldern erhält. Zumindest diese Daten unterstützen Resultate aus anderen Messmethoden, was in einem späteren Abschnitt detaillierter behandelt wird.

### 8.3 Neutronenbestrahlte MgB<sub>2</sub> Einkristalle

Dieser Abschnitt behandelt Bestrahlungsexperimente von undotierten MgB<sub>2</sub> Einkristallen, welche im Unterschied zu früheren Arbeiten in der Reflektorposition des Reaktors durchgeführt wurden. Wie bereits in Abschnitt 4 skizziert, haben derartige Experimente den Nachteil, dass die erzeugte Defektstruktur eine signifikante Inhomogenität aufweist, da es zu einer stark erhöhten Defektdichte in oberflächennahen Bereichen des Probenvolumens kommt. Dies ist z.B. an einer starken Verbreiterung des supraleitenden Übergangs ersichtlich (siehe Tabelle 7.2 in Kapitel 7).

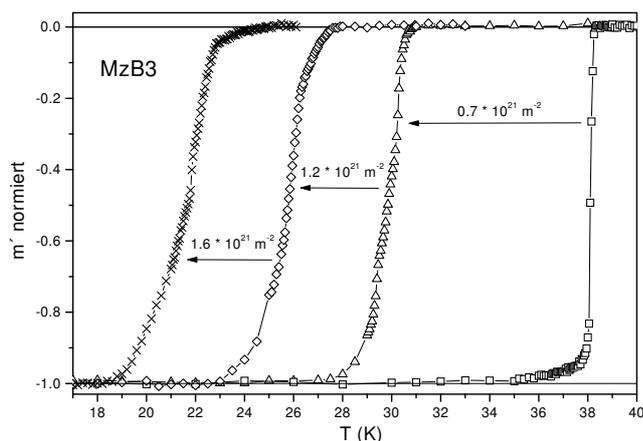


Abbildung 8.13:  $T_c$  Messungen an der Probe MzB3 vor und nach drei Bestrahlungsschritten.

Die wichtigsten Resultate in diesem Abschnitt folgen aus den Experimenten am Kristall MzB3, der nach seiner ersten Charakterisierung dreimal bestrahlt und gemessen wurde. Die Abnahme der Sprungtemperatur nach den einzelnen Bestrahlungsschritten ist in Abbildung 8.13 wiedergegeben. Nach der ersten Bestrahlung wurde in zwei darauf folgenden je die halbe Fluenz des ersten Experiments gewählt. Die linke Grafik in Abbildung 8.14 zeigt die Abnahme der Sprungtemperatur mit zunehmender Fluenz und im Inset ist die Zunahme der Übergangsbreite  $\Delta T_c$  dargestellt.  $T_c$  nimmt in etwa linear mit steigender Fluenz ab, während die Übergangsbreite monoton ansteigt. Die rechte Grafik in der Abbildung 8.14 zeigt den Übergang nach der ersten Bestrahlung im Detail. Man sieht, dass in  $m'$  Stufen auftreten und in  $m''$  sind zumindest drei Peaks zu erkennen. Dies deutet auf eine inhomogene Probe mit Bereichen unterschiedlicher Sprungtemperatur hin, wie dies auch erwartet wurde. Die Stufen in  $m'$  und die Peakstruktur in  $m''$  verschwinden nach der zweiten und dritten Bestrahlung in einem breiten Übergang für  $m'$  und einem einzigen breiten Peak für  $m''$ . Ac-Messungen nach der dritten Bestrahlung für  $H \parallel ab$  lassen weiters darauf schließen, dass nur mehr rund die Hälfte des Probenvolumens supraleitend ist, was bedeutet, dass oberflächennahe Bereiche nicht nur ein wesentlich geringeres  $T_c$  aufweisen, sondern dass dort die supraleitenden Eigenschaften bereits völlig zerstört sind.

Um das ober kritische Feld  $H_{c2}$  zu bestimmen, wurde das magnetische Moment bei konstantem Feld in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Der Onset des supraleitenden Signals

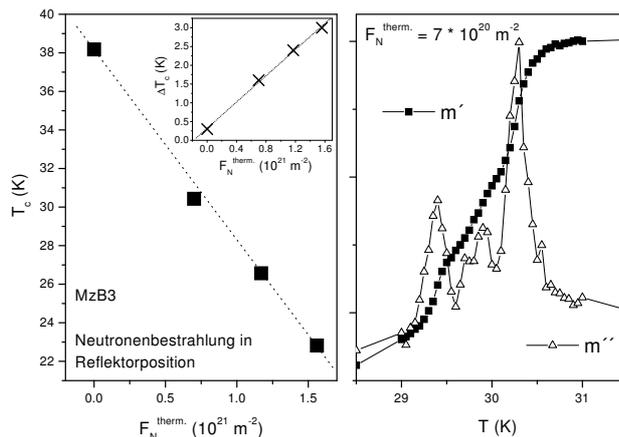


Abbildung 8.14: Abnahme der Sprungtemperatur und Zunahme der Übergangsbreite mit zunehmender Fluenz (linke Seite). Die rechte Grafik zeigt den Übergang nach der ersten Bestrahlung im Detail.

einer solchen  $m(T)$  Kurve in einem bestimmten Magnetfeld wurde zur Definition der kritischen Temperatur  $T_c(\mu_0 H_a)$  herangezogen. Abbildung 8.15 zeigt das Ergebnis von MzB3 vor und nach den Bestrahlungsschritten für  $H \parallel c$  (volle Symbole) und  $H \parallel ab$  (offene Symbole). Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, sind die Daten als Funktion der reduzierten Temperatur  $T/T_c$  aufgetragen. Der Inset in Abbildung 8.15 gibt die zu 0 K extrapolierten Werte von  $H_{c2}$  als Funktion der Fluenz wieder.

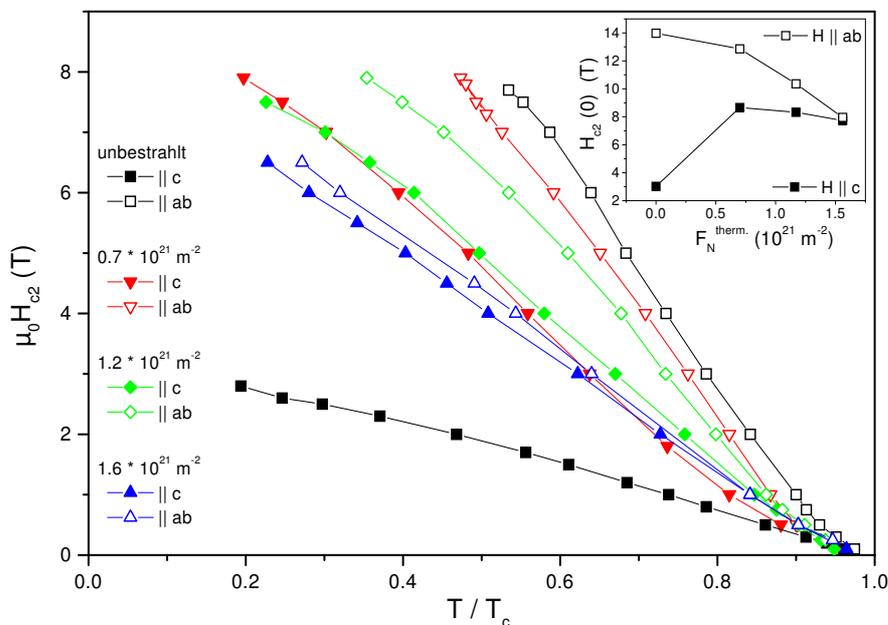


Abbildung 8.15: Obere kritische Felder der Probe MzB3 für  $H \parallel c$  und  $H \parallel ab$ . Der Inset zeigt die zu 0 K extrapolierten Werte als Funktion der Fluenz.

Die Auswertung der Anisotropie  $\gamma = H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c$  aus den oberen kritischen Feldern ist in

Abbildung 8.16 zu sehen, im Inset ist sie für  $T/T_c = 0.55$  als Funktion der Fluenz dargestellt. Die Anisotropie nimmt mit steigender Fluenz ab, nach dem dritten Bestrahlungsschritt ist die Probe nahezu isotrop.

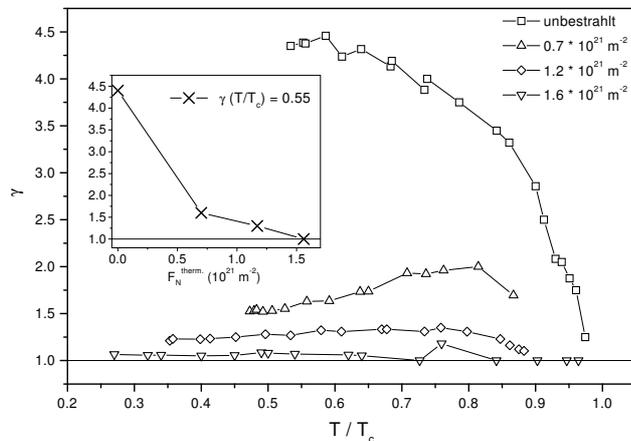


Abbildung 8.16: Anisotropie von MzB3 vor und nach den Bestrahlungsexperimenten. Der Inset zeigt den messtechnisch noch zugänglichen Bereich als Funktion der Fluenz.

Die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit von  $\gamma$  wird auf die inhomogene Defektdichte in der Probe nach den Bestrahlungsschritten zurückgeführt (vergleiche auch Abschnitt 8.1). Im Unterschied zu einer geschädigten Oberfläche, die sich nur in resistiven Messungen auswirkt und zu einem ähnlichen Verhalten in  $\gamma(T)$  führt, hat man es hier mit Bereichen von unterschiedlichem  $T_c$  zu tun, die vom Volumen her bereits so groß sind, dass sie induktiv erfaßt werden. Für den Bereich zunehmender Felder (abnehmender Temperaturen) im Phasendiagramm des Supraleiters bewirken diese oberflächennahen Schichten mit geringerem  $T_c$  und höherem  $H_{c2}$ , dass der Übergang bei höheren Temperaturen auftritt, als dies aufgrund der Eigenschaften im Inneren des Materials geschehen würde. Daher kommt es für ansteigende Temperaturen zu einer für  $H \parallel c$  an sich ungewöhnlichen positiven Krümmung von  $H_{c2}$ , weil hier die oberflächennahen Schichten nicht mehr supraleitend sind. Insgesamt wird damit die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der Anisotropie durch die Inhomogenität in der Defektstruktur verständlich.

Um die irreversiblen Eigenschaften der bestrahlten Proben zu erfassen, wurden Loop Messungen im VSM durchgeführt. Als Beispiel dafür ist in Abbildung 8.17 das Resultat für 5 K und  $H \parallel c$  nach den drei Bestrahlungsschritten dargestellt, Abbildung 8.18 zeigt die Temperaturabhängigkeit nach der ersten Bestrahlung. Für unterschiedliche Bestrahlungen werden immer Messungen bei der reduzierten Temperatur miteinander verglichen, um den Einfluss der Abnahme der Sprungtemperatur zu eliminieren. Probleme bereitete der korrekte Abzug des Hintergrunds, der hier noch von sehr vielen Parametern wie z.B. dem Heliumfüllstand abhängig war. Daher kommt es bei dieser Korrektur vor allem bei kleinen magnetischen Momenten zu Fehlern, die unter anderem in der asymmetrischen Form der Kurven zutage treten.

Eine Auswertung der kritischen Stromdichten aus den Loops führt zu den in den Abbildun-

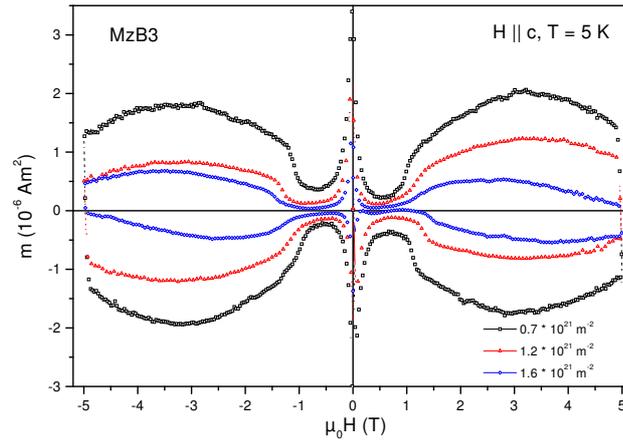


Abbildung 8.17: Loops an der Probe Mzb3 bei 5 K für  $H \parallel c$  nach den einzelnen Bestrahlungen.

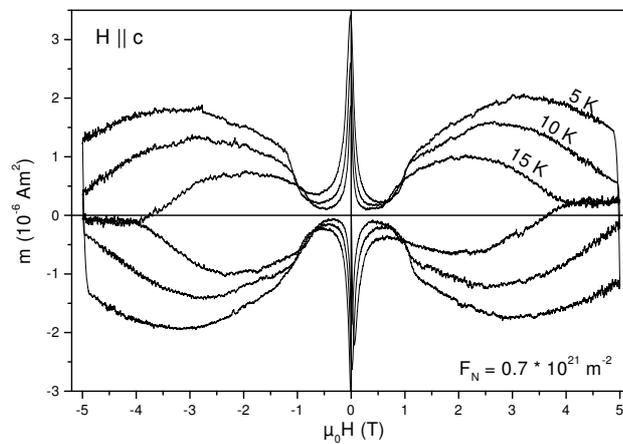


Abbildung 8.18: Loops bei 5, 10 und 15 K für  $H \parallel c$  an der Probe Mzb3 nach der ersten Bestrahlung.

gen 8.19 und 8.20 gezeigten Resultaten für  $H \parallel c$ . Abbildung 8.19 zeigt die Feld- und Temperaturabhängigkeit nach der ersten Bestrahlung, während in der Grafik 8.20 die kritische Stromdichte bei 5 K für verschiedene Fluenzen verglichen wird. Im Inset ist  $J_c$  bei  $B/B_{c2} = 0.005$  ausgewertet und auf den Wert des unbestrahlten Kristalls  $J_c^{unbestrahlt}$  normiert als Funktion der Fluenz aufgetragen. Dies soll den Einfluss variierender Stromdichten in unterschiedlichen Kristallen eliminieren (die Ergebnisse für  $F_N = 0.22 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$  stammen von der Probe AN198-14, alle anderen von der Probe Mzb3). In diesem Bereich kleiner Felder tritt für  $J_c$  als Funktion der Fluenz ein Maximum auf, das im Bereich der Fluenz von  $0.22 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$  für thermische Neutronen liegen dürfte. Bei Proben, die im ZBR bestrahlt wurden, tritt das Maximum in  $J_c$  für diesen Feldbereich bei rund  $2 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$  für schnelle Neutronen auf [7]. Wählt man hingegen die Abnahme der Sprungtemperatur als x-Achse, könnten die beiden Maxima für die Bestrahlung in den unterschiedlichen Positionen des Reaktors im selben Bereich zu liegen kommen (vergleiche Abbildung 8.49 in Kapitel 8.6).

Insgesamt findet man für die hier durchgeführten Bestrahlungsexperimente in der Reflek-

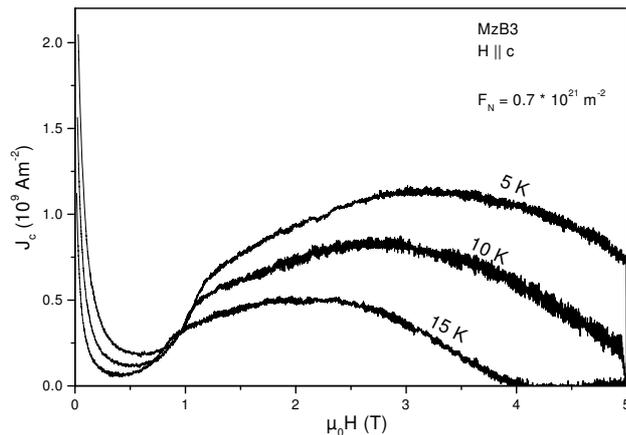


Abbildung 8.19: Kritische Stromdichte bei 5, 10 und 15 K für  $H \parallel c$  in der Probe MzB3 nach der ersten Bestrahlung.

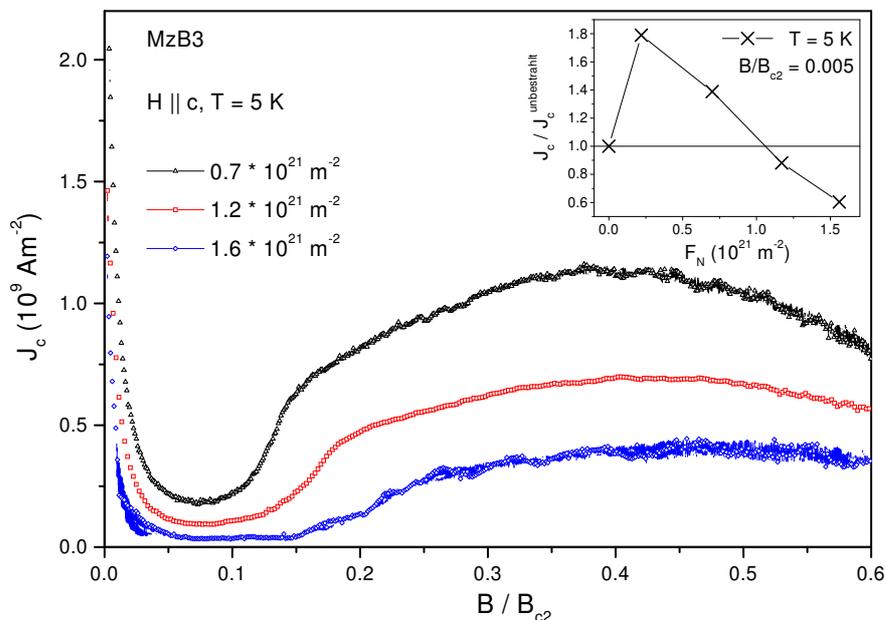


Abbildung 8.20: Kritische Stromdichte bei 5 K für  $H \parallel c$  nach drei Bestrahlungsschritten. Der Inset zeigt  $J_c$  ausgewertet bei  $B/B_{c2} = 0.005$  als Funktion der Fluenz.

torposition ähnliche Ergebnisse wie bei  $\text{MgB}_2$  Einkristallen, die im ZBR bestrahlt wurden (siehe [7]). Das irreversible magnetische Moment (Fishtail) und somit auch die kritischen Stromdichten zeigen ein ähnliches Verhalten. Diese Tatsache liefert schon einen Hinweis darauf, dass die in beiden Bestrahlungspositionen erzeugten Defekte hinsichtlich ihres Verankerungsverhaltens auf das Flussliniengitter eine ähnliche Wirkung haben. Abbildung 8.21 zeigt dazu einen Vergleich zwischen einem im VSM gemessenen Loop an der Probe MzB3 nach der ersten Bestrahlung und einem im SQUID gemessenen Loop einer im ZBR mit einer Fluenz von  $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-2}$  bestrahlten Probe. Beide Messungen wurden für  $H \parallel c$  und bei  $T = 5 \text{ K}$  durchgeführt.

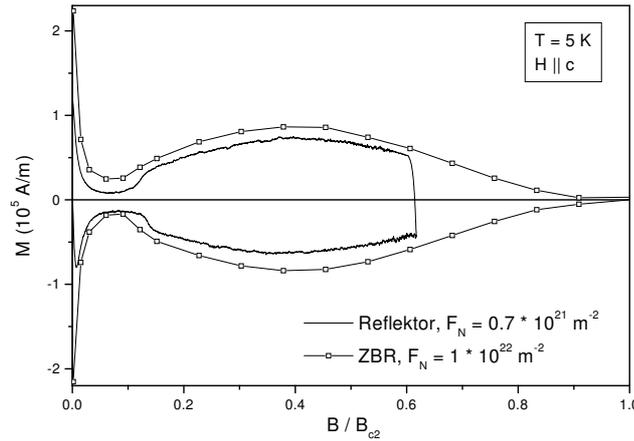


Abbildung 8.21: Loop Messung an der Probe MzB3 nach der ersten Bestrahlung in der Position des Reflektors im Vergleich mit einer im ZBR bestrahlten Probe bei  $T = 5 \text{ K}$  und für  $H \parallel c$ .

Um die durch Neutronenbestrahlung erzeugten Defekte genauer charakterisieren zu können, wird ein Ansatz im Rahmen des Collective Pinning Modells gewählt (siehe auch Abschnitt 2.3). Dabei wird der Fishtail Effekt als ein Übergang von einem geordneten in einen ungeordneten Zustand des Flussliniengitters interpretiert und es können Aussagen über die Dichte und die Größe der Defekte gewonnen werden.

