

DISS. ETH Nr. 9645

**Thermal and magnetic properties  
of copper-oxide superconductors**

**Thermische und magnetische Eigenschaften  
von Kupferoxid Supraleitern**

ABHANDLUNG  
zur Erlangung des Titels  
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von  
Andreas Johannes Pius Schilling  
Dipl. Phys. ETH  
geboren am 22. Januar 1961  
von Beringen (SH)

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. H. R. Ott, Referent  
Prof. Dr. T. M. Rice, Korreferent

1992

## Kurzfassung

In der vorliegenden Dissertation werden drei verschiedene Aspekte bezüglich der Eigenschaften von kupferhaltigen Oxidsupraleitern beleuchtet.

Im ersten Teil werden kalorimetrische Untersuchungen an verschiedenen supraleitenden Verbindungen in der Nähe des Sprungpunktes beschrieben. Wir konzentrierten uns dabei hauptsächlich auf die  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und  $\text{REBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  Verbindungen (die sog. 123 bzw. 124 Phasen), mit  $\text{RE} = \text{Y}$  und  $\text{Ho}$ . Wir haben gefunden, dass der Wert der Anomalie  $\Delta C_p/T_c$  beim Sprungpunkt in den  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Verbindungen unter allen kupferhaltigen Oxidsupraleitern am grössten ist ( $\Delta C_p/T_c = (55 \pm 4) \text{ mJ/mol K}^2$  für  $\text{RE} = \text{Y}$ , und  $\Delta C_p/T_c = (42 \pm 4) \text{ mJ/mol K}^2$  für  $\text{RE} = \text{Ho}$ ). In Ca-dotiertem 124, welches den höchsten Sprungpunkt unter den 124 Verbindungen aufweist ( $T_c = 90 \text{ K}$ ), ist die entsprechende Anomalie  $\Delta C_p/T_c = (22 \pm 4) \text{ mJ/mol K}^2$  von ähnlicher Grössenordnung wie in undotiertem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  ( $\Delta C_p/T_c = (15 \pm 3) \text{ mJ/mol K}^2$ ). Zusätzliche Messungen an wismuthaltigen Kupferoxid-Supraleitern zeigen klar, dass keine universelle Korrelation zwischen den Werten von  $T_c$  und  $\Delta C_p/T_c$  für Kupferoxid-Supraleiter besteht.

Im zweiten Teil stellen wir eine Methode vor, um eine Komponente der anisotropen Londonschen Eindringtiefe  $\lambda$  aus isothermen Magnetisierungskurven  $M(H)$ , gemessen an Polykristallen, zu ermitteln. Eine Analyse der Temperaturabhängigkeiten der so gewonnenen  $\lambda_{ab}(T)$  Daten verschiedener supraleitender Kupferoxid-Verbindungen zeigt, dass Anpassungen gemäss einer klassischen BCS Temperaturabhängigkeit für schwache Kopplung im sog. "clean limit" zu Fitparametern  $\lambda_{ab}(0)$  führen, die in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten von verschiedenen Messtechniken sind, speziell für die gut dokumentierten Verbindungen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $\lambda_{ab}(0) = 1390 \text{ \AA}$ ) und  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  ( $\lambda_{ab}(0) = 2900\text{-}3100 \text{ \AA}$ ). Ein Vergleich mit entsprechenden Messungen, die wir an einem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Einkristall durchgeführt haben ( $\lambda_{ab}(0) = 1220 \text{ \AA}$ ) zeigt, dass die von polykristallinen Proben gewonnenen Daten innerhalb des benutzten Modells mit den Einkristalldaten übereinstimmen. Von entsprechenden Einkristall- $M(H)$  Daten gewinnen wir zusätzliche Abschätzungen der kritischen Felder  $H_{c1ab}(T)$  und  $H_{c2ab}(T)$  in der Nähe des Sprungpunktes (für magnetische Felder  $H$  parallel zur  $c$ -Achse des Kristalls). Mögliche Quellen systematischer Fehler des benutzten Modells zur Gewinnung von  $\lambda_{ab}(0)$  werden diskutiert.

Zusätzliche dc-Magnetisierungs-Messungen am gleichen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Einkristall (mit  $H$  parallel zu  $c$ ) nahe der Irreversibilitäts-grenze in der  $H$ - $T$  Ebene wurden durchgeführt. Diese Untersuchungen legen eine Temperaturabhängigkeit der Irreversibilitäts-grenze  $H^*(T) \approx H^*_0(1 - T/T_c)^{3/2}$  nahe. Es wird gezeigt, dass Magnetisierungs-messungen bei Temperaturen unterhalb der Irreversibilitäts-temperatur  $T^*(H)$  stark durch die Inhomogenität des Magnetfeldes  $H$  beeinträchtigt werden können, wenn die zu messende Probe durch ein System von Pickup-Spulen bewegt wird. Es wird eine alternative Methode zur Messung von  $H^*(T)$  vorgeschlagen, bei der die zu untersuchende Probe nicht bewegt werden muss.

Im dritten Teil der Dissertation werden ausgewählte experimentelle chemische und strukturelle Aspekte beleuchtet. Wir stellen eine Synthesetechnik für  $\text{REBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  Verbindungen vor, die auf der Citrat-Pyrolyse basiert und nur 1 atm Sauerstoffdruck benötigt.