Drei charakteristische Felder können bei einem Fishtail als Funktion des Feldes identifiziert und im Prinzip mit dem Order-Disorder Übergang in Verbindung gebracht werden. Erstens kann der Onset des Fishtails herangezogen werden ( $H_{on}$ ), zweitens jenes Feld, wo das magnetische Moment einen Extremwert erreicht ( $H_{max}$ ), und drittens tritt zwischen diesen beiden Feldern ein Knick in der Magnetisierungskurve auf, welcher mit einer deutlichen Änderung der Steigung verknüpft ist ( $H_k$ ). Der Inset in Abbildung 8.22 zeigt diese drei Felder am Beispiel einer Magnetisierungskurve der Probe MzB3 nach der zweiten Bestrahlung. Da sowohl der Onset als auch das Maximum zumeist breit und flach sind, sind die Fehler in der Auswertung dieser Felder für  $H_k$  am geringsten. Weiters spricht auch dafür, das Feld  $H_k$  mit dem Übergang zu verknüpfen, dass in Feldern oberhalb von  $H_k$  keine Effekte auftreten, die von der magnetischen Vorgeschichte der Probe abhängen [7]. Abbildung 8.22 zeigt die Temperaturabhängigkeit der drei charakteristischen Felder für die Probe MzB3 nach der zweiten Bestrahlung. Für  $H_k$  und  $H_{on}$  findet man einen ähnlichen Verlauf als Funktion der Temperatur, während sich  $H_{max}$  deutlich von diesen beiden unterscheidet.

Die Anwendung des Collective Pinning Modells ist von seinen Voraussetzungen her fraglich, weil es von Punktdefekten ausgeht. Mangels anderer einfacher theoretischer Modelle für den Order-Disorder Übergang wird diese Beschreibung jedoch als erste Approximation herangezogen.

Eine Analyse von  $H_k$  in Anlehnung an Referenz [6] zeigt den berechneten Order-Disorder Übergang anhand der experimentellen Daten des  $H_k$  Feldes für  $\delta l$  und  $\delta T_c$  Pinning (blaue Kur-

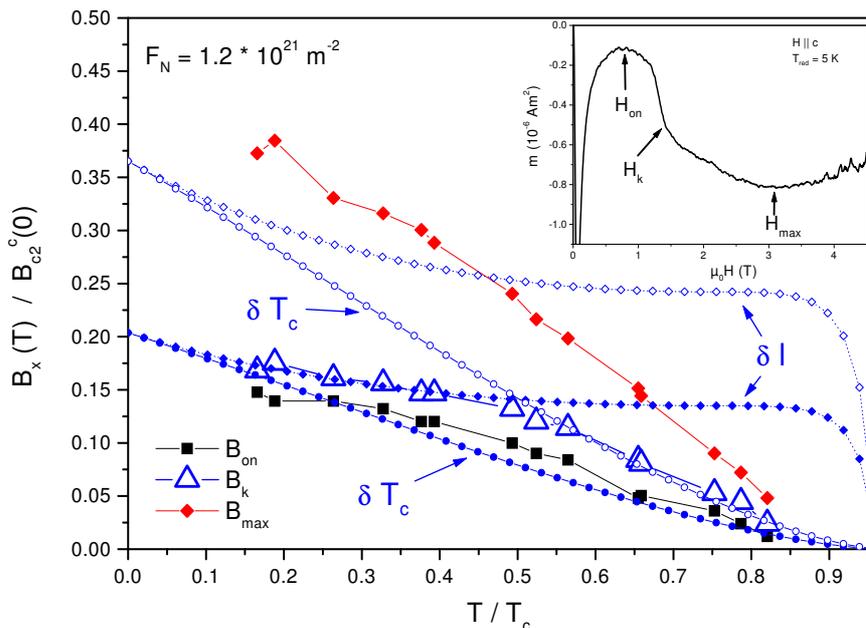


Abbildung 8.22: Temperaturabhängigkeit der drei charakteristischen Felder eines Fishtails an einer reflektorbestrahlten Probe.

ven in Abbildung 8.22). Die Berechnung des Übergangs bezieht sich auf das Regime mit single vortex Pinning, das Lindemann Kriterium wird mit 0.25 angenommen. Für  $T/T_c \leq 0.5$  wird die aus den Daten bestimmte Temperaturabhängigkeit durch  $\delta l$  Pinning gut beschrieben, der für die Berechnung der Defektdichte und Defektgröße ausschlaggebende Wert von  $B_k(0)/B_{c2}^c(0)$  wird richtig wiedergegeben (blaue Kurve mit vollen Diamantsymbolen). Hingegen zeigt die mit diesem Wert von  $B_k(0)/B_{c2}^c(0)$  berechnete Übergangslinie für  $\delta T_c$  Pinning eine wesentlich stärkere Temperaturabhängigkeit und beschreibt die Daten nicht (blaue Kurve mit vollen Kreisen). Beschreibt man die experimentellen Ergebnisse des  $H_k$  Feldes für  $T/T_c \geq 0.5$  mittels  $\delta T_c$  Pinning, erhält man ebenfalls eine gute Übereinstimmung, jedoch mit einem deutlich größeren Wert für  $B_k(0)/B_{c2}^c(0)$ , der wiederum den Daten widerspricht (blaue Kurve mit offenen Kreisen). Daher dürften diese reflektorbestrahlten Proben eher durch  $\delta l$  Pinning beschrieben werden, wobei deutliche Hinweise auftreten, dass vor allem bei höheren Temperaturen Beimischungen von  $\delta T_c$  Pinning vorliegen, wie dies auch für die inhomogene Defektstruktur mit oberflächennahen Bereichen niedrigerer Sprungtemperatur nicht unerwartet ist.

Da die Defektdichte und die Größe der Defekte voneinander unabhängig und vorerst unbekannt sind, werden nun in Anlehnung an Bestrahlungsexperimente im ZBR Annahmen getroffen, die Aussagen über diese beiden Größen ermöglichen. Diese Annahmen finden aber letztendlich nur in den erhaltenen Resultaten eine gewisse Rechtfertigung.

Ausgehend von der im Kapitel 7 gezeigten näherungsweise linearen Abnahme der Sprungtemperatur mit steigender Fluenz sowohl für Bestrahlungen im ZBR als auch in der Reflektorposition, kann die in Referenz [7] für ZBR Bestrahlungen erhaltene Defektdichte (die Größe der

im ZBR erzeugten Defekte wird dabei mit 5 nm angenommen) auf die Fluenzen bei Bestrahlungen in der Reflektorposition umgerechnet werden. Dabei erfolgt die Skalierung von schneller zu thermischer Fluenz wiederum so, dass in beiden Bestrahlungspositionen die gleich  $T_c$  Absenkung hervorgerufen wird. Der Defektdichte pro Fluenz im ZBR,  $\rho_d/F_N^{fast} \approx 50 \text{ m}^{-1}$ , entspricht dann in der Reflektorposition  $\rho_d/F_N^{therm.} \approx 1250 \text{ m}^{-1}$ .

Berechnet man damit die Größe der Defekte unter der Annahme von  $\delta l$  Pinning, so erhält man für alle drei Bestrahlungsschritte der Probe MzB3 Werte zwischen 3.4 und 3.8 nm, was aufgrund des einfachen Modells und unter Einbeziehung aller Annahmen und Näherungen als ident mit der Defektgröße in ZBR Bestrahlungen angesehen werden kann. Nimmt man hingegen  $\delta T_c$  Pinning mit dem deutlich größeren Wert von  $B_k(0)/B_{c2}^c(0)$  an, erhält man eine um eine Größenordnung kleinere Dimension der Defekte (0.2 nm). Dies liegt im Bereich der Gitterkonstanten des Materials und steht in Widerspruch zu Resultaten an ZBR bestrahlten Proben. Da jedoch auch an solchen weitestgehende Übereinstimmung mit  $\delta l$  Pinning gefunden wurde [7] und aufgrund der sehr ähnlichen Magnetisierungsloops von Proben, die in den beiden Reaktorpositionen bestrahlt wurden, kann man auf ähnliche Defektstrukturen schließen. Außerdem zeigen Ergebnisse in späteren Abschnitten über dotierte Proben, dass Defekte in der Größenordnung der Gitterkonstante zu einem völlig unterschiedlichen irreversiblen Verhalten führen.

In erster Linie darauf basierend, dass in beiden Bestrahlungspositionen sehr ähnliche Magnetisierungsloops gefunden werden, was auf vergleichbare Defektstrukturen hindeutet, kann also auch über das Modell des Order-Disorder Übergangs des Flussliniengitters eine für beide Bestrahlungsmöglichkeiten idente Größe der induzierten Defekte „abgeleitet“ werden (über die Annahme von  $\delta l$  Pinning). Eine direkte Bestätigung dieser Überlegungen erhält man jedoch erst aus genauen mikroskopischen Untersuchungen.

Die vorhandenen experimentellen Daten werden also dahingehend interpretiert, dass Änderungen im irreversiblen Verhalten von  $\text{MgB}_2$  hauptsächlich durch die Reaktionsprodukte des Neutroneneinfang thermischer Neutronen beim Reflektor und epithermischer Neutronen im ZBR (jene über der Absorptionsschwelle von Kadmium) verursacht werden. Zusätzlich sind im ZBR auch eine geringe Anzahl an Defektkaskaden zu erwarten, deren Auswirkung auf das Pinningverhalten jedoch noch nicht klar ist. Eventuell kommt es dadurch bei ZBR Bestrahlungen im Vergleich zum Reflektor zu einem größeren Maximum in der kritischen Stromdichte als Funktion der Fluenz (vergleiche Abbildung 8.49 in Kapitel 8.6). Zur Klärung dieser Frage sind jedoch noch weitere Bestrahlungsexperimente notwendig.

## 8.4 Reversible Eigenschaften von dotierten $\text{Mg}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_2$ Einkristallen

Wie schon für  $\text{MgB}_2$  gezeigt worden ist, führt die Zweibandsupraleitung in diesem Material zu einer Reihe von außergewöhnlichen Eigenschaften. Eine davon ist, dass die reversiblen Parameter nicht nur temperaturabhängig sind, sondern auch eine Abhängigkeit vom äußeren Feld aufweisen (vergleiche Referenzen [57]–[60]). Wie im anschließenden Kapitel über die irreversiblen Eigenschaften dargestellt, zeigen Kohlenstoff dotierte  $\text{MgB}_2$  Einkristalle im Vergleich zu undotiertem  $\text{MgB}_2$  ein reversibleres Verhalten (abgesehen von einem kleinen Fishtail-Effekt unterhalb von  $H_{c2}$ ), was einen leichten Zugang zu den reversiblen Parametern dotierter Kristalle gestattet.

Um nun der zusätzlichen Feldabhängigkeit Rechnung zu tragen, wird zur Beschreibung der reversiblen Parameter ein Konzept verwendet, welches sich schon bei  $\text{MgB}_2$  bewährt hat [57]. Dabei untersucht man den gesamten Feldbereich in zwei Regionen, nämlich für sehr kleine Felder nahe dem unteren kritischen Feld und im zweiten Fall für Felder nahe dem oberen kritischen Feld. Man nimmt weiters an, dass in kleinen Feldern beide,  $\pi$ - und  $\sigma$ -Bänder voll wirksam sind und zu effektiven reversiblen Parametern führen, die im Rahmen eines Einband GL Modells beschreibbar sind. Im Hochfeldbereich nahe  $H_{c2}$  hingegen nimmt man an, dass der Einfluss des  $\pi$ -Bandes auf die reversiblen Parameter vernachlässigt werden kann, da die kleinere Energielücke  $\Delta_\pi$  schon stark unterdrückt ist. Dies führt in diesem Bereich zu reversiblen Parametern, die vom  $\sigma$ -Band dominiert und wieder durch ein Einband GL Modell beschreibbar werden. Man lässt in diesem Konzept außer Acht, dass sich diese Parameter kontinuierlich unter dem im zunehmenden Feld abnehmenden Einfluss von  $\Delta_\pi$  ändern. Jedoch kann man mit diesem Ansatz mittels eines einfachen Einband GL Modells die reversiblen Parameter in den zwei extremen Fällen nahe  $H_{c1}$  und nahe  $H_{c2}$  bestimmen. In der Folge erhalten diese Parameter für den Bereich kleiner Felder den Index  $\sigma\pi$ , während sie im Hochfeldbereich mit  $\sigma$  gekennzeichnet werden. Ein Nachteil dieses einfachen Beschreibungsansatzes ist, dass man nicht die vollständige Abhängigkeit der reversiblen Parameter im gesamten Feldbereich erhält.

Auf experimentelle Belege bezüglich des abnehmenden Einflusses von  $\Delta_\pi$  in zunehmenden äußeren Feldern wurde schon im Abschnitt über Torque Messungen anhand von Punktkontakt-Spektroskopie und Wärmekapazitätsmessungen hingewiesen.

### 8.4.1 Oberes kritisches Feld und Kohärenzlänge

Zur Bestimmung des oberen kritischen Feldes  $H_{c2}$  wurde auch hier das magnetische Moment bei konstantem Feld in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Der Onset des supraleitenden Signals einer solchen  $m(T)$  Kurve in einem bestimmten Magnetfeld wurde zur Definition der kritischen Temperatur  $T_c(\mu_0 H_a)$  herangezogen. Abbildung 8.23 zeigt die Resultate einer undotierten Probe (Quadrat) und jene von drei unterschiedlich dotierten Einkristallen für die

zwei Feldorientierungen  $H \parallel c$  (volle Symbole) und  $H \parallel ab$  (offene Symbole). Zum besseren Vergleich sind die Daten als Funktion der reduzierten Temperatur  $T/T_c$  aufgetragen.

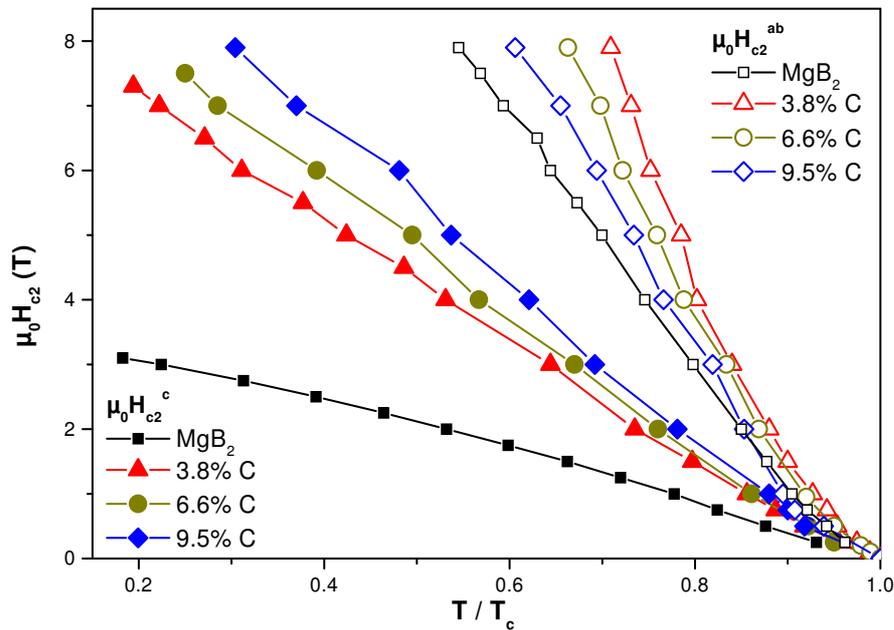


Abbildung 8.23: Obere kritische Felder für  $H \parallel c$  (volle Symbole) und  $H \parallel ab$  (offene Symbole) im Fall von  $\text{MgB}_2$  und drei weiteren, unterschiedlich dotierten Proben.

Für  $H \parallel c$  ergibt sich ein mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt steigendes oberes kritisches Feld  $H_{c2}^c$ , während  $H_{c2}^{ab}$  für  $H \parallel ab$  nur bei kleinen Kohlenstoffkonzentrationen ansteigt, im Bereich der drei untersuchten Kristalle ( $> 3.8\%$  Kohlenstoff) jedoch wieder abfällt. Untersuchungen an polykristallinem Material mit Dotierungen zwischen 0.5 und 4% zeigen einen monotonen Anstieg von  $H_{c2}$ , welches dem oberen kritischen Feld  $H_{c2}^{ab}$  entspricht [30]. Daten an Einkristallen mit Dotierungen zwischen 2 und 7.5% zeigen ein Maximum in  $H_{c2}^{ab}$  im Bereich zwischen 2 und 5% Kohlenstoff [61], wobei  $H_{c2}^{ab}$  hier das Irreversibilitätsfeld des Fishtails nahe  $H_{c2}$  bezeichnet. Zieht man alle diese Ergebnisse in Betracht, kommt man zum Schluss, dass das Maximum für  $H_{c2}^{ab}$  bei einer Dotierung von rund 4% Kohlenstoff liegt. Abbildung 8.24 zeigt die Änderung der zu 0 K extrapolierten Werte von  $H_{c2}$  bezogen auf  $\text{MgB}_2$  in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts.

Der Anstieg von  $H_{c2}^c(0)$  ist nahezu linear und beträgt rund  $+0.43$  T pro 1% Kohlenstoff im untersuchten Bereich  $> 3.8\%$  Kohlenstoff. Ebenso ist die Abnahme von  $H_{c2}^{ab}(0)$  für die drei gezeigten Kristalle fast linear und beträgt ungefähr  $-1.8$  T pro 1% Kohlenstoff.

Um die zu 0 K extrapolierten Werte zu erhalten, wurden die experimentellen Datenpunkte zur phänomenologischen Funktion  $H_{c2}(t) = H_{c2}(0)(1 - t^\alpha)^\beta$  gefittet. Dabei bezeichnet  $t = T/T_c$  und  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $H_{c2}(0)$  sind Fitparameter. Für  $H \parallel c$  wurde der gesamte Datenbereich von 0 bis 8 T gefittet und die Sprungtemperatur  $T_c$  aus der ac-Messung fixiert, während für  $H \parallel ab$  die positive Krümmung nahe  $T_c$  nicht mitgefittet und daher auch  $T_c$  variiert wurde. Abbildung 8.25

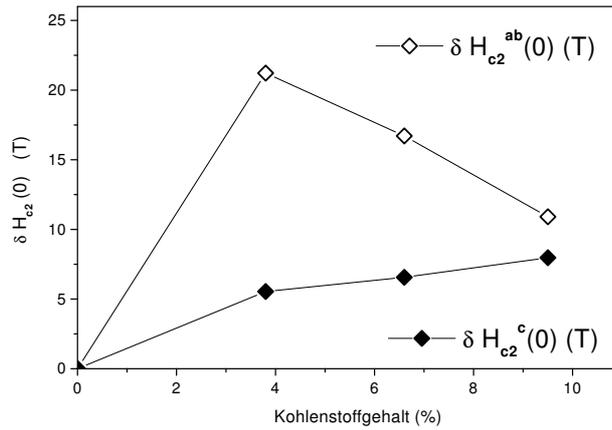


Abbildung 8.24: Auf  $MgB_2$  bezogene Änderung von  $H_{c2}(0)$  als Funktion des Kohlenstoffgehalts.

zeigt als Beispiel die Fitkurven an der Probe AN314-1.

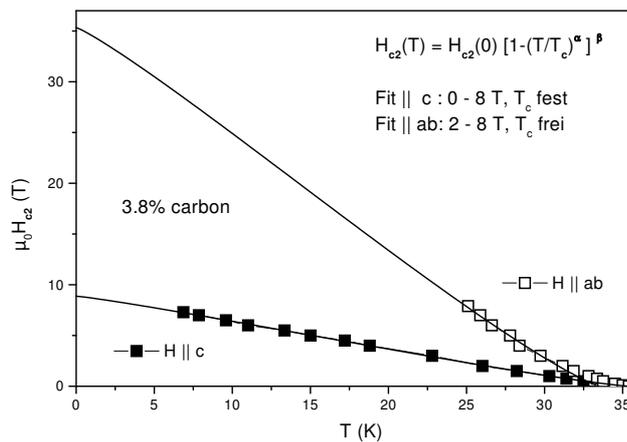


Abbildung 8.25: Fitkurven zu  $H_{c2}$  am Beispiel der Probe AN314-1.

Für die phänomenologischen Fitparameter  $\alpha$  und  $\beta$  ergeben sich Werte von  $\alpha = 1.13$  und  $\beta = 1.191$ , aus der Steigung  $k$  von  $H_{c2}$  nahe  $T_c$  wird weiters  $\mu_0 H_{c2}(0)/kT_c \approx -0.9$  (3.8% C),  $-1.0$  (6.6% C) und  $-1.2$  (9.5% C) ermittelt, was deutlich von den BCS Werten [62]  $-0.73$  (clean limit) und  $-0.69$  (dirty limit) abweicht.

Für  $H \parallel c$  ist der größte Bereich des Phasendiagramms durch experimentelle Daten gesichert und der Fehler für  $H_{c2}^c(0)$  bleibt gering ( $\pm 0.2 T$ ). Für  $H \parallel ab$  hingegen wird ein weiter Teil des Fits nicht durch experimentelle Daten gestützt, der Fehler für  $H_{c2}^{ab}(0)$  ist daher deutlich größer ( $\pm 1.4 T$ ). Da keine theoretische Grundlage für die hier verwendete Fitfunktion vorliegt, können nur die daraus erhaltenen Resultate eine Rechtfertigung für dieses Vorgehen liefern. Eine derartige Bestätigung kommt aus dem Vergleich von Anisotropieresultaten aus unterschiedlichen Messmethoden (siehe später).

Die Berechnung der Kohärenzlänge  $\xi$  aus dem oberen kritischen Feld ist im Rahmen des GL

Modells leicht zu bewerkstelligen (Formel 2.9 und 2.10). In Abbildung 8.26 sind die Ergebnisse für  $H \parallel c$  (volle Symbole) und  $H \parallel ab$  (offene Symbole) für drei dotierte Kristalle im Vergleich zu  $\text{MgB}_2$  (Liniendiagramme) dargestellt. Im Inset dieser Abbildung sind weiters die zu 0 K extrapolierten Werte in Abhängigkeit der Dotierung aufgetragen. Die Kohärenzlänge in der  $ab$ -Ebene,  $\xi_{ab}$ , nimmt bei 3.8% Kohlenstoff im Vergleich zu  $\text{MgB}_2$  um fast 50% ab, für höhere Dotierungen wird diese Abnahme schwächer und beträgt rund 10% zwischen 3.8 und 9.5% Kohlenstoff. Die Kohärenzlänge in Richtung der kristallographischen  $c$ -Achse,  $\xi_c$ , wird durch das Dotieren wesentlich weniger beeinflusst, ihr Verhalten mit zunehmendem Dotierungsgrad spiegelt das Verhalten von  $H_{c2}^{ab}$  wieder und weist bei rund 4% Kohlenstoff ein leichtes Minimum auf.

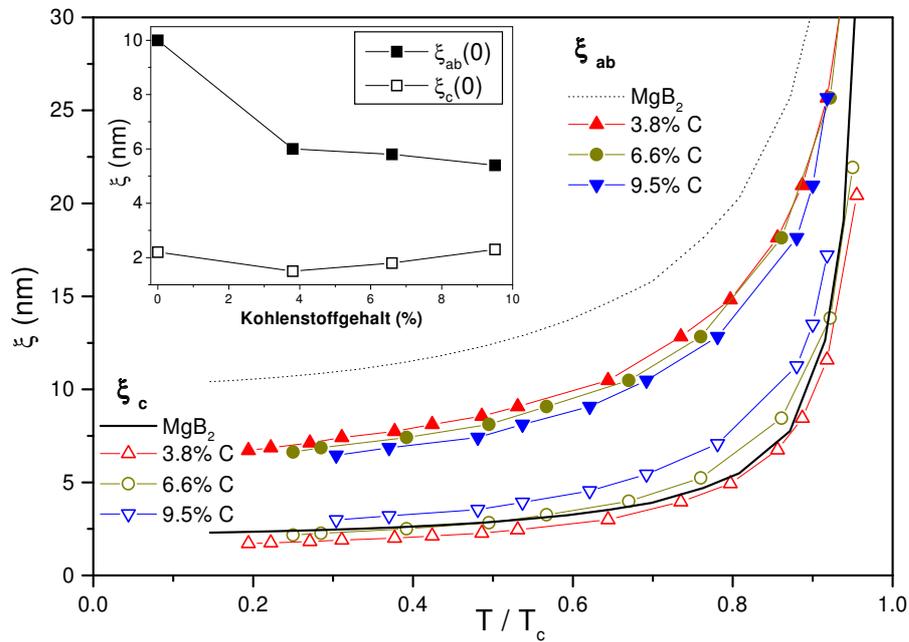


Abbildung 8.26: Kohärenzlängen  $\xi_{ab}$  für  $H \parallel c$  und  $\xi_c$  für  $H \parallel ab$  bei drei dotierten Kristallen im Vergleich zu  $\text{MgB}_2$ . Der Inset zeigt die zu 0 K extrapolierten Werte als Funktion des Kohlenstoffgehalts.

Um das Verhalten der oberen kritischen Felder und Kohärenzlängen als Funktion des Dotierungsgrades zu interpretieren, kann man zwei unterschiedliche Mechanismen heranziehen. Einerseits kann die Beziehung  $\xi \propto \sqrt{\xi_0 l}$  zwischen Kohärenzlänge und mittlerer freier Elektronenweglänge  $l$  herangezogen werden ( $\xi_0$  bezeichnet die Kohärenzlänge im clean limit), um einen Anstieg von  $H_{c2}$  durch eine Abnahme von  $l$  durch die zusätzlichen Defekte zu erklären. Zusätzlich ist  $\xi_0$  mit der Fermigeschwindigkeit  $v_F$  und der Energielücke  $\Delta$  verknüpft durch  $\xi_0 \propto v_F/\Delta$ . Vernachlässigt man in diesem Szenario mögliche Änderungen von  $v_F$ , kann eine reduzierte Kondensationsenergie, welche mit der Energielücke  $\Delta$  ident ist, zu einer Zunahme von  $\xi_0$  führen. Eine Abnahme der Kondensationsenergie mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt tritt nun tatsächlich auf (siehe später), und dies könnte bei höheren Dotierungsgraden dominanter werden als die Abnahme von  $\xi$  durch die Defekte und somit wieder zu einer Abnahme

von  $H_{c2}$  führen. Dadurch wäre ein Maximum in  $H_{c2}$ , wie es in polykristallinem Material und in Einkristallen für  $H \parallel ab$  auftritt, erklärbar. Für  $H \parallel c$  hingegen kommt es in Einkristallen zu einem monotonen Anstieg von  $H_{c2}$ , was darauf zurückgeführt werden könnte, dass die Defekte in der  $ab$ -Ebene  $\xi_{ab}$  wesentlich stärker reduzieren als  $\xi_c$  und somit für  $H \parallel c$  in Einkristallen die Abnahme der Kondensationsenergie nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Der zweite Mechanismus betrifft bisher vernachlässigte mögliche Änderungen in  $v_F$ . Änderungen in der Fermifläche durch den Einbau von Defekten haben erwartungsgemäß eher geringe Auswirkungen, jedoch tritt beim Dotieren mit Kohlenstoff auch noch ein weiteres Phänomen auf, nämlich, dass zusätzliche Elektronen in das System eingebracht werden und somit die Fermienergie signifikant beeinflusst wird. Der Anstieg des Fermienergielevels und damit der Fermigeschwindigkeit  $v_F$  sind mit  $H_{c2}$  über  $H_{c2} \propto v_F^{-2}$  verknüpft (z.B. ist für die Feldorientierung  $H \parallel c$  die Fermigeschwindigkeit  $v_F^{\parallel ab}$  betroffen). Damit können Änderungen in  $H_{c2}$  auch auf Änderungen in der Fermifläche durch ein Dotieren mit Elektronen zurückgeführt werden.

Welcher der beiden Mechanismen nun tatsächlich für die auftretende Variation von  $H_{c2}$  als Funktion des Kohlenstoffgehalts verantwortlich ist, kann aus den obigen Resultaten nicht geschlossen werden. Untersuchungen an Aluminium dotierten  $MgB_2$  Einkristallen zeigen ein zu Kohlenstoff dotierten Systemen sehr ähnliches Verhalten von Sprungtemperatur und Anisotropie als Funktion der zusätzlich ins System eingebrachten Elektronen (siehe z.B. Referenz [17]). Dies deutet darauf hin, dass Änderungen in der Fermifläche eine Rolle spielen. Andererseits zeigen Aluminium dotierte Kristalle ein deutlich anderes Verhalten von  $H_{c2}$ , was wiederum dafür spricht, dass Defekte in der  $ab$ -Ebene im Fall von Kohlenstoff einen anderen Einfluss haben als solche auf den Gitterplätzen der Magnesiumatome. Daher kann der Einfluss von Defekten auf Streuprozesse und damit auf die mittlere freie Elektronenweglänge in Kohlenstoff dotierten Systemen sicherlich nicht vernachlässigt werden und es haben vermutlich beide zuvor skizzierte Szenarien Auswirkungen auf das beobachtete Verhalten von Kohlenstoff dotiertem  $MgB_2$ .

### 8.4.2 Magnetische Eindringtiefe

Zur Auswertung der magnetischen Eindringtiefe wurden zwei unterschiedliche Methoden herangezogen. Im Bereich kleiner Felder kommt ein Modell im Rahmen einer Einband GL Theorie zur Anwendung, welches mittels Interpolationsformeln die reversible Magnetisierung als Funktion der magnetischen Induktion beschreibt [3]. Die Bestimmung der reversiblen Magnetisierungskurve ist in Abschnitt 6.3.1 im Detail beschrieben, die derart ermittelten Daten wurden zu Gleichung 23 in Referenz [3] gefittet. Wie bereits für  $MgB_2$  gezeigt worden ist [57], muss die Magnetisierung im Bereich niedriger und im Bereich hoher Felder unabhängig voneinander gefittet werden, um eine vernünftige Beschreibung der experimentellen Daten zu erhalten. Als Fitparameter bekommt man damit das obere kritische Feld und den GL Parameter  $\kappa$  sowohl für das Hochfeld- als auch für das Niederfeld-Regime. Daraus können mit den GL Relationen

aus Abschnitt 2.2 alle übrigen Parameter wie auch die Eindringtiefe berechnet werden.

In Abbildung 8.27 sind als Beispiel für diese Vorgangsweise die Fitkurven zu den Daten der reversiblen Magnetisierung bei 22 K der Probe AN315-2 für  $H \parallel c$  und  $H \parallel ab$  gezeigt. Für  $H \parallel c$  ist die gesamte Magnetisierungskurve experimentell zugänglich und es ist sowohl ein Fit im Hochfeldbereich als auch jener im Niederfeldbereich gezeigt. Für  $H \parallel ab$  sind die zur Verfügung stehenden Felder nicht ausreichend, die gesamte Magnetisierungskurve experimentell zu erfassen. Als Grenzen für den zu fittenden Datenbereich ergeben  $H_{c1}^c - H_{c2}^c/10$  für das Regime kleiner und  $H_{c2}^c/2 - H_{c2}^c$  für das Regime hoher Felder zumeist die besten Fitergebnisse, weshalb diese Grenzen für die Auswertung an allen Messungen herangezogen worden sind, um eine gute Vergleichbarkeit der Resultate an unterschiedlich dotierten Einkristallen zu gewährleisten. Für  $H \parallel ab$  sind die gefitteten Datenbereiche durch  $H_{c1}^{ab} - H_{c2}^{ab}/100$  und  $H_{c1}^{ab}/2 - H_{c2}^{ab}$  abgegrenzt. Aufgrund der experimentell zumeist nur im Niederfeldbereich zugänglichen Magnetisierungskurven für  $H \parallel ab$ , einerseits wegen der großen oberen kritischen Felder, andererseits wegen der an die Auflösung des Messgeräts grenzenden reversiblen Magnetisierung, ist für diesen Fall nur der Fit im Niederfeldbereich dargestellt (strichlierte Kurve in der rechten Grafik von Abbildung 8.27). Der Einfluss unterschiedlicher Feldbereiche für das gefittete Datenintervall auf die resultierende Fitkurve ist durch die punktierten Kurven angedeutet.

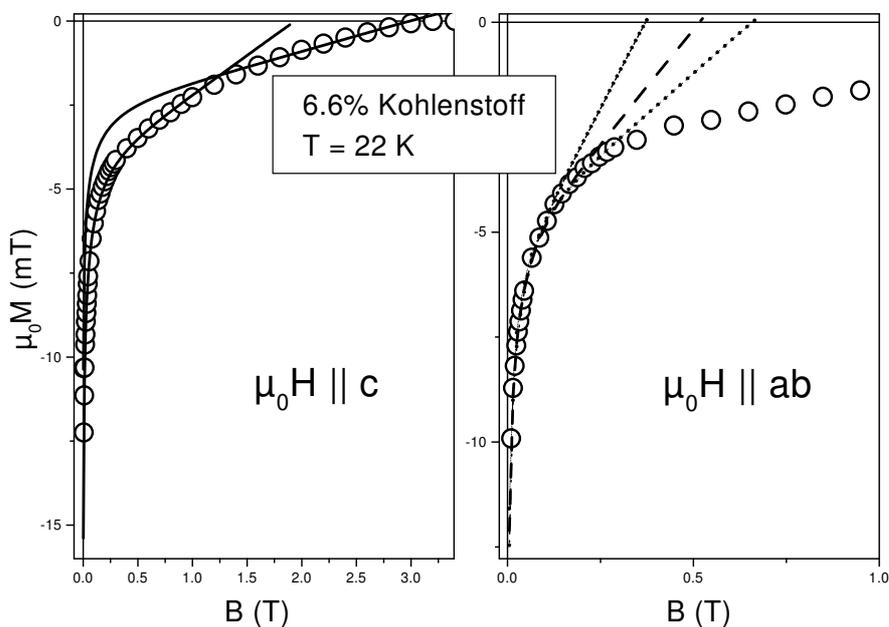


Abbildung 8.27: GL Fits der reversiblen Magnetisierung für  $H \parallel c$  und  $H \parallel ab$  bei  $T = 22$  K an der Probe AN315-2.

Diese Analyse wurde angewandt, um die magnetische Eindringtiefe im Niederfeldbereich für die zwei kristallographischen Hauptrichtungen zu bestimmen. Prinzipiell kann man im Hochfeldbereich in gleicher Art und Weise vorgehen, jedoch zwingen die oben diskutierten experimentellen Voraussetzungen über die Zugänglichkeit der reversiblen Magnetisierungskurven zur

Anwendung anderer Methoden. In einigen Fällen, wo es auch für den Hochfeldbereich möglich war, die reversiblen Parameter aus dem Fitten der Magnetisierungskurve zu bestimmen, erfolgte ein Vergleich mit Ergebnissen der im Folgenden beschriebenen Vorgangsweise und es wurde eine Übereinstimmung innerhalb der abgeschätzten Fehlerbereiche gefunden.

Um nun die reversiblen Parameter und deren Temperaturabhängigkeit im Hochfeldbereich zu bestimmen, wird ein Ansatz im Rahmen des Londonmodells verwendet. Ausgehend von der reversiblen Magnetisierung als Funktion der Temperatur in unterschiedlichen Feldern bis zu 8 T, kann daraus die Abhängigkeit der Magnetisierung vom angelegten Feld bei einer festen Temperatur ermittelt werden. Wie sich zeigt, erhält man dabei eine lineare Variation der Magnetisierung mit  $\ln(B)$ , was wiederum die Anwendbarkeit des Londonmodells rechtfertigt und eine Auswertung der magnetischen Eindringtiefe nach den Formeln 2.1 und 2.2 zulässt. Nicht zuletzt wird diese Vorgehensweise auch dadurch gerechtfertigt, dass man für die Anisotropie der Eindringtiefe im Hochfeldbereich vergleichbare Resultate zu Werten der Anisotropie des oberen kritischen Feldes erhält, was somit zeigt, dass die zur Verfügung stehenden Felder tatsächlich die größtmögliche Anisotropie der Eindringtiefe liefern.

Abbildung 8.28 zeigt Resultate der magnetischen Eindringtiefe als Funktion der Temperatur an der Probe AN314-1. Dargestellt sind erstens Werte für den Niederfeldbereich (Dreiecke), die durch das Fitten der reversiblen Magnetisierungsloops an das GL Modell erhalten wurden. Man sieht, dass für dieses Feldregime die Eindringtiefe im Rahmen der Messgenauigkeit isotrop ist (der Fehler für  $\lambda$  beträgt  $\pm 4$  nm für beide Feldrichtungen), eventuell ist noch eine leichte Anisotropie knapp unter  $T_c$  feststellbar. Die Daten für den Hochfeldbereich wurden aus der Anwendung des Londonmodells erhalten (Quadrate). Hier tritt eine signifikante Anisotropie bis knapp unter  $T_c$  auf, da die Eindringtiefe  $\lambda_c$  für  $H \parallel ab$  weit über jener für  $H \parallel c$  liegt.

Das Ergebnis im Hochfeldbereich für  $H \parallel ab$  bedarf noch weiterer Erläuterungen. Die aus der direkten Anwendung des Londonmodells erhaltenen Werte sind in der Abbildung durch Kreuze symbolisiert, und man sieht, dass die Auswertung hier auch nicht im gesamten Temperaturbereich möglich ist, weil man ebenso einen Punkt erreicht, an welchem die reversible Magnetisierung die Auflösungsgrenze des Messgeräts erreicht. Weiters kann man erkennen, dass die Eindringtiefe im Bereich zwischen 5 und 13 K stark abnimmt. Berechnet man  $\lambda_c^\sigma$  aus  $\lambda_{ab}^\sigma$  und der Anisotropie  $\gamma_H$  des oberen kritischen Feldes, erhält man die durch offene Quadrate dargestellten Punkte. Im Bereich von 14 bis 19 K fallen diese Werte mit den Resultaten der direkten Auswertung zusammen, für kleinere Temperaturen wird die Abnahme von  $\lambda_c^\sigma$  aus der direkten Auswertung nun dahingehend interpretiert, dass die zur Verfügung stehenden Felder nicht groß genug sind, um die maximale Eindringtiefe zu bestimmen. Es ist in der Auswertung mit zunehmender Abnahme der Temperatur nicht mehr möglich, den Feldbereich (z.B.  $H_{c2}^{ab}/2 - H_{c2}^{ab}$ ) entsprechend mitzuvariieren und diese Daten zeigen daher direkt die Feldabhängigkeit der magnetischen Eindringtiefe. Aus diesem Grund wurde  $\lambda_c^\sigma$  immer aus  $\lambda_{ab}^\sigma \cdot \gamma_H$  berechnet ( $\gamma_H$  entspricht der Anisotropie des oberen kritischen Feldes).

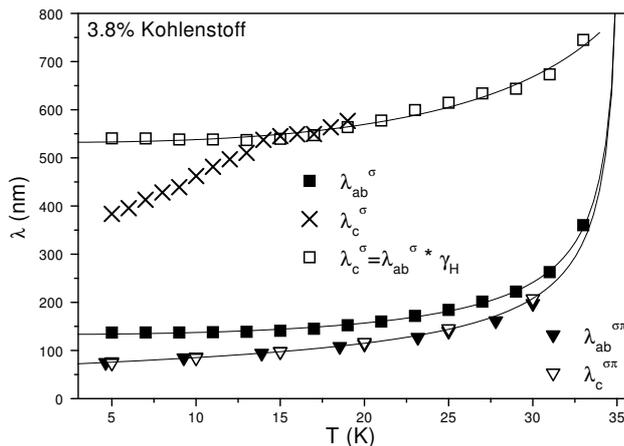


Abbildung 8.28: Magnetische Eindringtiefe der Probe AN314-1 für das Regime hoher und niedriger Felder im Fall von  $H \parallel c$  und  $H \parallel ab$ .

Die magnetische Eindringtiefe  $\lambda(0)$  in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts ist in Abbildung 8.29 gezeigt. Grundsätzlich steigt die Eindringtiefe mit zunehmender Dotierung im gesamten Feldbereich an. Auffallend dabei ist auch, dass die bei undotiertem  $MgB_2$  schwache Anisotropie im Niederfeldbereich durch das Dotieren verschwindet. Weiters findet man im Niederfeldbereich einen nahezu linearen Anstieg für  $\lambda(0)$ , im Hochfeldbereich ist eine leichte Sättigung mit steigender Dotierung festzustellen.

Unterstützt werden die Resultate für  $\lambda_{ab}^\sigma(0)$  durch Ergebnisse aus Torquemessungen. Werte für die Eindringtiefe bei 5 K differieren mit den in diesem Abschnitt erhaltenen Daten für die Probe AN314-1 um 3%. Für AN286-4, welche den schlechtesten Fall repräsentiert, da dies die kleinste Probe mit dem kleinsten Signal zu Hintergrund Verhältnis im Torque Experiment ist, beträgt der Unterschied 12%.

Die beobachtete Zunahme der Eindringtiefe kann durch das Einbringen der zusätzlichen Elektronen mit ansteigendem Kohlenstoffgehalt verstanden werden. Aus dem Londonmodell folgt die Relation  $\lambda = \sqrt{\frac{m_e}{\mu_0 e^2 n_s}}$  zwischen Eindringtiefe und der supraleitenden Ladungsträgerdichte  $n_s$  ( $e$  bezeichne die Elementarladung und  $m_e$  die Elektronmasse). Damit wird verständlich, dass die Abnahme der supraleitenden Ladungsträger durch das Auffüllen der Löcher mit Elektronen bei zunehmender Dotierung zu einem Anstieg der Eindringtiefe führt. Versucht man über diese Relation die Änderung von  $\lambda$  quantitativ nachzurechnen, stellt man keine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten fest. Dies kann jedoch auch nicht erwartet werden, da wie bereits diskutiert, Änderungen in der Fermifläche auftreten, welche wiederum die effektive Elektronenmasse  $m_e$  beeinflussen. Dieser Einfluss ist nur schwer zu erfassen und zu berücksichtigen. Trotzdem erhält man aus diesen vereinfachten Überlegungen zumindest die richtige Tendenz für das Verhalten der Eindringtiefe mit steigendem Kohlenstoffgehalt.

Die im Vergleich zu  $\lambda^\sigma(0)$  kleinere Eindringtiefe  $\lambda^{\sigma\pi}(0)$  im Niederfeldbereich zeigt auch, dass mit zunehmendem Feld die Anzahl der supraleitenden Ladungsträger abnimmt, was durch die

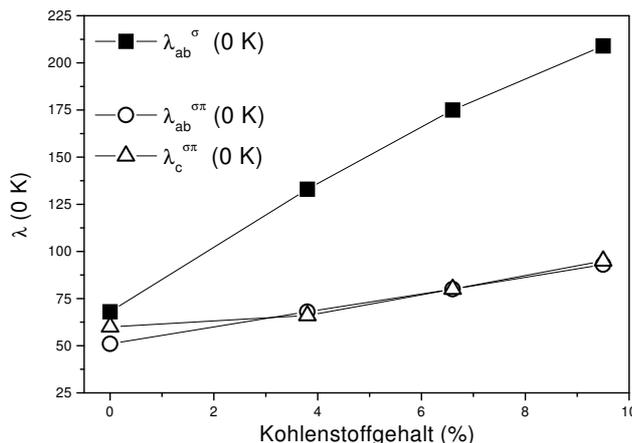


Abbildung 8.29: Zunahme der magnetischen Eindringtiefe mit ansteigendem Kohlenstoffgehalt im Regime hoher und niedriger Felder.

fehlenden Ladungsträger aus dem  $\pi$ -Band durch die Unterdrückung von  $\Delta_{\pi}$  in äußeren Feldern verursacht wird.

Interessant ist weiters ein Vergleich der supraleitenden Ladungsträgerdichte  $\rho(T) = \lambda_{ab}^2(0)/\lambda_{ab}^2(T)$  in Abhängigkeit von der Temperatur für die beiden Feldregime. Abbildung 8.30 zeigt diese Größe für den Nieder- und den Hochfeldbereich im Vergleich mit jenen Abhängigkeiten, wie sie durch das einfache Zweiflüssigkeitsmodell und die BCS Theorie [63] beschrieben werden. Die berechneten Werte aus  $\lambda_{ab}^{\sigma}(T)$  zeigen eine Temperaturabhängigkeit, die über jener von BCS liegt und damit auf eine im Vergleich zu BCS stärkere Elektron-Phonon Kopplung hindeutet. Für den Niederfeldbereich jedoch ergibt sich aus  $\lambda_{ab}^{\sigma\pi}(T)$  eine deutlich andere Abhängigkeit von der Temperatur, die über einen weiten Bereich nahezu linear ist und wesentlich stärker mit zunehmender Temperatur abnimmt. Dies zeigt, dass die formale Behandlung des Hochfeldbereichs im Rahmen eines Einband GL Modells zu einer Temperaturabhängigkeit führt, wie sie auch bei anderen Supraleitern auftritt, weil nämlich tatsächlich nur eine Energielücke ( $\Delta_{\sigma}$ ) effektiv wirksam ist. Wendet man dieses Modell aber auf das Niederfeldregime an und beschreibt damit zwei wirksame Energielücken, führt dies zu einer gänzlich unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit. Dies tritt im Weiteren in der Temperaturabhängigkeit all jener Parameter auf, welche durch das Niederfeldverhalten bestimmt werden (z.B.  $H_{c1} = H_{c1}^{\sigma\pi}$ ). Die stärkere Abhängigkeit von der Temperatur zeigt weiters auch, dass, wie aufgrund der kleineren Energielücke erwartet, die  $\pi$ -Ladungsträger rascher mit der Temperatur abnehmen, als jene des  $\sigma$ -Bandes.

### 8.4.3 Anisotropie

In einem ersten Schritt wurde die Anisotropie  $\gamma_H = H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c$  aus den oberen kritischen Feldern bestimmt. Abbildung 8.31 zeigt die Ergebnisse für  $\text{MgB}_2$  und drei unterschiedlich dotierte Pro-

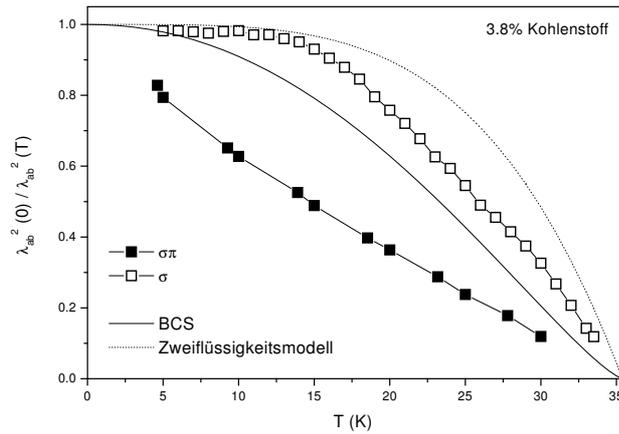


Abbildung 8.30: Vergleich der supraleitenden Ladungsträgerdichte im Hoch- und im Niederfeldregime für Probe AN314-1.

ben (offene Symbole). Die punktierten Linien deuten die berechneten Werte an, wenn man  $H_{c2}^{ab}$  fittet und zu 0 K extrapoliert. Die Anisotropie nimmt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab, was, wie bereits im Abschnitt über das Dotieren angesprochen, hauptsächlich den Änderungen in der Fermioberfläche zugeschrieben wird, die durch das Auffüllen der Löcher in den Energiebändern bei steigender Dotierung zunehmend isotroper wird. Im Inset von Abbildung 8.31 ist die Abnahme von  $\gamma_H$  mit zunehmender Kohlenstoffsubstitution im experimentell noch direkt zugänglichen Bereich bei  $T/T_c = 0.7$  dargestellt. Es ergibt sich eine nahezu lineare Abnahme der Anisotropie für die drei Kristalle zwischen 3.8 und 9.5% Kohlenstoff.

Die aus den oberen kritischen Feldern ermittelten Daten für  $\gamma_H$  werden gestützt durch Ergebnisse aus Torquemessungen, wodurch weiters auch die Identität  $\gamma_H = \gamma_\lambda^\sigma$  belegt wird. Die Probleme in der Auswertung von winkelabhängigen Torquemessungen an Kohlenstoff dotierten  $\text{MgB}_2$  Einkristallen wurden schon im Abschnitt 8.2 diskutiert. Im Gegensatz zu undotiertem  $\text{MgB}_2$ , wo die Werte für die Anisotropie aus der Torque-Methode exzellent mit Daten aus der SQUID Magnetometrie übereinstimmen [64], findet man für  $\text{Mg}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_2$  nur bei tiefen Temperaturen die Möglichkeit, einen Vergleich der Resultate durchzuführen. Die Torquemessungen bei 5 K in unterschiedlichen äußeren Feldern bestätigen daher einerseits direkt die Feldabhängigkeit der Anisotropie, andererseits unterstützen sie die Werte von  $\gamma_H$  bei niedrigen Temperaturen. Abbildung 8.32 zeigt die aus dem Torque-Fit erhaltenen Werte für  $\gamma_\lambda$  bei 5 K und vier verschiedenen Feldern am Beispiel der Probe AN314-1 im Vergleich mit  $\gamma_H$  aus den oberen kritischen Feldern.

Als nächstes werden die bisher erhaltenen Werte mit der Anisotropie der magnetischen Eindringtiefe  $\gamma_\lambda = \lambda_c/\lambda_{ab}$  verglichen. Für den Hochfeldbereich gelingt dies nur für ein kleines Temperaturintervall (siehe volle Quadrate in Abbildung 8.32), auch diese Werte stimmen gut mit den übrigen Daten überein. Für das Regime kleiner Felder ergibt sich ein nahezu isotropes Verhalten über den gesamten Temperaturbereich, eventuell ist ein leichter Anstieg der Aniso-

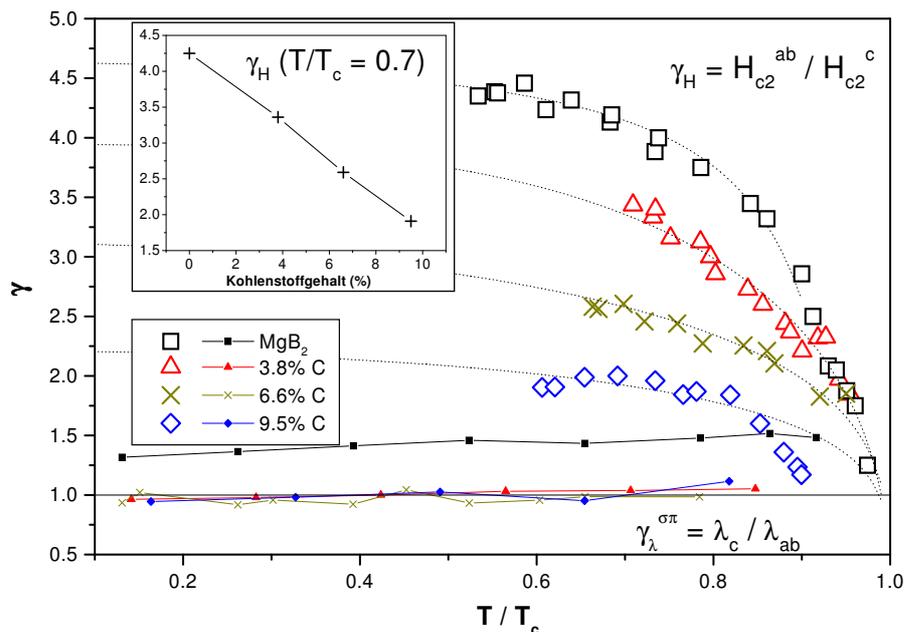


Abbildung 8.31: Abnahme der Anisotropie mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt. Große offene Symbole bezeichnen die Anisotropie  $\gamma_H$  aus  $H_{c2}$ , kleine volle Symbole bezeichnen  $\gamma_{\lambda}^{\sigma\pi}$  aus den Eindringtiefen im Regime kleiner Felder.

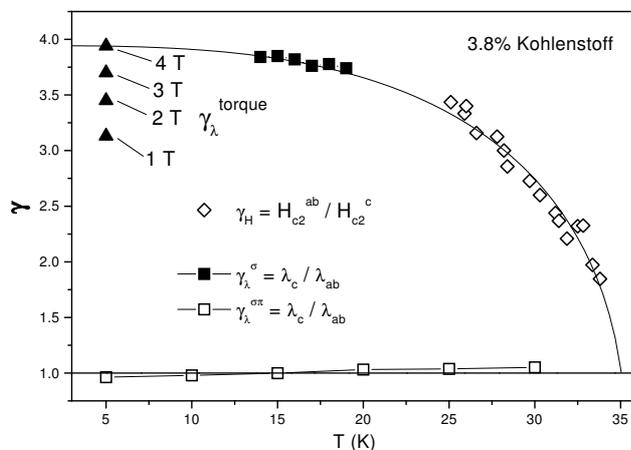


Abbildung 8.32: Werte für die Anisotropie der Probe AN314-1 aus unterschiedlichen Messmethoden.

tropie mit zunehmender Temperatur zu erkennen, was aus den vorhandenen Daten jedoch nicht definitiv geschlossen werden kann, da auch der Fehler für  $\gamma_{\lambda}^{\sigma\pi}$  mit  $\pm 0.3$  relativ groß ist.

Das isotrope Verhalten im Niederfeldbereich wird auf den Einfluss des isotropen  $\pi$ -Bandes zurückgeführt. Eine Zunahme der Anisotropie mit steigender Temperatur im Regime kleiner Felder würde eine umgekehrte Temperaturabhängigkeit im Vergleich zum Hochfeldbereich bedeuten. Ein solches Verhalten wurde für  $MgB_2$  bereits beobachtet [60] und auch theoretisch vorhergesagt [65]. Die Anisotropie der Eindringtiefe im Regime kleiner Felder ist für  $MgB_2$  und drei dotierte Kristalle ebenfalls in Abbildung 8.31 gezeigt (kleine Symbole). Es tritt ein nahezu

isotropes Verhalten für die dotierten Systeme im Vergleich zu einer leichten Anisotropie für undotiertes MgB<sub>2</sub> auf.

Fittet man die reversible Magnetisierung im Bereich kleiner Felder mit dem GL Modell, erhält man als Fitparameter auch ein „oberes kritisches Feld“  $H_{c2}^{\sigma\pi}$  und kann daraus auch eine Anisotropie dieser Felder bestimmen. Die Resultate liefern etwas kleinere Werte im Vergleich zu jenen von  $\gamma_{\lambda}^{\sigma\pi}$  aber sie stimmen innerhalb der ermittelten Fehlergrenzen mit diesen überein.

Zieht man die Gesamtheit aller gemessenen Daten in Betracht, kommt man zum Schluss, dass die Anisotropie aus den oberen kritischen Feldern ident ist mit jener aus der magnetischen Eindringtiefe, was im London- und ebenso im GL Modell angenommen wird, aber keine allgemeine Gültigkeit besitzt. Für den hier untersuchten Supraleiter gilt also  $\gamma_H = \gamma_{\lambda}$ , wobei jedoch beide Größen feldabhängig sind. Daher hängt der in einer Messung ermittelte Wert der Anisotropie stark von der Messmethode und den damit verbundenen Parametern ab. Im Regime kleiner Felder findet man für Kohlenstoff dotierte Einkristalle ein nahezu isotropes Verhalten, während im Hochfeldbereich eine ausgeprägte Anisotropie auftritt, die jedoch mit steigendem Dotierungsgrad abnimmt. Diese Reduktion der Anisotropie wird darauf zurückgeführt, dass die Fermifläche, speziell die in undotiertem MgB<sub>2</sub> sehr anisotrope Fläche der  $\sigma$ -Bänder, durch die zusätzlich eingebrachten Elektronen des Kohlenstoffs isotroper wird.

#### 8.4.4 Unteres kritisches Feld $H_{c1}$

Die unteren kritischen Felder werden aus den Formeln 2.7 und 2.8 für das Hochfeldregime berechnet. Für das Regime kleiner Felder erhält man  $H_{c1}$  als Fitparameter aus dem Fitten reversibler Magnetisierungskurven im Rahmen des GL Modells.

Anzumerken ist, dass nur  $H_{c1}^{\sigma\pi}$  des Niederfeldbereichs mit jenem Feld verknüpft ist, beim welchem die ersten Flusslinien in den Supraleiter eindringen und welches damit den Übergang aus dem Meissnerzustand in den Mischzustand des Supraleiters beschreibt. Bei den Werten für  $H_{c1}^{\sigma}$  findet kein derartiger Übergang wie im Fall der  $\sigma\pi$ -Werte statt, eine mögliche Interpretation ist, dass  $H_{c1}^{\sigma}$  jenen theoretischen Wert beschreibt, den ein Einbandsupraleiter hätte, in welchem die kleinere Energielücke  $\Delta_{\pi}$  nicht vorhanden wäre.

Abbildung 8.33 zeigt das Resultat für die Probe AN314-1 im Regime hoher und niedriger Felder für  $H \parallel c$  und  $H \parallel ab$ . Für den Hochfeldbereich ergibt sich eine parabelförmige Temperaturabhängigkeit, wie sie auch von anderen Einbandsupraleitern her bekannt ist. Für den Niederfeldbereich erhält man jedoch eine nahezu lineare Variation mit der Temperatur und das System wird in diesem Feldregime innerhalb der Messgenauigkeit isotrop. Fehlerbalken bei niedrigen Temperaturen zeigen die Abhängigkeit der Auswertung vom gefitteten Feldbereich.

Abbildung 8.34 zeigt die Variation von  $H_{c1}$  mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt für  $H \parallel c$  (linke Grafik) und  $H \parallel ab$  (rechts) an drei unterschiedlich dotierten Kristallen. Es kommt mit steigender Dotierung zu einer Abnahme von  $H_{c1}$  im Regime kleiner, als auch in jenem großer

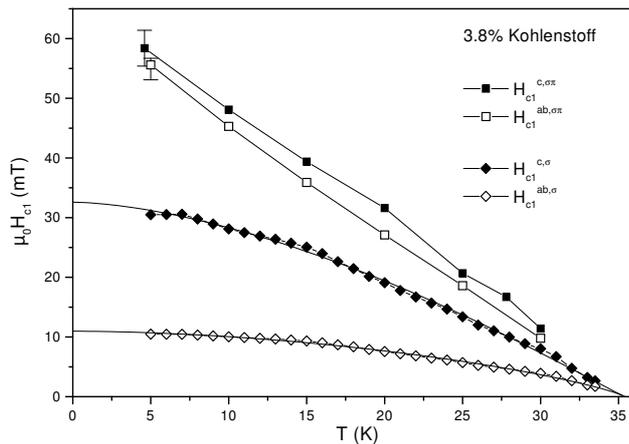


Abbildung 8.33: Untere kritische Felder  $H_{c1}$  der Probe AN314-1 für  $H \parallel c$  und  $H \parallel ab$ .

Felder.

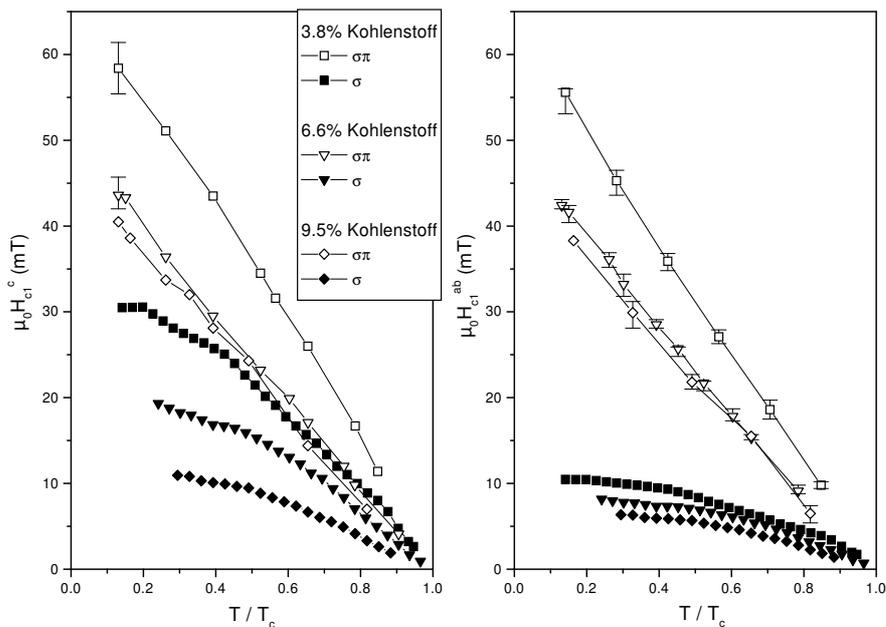


Abbildung 8.34: Abnahme von  $H_{c1}$  mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt am Beispiel von drei unterschiedlich dotierten Kristallen für  $H \parallel c$  (links) und für  $H \parallel ab$  (rechtes Bild).

Im Niederfeldbereich zeigt sich in Analogie zur Eindringtiefe ein isotropes Verhalten für alle untersuchten Kohlenstoffkonzentrationen, während die Zunahme des Kohlenstoffgehalts im Hochfeldbereich wieder nur zu einer kontinuierlichen Verringerung der Anisotropie führt. Dies kann man Abbildung 8.35 entnehmen, wo die zu 0 K extrapolierten Werte der drei dotierten Kristalle als Funktion des Kohlenstoffgehalts mit jenen von undotiertem  $\text{MgB}_2$  verglichen werden.

Um die Daten für das untere kritische Feld zu bestätigen, wurde versucht,  $H_{c1}$  mittels der Methode des eingefangenen magnetischen Moments zu bestimmen [66]. Dabei geht man davon

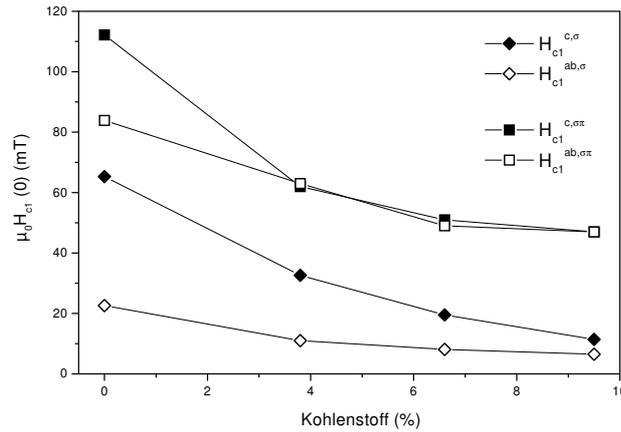


Abbildung 8.35:  $H_{c1}(0)$  für drei dotierte Kristalle als Funktion des Kohlenstoffgehalts im Vergleich zu  $\text{MgB}_2$ .

aus, dass Flusslinien im Supraleiter nach Anlegen eines äußeren Feldes und folgender Reduktion desselben auf 0 in realen Supraleitern verankert bleiben, sobald man das untere kritische Feld überschritten und somit den Mischzustand erreicht hat. Der Zusammenhang zwischen  $H_{c1}$  und diesem sogenannten Eindringfeld  $H_p$  wird dabei wesentlich durch Entmagnetisierungseffekte beeinflusst, die eine Korrektur des effektiven Feldes notwendig machen, ebenso auch durch geometrische Effekte und solche von Oberflächenbarrieren. Es bestehen jedoch Möglichkeiten, diese Effekte näherungsweise für idealisierte Geometrien zu berücksichtigen und abzuschätzen.

Als Beispiel für solche Messungen des eingefangenen Moments  $m_{tr}$  als Funktion des angelegten Feldes sind in Abbildung 8.36 ein Beispiel bei 15 K für  $H \parallel c$  und in Abbildung 8.37 die analoge Messung für  $H \parallel ab$  gezeigt. Der interessante Bereich, in welchem  $m_{tr}$  von 0 abzuweichen beginnt, ist dabei jeweils in einem Inset vergrößert dargestellt. Zusätzlich wurde auch noch versucht, die erste Abweichung von der linearen Steigung in der Neukurve des Loops zu bestimmen und mit dem Onset von  $m_{tr}$  zu vergleichen. Dazu ist in einem zweiten Inset  $\delta m_{lin}$  dargestellt, bei welchem die lineare Steigung am Beginn des Loops von der Neukurve subtrahiert wurde. In der Kurve  $m_{tr}(\mu_0 H)$  treten zumeist mehr als ein deutlicher Knick auf, zusammen mit dem Onset in  $\delta m_{lin}$  als eine obere Grenze für das Eindringfeld  $H_p$ , kann jedoch zumeist jener Knick beim kleinsten Feld als  $m_{tr}$  identifiziert werden.

Für kleine Entmagnetisierungsfaktoren  $D$ , wie sie im Fall von  $H \parallel ab$  auftreten, kann  $H_{c1}$  aus  $H_{c1} \cong H_p / (1 - D)$  berechnet werden. Für  $H \parallel c$  wird die Berechnung von  $H_{c1}$  aus  $H_p$  schwieriger, weil hier auch noch andere Effekte eine Rolle spielen. Diese gewinnen mit zunehmender Anisotropie und für große Entmagnetisierungsfaktoren immer mehr an Einfluss. Am wichtigsten ist dabei die geometrische Barriere, deren Auswirkung in Anlehnung an Referenz [67] abgeschätzt wurde.

Die sich nun aus dieser Methode ergebenden unteren kritischen Felder sind in Abbildung 8.38 für die Probe AN315-3 mit den zuvor erhaltenen Resultaten verglichen und sind in guter

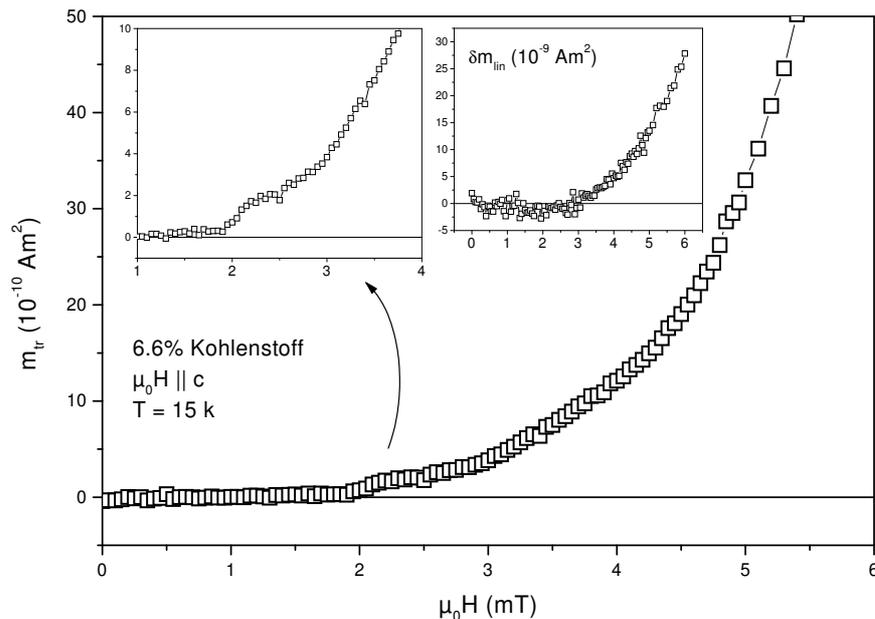


Abbildung 8.36: Eingefangenes magnetisches Moment  $m_{tr}$  bei 15 K für  $H \parallel c$  als Funktion des angelegten Feldes.

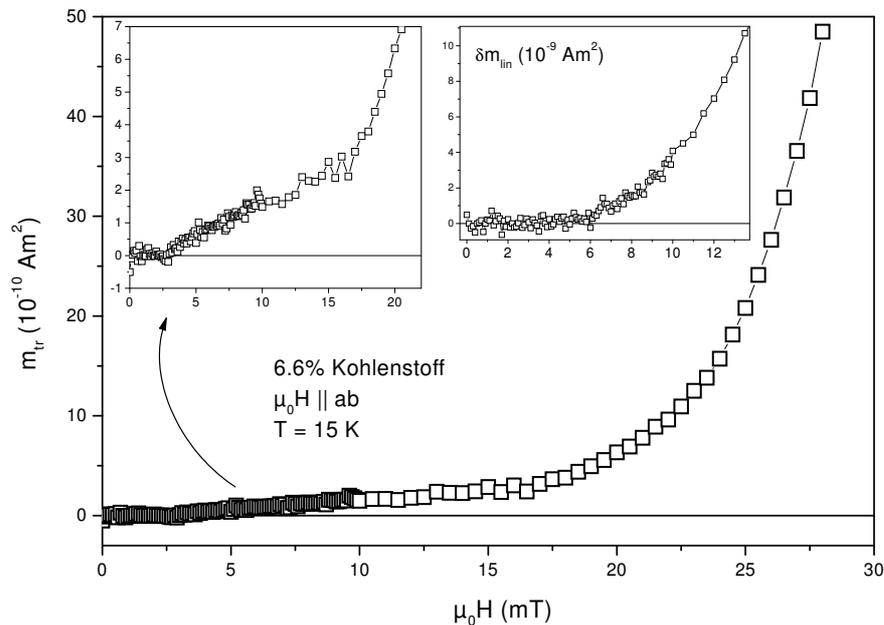


Abbildung 8.37: Eingefangenes magnetisches Moment  $m_{tr}$  bei 15 K für  $H \parallel ab$  als Funktion des angelegten Feldes.

Näherung mit den Werten für das Hochfeldregime ident. Dies wurde auch schon für  $\text{MgB}_2$  festgestellt [57], ist jedoch bis dato nicht verstanden. Weitere Untersuchungen sind notwendig, da nicht klar ist, warum die Werte für  $H_{c1}$  aus der Methode des eingefangenen Moments nicht mit jenen im Rahmen des GL Modells beschriebenen Werten im Regime niedriger Felder

übereinstimmen.

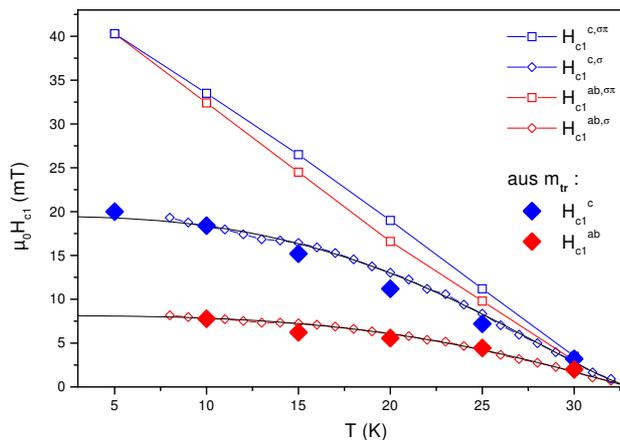


Abbildung 8.38: Unteres kritisches Feld der Probe AN315-3 aus unterschiedlichen Messmethoden.

### 8.4.5 Thermodynamisches kritisches Feld $H_c$

Das thermodynamische kritische Feld wurde für zwei unterschiedliche Dotierungen durch Integration der Fläche unter der reversiblen Magnetisierungskurve bestimmt. Abbildung 8.39 zeigt die Ergebnisse im Vergleich zu undotiertem  $MgB_2$ . Die Fehler in dieser Auswertung werden relativ groß, besonders bei tiefen Temperaturen, wo die oberen kritischen Felder zunehmen und die reversible Magnetisierung klein wird. Unterschiedliche Resultate bei benachbarten Temperaturen können als ein Maß für den Fehler betrachtet werden. Trotzdem wird deutlich, dass das kritische Feld mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt und damit auch die Kondensationsenergie abnehmen. Versucht man die Verringerung der Kondensationsenergie aus der Abnahme der Sprungtemperatur abzuschätzen ( $\mu_0 H_c \propto T_c$ , wenn man Änderungen in der Zustandsdichte am Fermi-niveau vernachlässigt), kommt man bei der Probe AN314-1 mit 3.8% Kohlenstoff für  $H_c(0)$  auf ähnliche Ergebnisse, jedoch zu größeren Werten für die Probe AN315-2 mit 6.6% Kohlenstoff. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Abnahme der Kondensationsenergie linearer verläuft, als dies in Abbildung 8.39 zum Ausdruck kommt.

### 8.4.6 Ginzburg Landau Parameter

Die Ergebnisse für den GL Parameter  $\kappa = \lambda/\xi$  sind in Abbildung 8.40 am Beispiel der Probe AN314-1 dargestellt. Für das Regime kleiner Felder kommt es innerhalb der Fehlerbalken wiederum zu einem isotropen Verhalten. Der Fehler wird auch hier durch unterschiedliche Feldbereiche beim Fitten der reversiblen Magnetisierung im Niederfeldbereich dominiert. Nahe  $T_c$  ist die Auswertung schwierig, die Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, dass  $\kappa$  für beide Feldorientierungen und für den gesamten Feldbereich bei  $T_c$  gegen einen gemeinsamen Wert konvergiert, welcher in Tabelle 8.2 wiedergegen ist, jedoch aufgrund seines großen Fehlers mit Vorsicht

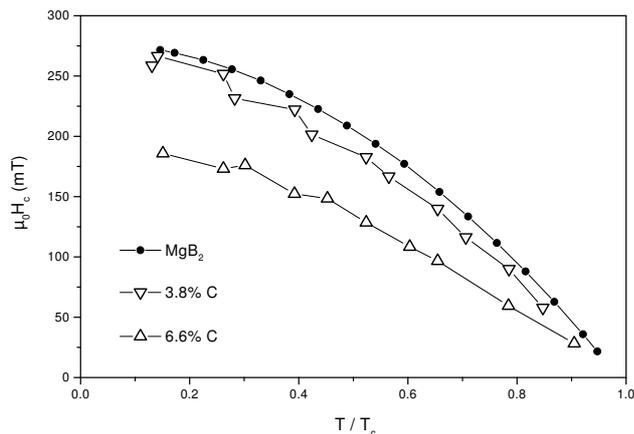


Abbildung 8.39: Thermodynamisches kritisches Feld für zwei dotierte Kristalle im Vergleich mit MgB<sub>2</sub>.

betrachtet werden muss. Im Inset von Abbildung 8.40 ist  $\kappa(0)$  als Funktion des Kohlenstoffgehalts dargestellt. Es kommt mit steigendem Dotierungsgrad zu einem monotonen Anstieg des GL Parameters für beide Feldorientierungen im gesamten Feldbereich.

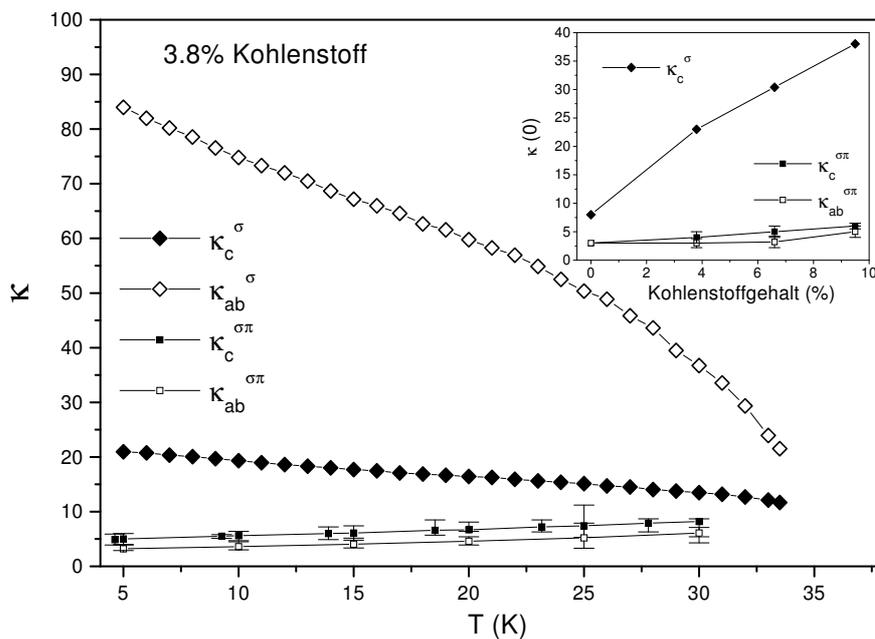


Abbildung 8.40: GL Parameter  $\kappa$  am Beispiel der Probe AN314-1. Der Inset zeigt  $\kappa(0)$  als Funktion des Kohlenstoffgehalts.

### 8.4.7 Zusammenfassung der reversiblen Parameter

Zusammenfassend zum Abschnitt über die reversiblen Parameter von Kohlenstoff dotierten Mg(B<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>)<sub>2</sub> Einkristallen sind in der Tabelle 8.2 die wichtigsten Größen von drei unterschiedlich dotierten Einkristallen im Vergleich zu MgB<sub>2</sub> wiedergegeben. Das Auftreten von Zweiband-

supraleitung führt zu einer Feldabhängigkeit dieser Parameter. Durch den verschwindenden Einfluss der kleineren Energielücke  $\Delta_\pi$  im Hochfeldbereich ist es jedoch möglich, diese Parameter im Fall von Feldern nahe  $H_{c1}$  (Regime kleiner Felder, Index  $\sigma\pi$ ) und für Felder nahe  $H_{c2}$  (Hochfeldregime, Index  $\sigma$ ) jeweils mit einem Einbandmodell zu beschreiben. Zur Bestimmung der Hochfeldparameter wurde das London Modell verwendet, die Parameter im Regime kleiner Felder wurden durch ein Fitten der reversiblen Magnetisierung im Bereich kleiner Induktionen zur GL Theorie erhalten.

	Kohlenstoff			MgB <sub>2</sub>
	3.8%	6.6%	9.5%	-
$H_{c2}^c(0)$ (T)	8.9	9.9	11.3	3.3
$H_{c2}^{ab}(0)$ (T)	35.4	30.8	25.0	14.1
$\gamma_H(T/T_c = 0.7)$	3.4	2.6	1.9	4.3
$\xi_{ab}(0)$ (nm)	6.0	5.8	5.4	10.0
$\xi_c(0)$ (nm)	1.5	1.8	2.3	2.2
$\lambda_{ab}^{\sigma\pi}(0)$ (nm)	68	80	93	51
$\lambda_c^{\sigma\pi}(0)$ (nm)	66	80	95	60
$\lambda_{ab}^\sigma(0)$ (nm)	133	175	209	68
$\kappa_c^\sigma(0)$	23	30	38	8
$\kappa(0)$	9	18	22	4
$\mu_0 H_c(0)$ (mT)	263	195	–	276
$\mu_0 H_{c1}^{c,\sigma\pi}(0)$ (mT)	62	51	47	113
$\mu_0 H_{c1}^{ab,\sigma\pi}(0)$ (mT)	63	49	47	87

Tabelle 8.2: Reversible Parameter von Kohlenstoff dotierten Mg(B<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>)<sub>2</sub> Einkristallen im Vergleich mit MgB<sub>2</sub> für  $H \parallel c$  und  $H \parallel ab$ . Die Werte für das Regime kleiner Felder sind mit  $\sigma\pi$ , jene für den Hochfeldbereich mit  $\sigma$  gekennzeichnet.

Versucht man das London Modell auch außerhalb seines Gültigkeitsbereichs im Regime kleiner Felder zur Auswertung der reversiblen Parameter heranzuziehen, erhält man einen analogen, nahezu linearen Temperaturverlauf von  $\kappa^{\sigma\pi}$  und  $H_{c1}^{\sigma\pi}$ , wie er auch im Fall der Auswertung im Rahmen des GL Modells auftritt. Trotzdem zeigt sich die begrenzte Anwendbarkeit der Londontheorie darin, dass man nicht die richtigen Absolutwerte erhält. Die GL Beschreibung liefert etwas kleinere Werte für  $\kappa^{\sigma\pi}$  und etwas größere Werte für  $H_{c1}^{\sigma\pi}$  im Vergleich zum London Modell.

Die Variation der reversiblen Parameter durch unterschiedliche Probenqualität wurde anhand der beiden Proben AN315-2 und AN315-3, die aus derselben Herstellungsserie stammen, untersucht. Diese beiden Proben sind einander sehr ähnlich, so liegt z.B. der Unterschied ihrer Sprungtemperatur bei 0.01 K. In gleicher Weise stimmen auch Werte für  $H_{c2}$  und die magnetische Eindringtiefe überein, innerhalb der Fehlergrenzen in der Auswertung kann kein Unterschied festgestellt werden. Damit kann zumindest für Proben einer Herstellungsserie auf eine nicht signifikante Variation der reversiblen Parameter geschlossen werden.

## 8.5 Irreversible Eigenschaften von dotierten $\text{Mg}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_2$ Einkristallen

Die kritischen Stromdichten für drei Kohlenstoff dotierte  $\text{MgB}_2$  Einkristalle wurden aus dem Bean Modell für  $H \parallel c$  berechnet und sind in Abbildung 8.41 bei zwei unterschiedlichen Temperaturen mit  $J_c$  von undotiertem  $\text{MgB}_2$  verglichen. Dabei wurde für die Temperatur bei den dotierten Kristallen die reduzierte Temperatur gewählt, um eine Verzerrung des Vergleichs durch die kontinuierlich verringerte Sprungtemperatur zu vermeiden. Weiters ist auf der x-Achse das reduzierte Feld  $H/H_{c2}$  aufgetragen, um auch die Änderungen des oberen kritischen Feldes zu berücksichtigen. Die Irreversibilität nimmt durch das Dotieren mit Kohlenstoff deutlich ab, auch innerhalb der untersuchten Kohlenstoffkonzentrationen kommt es zu einer monotonen Abnahme von  $J_c$  mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt, die allerdings nicht mehr so ausgeprägt ist. Dies wird auch im Inset der linken Abbildung deutlich, wo die Abnahme von  $J_c$  bei 5 K und einem konstanten reduzierten Feld  $B/B_{c2} = 0.002$  als Funktion der Dotierung gezeigt ist.

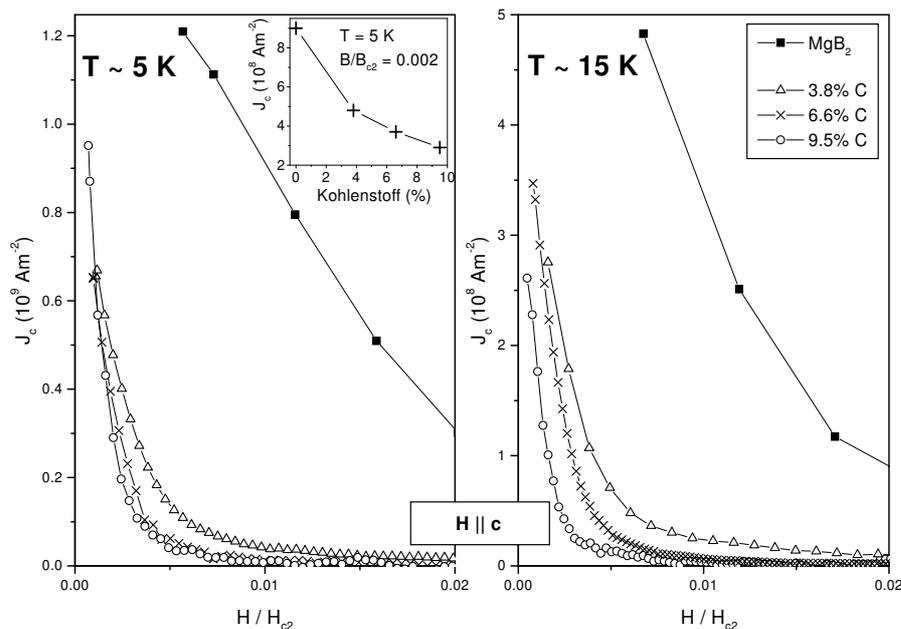


Abbildung 8.41: Abnahme der kritischen Stromdichte  $J_c$  mit zunehmender Kohlenstoffdotierung bei 5 und 15 K für  $H \parallel c$ .

Eine Abnahme des irreversiblen Verhaltens mit einem Anstieg der Defektkonzentration ist vorerst unerwartet. Erklärt wird dies jedoch dadurch, dass in dem gezeigten Bereich von Feldern bis zu 1 T Änderungen in den reversiblen Parametern des Materials dominieren und zu einer Verringerung der Verankerungskraft  $F_p$  führen. Dies kann anhand von verschiedenen Pinningmodellen demonstriert werden, indem man die im letzten Abschnitt für das Regime kleiner Felder bei 5 K erhaltenen reversiblen Daten in Abhängigkeit der Dotierung in die unterschiedlichen Modelle einsetzt. Abbildung 8.42 zeigt noch einmal die experimentellen Daten (offene

Quadrate) als Funktion des Kohlenstoffgehalts, womit nun gerechnete Kurven aus Pinningmodellen verglichen werden. Eine Abhängigkeit nach  $(B_{c2}/\kappa)^2$  [68] - rote Dreiecke, welche im Wesentlichen die Änderung in der Kondensationsenergie  $H_c^2$  beschreibt, gibt den Verlauf innerhalb der dotierten Kristalle sehr gut wieder, kann jedoch die Änderung von  $MgB_2$  auf die dotierten Kristalle durch das Einbringen neuer Defekte nur schlecht erklären. In diesem Modell wird eine Kernwechselwirkung der Flusslinien angenommen, bei welcher die Größe oder der Abstand der Defekte kleiner als die magnetische Eindringtiefe sind. Andere Modelle [69], in welchen auch eine Kernwechselwirkung angenommen wird, beschreiben unter der Annahme von kugelförmigen Defekten kleiner als die Kohärenzlänge die experimentellen Daten am schlechtesten (dunkelgelbe Kurve mit Diamantsymbolen), für kugelförmige Defekte mit einem Radius größer als die Kohärenzlänge wird die gesamte Abhängigkeit von undotiertem  $MgB_2$  bis zu einem Kohlenstoffgehalt von 9.5% am besten reproduziert (blaue Kreuze).

Insgesamt ist schön zu sehen, wie die Änderung in den reversiblen Parametern tendenziell zu einer Abnahme der kritischen Stromdichte führt.

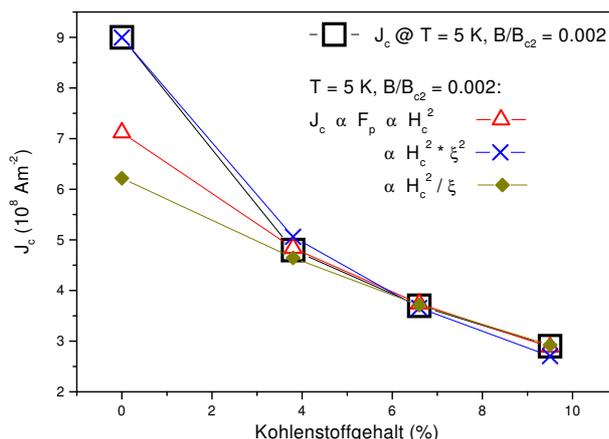


Abbildung 8.42: Abnahme der kritischen Stromdichte im Regime kleiner Felder als Funktion des Kohlenstoffgehalts durch Änderungen in den reversiblen Parametern.

Dass die durch das Dotieren eingebrachten Defekte dennoch Auswirkungen auf das Verankerungsverhalten haben, wird erst bei höheren Feldern ersichtlich. Dort tritt nämlich ein Fishtaileffekt auf, was in Analogie zu den in Torquemessungen gefundenen hysteretischen Peaks steht. Abbildung 8.43 zeigt diesen Effekt bei 5 K für  $H \parallel c$  an drei unterschiedlich dotierten Proben (hier werden allerdings keine reduzierten Temperaturnen verglichen!). Für  $H \parallel ab$  konnte kein derartiger Effekt nachgewiesen werden. Falls ein solcher existiert, liegt er vermutlich bei zu hohen Feldern bzw. unter der Auflösungsgrenze der vorhandenen Messgeräte. Der Fishtaileffekt ist im Vergleich zu jenem bei neutronenbestrahlten Kristallen klein. Er tritt erst bei hohen Feldern auf und kann auch nur bei Temperaturen im Bereich von 5 K für  $H \parallel c$  nachgewiesen werden, für höhere Temperaturen wird das magnetische Moment zu klein und verschwindet im Hintergrund.

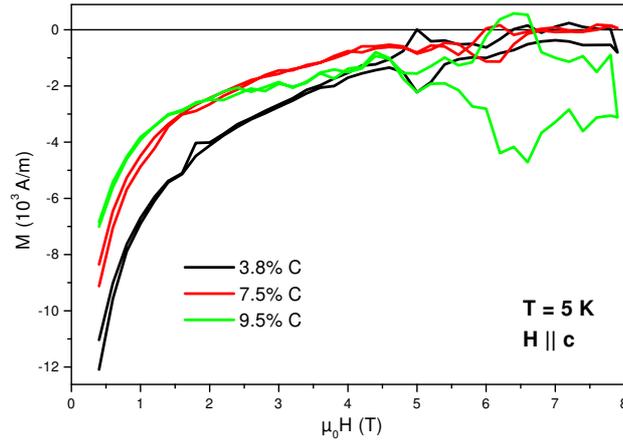


Abbildung 8.43: Fishtail-Effekt in Kohlenstoff dotierten Einkristallen bei 5 K für  $H \parallel c$ .

Wie aus den Ergebnissen in Abschnitt 8.3 für neutronenbestrahlte Proben sowie aus den hier gezeigten Daten für dotierte Kristalle ersichtlich, hat man es mit unterschiedlichen Defekten zu tun, deren Wirkung auf die Verankerung der Flusslinien deutliche Unterschiede aufweist.

Im Folgenden wird der Fishtail der dotierten  $\text{MgB}_2$  Einkristalle im Rahmen des in Abschnitt 8.3 beschriebenen Modells eines Übergangs von einem geordneten zu einem ungeordneten Flussliniengitter analysiert. Dazu wird wiederum das Feld  $H_k$  im Fishtail der einzelnen Proben bei tiefen Temperaturen ausgewertet und damit unter der Annahme, dass die Defektdichte in den dotierten Proben der Dichte der Kohlenstoffatome entspricht, der Defektradius berechnet. Trotz großer experimenteller Unsicherheiten aufgrund des messtechnisch nur schwer erfassbaren Fishtails in dotierten Proben, erhält man für die Größe der Defekte über den gesamten Bereich von 3.8 - 9.5% Kohlenstoff einen Radius von 0.25 bis 0.29 nm, was nahezu dem Gitterparameter von  $a = 0.3$  nm bei  $\text{MgB}_2$  entspricht. Das bedeutet, dass die Defektgröße mit der Größenordnung der Kohlenstoffatome identifiziert werden kann und rechtfertigt damit in gewisser Weise wiederum die Annahme, dass die Defektdichte mit der Kohlenstoffkonzentration in Relation gesetzt wird. Ähnliche Resultate wurden bereits in Referenz [61] aus Messungen der Hochfrequenz Eindringtiefe an Kohlenstoff dotierten  $\text{MgB}_2$  Einkristallen erhalten und ein Defektradius von 0.22 nm abgeleitet.

Damit kommt man zur Schlussfolgerung, dass neutroneninduzierte Defekte und jene durch Dotieren in ihrer Größe unterschieden werden können, wobei in bestrahlten Proben die Defektgröße rund eine Größenordnung über jener in dotierten Proben liegt. Bezüglich der Verankerungseigenschaften auf das Flussliniengitter stellen die größeren Defekte aus der Neutronenbestrahlung die effektivere Defektmatrix dar. Tabelle 8.3 gibt einen Überblick der charakteristischen Defektparameter für Neutronenbestrahlung und das Dotieren mit Kohlenstoff.

Für bestrahlte Proben beträgt die Defektdichte  $\rho_d$  pro Fluenz für das ZBR  $\rho_d/F_N \approx 50 \text{ m}^{-1}$  [7], für die Bestrahlung beim Reflektor liegt dieser Wert bei rund  $1250 \text{ m}^{-1}$ . In der

Defekte	Fluenz ( $m^{-2}$ )/ Kohlenstoffgehalt (%)	Defektdichte ( $m^{-3}$ )	Defektradius ( $nm$ )
ZBR [7]	$2 \cdot 10^{21}$	$1 \cdot 10^{23}$	5.0
Reflektor	$0.7 \cdot 10^{21}$	$8.8 \cdot 10^{23}$	3.8
Reflektor	$1.17 \cdot 10^{21}$	$14.6 \cdot 10^{23}$	3.5
Reflektor	$1.56 \cdot 10^{21}$	$19.5 \cdot 10^{23}$	3.4
Kohlenstoff	3.8	$2.64 \cdot 10^{27}$	0.29
Kohlenstoff	6.6	$4.61 \cdot 10^{27}$	0.25
Kohlenstoff	9.5	$6.68 \cdot 10^{27}$	0.26

Tabelle 8.3: Charakteristische Parameter für Defekte aus Neutronenbestrahlung und dem Dotieren mit Kohlenstoff.

Tabelle ist die daraus resultierende Defektdichte für einige Fluenzen als Beispiel wiedergegeben. Die Defektdichten und die Größe der Defekte liegen für Neutronenbestrahlung in der Größenordnung von  $10^{23} m^{-3}$  und einigen nm, beim Dotieren bei  $10^{27} m^{-3}$  und rund 0.3 nm.

## 8.6 Bestrahlung dotierter Proben

Als weiterführendes Experiment wurden beide Arten von Defekten kombiniert, indem dotierte Proben im ZBR mit Kadmiumschirm bestrahlt wurden. Der erste Versuch ist dabei leider fehlgeschlagen, da die Quarzkapsel bei der Bestrahlung nicht dicht war und die Probe dadurch völlig zerstört wurde (AN315-2). Die Probe AN315-3 mit 6.6% Kohlenstoff wurde hingegen erfolgreich zu einer Fluenz von  $2 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$  bestrahlt. Details über die Abnahme von  $T_c$  sind im Kapitel 7 zu finden. Die oberen kritischen Felder steigen wie in Abbildung 8.44 zu sehen leicht an, die Anisotropie bleibt im Rahmen der Fehlerbalken unverändert.

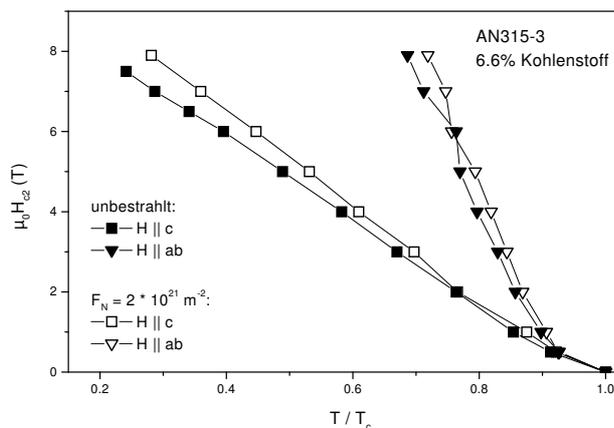


Abbildung 8.44: Obere kritische Felder der Probe AN315-3 vor und nach der Neutronenbestrahlung.

Im Folgenden stehen die Änderungen in den irreversiblen Eigenschaften im Vordergrund. Abbildung 8.45 zeigt Loop Messungen für  $H \parallel c$ , die einen signifikanten Fishtaileffekt zeigen. Für  $H \parallel ab$  wird kein derartiger Effekt gefunden. Der Fishtail ist jenem in undotierten, bestrahlten Proben dahingehend ähnlich, dass in beiden Fällen ein hysteretisches Verhalten über den größten Teil des Feldbereiches auftritt. Stellt man die Loop Messungen wie in der rechten Grafik von Abbildung 8.45 als Funktion des reduzierten Feldes dar, sieht man zum Fishtail in bestrahlten Proben aber doch einen auffallenden Unterschied. Während nämlich in bestrahlten Proben das hysteretische Verhalten bis knapp unterhalb von  $H_{c2}$  reicht, verschwindet es in bestrahlten, dotierten Proben schon bei etwa  $H/H_{c2} \approx 0.75$ . In unbestrahlten, dotierten Proben liegt der Fishtail in einem Feldintervall von  $H/H_{c2} = 0.6 - 0.8$ . Das deutet darauf hin, dass die Kombination von beiden Defekten in einer Probe wieder zu einem reversibleren Verhalten führt. In jenem Feldbereich nämlich, wo sowohl die substituierten Kohlenstoffatome als auch die strahlungsinduzierten Defekte für sich alleine betrachtet zu einer verbesserten Verankerung des Flussliniengitters führen, verschwindet nun das hysteretische Verhalten und es tritt nur eine geringe Verankerung mit einer nahezu reversiblen Magnetisierung auf.

Ein Vergleich des Fishtaileffekts in dotierten, in bestrahlten und in dotierten bestrahlten Proben mit der Magnetisierung in  $\text{MgB}_2$  ist in Abbildung 8.46 gezeigt. Dabei sind die einzelnen

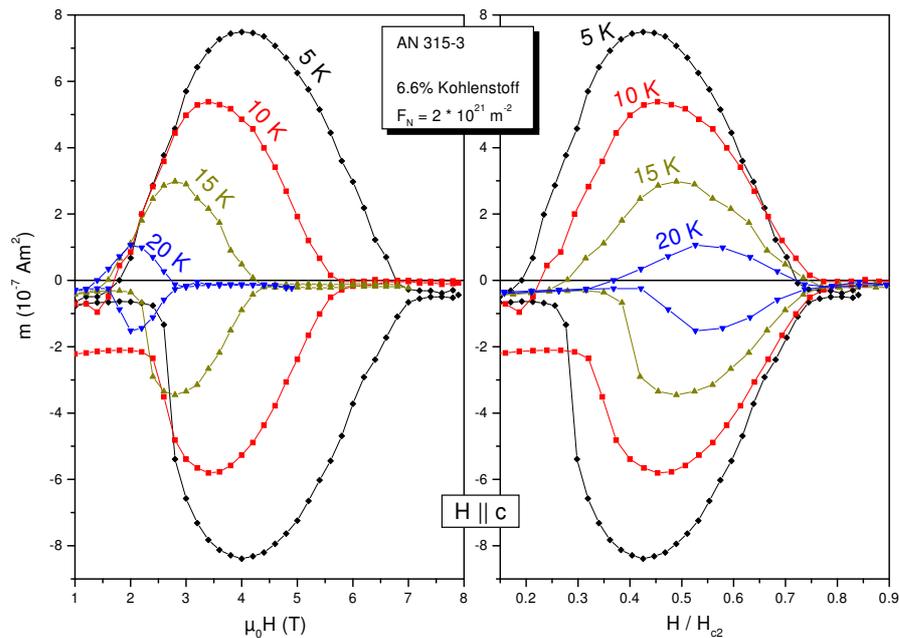


Abbildung 8.45: Fishtailereffekt an der dotierten Probe AN315-3 für  $H \parallel c$  nach der Neutronenbestrahlung.

Messungen zur deutlicheren Darstellung auf der y-Achse gegeneinander um konstante Faktoren verschoben. Für die unbestrahlte, dotierte Probe ist die Hysterese im Fishtail um etwa zwei Größenordnungen kleiner als in bestrahlten Proben, weshalb diese im Inset herausvergrößert ist. Bei gleicher Fluenz kommt es in bestrahlten, dotierten Proben zu einer kleineren Hysterese als in undotiertem, bestrahltem  $MgB_2$ . Trotzdem scheinen auch in dotierten, bestrahlten Proben die von der Dimension her größeren, strahlungsinduzierten Defekte die irreversiblen Eigenschaften des Materials zu dominieren.

Da die Magnetisierung von den Probendimensionen abhängig ist, werden die Daten aus Abbildung 8.46 noch durch ihre zugehörigen kritischen Stromdichten verglichen. Dies ist in Abbildung 8.47 dargestellt. Auch für  $J_c$  als Funktion des reduzierten Feldes ergibt sich die zuvor gezeigte Tendenz für Dotierung und Bestrahlung, wobei die undotierte bestrahlte Probe wiederum das größte hysteretische Verhalten zeigt.

Eine Analyse des Feldes  $H_k$  im Fishtail für die dotierte bestrahlte Probe AN315-3 zeigt eine zu den beim Reflektor bestrahlten Proben ähnliche Temperaturabhängigkeit. Dieses Übergangsfeld  $H_k$  ist in der linken Grafik von Abbildung 8.48 für die Probe MzB3 nach den drei Bestrahlungsschritten im Vergleich mit AN315-3 gezeigt. Das Ergebnis liefert einen weiteren Hinweis darauf, dass das irreversible Verhalten in bestrahlten, dotierten Proben vergleichbar ist mit jenem in bestrahlten, undotierten Proben.

Dazu wird noch ein Vergleich des  $H_k$  Feldes für bestrahlte und dotierte Proben als Funktion der Defektdichte durchgeführt. Dabei werden der Kohlenstoffgehalt und die Fluenz der thermischen Neutronen in der Reflektorposition wieder so auf die Fluenz der schnellen Neutronen im

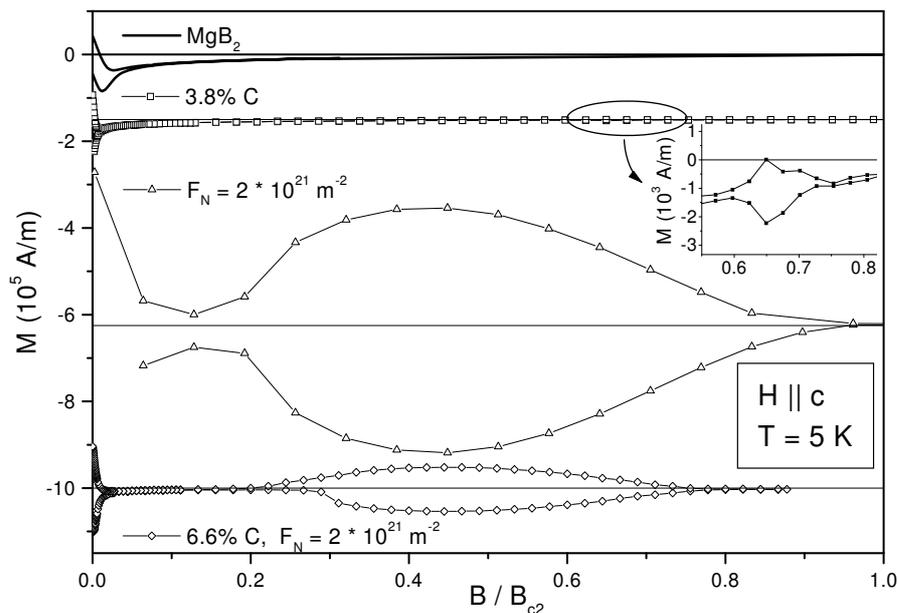


Abbildung 8.46: Vergleich des Fishtail-Effekts in dotierten und bestrahlten Proben mit der Magnetisierung in MgB<sub>2</sub>.

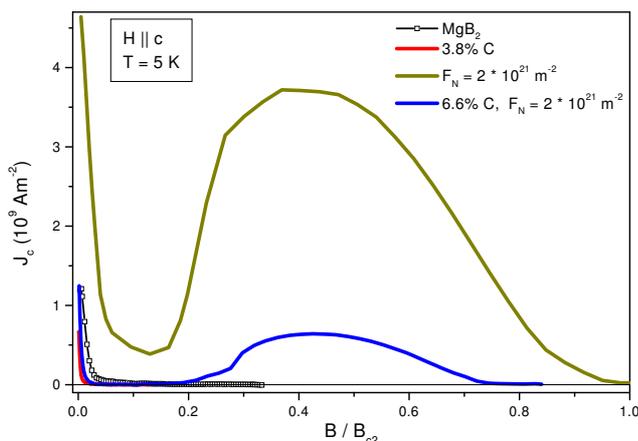


Abbildung 8.47: Vergleich der kritischen Stromdichte in dotierten und bestrahlten Proben mit MgB<sub>2</sub>.

ZBR skaliert, dass es für alle erzeugten Defektstrukturen zur gleichen Abnahme der Sprungtemperatur kommt ( $1\%$  Kohlenstoff =  $2 \cdot 10^{21}$  schnelle Neutronen/ $m^{-2}$  =  $8 \cdot 10^{19}$  thermische Neutronen/ $m^{-2}$ ). Damit können die verschiedenen Experimente wieder miteinander verglichen werden, die rechte Seite von Abbildung 8.48 zeigt das Ergebnis.

In bestrahlten Proben liegt das Übergangsfeld  $H_k$  für Fluenzen  $F_N \geq 2 \cdot 10^{21} m^{-2}$  im Bereich niedriger Felder des Phasendiagramms ( $B_k/B_{c2}(0) \approx 0.2$ ). Sowohl die Bestrahlungen beim Reflektor als auch jene im ZBR führen zu ähnlichen Ergebnissen. Der kleine Unterschied ( $B_k/B_{c2}(0) \approx 0.1$ ) zwischen den ZBR Resultaten und jenen der Reflektorbestrahlungen bei hohen Defektdichten könnte durch eine unterschiedliche Auswertung verursacht werden. Die

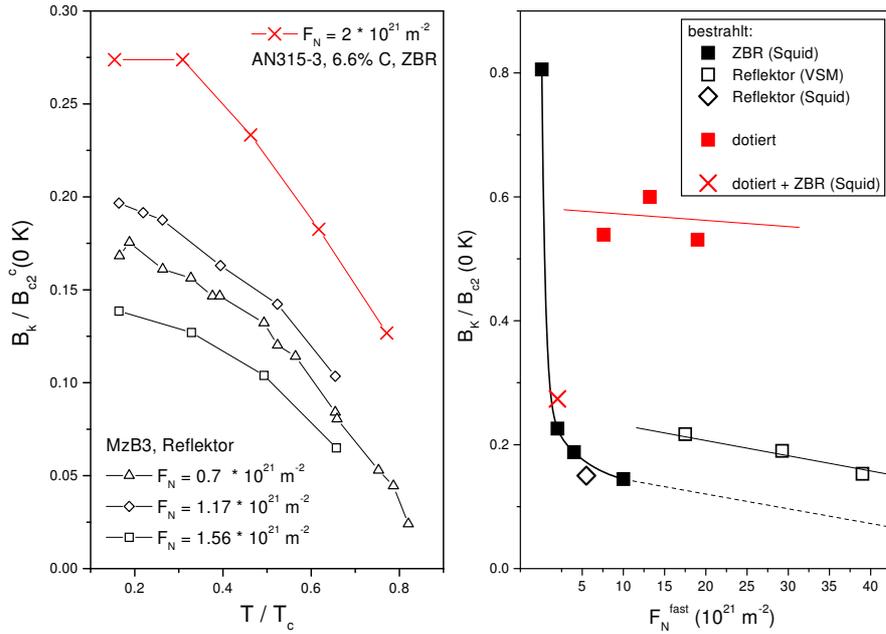


Abbildung 8.48: Temperaturabhängigkeit des Übergangsfeldes  $H_k$  im Fishtail für beim Reflektor bestrahlte Proben im Vergleich mit einer dotierten und im ZBR bestrahlten Probe (linke Grafik). Die rechte Abbildung zeigt das  $H_k$  Feld als Funktion der Defektdichte für bestrahlte und dotierte Proben. Die eingezeichneten Linien sollen mögliche Tendenzen andeuten.

Daten für das ZBR stammen aus Referenz [7] und sind aus Loop Messungen im SQUID ausgewertet worden, wo aus Zeitgründen wesentlich weniger Datenpunkte gemessen werden als im VSM. Die Reflektordaten stammen hingegen aus VSM Loops und ein Vergleich zwischen Loops im VSM und im SQUID in Abbildung 8.21 zeigt auch, dass das  $H_k$  Feld im VSM deutlich genauer ausgewertet werden kann. Dass die Differenzen in den Daten durch die Auswertung verursacht werden, wird weiters durch Loop Resultate aus dem SQUID an einer reflektorbestrahlten Probe deutlich, welche bisher noch nicht im VSM gemessen worden ist. Dieser Punkt bei  $F_N = 5.5 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$  stimmt mit den ZBR Daten hinreichend überein.

Für dotierte Proben liegt das Übergangsfeld in einem deutlich höheren Feldbereich ( $B_k / B_{c2}^c(0) \approx 0.6$ ) und weist auf die unterschiedlichen Defekte durch das Dotieren mit Kohlenstoff hin. Leider kann  $H_k$  in diesem Fall nicht sehr exakt bestimmt werden, da der Fishtail in den dotierten Proben nur eine sehr kleine Hysterese aufweist und erst bei relativ hohen Feldern auftritt (vergleiche Abbildung 8.43). Es ergibt sich daher auch keine eindeutige Tendenz für  $H_k$  als Funktion der Defektdichte. Für die im ZBR bestrahlte, dotierte Probe (Kreuz in Abbildung 8.48) ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den bestrahlten Proben. Auch dies zeigt nun, dass das irreversible Verhalten in der dotierten, bestrahlten Probe von den Bestrahlungsdefekten dominiert wird.

Die kritischen Stromdichten im Bereich kleiner Felder für unterschiedliche Defektarten als Funktion der Defektdichte sind in Grafik 8.49 dargestellt. Dabei wurde als x-Achse die Ab-

nahme der Sprungtemperatur gewählt, um die unterschiedlichen Defekte durch Dotieren und durch Neutronenbestrahlung miteinander vergleichen zu können. Daten für Bestrahlungen im ZBR stammen wieder aus Referenz [7]. In diesem Zusammenhang wäre noch eine Bestrahlung beim Reflektor mit kleiner Fluenz von Interesse, um herauszufinden, ob Position und Höhe des Maximums in der  $J_c$  Erhöhung mit jenen der ZBR Bestrahlung übereinstimmen. Dies kann nämlich aus den vorhandenen Daten nicht ausgeschlossen werden. Möglich wäre auch, dass hier der Einfluss der im ZBR erzeugten Defektkaskaden durch ein größeres Maximum zum Ausdruck kommt.

Einen Vergleich zwischen der Zunahme von  $J_c$  in  $MgB_2$  und jener in dotierten Proben durch Neutronenbestrahlung zieht man am besten zwischen einer ZBR bestrahlten  $MgB_2$  Probe und der im ZBR bestrahlten dotierten Probe AN315-3 (beide mit einer Fluenz von  $2 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ ). Für undotiertes  $MgB_2$  erhält man eine Steigerung von  $J_c$  um einen Faktor 3.7, während für die mit 6.6% Kohlenstoff dotierte Probe dieser Faktor bei gleicher Fluenz 9.8 beträgt. Das bedeutet, dass die Erhöhung von  $J_c$  im Bereich kleiner Felder für dotierte Proben stärker ausfällt, wobei schon auch darauf hinzuweisen ist, dass als Ausgangswert ein um zwei Größenordnungen kleinerer  $J_c$  Wert vorliegt. Dennoch liegen die Absolutwerte von  $J_c$  nach der Bestrahlung immer noch rund eine Größenordnung unter jenen von unbehandeltem  $MgB_2$ , was durch die massive Reduktion der kritischen Stromdichte aufgrund der Änderungen in den reversiblen Parametern beim Dotieren mit Kohlenstoff hervorgerufen wird.

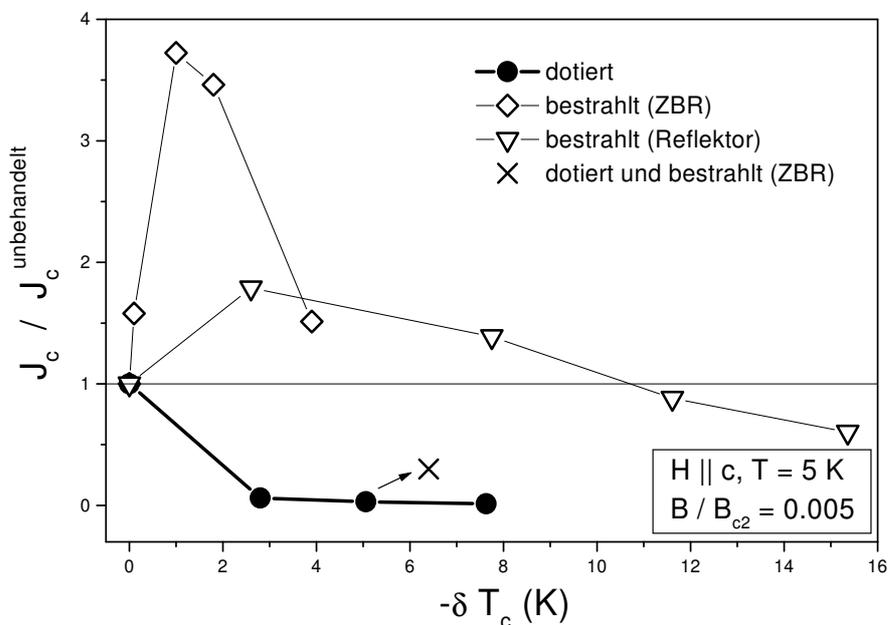


Abbildung 8.49: Vergleich der kritischen Stromdichte im Bereich kleiner Felder für unterschiedliche Defektarten in  $MgB_2$  als Funktion der Defektdichte.

Folgende Zusammenhänge können bei einem Vergleich zwischen Defekten durch das Dotieren mit Kohlenstoff und jenen aus einer Neutronenbestrahlung festgestellt werden. Für die

reversiblen Parameter von  $\text{MgB}_2$  gilt, dass sie in ähnlicher Art und Weise durch beide Arten von Defekten beeinflusst werden. So kommt es in beiden Fällen zu einer nahezu linearen Abnahme der Sprungtemperatur mit ansteigender Defektdichte und für die oberen kritischen Felder werden ebenfalls qualitativ ähnliche Tendenzen gefunden. Dazu ist in Abbildung 8.50  $H_{c2}(0)$  für bestrahlte und dotierte Proben als Funktion von  $-\delta T_c$  verglichen. In bestrahlten Proben zeigt  $H_{c2}$  als Funktion der Defektdichte ein Maximum, welches für  $H \parallel ab$  im Bereich von  $\delta T_c \approx -3 \text{ K}$  und für  $H \parallel c$  bei  $\delta T_c \approx -6 \text{ K}$  liegen könnte. Auch für dotierte Proben wurde in  $H_{c2}^c(0)$  bereits ein Maximum gefunden [31]. Dieses liegt aber jedenfalls bei größeren Werten von  $-\delta T_c$  im Vergleich zu bestrahlten Proben. Für  $H \parallel ab$  dürfte das Maximum für beide Arten von Defekten bei sehr ähnlichen Werten von  $-\delta T_c$  zu liegen kommen (auch hier gibt es publizierte Daten für kleine Kohlenstoffkonzentrationen, vergleiche Abschnitt 8.4.1). Wie in Abbildung 8.50 auch zu sehen, zeigen Defekte durch Dotieren einen größeren Einfluss auf  $H_{c2}$ , was dadurch verstanden werden kann, dass beim Dotieren nicht nur die mittlere freie Elektronenweglänge durch erhöhte Defektstreuung beeinflusst wird, sondern es auch zu signifikanten Änderungen in der Fermifläche kommt.

Die Anisotropie wird bei beiden Arten von Defekten reduziert, die bei  $T/T_c = 0.7$  ausgewerteten Daten sind in Abbildung 8.51 zu sehen. Mit zunehmender Defektdichte ist eine annähernd lineare Abnahme der Anisotropie zu beobachten, diese Abhängigkeit ist bei kleinen Defektdichten stärker als bei höheren Defektkonzentrationen. Die in der Grafik gezeigten punktstrichlierten Linien visualisieren eine mögliche Tendenz der Anisotropie als Funktion der Defektdichte. Bei  $\delta T_c \approx -16 \text{ K}$  wird das System isotrop. Da der Knick in der Abhängigkeit der Anisotropie von der Defektdichte mit den Ergebnissen aus den Reflektorbestrahlten Proben zusammenfällt, besteht der Verdacht, dass die Daten aus der Reflektorbestrahlung durch die inhomogene Defektverteilung beeinflusst sein könnten und den eigentlichen (linearen ?) Verlauf nicht richtig wiedergeben. Um dies zu prüfen, müsste noch eine Bestrahlung im ZBR mit hoher Fluenz durchgeführt werden.

Analog findet man auch für die anderen reversiblen Parameter vergleichbare Tendenzen im Fall von Neutronenbestrahlung und dem Dotieren mit Kohlenstoff. Die Kohärenzlänge und die unteren kritischen Felder nehmen mit steigender Defektdichte ab, während die magnetische Eindringtiefe und der GL Parameter ansteigen.

Betrachtet man hingegen die irreversiblen Eigenschaften von  $\text{MgB}_2$ , so treten signifikante Unterschiede für beide Defektarten auf. Im Fall von Kohlenstoff dotierten Kristallen nimmt die Irreversibilität im Bereich kleiner Felder durch die Änderung der reversiblen Parameter sogar ab. In Feldern nahe  $H_{c2}$  machen sich die Defekte jedoch durch einen kleinen Fishtaleffekt bemerkbar. Neutronenbestrahlte Kristalle zeigen im Vergleich dazu jedoch eine wesentlich größere und eine über einen weiten Feldbereich auftretende Irreversibilität. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die durch die Bestrahlung mit Neutronen induzierten Defekte wesentlich effektivere Verankerungszentren für das Flussliniengitter darstellen. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die

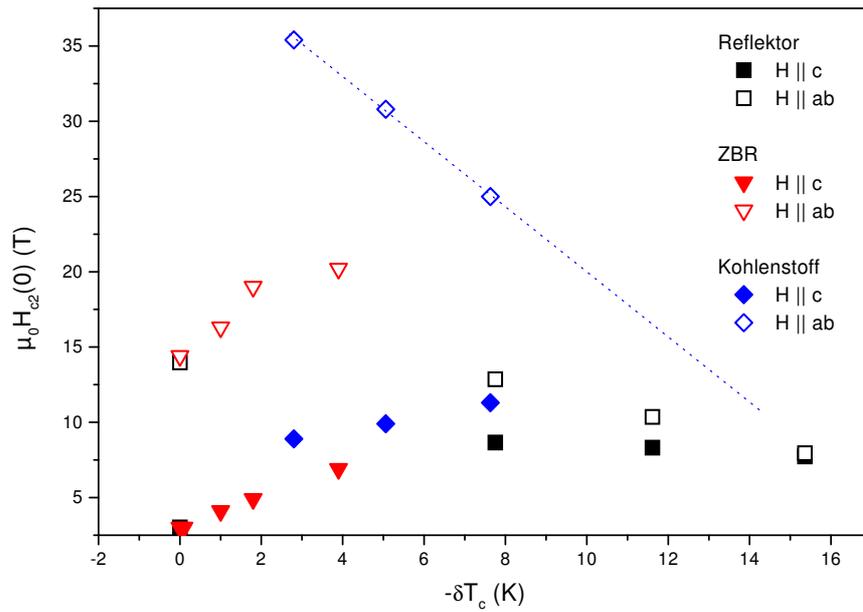


Abbildung 8.50:  $H_{c2}(0)$  als Funktion der abnehmenden Sprungtemperatur für Defekte aus Neutronenbestrahlungen im Vergleich mit Defekten durch Dotieren.

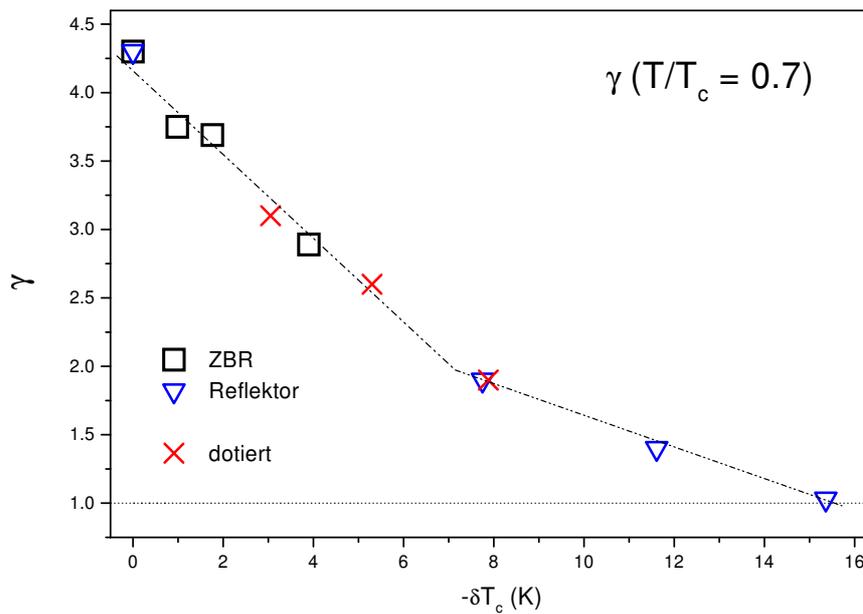


Abbildung 8.51: Anisotropie als Funktion der Defektdichte für dotierte und bestrahlte Proben.

Dimension der Defekte durch Bestrahlung um ein Größenordnung über jener durch Dotieren liegt und damit auch mit der Kohärenzlänge in diesem Material vergleichbar ist.

Werden in dotierten Proben zusätzliche Defekte durch Bestrahlung erzeugt, dominieren letztere wieder die irreversiblen Eigenschaften in einer derartig präparierten Probe.

# Kapitel 9

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von Defekten auf die anisotropen magnetischen Eigenschaften von supraleitenden  $\text{MgB}_2$  Einkristallen untersucht. Dabei wurden einerseits Defekte durch das Bestrahlen der Proben mit Neutronen im Reaktor des Atominstututs der Österreichischen Universitäten erzeugt, andererseits wurden Proben charakterisiert, die mit Kohlenstoff dotiert sind.

Zur Bestimmung der reversiblen Parameter in Kohlenstoff dotierten  $\text{MgB}_2$  Einkristallen wurde ein Einbandmodell im Rahmen der London Theorie für das Regime hoher Felder nahe  $H_{c2}$  und das GL Modell für das Regime kleiner Felder nahe  $H_{c1}$  herangezogen. Damit können die durch die auftretende Zweibandsupraleitung feldabhängigen reversiblen Parameter in diesen zwei Feldregimen des Phasendiagramms mittels einfacher theoretischer Beschreibungen erfasst werden.

Im hier untersuchten Bereich der Dotierung bzw. den für die Bestrahlungen gewählten Fluenzen werden die reversiblen Eigenschaften des Materials durch beide Arten von Defekten ähnlich beeinflusst. Es kommt zu einer nahezu linearen Abnahme der Sprungtemperatur mit steigender Defektdichte, weshalb die unterschiedlichen Defekte zueinander in Relation gesetzt werden können, indem man die Reduktion von  $T_c$  als den in beiden Fällen relevanten Parameter für die absolute Defektkonzentration heranzieht. Die Breite des supraleitenden Übergangs wird wesentlich durch die Homogenität der erzeugten Defektstruktur beeinflusst. Bei Bestrahlungsexperimenten in der Position des Reflektors kommt es durch einen großen Wirkungsquerschnitt für den Einfang thermischer Neutronen zu einer wesentlich höheren Defektdichte in oberflächennahen Bereichen der Probe und damit zu signifikant breiteren Übergängen als bei Bestrahlungen mit einem Kadmiumschirm im ZBR.

Die oberen kritischen Felder nehmen grundsätzlich zu, wobei es bei einer bestimmten Defektkonzentration zur Ausbildung eines Maximums kommt, welches sowohl für unterschiedliche Feldorientierung als auch für die zwei unterschiedlichen Defektarten in verschiedenen Bereichen liegt. In dotierten Proben ist die Steigerung von  $H_{c2}$  größer als in bestrahltem Material.

Die Anisotropie von  $\text{MgB}_2$  nimmt mit steigender Defektkonzentration ab. Dieser Effekt skaliert für beide Arten von Defekten sehr gut mit der Abnahme der Sprungtemperatur. Bei einer Reduktion von  $T_c$  um rund 16 K im Vergleich zu  $\text{MgB}_2$  ist das System nahezu isotrop, was durch eine Bestrahlung in der Position des Reflektors erreicht worden ist.

Andere reversible Parameter zeigen ebenfalls ähnliche Tendenzen für das Dotieren und die Bestrahlung mit Neutronen. Die Kohärenzlängen nehmen mit zunehmender Defektdichte ab, wobei hier die größten Änderungen für  $\xi_{ab}$  beim Dotieren auftreten. Dies könnte bedeuten, dass die in der kristallographischen  $ab$ -Ebene lokalisierten Defekte durch die substituierten Boratome die mittlere freie Elektronenweglänge für diese Kristallrichtung am stärksten beeinflussen. Die magnetischen Eindringtiefen steigen monoton mit zunehmender Dotierung. Hier weist die höhere Eindringtiefe für den Hochfeldbereich auf eine verminderte Anzahl von supraleitenden Ladungsträgern hin, welche aus einem reduzierten Einfluss der kleineren Energielücke  $\Delta_\pi$  folgt. Für den Niederfeldbereich wird das System beim Dotieren im Gegensatz zu undotiertem  $\text{MgB}_2$  isotrop. Das thermodynamische kritische Feld nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab, was in einer ersten Näherung durch den Verlust an Kondensationsenergie mit sinkender Sprungtemperatur beschrieben werden kann. Untere kritische Felder nehmen mit steigender Defektdichte ab, während der GL Parameter steigt. Dies gilt wiederum sowohl für das Bestrahlen als auch für das Dotieren mit Kohlenstoff.

Torquemessungen können im Fall von Kohlenstoff dotierten Kristallen nur in einem sehr eingeschränkten Bereich des Phasendiagramms zur Bestätigung der reversiblen Parameter herangezogen werden. Dies liegt einerseits daran, dass im Vergleich zu undotiertem  $\text{MgB}_2$  der Einfluss der kleineren Energielücke  $\Delta_\pi$  zu höheren Feldern hin wirksam bleibt, andererseits an der auftretenden Hysterese im Hochfeldbereich (Fishtaileffekt).

Resistive Messungen wurden durchgeführt, um den messtechnisch zugänglichen Bereich des Phasendiagramms zu höheren Feldern hin zu erweitern. Dies ist deshalb nicht vollständig geglückt, weil in  $\text{MgB}_2$  vermutlich Oberflächeneffekte die Erfassung der intrinsischen Eigenschaften nicht gestatten.

Analysiert man die irreversiblen Eigenschaften von dotierten und neutronenbestrahlten  $\text{MgB}_2$  Einkristallen, findet man signifikante Unterschiede für beide Arten von Defekten.

Für die Bestrahlung mit Neutronen wurden zwei unterschiedliche Bestrahlungspositionen im Reaktor mit unterschiedlichen Flussdichteprofilen für schnelle und thermische Neutronen untersucht. Bestrahlungen im ZBR führen zu ähnlichen Ergebnissen wie Experimente an Proben, die in der Position des Reflektors bestrahlt werden. Es kommt zu einem vergleichbaren Fishtaileffekt und auch die Änderungen in der kritischen Stromdichte in kleinen Feldern dürften einen ähnlichen Verlauf mit zunehmender Defektdichte zeigen. Hier fehlen jedoch noch Daten für kleine Fluenzen bei der Bestrahlung in der Reflektorposition. Die maximale Erhöhung

von  $J_c$  in Bezug auf das unbestrahlte Material liegt in diesem Feldbereich bei einem Faktor 3.7 bei einer Fluenz von  $2 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ . Eine Beschreibung des Fishtaileffekts im Rahmen eines Order-Disorder Übergangs des Flussliniengitters führt in neutronenbestrahlten Proben zu Defektdichten in der Größenordnung von  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  und Defektradien von einigen nm, was durch TEM Untersuchungen bestätigt wird.

In dotierten Proben zeigen die Defekte deutlich andere Auswirkungen im irreversiblen Verhalten. Im Regime kleiner Felder nimmt die Hysterese mit zunehmender Defektdichte sogar ab, was auf die Änderungen in den reversiblen Parametern zurückgeführt werden kann. Im Regime hoher Felder äußern sich die Defekte durch einen auftretenden Fishtail, dessen Größe mit zunehmender Defektdichte ansteigt. Aus der Analyse dieses Fishtails im Rahmen des Order-Disorder Übergangs erhält man eine Defektgröße von rund 0.3 nm für drei unterschiedliche Kohlenstoffkonzentrationen, was mit dem Gitterparameter von  $\text{MgB}_2$  vergleichbar ist. Diese Auswertung erfolgt unter der Annahme, dass die Defektdichte ident ist mit dem Kohlenstoffgehalt in der Probe.

Die Defekte aus Neutronenbestrahlung und dem Dotieren können also hinsichtlich ihrer Größe unterschieden werden. Kombiniert man beide Arten in bestrahlten dotierten Proben, dominieren die Strahlungsdefekte wieder das irreversible Verhalten. Die Erhöhung der kritischen Stromdichte im Bereich kleiner Felder fällt für eine dotierte Probe nach der Bestrahlung größer aus (rund ein Faktor 10) als für eine vergleichbare Bestrahlung einer undotierten Probe. Trotzdem bleiben die Absolutwerte der kritischen Stromdichte im Regime kleiner Felder durch die stark geänderten reversiblen Parameter um etwa eine Größenordnung unter jenen von unbestrahltem  $\text{MgB}_2$ .

Die erhaltenen Daten und Ergebnisse zeigen, dass die oberen kritischen Felder durch das Dotieren im Vergleich zur Bestrahlung stärker beeinflusst werden können, die Anisotropie nimmt für beide Defektarten in vergleichbarer Art und Weise ab. Resultate über das irreversible Verhalten sprechen dafür, dass die größeren Defekte aus einer Neutronenbestrahlung, deren Dimension mit jener der Koheränzlänge in diesem Material vergleichbar ist, die effizientere Defektmatrix hinsichtlich des Pinningverhaltens auf das Flussliniengitter darstellen.

# Literaturverzeichnis

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63 (2001).
- [2] K. Maki, *Physics (Long Island City, N.Y.)* **1**, 21 (1964).
- [3] E. H. Brandt, *Phys. Rev. B* **68**, 054506 (2003).
- [4] A. I. Larkin and Y. N. Ovchinnikov, *J. Low Temp. Phys.* **34**, 409 (1979).
- [5] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, and V. M. Vinokur, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 1125 (1994).
- [6] G. P. Mikitik and E. H. Brandt, *Phys. Rev. B* **64**, 184514 (2001).
- [7] M. Zehetmayer, *Dissertation TU Wien* (2000).
- [8] *Physica C* **385**, 1-2 (2003).
- [9] S. M. Kazakov, R. Puzniak, K. Rogacki, A. V. Mironov, N. D. Zhigadlo, J. Jun, C. Soltmann, B. Batlogg, and J. Karpinski, *Phys. Rev. B* **71**, 024533 (2005).
- [10] C. Buzea and T. Yamashita, *Supercond. Sci. Technol.* **14**, R115 (2001).
- [11] H. J. Choi, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Physica C* **385**, 66 (2003).
- [12] J. Kortus, I. I. Mazin, K. D. Belashchenko, V. P. Andropov, and L. L. Boyer, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4656 (2001).
- [13] H. J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Nature* **418**, 758 (2002).
- [14] I. I. Mazin, O. K. Andersen, O. Jepsen, O. V. Dolgov, J. Kortus, A. A. Golubov, A. B. Kuz'menko, and D. van der Marel, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 107002 (2002).
- [15] A. A. Golubov and A. E. Koshelev, *Phys. Rev. B* **68**, 104503 (2003).
- [16] A. Gurevich, *Phys. Rev. B* **67**, 184515 (2003).
- [17] M. Angst, S. L. Bud'ko, R. H. T. Wilke, and P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **71**, 144512 (2005).
- [18] A. V. Sologubenko, N. D. Zhigadlo, S. M. Kazakov, J. Karpinski, and H. R. Ott, *Phys. Rev. B* **71**, 020501(R) (2005).
- [19] I. Pallecchi, V. Ferrando, E. G. D'Agliano, D. Marré, M. Monni, M. Putti, C. Tarantini, F. Gatti, H. U. Aebersold, E. Lehmann, X. X. Xi, E. G. Haanappel, and C. Ferdeghini, *Phys. Rev. B* **72**, 184512 (2005).

- [20] H. W. Weber, H. Böck, E. Unfried, and L. R. Greenwood, *Journal of Nuclear Materials* **137**, 236 (1986).
- [21] M. Eisterer, M. Zehetmayer, S. Toenies, H. W. Weber, M. Kambara, N. H. Babu, D. A. Cardwell, and L. R. Greenwood, *Supercond. Sci. Technol.* **15**, L9 (2002).
- [22] I. Pallecchi, C. Tarantini, H. U. Aebersold, V. Braccini, C. Fanciulli, C. Ferdeghini, F. Gatti, E. Lehmann, P. Manfrinetti, D. Marré, A. Palenzona, A. S. Siri, M. Vignolo, and M. Putti, *Phys. Rev. B* **71**, 212507 (2005).
- [23] J. Kortus, O. V. Dolgov, and R. K. Kremer, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 027002 (2005).
- [24] R. S. Gonnelli, D. Daghero, A. Calzolari, G. A. Ummarino, V. Dellarocca, V. A. Stepanov, S. M. Kazakov, N. Zhigadlo, and J. Karpinski, *Phys. Rev. B* **71**, 060503(R) (2005).
- [25] Z. Holanová, P. Szabo, P. Samuely, R. H. T. Wilke, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **70**, 064520(R) (2004).
- [26] G. A. Ummarino, D. Daghero, R. S. Gonnelli, and A. H. Moudden, *Phys. Rev. B* **71**, 134511 (2005).
- [27] H. Schmidt, K. E. Gray, D. G. Hinks, J. F. Zasadzinski, M. Avdeev, J. D. Jorgensen, and J. C. Burley, *Phys. Rev. B* **68**, 060508(R) (2003).
- [28] R. A. Ribeiro, S. L. Budko, C. Petrovic, and P. C. Canfield, *Physica C* **384**, 227 (2003).
- [29] Z. Holánová, J. Kacmarcik, P. Szabo, P. Samuely, I. Sheikin, R. A. Ribeiro, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, *Physica C* **404**, 195 (2004).
- [30] R. H. T. Wilke, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, D. K. Finnemore, R. J. Suplinskas, and S. T. Hannahs, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 217003 (2004).
- [31] T. Masui, S. Lee, A. Yamamoto, H. Uchiyama, and S. Tajima, *Physica C* **412**, 303 (2004).
- [32] T. Masui, S. Lee, and S. Tajima, *Phys. Rev. B* **70**, 024504 (2004).
- [33] D. Kasinathan, K. W. Lee, and W. E. Pickett, *cond-mat/0409563* (2004).
- [34] S. Lee, T. Masui, A. Yamamoto, H. Uchiyama, and S. Tajima, *Physica C* **397**, 7 (2003).
- [35] M. Zehetmayer, *Diplomarbeit TU Wien* (2002).
- [36] M. Werner, *Diplomarbeit TU Wien* (1994).
- [37] H. P. Wiesinger, *Dissertation TU Wien* (1992).
- [38] C. P. Bean, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 250 (1962).
- [39] J. Karpinski, S. M. Kazakov, J. Jun, M. Angst, R. Puzniak, A. Wisniewski, and P. Bordet, *Physica C* **385**, 42 (2003).
- [40] S. L. Bud'ko, C. Petrovic, G. Lapertot, C. E. Cunningham, P. C. Canfield, M.-H. Jung, and A. H. Lacerda, *Phys. Rev. B* **63**, 220503 (R) (2001).
- [41] X. H. Chen, Y. S. Wang, Y. Y. Xue, R. L. Meng, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **65**, 024502 (2001).

- [42] Y. Fudamoto and S. Lee, *Phys. Rev. B* **68**, 184514 (2003).
- [43] A. B. Kuzmenko, F. P. Mena, H. J. A. Molegraaf, D. van der Marel, B. Gorshunov, M. Dressel, I. I. Mazin, J. Kortus, O. V. Dolgov, T. Muranaka, and J. Akimitsu, *Solid State Commun.* **121**, 479 (2002).
- [44] D. A. Gorokhov, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 077004 (2005).
- [45] A. Rydh, U. Welp, J. M. Hiller, A. E. Koshelev, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, K. H. P. Kim, K. H. Kim, C. U. Jung, H.-S. Lee, B. Kang, and S.-I. Lee, *Phys. Rev. B* **68**, 172502 (2003).
- [46] T. Masui, S. Lee, and S. Tajima, *Physica C* **383**, 299 (2003).
- [47] T. Masui, S. Lee, and S. Tajima, *Physica C* **392**, 281 (2003).
- [48] U. Welp, A. Rydh, G. Karapetrov, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, C. Marcenat, L. Paulius, T. Klein, J. Marcus, K. H. P. Kim, C. U. Jung, H.-S. Lee, B. Kang, and S.-I. Lee, *Phys. Rev. B* **67**, 012505 (2003).
- [49] Y. Eltsev, *Physica C* **385**, 162 (2003).
- [50] A. V. Sologubenko, J. Jun, S. M. Kazakov, J. Karpinski, and H. R. Ott, *Phys. Rev. B* **66**, 014504 (2002).
- [51] K. H. P. Kim, J.-H. Choi, C. U. Jung, P. Chowdhury, H.-S. Lee, M.-S. Park, H.-J. Kim, J. Y. Kim, Z. Du, E.-M. Choi, M.-S. Kim, W. N. Kang, S.-I. Lee, G. Y. Sung, and J. Y. Lee, *Phys. Rev. B* **65**, 100510 (R) (2002).
- [52] Y. Eltsev, S. Lee, K. Nakao, N. Chikumoto, S. Tajima, N. Koshizuka, and M. Murakami, *Phys. Rev. B* **65**, 140501 (R) (2002).
- [53] A. K. Pradhan, Z. X. Shi, M. Tokunaga, T. Tamegai, Y. Takano, K. Togano, H. Kito, and H. Ihara, *Phys. Rev. B* **64**, 212509 (2001).
- [54] R. H. T. Wilke, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. Farmer, and S. T. Hannahs, *cond-mat/0507185v1* (2005).
- [55] R. S. Gonnelli, D. Daghero, G. A. Ummarino, V. A. Stepanov, J. Jun, S. M. Kazakov, and J. Karpinski, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 247004 (2002).
- [56] M. Willemin, C. Rossel, J. Hofer, H. Keller, A. Erb, and E. Walker, *Phys. Rev. B* **58**, 5940 (1998).
- [57] M. Zehetmayer, M. Eisterer, J. Jun, S. M. Kazakov, J. Karpinski, and H. W. Weber, *Phys. Rev. B* **70**, 214516 (2004).
- [58] M. Eisterer, M. Zehetmayer, H. W. Weber, and J. Karpinski, *Phys. Rev. B* **72**, 134525 (2005).
- [59] M. Angst, D. D. Castro, D. G. Eshchenko, R. Khasanov, S. Kohout, I. M. Savic, A. Shengelaya, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. Jun, J. Karpinski, S. M. Kazakov, R. A. Ribeiro, and H. Keller, *Phys. Rev. B* **70**, 224513(R) (2004).

- [60] J. D. Fletcher, A. Carrington, O. J. Taylor, S. M. Kazakov, and J. Karpinski, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 097005 (2005).
- [61] E. Ohmichi, E. Komatsu, T. Masui, S. Lee, S. Tajima, and T. Osada, *Phys. Rev. B* **70**, 174513 (2004).
- [62] E. Helfand and N. R. Werthammer, *Phys. Rev.* **147**, 288 (1966).
- [63] B. Mühlischlegel, *Z. Phys.* **155**, 313 (1959).
- [64] M. Zehetmayer, M. Eisterer, J. Jun, S. M. Kazakov, J. Karpinski, A. Wisniewski, and H. W. Weber, *Phys. Rev. B* **66**, 052505 (2002).
- [65] V. G. Kogan, *Phys. Rev. B* **66**, 020509(R) (2002).
- [66] C. Böhmer, G. Brandstätter, and H. W. Weber, *Supercond. Sci. Technol.* **10**, A1 (1997).
- [67] T. B. Doyle, R. Labusch, and R. A. Doyle, *Physica C* **290**, 148 (1997).
- [68] D. Dew-Hughes, *Phil. Mag.* **30**, 293 (1974).
- [69] H. W. Weber and O. Hittmair, *Supraleitung Verlag Karl Thiemeig*, Band 64 (1979).

# Danksagungen

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. H. W. Weber, der es mir ermöglicht hat, diese Arbeit auszuführen.

Der Arbeitsgruppe von Prof. J. Karpinski an der ETH Zürich, danke ich für die Bereitstellung der zahlreichen undotierten und dotierten Proben.

Weiters möchte ich Michael und Martin für die vielen Hilfestellungen und Diskussionen im Rahmen meiner Arbeit danken. Martin gilt auch ein besonderes Danke für das zur Verfügungstellen zahlreicher Daten über undotiertes und bestrahltes  $\text{MgB}_2$ . Bei Problemen mit dem alten Hochfeld-SQUID hatte Franz immer ein offenes Ohr für mich, auch dafür ein Dankeschön.

Allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, die ein sehr positives Arbeitsklima geschaffen haben, und nicht zuletzt Prof. A. Wisniewski und Dr. R. Puzniak für ihre Gastfreundschaft und Unterstützung während meines Aufenthaltes in Warschau, möchte ich ebenfalls danken.

# Curriculum vitae

## Christian Krutzler

7423 Pinkafeld, Fabriksgasse 14/10  
Geboren am 30. April 1973 in Eisenstadt  
Österreichischer Staatsbürger

### Beruf und Weiterbildung:

- 07/03 - 07/06: Dissertation am Atominstitut der Österreichischen Universitäten, Abteilung Tieftemperaturphysik/Supraleitung.
- 08/00 - 06/03: Applikationstechniker bei der Firma SECON Semiconductor Equipment GmbH, Laxenburgerstraße 17, 2353 Guntramsdorf. Verantwortlich für kundenspezifische Prozessentwicklung, Serviceeinsätze im In- und Ausland.

### Studium und Zivildienst:

- 10/91 - 05/00: Studium der Technischen Physik an der TU Wien. Diplomarbeit zum Thema "Magnetische Charakterisierung von supraleitenden  $K_3C_{60}$  Einkristallen" am Atominstitut der Österreichischen Universitäten.
- 10/98 - 09/99: Zivildienst im SOS Kinderdorf Pinkafeld.

### Schulausbildung:

- 09/83 - 06/91: Realistisches Bundesgymnasium Oberschützen/Burgenland.

# Publikationsliste

- V. Buntar, F. M. Sauerzopf, C. Krutzler, H. W. Weber, Evidence for Bulk Superconductivity in  $K_3C_{60}$  Single Crystals, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3749 (1998).
- M. Haluska, V. Buntar, C. Krutzler, H. Kuzmany, Preparation and Characterization of  $K_3C_{60}$  Single Crystals for Superconductivity, *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Ed. by K.M.Kadish and R.S.Ruoff, Volume 6, Pennington, NJ (1998) 436-445.
- V. Buntar, C. Krutzler, M. Haluska, F. M. Sauerzopf, H. W. Weber, H. Kuzmany, AC and DC Magnetic Investigation of  $K_3C_{60}$  Single Crystals, *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Ed. by K.M.Kadish and R.S.Ruoff, Volume 6, Pennington, NJ (1998) 460-470.
- V. Buntar, F. M. Sauerzopf, C. Krutzler, H. W. Weber, M. Haluska, H. Kuzmany, Preparation and Neutron Irradiation of crystalline  $K_3C_{60}$  Fullerene Superconductors, *Proceedings of the third Canadian Applied Superconductivity Workshop, CASW '98, Vancouver (1998)* 436-445.
- C. Krutzler, R. Fuger, M. Eisterer, G. Fuchs, G. Behr, H. W. Weber, Irreversible properties of superconducting  $HoNi_2B_2C$  single crystals, *Phys. Rev. B* **72**, 144508 (2005).
- M. Eisterer, C. Krutzler, H. W. Weber, Influence of the upper critical-field anisotropy on the transport properties of polycrystalline  $MgB_2$ , *J. Appl. Phys.* **98**, 033906 (2005).
- M. Zehetmayer, C. Krutzler, M. Eisterer, H. W. Weber, J. Jun, S. M. Kazakov, J. Karpinski, Effect of disorder on the irreversible magnetic properties of single crystalline  $MgB_2$ : comparison of carbon doping and neutron irradiation, *Physica C* (2006), article in press.
- C. Krutzler, M. Zehetmayer, M. Eisterer, H. W. Weber, N. D. Zhigadlo, J. Karpinski, A. Wisniewski, Anisotropic reversible mixed-state properties of superconducting carbon doped  $Mg(B_{1-x}C_x)_2$  single crystals, submitted to *Phys. Rev. B*.
- C. Krutzler, M. Zehetmayer, M. Eisterer, H. W. Weber, N. D. Zhigadlo, J. Karpinski, Modification of the defect structure in  $MgB_2$  single crystals by carbon doping and neutron irradiation, submitted to *Physica C*.