Ausserdem wird der Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Sprungpunkte der Verbindungen  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  bzw.  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12\pm\delta}$  besprochen. Für erstere Substanz leiten wir von TGA-Messungen eine  $T_c$ -versus-Sauerstoffgehalt Relation ab, welche  $T_c$ 's zwischen 99 K und 117 K umfasst.

Im letzten Kapitel wird die strukturelle Stabilität der sog. 2222 Phase,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{RE},\text{R}')_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ , als Funktion von RE und R' diskutiert. Wir beschreiben die erstmalige Synthese dieser Verbindungen mit anderen Elementen als R' = Ce, speziell R' = Th (für RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, und Ho), und R' = RE (für RE = Pr, Eu, Gd, und Tb). Letztere Verbindungen,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{RE}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ , sehen wir als sog. "parent compounds" der Supraleiter  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{RE},\text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  an.

## Abstract

In the present dissertation, three different topics concerning the properties of copper-containing oxide high- $T_c$  superconductors are treated.

In the first part, we report on our calorimetric investigations on various superconducting compounds around their transition temperatures. We concentrated mainly on the  $REBa_2Cu_3O_7$  and the  $REBa_2Cu_4O_8$ -type compounds (the 123 and 124 phases, respectively), with  $RE = Y$  and  $Ho$ . As a result we found that the anomaly  $\Delta C_p/T_c$  at the critical temperature is the largest in the  $REBa_2Cu_3O_7$  compounds among all copper-containing oxide superconductors ( $\Delta C_p/T_c = (55 \pm 4)$  mJ/mol  $K^2$  for  $RE = Y$ , and  $\Delta C_p/T_c = (42 \pm 4)$  mJ/mol  $K^2$  for  $RE = Ho$ ). In a Ca-doped 124 sample which shows the maximum critical temperature among the 124 compounds,  $T_c \approx 90$  K, the corresponding discontinuity  $\Delta C_p/T_c = (22 \pm 4)$  mJ/mol  $K^2$  is of similar magnitude as observed in undoped  $YBa_2Cu_4O_8$ , where we obtain  $\Delta C_p/T_c = (15 \pm 3)$  mJ/mol  $K^2$ . Additional measurements on Bi-containing copper-oxide superconductors clearly demonstrate that there is no universal correlation between  $T_c$  and  $\Delta C_p/T_c$  for copper-oxide superconductors.

In the second part, a method for obtaining one component of the anisotropic London penetration depth  $\lambda$  from isothermal magnetization  $M(H)$  measurements on polycrystalline samples near  $T_c$  is presented. An analysis of the temperature dependences of the obtained  $\lambda_{ab}(T)$  data, measured on various superconducting copper oxides, shows that fits according to a classical BCS weak-coupling behaviour in the clean limit yield fit parameters  $\lambda_{ab}(0)$  which are in reasonable agreement with data from the literature obtained by different techniques, especially for the well-documented compounds  $YBa_2Cu_3O_7$  ( $\lambda_{ab}(0) = 1390$  Å) and  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  ( $\lambda_{ab}(0) = 2900-3100$  Å). A comparison with the respective value that we obtained on a  $YBa_2Cu_3O_7$  single-crystal ( $\lambda_{ab}(0) = 1220$  Å) shows that, within the used model, the data obtained from polycrystals coincide with those measured on the single crystal. From the respective single-crystal  $M(H)$  data, estimates for the lower and the upper critical fields  $H_{c1ab}(T)$  and  $H_{c2ab}(T)$  (for external fields  $H$  parallel to the  $c$ -axis of the crystal) near  $T_c$  are derived. Several possible sources of systematic errors within the model used for the evaluation of  $\lambda_{ab}(T)$  are discussed.

We have performed additional dc magnetization  $M(T)$  measurements on the same  $YBa_2Cu_3O_7$  single crystal (with  $H$  parallel to the

c-axis) near the irreversibility boundary in the  $H$ - $T$  plane. These investigations suggest a temperature dependence of the irreversibility boundary  $H^*(T) \approx H^*_0(1 - T/T_c)^{3/2}$ . It is shown that the measurement of  $M(T)$  at temperatures below the irreversibility temperature  $T^*(H)$  can be seriously affected by the spatial inhomogeneity of the magnetic field  $H$ , if the sample is moved through a detection-coil system. An alternative procedure for the  $H^*(T)$  detection by magnetometry without moving the sample is suggested.

In the third part of this dissertation, some chemical and structural aspects of selected experimental topics are discussed. We present a synthesis technique for obtaining  $\text{REBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  (the 124 phase) at one atmosphere oxygen pressure based on the citrate-pyrolysis route, as an alternative to the usual high oxygen pressure technique.

Furthermore, we report on the importance of the oxygen content on the critical temperature in  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10 \pm \delta}$  and  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12 \pm \delta}$ . For the former compound, we deduce from TGA measurements a  $T_c$ -versus oxygen-content relation, covering  $T_c$ 's from 99 K to 117 K.

In the final chapter, the structural stability of the so-called 2222 phase,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{RE},\text{R}')_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ , is discussed as a function of RE and R'. The first synthesis of compounds with R' other than Ce, namely R' = Th (for RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, and Ho) and R' = RE (for RE = Pr, Eu, Gd, and Tb) is reported. The latter compounds,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{RE}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ , are suggested to be the "parent compounds" of the superconductors  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{RE},\text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ .