Istraživanje nabojnih i supravodljivih korelacija u kupratima pomoću nelinearne vodljivosti

Vučković, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:024013

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Marija Došlić

ISTRAŽIVANJE NABOJNIH I SUPRAVODLJIVIH KORELACIJA U KUPRATIMA POMOĆU NELINEARNE VODLJIVOSTI

Diplomski rad

Zagreb, 2014

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: ISTRAŽIVAČKI

Marija Došlić

Diplomski rad

Istraživanje nabojnih i supravodljivih korelacija u kupratima pomoću nelinearne vodljivosti

Voditelj diplomskog rada: Miroslav Požek

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2014

Prije svega zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Miroslavu Požeku, na uloženom vremenu i trudu, a posebno što me je svojom otvorenošću i entuzijazmom potaknuo da preispitam svoje predrasude, i uveo u fiziku čvrstog stanja.
Izrada ovog rada ne bi bila moguća bez ideja i upornosti Damjana Pelca, kojem nikada nije bilo teško uskočiti kad je trebalo, na čemu mu iskreno zahvaljujem.
Hvala i doc. dr. sc. Mihaelu Grbiću i Tončiju Cvitaniću, na savjetima, odgovorima i razgovorima.
Na kraju, zahvaljujem svojim roditeljima, na poticajima i podršci tijekom cijelog studija, te strpljenju općenito, a posebno u radno intenzivnim periodima.

Sažetak

Razvijen je sustav za beskontaktno mjerenje nelinearne vodljivosti u radiofrekventnom području, na velikim snagama. Mjeren je treći harmonik vodljivosti na tri uzorka visoko-temperaturnih kupratnih supravodiča ($YBa_2Cu_3O_{6.6}$ (YBCO), $La_{2-0.125}Sr_{0.125}Cu\ O_4$ (LSCO), $La_{2-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_4$ (LESCO)) u području iznad supravodljivog prijelaza, u kojem se kod nekih spojeva javlja prugasto uređenje. Mjeren je i odgovor nedopiranog pniktida $BaFe_2As_2$, s temperaturom nematskog prijelaza na T_{nem}=138 K. Usporedbom mjerenih rezultata s predviđanjima kvalitativnog modela po uzoru na klasični opis vala gustoće naboja ustanovljena je linearna temperaturna ovisnost parametra prugastog uređenja u YBCO-u i LESCO-u. U uzorku LESCO-a uz statičke pruge izmjeren je i oštar maksimum sličan signalu pniktida na T_{nem}, koji upućuje na intrinzično topljenje pruga, odnosno lom orijentacijske simetrije neovisan o strukturnom prijelazu. Mjerenja na LSCO-u nisu otkrila postojanje prugastog uređenja.

Investigation of charge and superconducting correlations in cuprates using nonlinear conductivity

Abstract

An apparatus for measuring nonlinear conductivity in the radio-frequency range at high powers has been devised. Nonlinear conductivity was measured on three samples ($YBa_2Cu_3O_{6.6}$ (YBCO), $La_{2-0.125}Sr_{0.125}CuO_4$ (LSCO), $La_{2-x}Eu_{0.2}Sr_xCu\ O_4$ (LESCO)) above the superconducting transition, in the range where striped order occurs. Nonlinear response of an undoped iron-arsenide sample, known to undergo an electronic nematic phase transition at T_{nem}=138 K was also measured. Comparing the measured results and qualitative predictions obtained from a classical model, we were able to determine the dependence of the stripe order parameter on temperature in YBCO and LESCO. Measurements on LESCO have also revealed the presence of an intermediate state, marked by a sharp peak, similar to the one measured in the iron arsenide at T_{nem}. It probably corresponds to stripe melting, i.e. an orientational symmetry breaking state independent of structure. Nonlinear conductivity measurements on LSCO revealed no stripe order phase.

Sadržaj

1 Uvod **1**

1.1 Kuprati . . . 1
1.2 Odozdo prema gore - Supravodljivost . . . 2
1.3 Odozgo prema dolje - Mottovi izolatori . . . 4
1.4 Prugasto uređenje . . . 4
1.5 Pregled dosadašnjih eksperimentalnih istraživanja . . . 6
1.5.1 Lantanati . . . 7
1.5.2 YBCO . . . 8
1.5.3 Pniktidi . . . 9

2 Transportna svojstva prugastog uređenja **11**

2.1 Nabojni smektik . . . 12
2.1.1 Istosmjerna pobuda . . . 13
2.1.2 Izmjenična pobuda . . . 15
2.2 Nabojni nematik . . . 16

3 Eksperimentalni postav i mjerenja **20**

3.1 Nelinearna vodljivost . . . 20
3.2 Princip mjerenja . . . 21
3.3 Konstrukcija probe . . . 22
3.4 Tijek mjerenja . . . 24
3.4.1 Puls konstantne snage . . . 25
3.4.2 Varijabilni puls . . . 26
3.5 Grijanje . . . 28
3.6 Uzorci . . . 29
3.6.1 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . . . 29
3.6.2 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ . . . 29
3.6.3 $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_4$ . . . 29
3.6.4 $BaFe_2As_2$ . . . 31

4 Rezultati i rasprava **32**

4.1 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . . . 32
4.2 $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_4$ . . . 35
4.3 $BaFe_2As_2$ . . . 37
4.4 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ . . . 39
4.5 Treći harmonik na supravodljivom prijelazu . . . 40
4.6 Diskusija . . . 40
4.7 Osvrt na eksperimentalnu tehniku . . . 41

5 Zaključak **43**

A Metoda mjerenja na niskim snagama **i**

B Viši harmonici na supravodljivom prijelazu **iii**

Popis kratica

Spojevi

YBCO$_{6+\delta}$	$YBa_2\ Cu_3\ O_{6+\delta}$
LSCO$_x$	$La_{2-x}\ Sr_x\ Cu\ O_4$
LESCO$_x$	$La_{2-x}\ Eu_{0.2}\ Sr_x\ Cu\ O_4$
LNSCO	$La_{2-x}\ Nd_{0.2}\ Sr_x\ Cu\ O_4$
LBCO	$La_{2-x}\ Ba_x\ Cu\ O_4$
LBSCO	$La_{1.875}Ba_{0.125-x}Sr_xCuO_4$
HgBCCO	$HgBa_2CaCuO_{8+\delta}$
Bi2212	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (Bi2212)
BFA	$BaFe_2As_2$

Kristalne faze

LTT	Nisko-temperaturna tetragonska faza
LTO	Nisko-temperaturna ortorompska faza
HTT	Visoko-temperaturna tetragonska faza
HTO	Visoko-temperaturna ortorompska faza

Tehnike

NMR	Nuklarna magnetska rezonancija
NQR	Nuklarna kvadrupolna rezonancija
μ**SR**	Mionska spiska rotacija
RSXD	Meko rezonantno rendgensko raspršenje

Ostalo

CDW	Val gustoće naboja (Charge density wave)
RF	Radio-frekventno
SNR	Omjer signala i šuma
SWR	Omjer stojnih valova

1 Uvod

Spoj na kojem su Bednorz i Müller otkrili visoko-temperaturnu supravodljivost 1986. bio je $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ (LBCO) [1], s temperaturom prijelaza T_c=30 K. Osim što je temperatura prijelaza ovog spoja bila najviša do tada poznata, ovo otkriće pomaknulo je granicu od $\sim$25 K koliko je predviđala BCS mikroskopska teorija supravodljivosti. Ubrzo su otkriveni drugi keramički spojevi, s još višim temperaturama prijelaza, npr. $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (YBCO) - 94 K, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (Bi2212) - 87 K i $HgBa_2CaCuO_{8+\delta}$ (HgBCCO) - 134 K [2]. Od samog početka istraživanja, a pogotovo otkad je temperatura prijelaza spojeva prešla 77 K, odnosno temperaturu vrenja dušika, znanstvenici i tehnolozi su polagali velike nade u iskoristivnost ovakvih materijala. Iako je uslijedilo gotovo trideset godina intenzivnog istraživanja, koje je rezultiralo nesagledivom količinom mjerenih podataka, tehnička iskoristivost visoko-temperaturnih supravodiča je ograničena, a razumijevanje principa koji je uzrokuju nezadovoljavajuće.

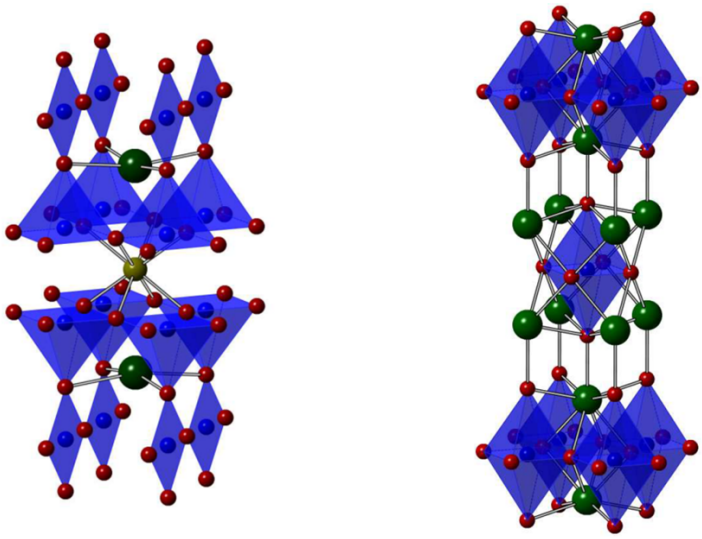
1.1 Kuprati

Do otkrića supravodljivih pniktida, kuprati su bili jedina porodica spojeva kod kojih se javljala visoko-temperaturna supravodljivost.

Svi supravodljivi kuprati su građeni od ravnina bakrovog oksida, između kojih može biti jedan ili više slojeva atoma, često rijetkih zemalja, te lanci kisika i bakra. Stehiometrijski kuprati su Mottovi izolatori s antiferomagnetskim uređenjem, a supravodljivost se javlja ako se u strukturu unese dodatni naboj - dopiranjem. Dodani naboj može biti elektron ili šupljina, uz to da šupljinski dopirani spojevi generalno imaju više temperature prijelaza i kritična polja. Ova asimetrija je svakako značajna, i svaka sveobuhvatna teorija supravodljivosti u kupratima mora uzeti u obzir kvalitativnu razliku svojstava elektronski i šupljinski dopiranih spojeva.

U ovom radu zadržat ćemo se na šupljinski dopiranim spojevima. Ovisno o spoju, dopiranje može biti intersticijsko ili supstitucijsko. Primjer intersticijski dopiranog spoja je YBCO (zbog dopiranja nazvana porodica ”123”), u kojem se između atoma bakra izvan ravnina umeću atomi kisika koji tvore CuO lance (Slika 1.1, lijevo). Ubačeni atomi kisika zbog elektronegativnosti privlače elektrone iz ravnina, ostavljajući tako u ravninama šupljine. $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (LSCO) i drugi članovi obitelji ”214” su pak supstitucijski dopirani na mjesta trovalentnog lantana dolazi dvovalentni stroncij, što isto tako uvodi šupljine u ravnine (Slika1.1, desno). Ovisno o dopiranju mijenjaju se temperaturna svojstva spoja, što se uobičajeno prikazuje faznim dijagramom.

Iako postoje razlike među obiteljima spojeva, velika većina kuprata ima fazni dijagram sličan onom prikazanom na Slici 1.2. U nedopiranom stanju, kuprati su antiferomagnetski uređeni. Zbog jakih korelacija, elektroni su praktički lokalizirani na



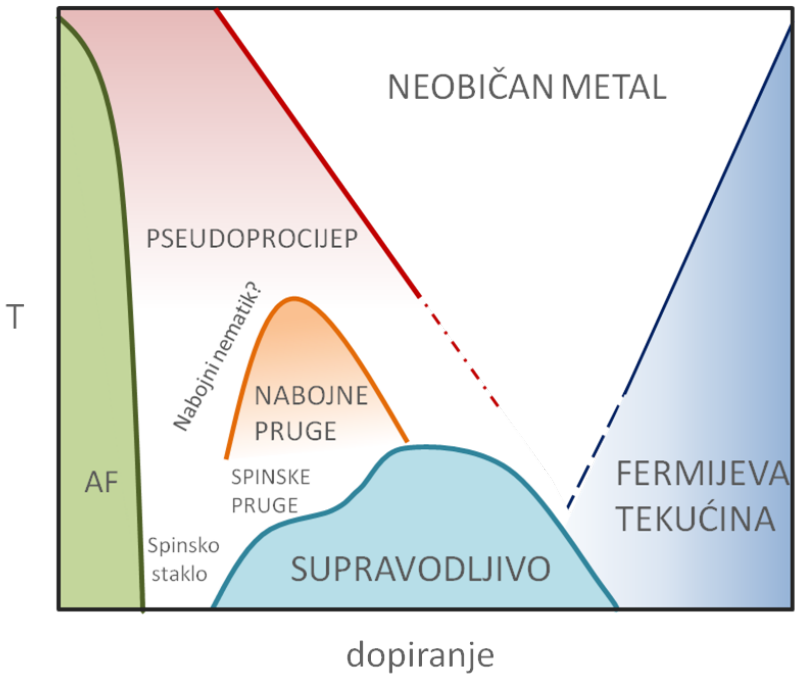
Slika 1.1: Kristalne strukture YBCO-a (lijevo) i LSCO-a. Zajednički element su ravnine bakra (plave)) i kisika (crvene). U YBCO-u se između njih izmjenjuju barij (zelene) i manji itrij (žute), dok u LSCO-u atomi kisika oko bakra tvore oktaedre, a lantan (zeleno) se smiješta između. Preuzeto iz [2].

atomu, što rezultira izolatorskim svojstvima. Supravodljivost se na konačnoj temperaturi javlja pri nekoj koncentraciji šupljina, a temperatura supravodljivog prijelaza raste do maksimuma na optimalnom dopiranju. S daljnjim povećanjem dopiranja T_c pada, ugrubo prateći oblik parabole. Odstupanje od parabole oko dopiranja $p = 1/8$, tzv anomalija 1/8 se intenzivno istražuje. Unos dodatnih naboja dopiranjem uzrokuje nehomogenosti u sustavu, pa se osim supravodljive javljaju i druge faze elektronskog uređenja: nabojno i spinsko prugasto uređenje, te pseudoprocijep.

Dva su glavna pristupa kojima se nastoji objasniti visoko-temperaturna supravodljivost. Prvi je krenuti ”odozdo prema gore” - od konvencionalnog supravodljivog stanja, te modifikacijama i popravcima postojeće BCS teorije objasniti glavne značajke visoko-temperaturne supravodljivosti. Drugi je krenuti ”odozgo prema dolje” - od nesupravodljivog stanja materijala (Mottovog izolatora), te preko bogatstva elektronskih faza koje se javljaju ustanoviti više o interakcijama u materijalu, a time i moguće mehanizme koji vode do supravodljivosti.

1.2 Odozdo prema gore - Supravodljivost

Otkad je otkrivena, bilo je jasno da na visoko-temperaturnu supravodljivost nije primjenjiva mikroskopska teorija koju su razvili Bardeen, Cooper i Scrieffer (BCS), koja je uspješno objasnila konvencionalne supravodiče tridesetak godina ranije. S druge strane, eksperimentalni rezultati su upućivali na to da su nositelji visoko-temperaturne supravodljivosti singletni elektronski parovi, dakle da je riječ o istom uređenju kao u konvencionalnim supravodičima. Zbog toga se postavlja pitanje može



Slika 1.2: Tipični fazni dijagram kuprata dopiranog šupljinama [2, 3].

li se mikroskopska visoko-temperaturna supravodljivost objasniti modificiranom i dopunjenom BCS teorijom.

Postoji niz konceptualnih razlika visoko-temperaturne i konvencionalne supravodljivosti. Pregled koji slijedi preuzet je iz disertacije V. W. Wittorffa [4].

Očita razlika kuprata i uobičajenih supravodiča je naglašena anizotropija. Nova mikroskopska teorija morala bi objasniti gotovo dvodimenzionalnu supravodljivost, uz eventualno Joshepsonovo vezanje među ravninama, kao i ulogu jednodimenzionalnih struktura (CuO lanci u YBCO-u).

Zbog vrlo kratkih duljina koherencije ($\sim$2.5 nm), supravodič više ne možemo smatrati homogenim te je potrebno uzeti u obzir termičke efekte, lokalna polja i defekte rešetke. Zbog antiferomagnetskog uređenja nedopiranog spoja, moguć je i utjecaj magnetskih svojstava, pogotovo na slabije dopiranim uzorcima.

Ključno pitanje koje ostaje otvoreno je podrijetlo vezanja elektrona. Izotopni efekt, skaliranje temperature prijelaza s masom atoma $T_c \sim M^{-\alpha}$ koji je poslužio kao dokaz fononskog vezanja elektrona, kod visoko-temperaturnih supravodiča daje zbunjujuće rezultate. Ispostavlja se kako za optimalno dopirane spojeve gotovo uopće nema izotopnog efekta ($\alpha \approx 0.1$), dok se njegov utjecaj povećava i kod pod- i kod nad-dopiranih spojeva. Ovi rezultati upućuju na neku povezanost fonona i vezanja elektrona, ali ne u okviru BCS sparivanja.

Činjenica da BCS teorija ne objašnjava visoko-temperaturnu supravodljivost ne iznenađuje, uzmemo li u obzir da je razvijena za vodljive materijale, na koje je primjenjiv model Fermijeve tekućine. Početno stanje visoko-temperaturnih supravodiča je fundamentalno različito, te je sve izvjesnije kako treba pronaći novi mikroskopski

mehanizam, za što je ključno dobro razumijevanje polaznog stanja i brojnih elektronskih međufaza [5].

1.3 Odozgo prema dolje - Mottovi izolatori

U metalnim oksidima se uz supravodljivost javljaju i druge zanimljive faze i pojave, poput gigantskog magnetootpora, a zajedničko im je osnovno stanje, koje je Mottov izolator.

U principu je klasifikacija materijala na vodiče i izolatore uspješno objašnjena teorijom vrpci (eng. *band theory*). Za razliku od slobodnih atoma, koji imaju diskretne energetske nivoe, energija elektrona u materijalu je podijeljena u vrpce. Električna svojstva su određena položajem Fermijevog nivoa: ako je zadnja vrpca potpuno popunjena materijal je izolator, a u protivnom vodič.

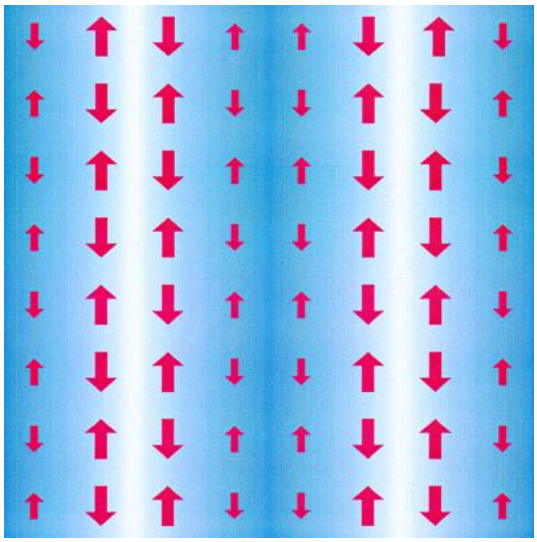
Iznimke, neobjašnjive teorijom vrpci, pronašli su de Boer i Vermey [6] 1937., kada su izmjerili izrazito slabu električnu vodljivost kobaltovog oksida (CoO), usprkos činjenici da ima 15 elektrona po ćeliji. Rješenje je predložio Mott 1949. [7], koji je predložio da interakcije među elektronima nisu zanemarive, te da uzrokuju njihovu lokalizaciju. Uključimo li interakcije elektrona, u sustavu postoje dva procesa koji se međusobno natječu. Preskakanje (eng. *hopping*) elektrona t, koje teži delokalizirati elektrone u Blochova stanja, te kulonska interakcija U, koja ih nastoji zadržati fizički razdvojenima, u pripadnim atomskim stanjima. Omjer U/t određuje svojstva sustava.

Bakar se u CuO_2 ravnini kuprata nalazi u stanju d^9, odnosno, ima jednu šupljinu po jediničnoj ćeliji. Kao i CoO, nedopirane CuO_2 ravnine bi po teoriji vrpci trebale biti vodljive, no zbog kulonskih interakcija su izolatori. Nadalje, energija izmjene $W = J\ \mathbf{S_1} \cdot \mathbf{S_2}$, pri čemu je $J = 4t^2/U$, snizuje se ako su spinovi susjednih elektrona suprotnog predznaka, te je uređenje osnovnog stanja antiferomagnetsko [8].

1.4 Prugasto uređenje

Dopiranjem Mottovog izolatora dolazi do uništenja antiferomagnetske rešetke, i iz nastalog nereda, među ostalim, nastaje supravodljiva faza. Za razliku od dopiranih poluvodiča, u kojima se dodani naboj raspoređuje homogeno, u Mottovim izolatorima se javljaju nehomogene strukture.

Pojava nabojne heterogenosti, pa tako i prugastog uređenja, nije jako iznenađujuća. Ubacujemo li dodatne naboje u sustav, postavlja se pitanje kamo ih smjestiti, i ne postoji unaprijed očit odgovor. Kinetička energija novounesenih šupljina se minimizira delokalizacijom, kao u modelu Fermijeve tekućine, što rezultira homogenom raspodjelom. S druge strane, dugodosežna interakcija među elektronima, koja je u Mottovim izolatorima očito značajna, preferira lokalizirane naboje. Konačna struktura nastaje kao rezultat nadmetanja ova dva efekta, i ovisi o broju dodanih naboja.



Slika 1.3: Prugasto uređenje kakvo predlažu Emery i suradnici: metalne rijeke koje odvajaju antiferomagnetski uređena područja. Plavom bojom označena je gustoća naboja, a strelice prikazuju spinsko uređenje. Preuzeto iz [10]

Dovoljno velik broj ubačenih šupljina rezultira metalnim ponašanjem, dok se pri najmanjim dopiranjima zadržava antiferomagnetsko uređenje. U području dopiranja između ove dvije krajnosti mora doći do prijelaza iz jednog režima u drugi, a kako nije uočena oštra fazna granica, miješana nabojno heterogena faza nije neočekivana.

O prirodi i nastanku nehomogenosti nije postignut konsenzus. Postoji više konceptualno različitih mehanizama koji mogu dovesti do nabojne modulacije [9]. Emery *et al.* pruge su interpretirali kao metalne rijeke, koje odvajaju posve antiferomagnetski uređena područja, i služe kao domenski zidovi (Slika 1.3). S druge strane, u granici slabog vezanja, pruge nastaju kao poopćeni val gustoće naboja, uzrokovan deformacijama Fermijeve površine [9]. Osim prijelaza iz antiferomagnetskog u metalno stanje induciranog dodavanjem naboja, zanimljivo je promotriti i što se događa na jednom dopiranju sa spuštanjem temperature (Slika 1.2). Supravodljivom stanju gotovo univerzalno prethodi neka vrsta nabojnog uređenja, statičkog ili dinamičkog, zbog čega se postavlja pitanje kako, ako uopće, prugasto uređenje međudjeluje sa supravodljivošću.

Promatranjem faznih dijagrama LBCO-a [11], LESCO-a (La_{2-x} $Eu_{0.2}$ Sr_x Cu O_4), i u manjoj mjeri LSCO-a, uočljivo je kako je supravodljivost potisnuta upravo oko dopiranja $p = 1/8$, gdje je prugasto uređenje najizraženije. Zbog toga je uvriježeno mišljenje kako dolazi do kompeticije prugastog i supravodljivog stanja. Izravno međudjelovanje je u novije vrijeme i dokazano na YBCO-u [12, 13].

S druge strane, transportna mjerenja su pokazala kako u monokristalima LBCO-a otpornost u ravninama pada na nulu značajno iznad temperature supravodljivog prijelaza. Iako su u $LBCO_{1/8}$ trodimenzionalni supravodljivi prijelaz i Meissnerov efekt potisnuti do 4 K, otpornost u ravninama pada ispod mjerljive vrijednosti već na 18 K [14, 15]. Ovaj rezultat je oživio teoriju o dvodimenzionalnoj prirodi supravodlji-

vosti u kupratima, po kojoj do trodimenzionalne supravodljivosti dolazi zbog Josheposonovog vezanja među ravninama. Postoji dakle mogućnost da prugasto uređenje *potiče* supravodljivost u ravnini, kako sugeriraju neka teorijska razmatranja [16], dok je potisnuće trodimenzionalne supravodljivosti sekundarni efekt [17].

Neovisno o konkretnoj vrsti sprege pruga i supravodljivosti, bolje razumijevanje nastanka i prirode ovog stanja moglo bi pružiti ključan uvid u mehanizam nastanka supravodljivosti.

1.5 Pregled dosadašnjih eksperimentalnih istraživanja

Postoji nekoliko metoda detekcije nabojnih heterogenosti, koje možemo podijeliti na raspršenja, lokalne probe i transportna svojstva.

Prva istraživanja na kupratima, konkretno na LSCO-u, upućivala su na nehomogenu raspodjelu naboja, zbog koje su se u uzorku s nominalnim dopiranjem $x = 0.16$ javljala područja u rasponu dopiranja od $x = 0.13$ do $x = 0.19$ [18]. Kvantitativno, ova mjerenja su objašnjena modelom nakupina naboja, radijusa nekoliko nm [19], uz izostanak bilo kakvog uređenja. Slična mjerenja na YBCO-u s $x = 0.6$ su pokazala znatno veću homogenost, uz varijacije dopiranja od $\Delta x = 0.025$, koje su pripisane efektima u Cu-O lancima, a ne CuO_2 ravninama. Zbog toga se YBCO, uz $HgBa_2CuO_{4+\delta}$, smatra najčišćim kupratnim supravodičem, te su efekti primijećeni na njemu spremnije prihvaćeni kao intrinzično svojstvo ravnina. Konačno razjašnjenje pojave pruga u YBCO-u je stoga ključno za povezivanje prugastog i supravodljivog stanja.

Prva izravna potvrda loma translacijske simetrije dobivena je analizom raspršenja rendgenskog zračenja i neutrona, iz čega je određen dinamički strukturni faktor. Budući da su neutroni električki neutralni, ne raspršuju se od modulacije naboja, nego od ionskih pomaka koju ona inducira [10]. Raspršenje nam najčešće daje jednoznačni odgovor na pitanje postoji li lom translacijske simetrije, iako analiza podataka nije trivijalna. Naime, u slučaju prugastog uređenja očekujemo novi par difrakcijskih maksimuma, no ako orijentacija pruga varira od ravnine do ravnine (a da nikada ne dođe do fizičkog križanja pruga), konačno raspršenje ima dvostruko veći broj Braggovih maksimuma od predviđenog za jednodimenzionalno uređenje. U skladu s većim brojem maksimuma predložen je uzorak šahovnice, koji ima višu simetriju, koji je eliminiran tek nakon što su provedeni dodatni eksperimenti: nedostatak maksimuma duž smjera [110] u uzorcima s dijagonalnim prugama i nedostatak korelacije među najbližim susjedima u z smjeru [20].

Osim u supravodičima, raspršenje rendgenskih zraka je otkrilo prugasto uređenje i u drugim snažno koreliranim sustavima: feratima, nikelatima, manganitima i vanadatima, neki od kojih imaju zanimljiva magnetska svojstva, poput gigantskog magnetootpora [21, 22]. Prugasta uređenja u ovim spojevima su statička, za razliku od onih u kupratima, koja većinom fluktuiraju u vremenu i prostoru.

1.5.1 Lantanati

Pronađeno je tek nekoliko kuprata iz porodice lantanta koji imaju statičko prugasto uređenje: LNSCO (La_{2-x} $Nd_{0.2}$ Sr_x Cu O_4), LBCO i LESCO, dok je pitanje pruga u LSCO-u još otvoreno. Nedavni eksperimenti koje su proveli H.-H. Wu i suradnici pokazali su jasne znakove uređenja u LSCO-u detektirane mekom rezonantnom difrakcijom rendgenskih zraka (RSXD), dok raspršenje visoko-energetskih rendgenskih zraka na istom uzorku nije otkrilo nikakav efekt [23]. Zaključak je kako je prugasto uređenje u LSCO-u prisutno samo u površinskom sloju.

Vjerojatni uzrok stabiliziranja pruga u lantanatima kodopiranim rijetkim zemljama, odnosno barijem, je velika razlika atomskih radijusa kodopanda i kristalne rešetke. Naprezanje u tako nastaloj rešetci vodi do strukturnog faznog prijelaza iz nisko-temperaturne ortorompske (LTO) u tetragonsku (LTT) strukturu [18], u kojoj su ćelije u odnosu na visoko-temperaturnu tetragonsku fazu nagnute za kut Φ. Pokazalo se da je posljedično potisnuta supravodljivost, i to proporcionalno kutu Φ. U LBCO-u je tako supravodljivost s očekivanih 30 K potisnuta na 4 K, dok LESCO nema konačnu temperaturu supravodljivog prijelaza sve do dopiranja $x = 0.2$. Iako stabilizira prugasto uređenje, LTT nije nužan, što potvrđuje primjer statičnih pruga na $La_{1.875}Ba_{0.125-x}Sr_xCuO_4$-u u LTO fazi [23].

S druge strane, u nedostatku odgovarajućeg monokristalnog uzorka, moramo se osloniti na lokalne probe, poput nuklearne magnetske/kvadropolne rezonancije (NMR/NQR), mionske spinske rotacije (μSR) i pretražne tunelirajuće mikroskopije (STM). Sve ove probe su kvazistatične i ne mogu detektirati uređenje koje se mijenja u vremenu (osim na najsporijim skalama), u protivnom mjere samo uprosječeni efekt. U slučaju da dođe do smrzavanja strukture, odnosno zapinjanja (eng. *pinning*), lokalne probe mogu biti vrlo korisne. Zapinjanje može biti intrinzično, posljedica vrtloga ili kristalnog polja, ili se može postići unošenjem nečistoća u kristal [18].

NMR i NQR su moćne tehnike, koje se među ostalim koriste za karakterizaciju materijala, i pogotovo su korisne za jako korelirane sustave. Posebna važnost lokalnih proba je identifikacija nehomogenosti, koje su u visoko-temperaturnim supravodičima neizbježne, budući da su svi (uz iznimku $YBa_2Cu_4O_8$) dopirani šupljinama. NMR mjerenja detektiraju nehomogenosti jer one uzrokuju razlike u lokalnom okruženju svakog atoma. Tako će primjerice doći do cijepanja linije ^{63,65}Cu u spektru LSCO-a, ovisno o tome je li atom u susjedstvu La ili Sr atoma. Na sličan način, identifikacijom različitih položaja bakra, može se detektirati dodani kisik u YBCO-u.

Osim strukturnih, postavlja se pitanje možemo li NMR/NQR probama detektirati elektronske nehomogenosti. Najznačajniji NMR/NQR rezultat na spojevima LaCuO-214 porodice dopiranih rijetkim zemljama ili barijem je efekt potpunog brisanja NQR signala (eng. *wipeout*) na niskim temperaturama, konzistentnima s onima dobivenima u raspršenjima. Nestajanje signala upućuje na to da sve manji broj jezgara sudjeluje u odgovoru, što znači da se vrijeme relaksacije spušta ispod mjerljive razine (oko 10 μs). Statički prugasti red, koji uključuje snažne gradijente naboja, ima

upravo takav učinak [18]. Slična mjerenja na LSCO-u utvrdila su tek djelomično brisanje signala, što upućuje na nestabilni ili fluktuirajući red, i u skladu je s rezultatima raspršenja.

1.5.2 YBCO

Osim u 214 porodici, i u YBCO-u postoji anomalija 1/8 - zaravnjenje supravodljive kupole na 60 K, koja upućuje na mogući prugasti red. Indikacije za prugasto uređenje pronađene su i neutronskim raspršenjem [24], iako su kasniji rezultati utvrdili prvo naznake dvodimenzionalne strukture [25], a zatim i slabije uređeno stanje elektronskog tekućeg kristala na visokim temperaturama ($\sim$150 K) [26, 27]. Kako bi se nematik stabilizirao potrebno je polje koje lomi simetriju. U 214 porodici dolazi do deformacije rešetke unutar ravnine (1%), dok u YBCO-u postoji prirodni smjer anizotropije, duž pružanja lanaca. Budući da je smjer pružanja domena okomit između dvije susjedne ravnine, čak i u slučaju elektronski anizotropnog stanja makroskopska transportna svojstva ostaju izotropna [28].

Raspršenja rendgenskih zraka pružaju izravni uvid u dubinu nastalog uređenja. 2012. godine su objavljena dva rezultata rengenskog raspršenja na $YBCO_{6.6}$ uzorku, sa sličnim implikacijama.

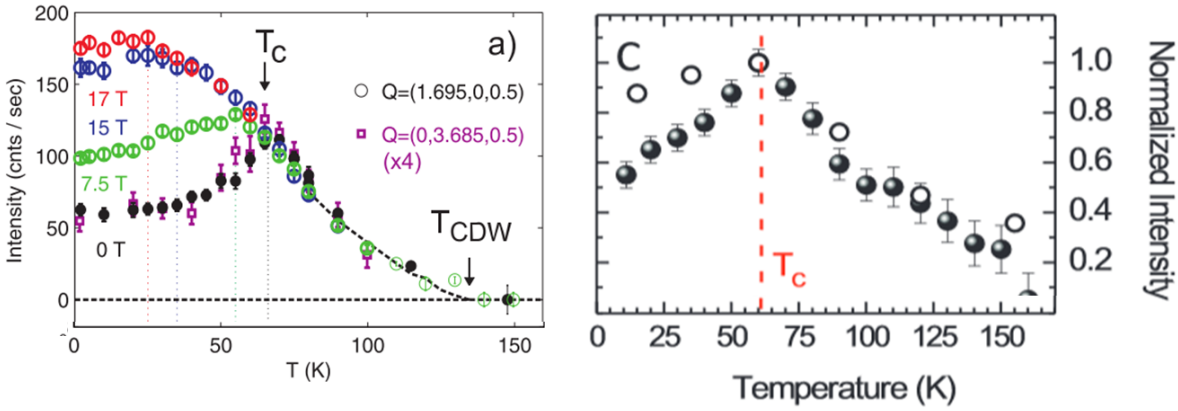
Raspršenjem visoko-energetskih zraka otkriveno je nabojno uređenje koje počinje na T_{CDW} $\sim$135 K, te linearno raste do temperature supravodljivog prijelaza [12] (Slika 1.4, lijevo). Na temperaturi supravodljivog prijelaza nabojno uređenje ima oštar maksimum, i s daljnjim sniženjem temperature postupno nestaje. U prisutnosti magnetskog polja, koje potiskuje supravodljivi prijelaz na T_c(H)$<$ T_c(H=0), nabojno uređenje nastavlja rasti i ispod T_c(H=0). Ovakvo ponašanje upućuje na izravnu kompeticiju supravodljivog i nabojnog uređenja.

Rezonantnim raspršenjem rendgenskih zraka slabijeg intenziteta također je izmjereno postojanje prugastog uređenja koje raste linearno s padom temperature, te je određen T_{CDW} $\sim$160 K [13] (Slika 1.4, desno). Na temperaturi supravodljivog prijelaza dolazi do naglog smanjenja signala, slično kao i u slučaju visoko-energetskih zraka.

Raspršenja mogu potvrditi postojanje loma simetrije, ali ne mogu pronaći mikroskopski uzrok. Dva su predložena modela, koja objašnjavaju mehanizam zamrzavanja nabojnih modulacija u YBCO-u.

Prvi sugerira kako nastaje val gustoće naboja *unutar* lanaca, koji zatim stabilizira pruge u ravninama. Na uzorku $YBCO_7$, NQR tehnikom potvrđeno je postojanje faznog prijelaza u uređeno stanje u ravninama na 35 K [29]. Mjerenjem signala bakra smještenog u CuO lancima otkrivene su nabojne modulacije, što govori u prilog predloženom mehanizmu [30].

Drugi mehanizam predviđa nastanak superstruktura u lancima, zbog kojih je samo dopiranje nehomogeno (odnosno svaki drugi/treći lanac je prazan), dok je unutar lanca homogena distribucija naboja. Nastale modulacije *između* lanaca mogle



Slika 1.4: Pojava nabojnog uređenja u $YBCO_{6.6}$ detektirana difrakcijom visokoenergetskih rendgenskih zraka (T_{CDW} ≈135 K) i rezonantnim raspršenjem rendgenskih zraka (T_{CDW} ≈160 K). Nakon supravodljivog prijelaza nabojno uređenje nestaje. Preuzeto iz [12] (lijevo) i [13](desno)

bi stabilizirati pruge u ravninama. U prilog ovom modelu idu mjerenja NMR tehnikom grupe iz Grenoblea, koja je identificirala nematsko uređenje iznad oko 50 K, u visokim magnetskim poljima [31].

1.5.3 Pniktidi

Cilj ovog rada je istražiti prugasto uređenje, i eventualne faze koje mu prethode. Jedna od predloženih faza je nematik. Općenito se elektronskim nematikom smatra stanje kod kojeg dolazi do anizotropije elektronskog stanja bez popratne strukturne deformacije. Očituje se anizotropijom vodljivosti, i dok je u kupratima još uvijek diskutabilno, potvrđeno je na nekim rutenatima [32, 33]. Želimo li potvrditi ili opovrgnuti nematski prijelaz u kupratima, korisno je izmjeriti odgovor uzorka u kojem do njega pouzdano dolazi.

Spoj u kojem je nedavno potvrđeno postojanje elektronskog nematika, i koji nam je bio dostupan za mjerenje, je nedopirani pniktid $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ (BFA).

Anizotropija vodljivosti se u BFA-u javlja simultano s ortorompskom strukturnom deformacijom, ali J. H. Chu i suradnici su pokazali kako je uzrok anizotropije elektronska, a ne strukturna, nestabilnost [34].

Monokristal pniktida zalijepili su između dva komada piezo-elektrika i podvrgli ga naprezanju. Mjerena je relativna promjena otpornosti ($\eta = \Delta\rho/\rho_0$, pri čemu je ρ_0 otpornost u nenapregnutom stanju) ovisno o relativnoj deformaciji ($\epsilon_P = \Delta L/L$).

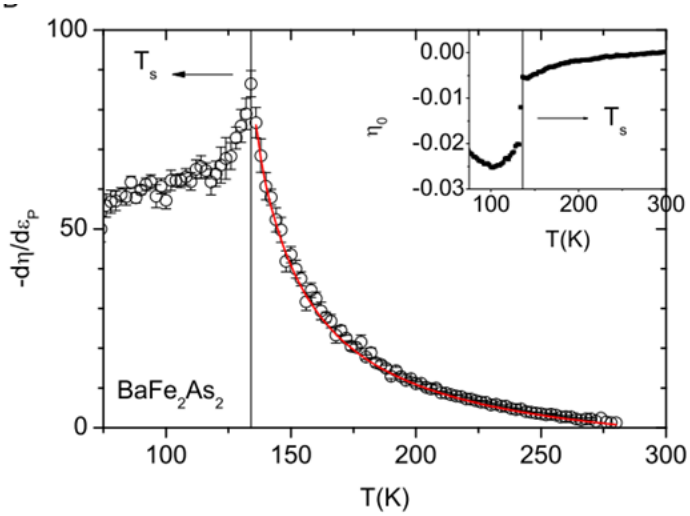
Pokazali su kako je η izravno proporcionalna nematskom parametru uređenja, odnosno anizotropiji vodljivosti

$$\psi = \frac{\rho_a - \rho_b}{\rho_a + \rho_b}, \tag{1.1}$$

pri čemu su ρ_a i ρ_b otpornosti duž smjerova a odnosno b.

Na pojedinoj temperaturi je ovisnost nematičnosti η o naprezanju linearna, a nagib pravca ovisi o temperaturi. Relativna promjena $d\eta/d\epsilon_p$ u ovisnosti o temperaturi divergirala je na T=138 K, u skladu s prijašnjim mjerenjima (Slika 1.5).

Mjerenjima na nizu dopiranja pokazali su kako je strukturni prijelaz uzrokovan elektronskim fluktuacijama na svim pod-dopiranim uzorcima, dok u nad-dopiranima dolazi do pojave "paranematskog" stanja, odnosno javljaju se fluktuacije, ali ne dolazi do divergencije.



Slika 1.5: Relativna promjena $d\eta/d\epsilon_p$ u ovisnosti o temperaturi. Strukturni fazni prijelaz na T=138 K označen je vertikalnom crtom, i poklapa se s divergencijom $d\eta/d\epsilon_p$. Crvena crta je dobivena modelom srednjeg polja. Preuzeto iz [34]

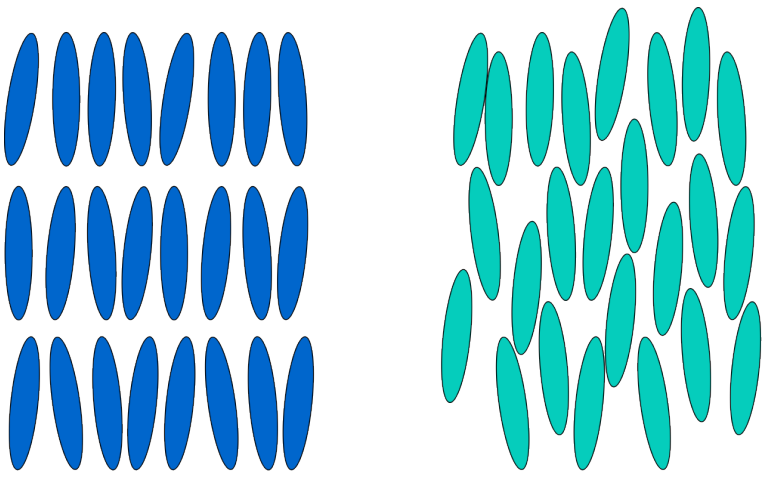
2 Transportna svojstva prugastog uređenja

Pruge u kupratima mogu biti prostorno uređene i lomiti translacijsku simetriju (nabojni smektik), ili može doći do loma orijentacijske simetrije, bez periodičkog uređenja (nabojni nematik). Iako potonje tehnički nije prugasto uređenje, uobičajeno je ova dva stanja razmatrati zajedno, jer postoje indikacije da se, bar u nekim slučajevima, razvijaju jedno iz drugog.

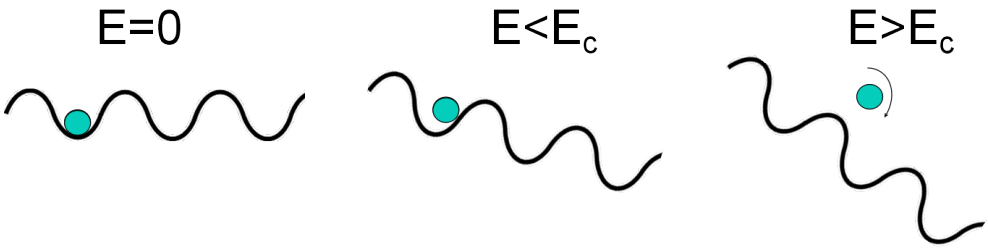
Za detekciju smektika na raspolaganju su nam sve tehnike nabrojane u poglavlju 1.5. Detekcija nematika je s druge strane kompliciranija, budući da ne lomi translacijsku simetriju, zbog čega ne očekujemo pojavu novih maksimuma u difrakcijskim slikama, nego eventualno laganu anizotropiju nastalog difrakcijskog uzorka [35].

Jedna od mogućnosti za detekciju nematika je mjerenje anizotropije transportnih svojstava, koja bi trebala izravno odražavati lom orijentacijske simetrije. Osim u slučaju tankih filmova [36] i posebno sintetiziranih uzoraka (eng. *detwinned*) [28], ova metoda je najčešće neprimjenjiva, budući da se pruge orijenitraju duž dva okomita smjera od ravnine do ravnine. Drugi problem je dijagonalno pružanje pruga u odnosu na kristalnu rešetku, koji se javlja u nekim sustavima. U oba ova slučaja, ako ne postoji vanjsko polje koje bi slomilo simetriju i orijenitralo sve pruge jednako, makroskopske anizotropije se uprosiječe u nulu. Ulogu ovakvog vanjskog polja može igrati i jednoosno naprezanje kojem je uzorak podvrgnut, ali takvi eksperimenti su se pokazali tehnički zahtjevnima.

Ipak, iako nam *linearna* transportna svojstva ne mogu otkriti puno o eventualnoj prugastoj ili nematskoj strukturi uzorka, pokazat ćemo kako je mjerenje *nelinearnih* transportnih svojstava potencijalno vrlo informativno.



Slika 2.1: Shematski prikaz smektika (plavo) i nematika (zeleno). Smektik lomi translacijsku (u z smjeru) i orijentacijsku simetriju, dok nematik lomi samo orijentacijsku.



Slika 2.2: Shematski prikaz dinamike čestice u periodičkom potencijalu zapinjanja pod utjecajem vanjskog polja. Postoji kritično polje E_c pri kojem čestica izađe iz početnog minimuma i javlja se nelinearna struja.

2.1 Nabojni smektik

Nabojni smektik, kao što smo već rekli, možemo promatrati na dva načina - kao metalne rijeke šupljina, ili kao poopćeni val gustoće naboja (eng. *Charge density wave - CDW*).

Peierls je 1954. izračunao kako je osnovno stanje jednodimenzionalnog sustava elektrona vezanih za rešetku nestabilno na niskim temperaturama. Pokazao je kako u osnovnom stanju takvog sustava gustoća naboja nije homogena (ρ_0), nego modulirana s vektorom $\mathbf{q} = 2\mathbf{k_f}$. U tom slučaju, gustoća je dana s

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 \cos(2\mathbf{k_f} \cdot \mathbf{r} + \phi). \tag{2.1}$$

Rezultat je otvaranje procjepa na $\mathbf{k_f}$. Energija stanja ispod $\mathbf{k_f}$ se snižava, dok se iznad $\mathbf{k_f}$ povisuje. Također, zbog deformacije rešetke, moramo uračunati i doprinos elastične energije. Na visokim temperaturama je Fermijeva raspodjela razmazana, i dovoljan broj elektrona je iznad $\mathbf{k_f}$ da je otvaranje procjepa energetski nepovoljno. Sa snižavanjem temperature, postaje energetski povoljnije, te na jednoj temperaturi energetski dobitak procjepa nadiđe gubitke zbog elastične deformacije, te dolazi do oštrog prijelaza. Sustav, koji je dotad bio vodič, prelazi u izolator.

Slično kao i supravodljivost, i CDW stanje možemo opisati kompleksnim parametrom reda

$$\Psi = \Delta e^{\imath\phi}, \tag{2.2}$$

pri čemu je veličina Δ proporcionalna amplitudi deformacije rešetke. Sustav je izolator samo ako modulacija naboja stoji, odnosno ako se faza ϕ ne mijenja. U protivnom, pod djelovanjem polja dolazi do kolektivnog gibanja (klizanja) CDW-a, što doprinosi vodljivosti (Frölichova vodljivost). Ovaj efekt u početku nije primijećen, jer se javlja samo pri višim poljima - prvi eksperimentalni dokaz nelinearnog doprinosa vodljivosti, koji uzrokuje kolektivno gibanje, izmjerili su Monceau i Richard 1980. na $NbSe_3$ [37]. Pokazali su kako pri nekom električnom polju sustav ima skok vodljivosti, i pretpostavili da na tom polju dolazi do otpuštanja (*eng. depinning*) CDW-a.

U slučaju komezurabilnog CDW-a, odnosno vala gustoća naboja koji je sumjerljiv s rešetkom, fazu fiksira interakcija s rešetkom. Točan uzrok i mehanizam zapinjanja

nekomezurabilnog CDW-a nije razjašnjen, ali razvijeno je više modela. Jedan od njih pretpostavlja zapinjanje na nečistoćama i defektima u kristalu. Potencijal koji stvaraju nečistoće ovisi o njihovom prostornom razmještaju, koji je u najjednostavnijem slučaju periodičan, što rezultira periodičnim potencijalom zapinjanja.

Bez vanjskog polja, CDW je fiksiran, dakle zakačen za potencijal, te ne doprinosi vodljivosti svojim gibanjem. U realnoj situaciji pruge naravno nisu potpuno fiksne, ali ako je vremenska skala gibanja pruga dovoljno drugačija od pobude, možemo pretpostaviti da ono ne utječe na dinamiku koju mjerimo.

Model koji su predložili Grüner i suradnici [38] opisuje val gustoće naboja kao jednu česticu, koja se giba (ili ne giba, ovisno o režimu) u takvom periodičkom potencijalu. Kako je val nabijen, njegovo gibanje doprinosi struji, koja se u ovom modelu određuje kao prosječna brzina čestice, pomnožena efektivnim nabojem. Po uzoru na supravodljivost, uvodi se n, koji označava broj "čestica" u prugastom potencijalu, dok je ostatak naboja u normalnom stanju, i ima linearnu strujno naponsku karakteristiku. Veličina n označava koliki udio naboja sudjeluje u valu gustoće, odnosno, ona je mjera prugastosti sustava.

Ako na takav sustav nametnemo istosmjerno vanjsko polje, dolazi do naginjanja potencijala zapinjanja, koji poprima izgled daske za pranje rublja (eng. *washerboard*). U nagnutom periodičkom potencijalu, dinamika čestice može biti u jednom od dva kvalitativno različita režima, prikazanim na Slici 2.2. Pri malim nagibima (poljima), čestica ostaje u početnom minimumu, odnosno dolazi samo do pomaka iz ravnoteže, dakle ne doprinosi struji. Iznad nekog kritičnog polja je nagib dovoljno velik da se čestica "prelije" u idući minimum, i nastavlja gibanje. Kako je struja proporcionalna prosjeku brzine čestice, ovakvo gibanje rezultira strujom koja oscilira u vremenu.

Iako grub, ovaj model je kvalitativno objasnio pojavu periodičke komponente struje u uzorcima s Peierlsovim prijelazom pod istosmjernim naponom.

2.1.1 Istosmjerna pobuda

Argumenti koje smo iznijeli u prethodnom odjeljku su kvalitativni i općeniti: svaka periodička funkcija će imati kritično polje E_c iznad kojega se javljaju nelinearnosti u odgovoru na istosmjernu pobudu. Pretpostavimo li konkretni potencijal, možemo rješavanjem jednadžbe gibanja za česticu efektivne mase i naboja odrediti struju (uprosječena brzina) i vodljivost u sustavu.

Najjednostavniji potencijal zapinjanja pretpostavlja da se oko svake nečistoće javlja harmonički potencijal. U slučaju ravnomjerno raspoređenih nečistoća, potencijal zapinjanja je opisan nizom nadkritično gušenih harmoničkih oscilatora, koji su poredani u prostoru s periodom λ. Nametnemo li vanjsko polje E, jednadžba gibanja čestice u takvom potencijalu glasi: [39]

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma\frac{dx}{dt} + kx = eE \tag{2.3}$$

Veličina k karakterizira potencijal, a γ je efektivni koeficijent trenja. Zanemarimo li inercijski član, dobijemo nehomogenu linearnu diferencijalnu jednadžbu

$$\frac{\gamma}{m}\frac{dx}{dt} + \omega_0 x = \frac{eE}{m}. \tag{2.4}$$

Zanima nas periodičnost gibanja; karakteristično vrijeme t_0 bit će dakle vrijeme koje je potrebno da čestica prijeđe duljinu λ. Rješavanjem jednadžbe dobije se karakteristično vrijeme:

$$t_0 = \frac{1}{\omega_0^2 \tau} \ln\left(\frac{E + E_c}{E - E_c}\right) \tag{2.5}$$

pri čemu je E_c kritično polje,

$$E_c = \frac{\lambda}{2}\frac{m\omega_0^2}{e} \tag{2.6}$$

Iznad kritičnog polja javljat će se nelinearna komponenta struje, s periodom t_0. Frekvencija tog signala (u literaturi se koristio izraz šum (eng. *noise*), ustanovljen prije nego što je objašnjen mehanizam nastanka) dana je s $\Omega(E) = 2\pi/t_0$ te iznosi

$$\Omega(E > E_c) = \frac{2\pi\omega_0^2\tau}{\ln[(E + E_c)/(E - E_c)]}. \tag{2.7}$$

Pripadna istosmjerna struja je $J = qv$, pri čemu je q naboj koji doprinosi, i koji sadrži broj "čestica" u periodičkom potencijalu n i efektivni naboj pojedine "čestice" e. Brzina v je omjer prijeđenog puta i vremena, odnosno λ/t_0.

Vodljivost σ je općenito definirana kao omjer struje i polja, te slijedi

$$\sigma(E) = \frac{ne\lambda}{Et_0} = \frac{2ne^2\tau}{m\ln[(E + E_c)/(E - E_c)](E/E_c)}. \tag{2.8}$$

Umjesto niza harmoničkih oscilatora, kako bi se izbjegli singulariteti, možemo koristiti i sinusni potencijal perioda $Q = 2\pi/\lambda$. Jednadžba gibanja čestice u sinusnom potencijalu glasi:

$$\frac{1}{\tau}\frac{dx}{dt} + \frac{\omega_0^2}{Q}\sin Qx = \frac{eE}{m}. \tag{2.9}$$

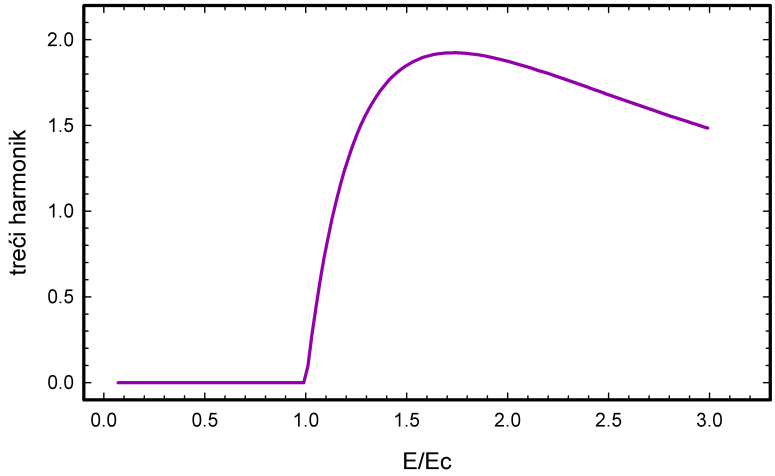
I u ovom slučaju, struja ispod kritičnog polja ne teče. Iznad kritičnog polja

$$E_c = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)\frac{m\omega_0^2}{e} \tag{2.10}$$

dolazi do oscilatorne struje, i vodljivost je dana s

$$\sigma(E) = \frac{ne^2\tau}{m}\sqrt{1 - (E_c/E)^2}. \tag{2.11}$$

Periodički potencijal zapinjnja ne djeluje na slobodne elektrone, nego samo na CDW, što znači da se samo dio naboja giba kako je gore opisano. Ostali doprinose normalnim gibanjem, dakle vodljivosti iz izraza (2.11) moramo pridodati i vodljivost normalnog stanja σ_N.



Slika 2.3: Treći harmonik odgovora na izmjeničnu pobudu, dobiven uvrštavanjem izmjeničnog polja u oblik rješenja dobivenog za istosmjernu pobudu. Pretpostavka je kako se na frekvencijama znatno nižima od karakteristične frekvencije sustava oblik rješenja ne mijenja znatno, te je stoga primjenjiv za niskofrekventnu izmjeničnu pobudu. Apscisa je skalirana na kritično polje, iznad kojeg se javlja nelinearni odgovor

Konačna je ovisnost struje o polju dana s:

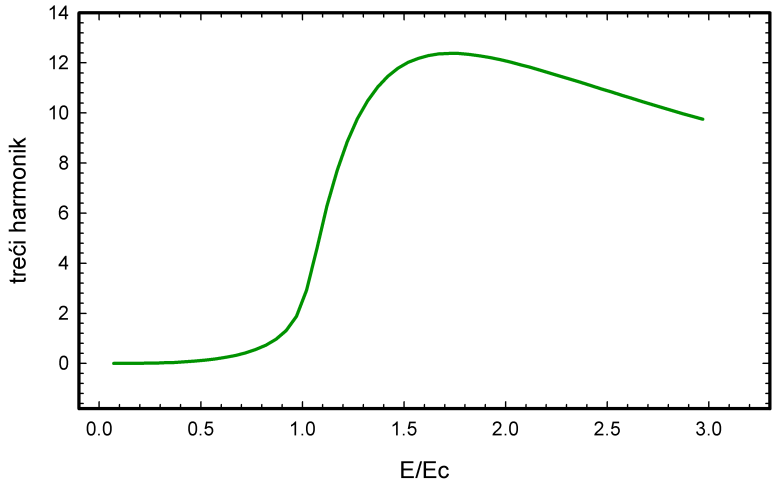
$$J(E) = \begin{cases} \sigma_N E + \dfrac{ne^2\tau}{m}\sqrt{E^2 - E_c^2} & \text{za } E > E_c \\ \sigma_N E & \text{za } E < E_c \end{cases}.$$

Ovaj model razvijen je za dc vodljivost, i objašnjava pojavu periodičkog signala u strujno-naponskoj karakteristici materijala s valom gustoće naboja. Osim toga, objašnjava nagli skok u istosmjernoj vodljivosti u ovisnosti o snazi, koji je izmjeren na nekim materijalima.

Ako želimo odrediti $nelinearnu$ vodljivost, odnosno više harmonike, moramo uvesti izmjeničnu pobudu $E = E_0\cos(\omega t)$. U prvoj aproksimaciji možemo pretpostaviti kako se na frekvencijama $\omega \ll \omega_0$ oblik rješenja neće znatno promijeniti. Uvrstimo li u rješenje za istosmjernu pobudu na mjesto veličine E veličinu $E\cos(\omega t)$, nelinearnu karakteristiku možemo odrediti iz Fourierovog razvoja. Oblik trećeg harmonika, dakle člana Fourierovog razvoja uz $\cos(3\omega t)$, za sinusoidalni potencijal je prikazan na Slici 2.3. Slično kao i dc vodljivost, treći harmonik ima nagli skok na nekom kritičnom polju. Pad trećeg harmonika na velikim snagama nije rezultat smanjenja nelinearnosti, nego jačeg doprinosa viših harmonika.

2.1.2 Izmjenična pobuda

Uvrštavanjem izmjeničnog polja u rezultat za istosmjerno dobijemo procjenu trećeg harmonika, koja vrijedi u području najnižih frekvencija. Točnije je izmjenično polje uvesti odmah u jednadžbu gibanja, koju se u tom slučaju rješava numerički. S



Slika 2.4: Treći harmonik odgovora na izmjeničnu pobudu, dobiven numeričkim rješavanjem jednadžbe (2.12). Vidimo da se nelinearnost javlja postupno, nego u rješenju jednadžbe za istosmjernu pobudu.

izmjeničnim pobudnim poljem, jednadžba gibanja glasi:

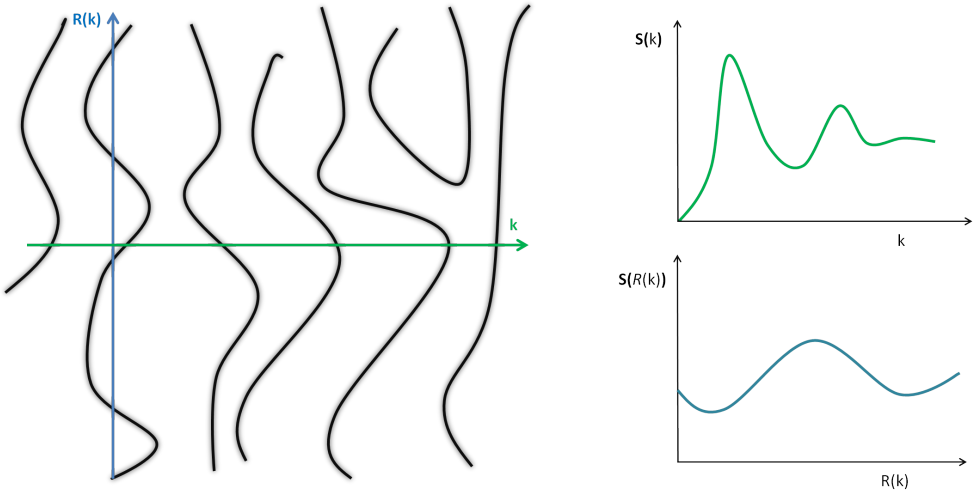
$$\frac{1}{\tau}\frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} E\cos(\omega t). \tag{2.12}$$

U programu *Mathematica*, jednadžba je postavljena i riješena numerički po dijelovima metodom Runge-Kutta. Treći harmonik struje, opet dobiven razvojem u Fourierov kosinusni red, prikazan je na Slici 2.4. Dobivena krivulja je kvalitativno slična onoj za istosmjernu pobudu, s tim da se nelinearnost, očekivano, u manjoj mjeri javlja i prije konačnog skoka, odnosno prelijevanja. Možemo zaključiti kako, ako dolazi do nabojnog periodičkog uređenja, očekujemo "razmazani" skok u trećem harmoniku iznad neke kritične pobude. Iznos skoka bit će proporcionalan broju čestica koje se gibaju u periodičkom potencijalu, dakle možemo ga koristiti kao mjeru prugastog uređenja.

Mjerenjem nelinearne vodljivosti možemo dakle ne samo uočiti pojavu prugastog uređenja, nego i procijeniti njegovu jakost. Ova predviđanja su kvalitativna, budući da zanemaruju prostorne varijacije u amplitudi potencijala i termalne efekte, koji su posebno bitni za područje u blizini temperature prijelaza.

2.2 Nabojni nematik

Kod LBCO-a, kod kojeg su statičke pruge najprije uočene, i najtemeljitije istraživane, dolazi do strukturnog prijelaza iz LTT u LTO fazu na kojem naglo nestaje prugasto uređenje. Pitanje intrinzičnog topljenja pruga (eng. *stripe melting*), odnosno kako pruge nestaju i nastaju bez takvog grubog prijelaza ostalo je zato dugo neodgovoreno. Jedan od predloženih modela topljenja pruga je nematski prijelaz. Iako nema



Slika 2.5: Shematski prikaz nematika i strukturnih faktora duž dva okomita smjera, k i $\mathscr{R}(k)$, označenih plavom, odnosno zelenom bojojm. Iako korelacije u svakom pojedinom smjeru trnu kao u tekućini, njihov međusobni odnos je dugodosežno uređen.

dugodosežno prostorno uređenje, nematik lomi orijentacijsku simetriju, odnosno dugodosežno razaznaje smjerove $\mathbf{k}$ i $\mathscr{R}(\mathbf{k})$, koji su međusobno okomiti (Slika 2.5). Operator $\mathscr{R}(\mathbf{a})$ rotira vektor $\mathbf{a}$ za $\pi/2$. Iz takvog anizotropnog stanja onda "izrone" pruge.

Nematski parametar reda mjeri anizotropiju - Chaikin i Lubinsky su predložili veličinu [16]

$$Q = \frac{S(\mathbf{k}) - S(\mathscr{R}(\mathbf{k}))}{S(\mathbf{k}) + S(\mathscr{R}(\mathbf{k}))}, \tag{2.13}$$

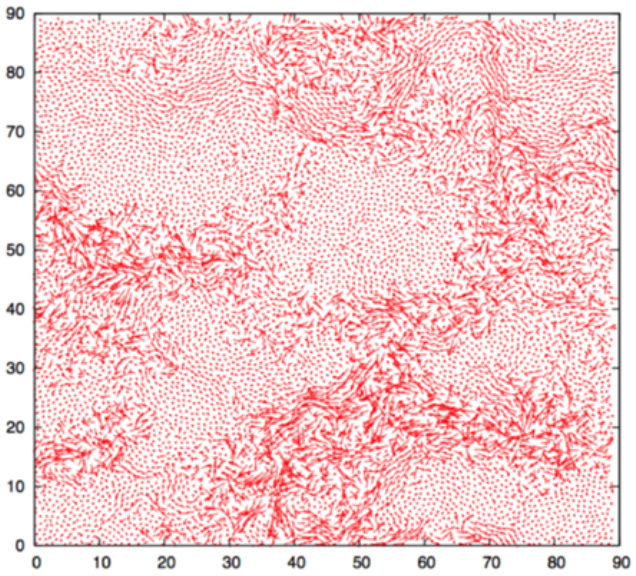
pri čemu je $S(\mathbf{k})$ strukturni faktor duž nekog smjera, u kojem je sadržan korelator između dvije točke u recipročnom prostoru:

$$C = \langle \rho(k)\ \rho(k+q) \rangle \tag{2.14}$$

Kao što smo rekli, u nedostatku posebno pripravljenih uzoraka, mjerenjem linearnih transportnih svojstava ne možemo utvrditi postojanje nematika jer se makroskopska anizotropija poništava. Sličan problem s otkrivanjem skrivenog reda javljao se u istraživanju stakala [40], gdje zbog izotropnosti linearna transportna svojstva ne pokazuju značajne efekte na prijelazu u staklasto stanje, kao ni razne metode raspršenja. Simulacije takvih sustava pokazale su da, iako strukturni faktor trne kao u tekućini u svim smjerovima, dolazi do značajnih dinamičkih heterogenosti. Kao što je vidljivo na Slici 2.6, čestice se gibaju različitim brzinama, ali raspodjela nije nasumična, već postoji dinamička korelacija - bliže čestice gibaju se sličnim brzinama. Mjera tih dinamičkih korelacija je korelacija vremenskih korelacija na dva različita mjesta, udaljena za r, odnosno četveročestični korelator

$$G(r,t) = \langle \delta\rho_x(t=0)\delta\rho_{x+r}(t=0)\delta\rho_x(t)\delta\rho_{x+r}(t) \rangle - C^2(t), \tag{2.15}$$

pri čemu je $C(t)$ korelacija u jednoj točki. Naziv četveročestični ovdje se odnosi na korelator višeg reda, dakle korelator korelatora, koji se može, ali i ne mora, odnositi



Slika 2.6: Dinamičke korelacije u pothlađenoj tekućini. Svaka crvena linija je pomak jedne čestice u nekom vremenskom intervalu. Numeričkom molekulskom simulacijom pokazalo se kako su pomaci čestica prostorno korelirani, odnosno da je sustav dinamički heterogen. Preuzeto iz [40].

na četiri čestice. U slučaju dinamičkog korelatora, odnosi se na dvije prostorne i dvije vremenske točke.

Rezultat Bouchauda i Birolia [41], koji ovdje nećemo izvoditi, izravno povezuje dinamičke korelacije, dakle četveročestični korelator, s nelinearnim odgovorom sustava na pobudu. Jednostavno objašnjenje je sljedeće: ako u sustavu postoji dinamička korelacija između čestica A i B, i vanjsko polje koje djeluje na njih, one će se početi gibati. Uz gibanje zbog polja, čestica A se giba i zbog gibanja čestice B, s kojom je dinamički korelirana. Čestica B se pak giba zbog vanjskog polja i koreliranog gibanja s česticom A. Efekt polja na gibanja čestica A i B je dakle nelinearan, i izravno povezan s dinamičkim korelacijama.

Iako izveden za stakla i dinamički korelirane sustave, ovaj rezultat je općenit i primjenjiv na sve četveročestične korelatore, neovisno o konkretnim prostornim i vremenskim točkama. Umjesto dvije točke u dva trenutka, što smo promatrali u staklima, možemo promatrati statičku korelaciju: više prostornih točaka u jednom trenutku.

Promotrimo opet nematik i pripadajuće korelatore. Kako nema loma translacijske simetrije niti u jednom smjeru, strukturni faktor nematika jednak je onom u tekućini (shematski prikazano na Slici 2.5), dakle trne. Za razliku od tekućine, koja je izotropna, u nematiku dolazi do loma *orijentacijske* simetrije, i iako je duž svih smjerova prostorna korelacija neke veličine (u našem slučaju varijacija gustoće naboja) slaba, ispostavlja se da se korelacija korelacija duž dva međusobno okomita smjera (k i $\mathscr{R}(k)$) sustavno i dugodosežno razlikuje. Ovakvo ponašanje je logično, jer mora pos-

tojati neko dugodosežno uređenje, ako govorimo o lomu simetrije, no samo će se u slučaju translacijskog uređenja očitovati u korelatoru prvog reda, odnosno strukturnom faktoru. Korelacija korelacija dana je četveročestičnim korelatorom, analognim onom koji opisuje dinamičke korelacije u staklu. Razlika je što u nematiku opisujemo statičku situaciju, te promatramo korelacije duž dva smjera. Odgovarajući korelator je onda:

$$Q \sim \langle \rho(0)\rho(k)\rho(0)\rho(\mathscr{R}(k)) \tag{2.16}$$

Ako postoji fazni prijelaz iz izotropnog u nematsko stanje, očekujemo divergenciju pripadne susceptibilnosti. Iako je izvedena na primjeru dinamike stakala, veza četveročestičnog korelatora i nelinearnog odgovora je univerzalna, te slijedi da ćemo mjerenjem nelinearnosti odgovora sustava moći detektirati pojavu nematika.

Možemo dakle zaključiti kako istraživanje nelinearnog odgovora može značajno doprinijeti razumijevanju prugastog uređenja, bilo da lomi translacijsku, ili samo orijentacijsku simetriju. Konkretno, budući da istražujemo nabojne korelacije u vodljivim uzorcima, najprirodnije je mjeriti nelinearnosti električne vodljivosti.

3 Eksperimentalni postav i mjerenja

U prethodnom poglavlju je uvedena motivacija za mjerenje nelinearne vodljivosti u uzorcima s prugastim uređenjem. Osim u navedenom slučaju, mjerenja vodljivosti su vrlo značajna u karakterizaciji materijala, a posebno snažno koreliranih elektronskih sustava, kojima među ostalim pripadaju i keramički supravodiči. Promjena vodljivosti u takvim materijalima, kako istosmjerne tako i izmjenične, izravno upućuje na novo svojstvo u faznom dijagramu.

3.1 Nelinearna vodljivost

U konvencionalnim materijalima, pri stalnoj temperaturi i tlaku, struja koja teče vodljivim uzorkom je proporcionalna nametnutom naponu. Omjer struje i napona je konstantan, budući da je polje u vodiču uvijek dovoljno malo da inducira samo linearni odgovor. Nelinearne strujno-naponske karakteristike, osim pri ekstremnim poljima, impliciraju postojanje netrivijalnih procesa ili korelacija. Ako na uzorak koji pokazuje nelinearne karakteristike nametnemo izmjenični (sinusoidalni) napon, amplituda rezultirajuće struje odstupat će od čistog sinusnog vala. Često je korisno to odstupanje izraziti kao niz viših harmonika, kojima je onda lakše pripisati određene fizikalne uzroke.

Razvijen je niz tehnika mjerenja nelinearne vodljivosti, svaka od kojih je prilagođena određenom frekventnom rasponu.

Prevladavajuća metoda mjerenja istosmjerne i nisko-frekventne vodljivosti je van der Pauwova metoda četiri kontakta – dva strujna i dva naponska. Uz očite teškoće koje se javljaju pri učvršćivanju kontakata na malene uzorke (monokristalni uzorci supravodiča su rijetko veći od 1 mm^3), ovakva mjerenja su ograničena frekvencijom. Na višim frekvencijama ($>$10 kHz) naime postaju značajni parazitski kapaciteti kontakata, koji uzrokuju nepredvidive, i često neponovljive, rezultate. Utjecaj kapaciteta spojeva može se umanjiti povećanjem tlaka na kontaktima, čime se riskira mehaničko oštećenje uzorka [42]. Mjerenja na višim frekvencijama je stoga bolje provoditi beskontaktnim metodama temeljenim na indukciji i detekciji struja u uzorku.

Kako inducirani signal raste s frekvencijom pobude, mjerenja na malim uzorcima, ili uzorcima s malim promjenama vodljivosti, bolje je vršiti na što višoj frekvenciji. S druge strane, kada se valna duljina pobude bliži dimenzijama vodiča u postavu, na frekvenciji od oko $\sim$10 MHz, dolazi do pojave dodatnih refleksija i distorzija signala zbog razlike u impedanciji [43]. Mjerenja na još višim frekvencijama zahtijevaju promjenu pristupa, i temelje se na detekciji pomaka rezonantne frekvencije i Q-faktora rezonantne šupljine. Mikrovalna mjerenja omogućuju veliku preciznost, ali, kako se dubina prodiranja EM polja smanjuje s frekvencijom, uglavnom odražavaju površinska ili lokalna svojstva [44, 45].

Dodatni izazovi se javljaju pri izravnom mjerenju viših harmonika. Na niskim

temperaturama javljaju se temperaturne oscilacije uzrokovane prolaskom struje kroz uzorak, te je teško razlučiti intrinzične nelinearne efekte od signala uzrokovanog periodičnom promjenom temperature. U mikrovalnom području je efekt grijanja zanemariv, ali izravno mjerenje viših harmonika zahtijeva šupljine s dvostrukom rezonancijom - na osnovnoj frekvenciji te frekvenciji željenog harmonika, zbog čega je mjerenje nefleksibilno.

Eksperimentalni postav koji smo koristili razvijen je u NMR laboratoriju Fizičkog odsjeka i omogućuje izravno mjerenje viših harmonika u radio-frekventnom području od $\sim$ 1-100 MHz [46]. U ovom rasponu frekvencija je dubina prodiranja dovoljno velika da signal odražava volumna svojstva uzorka, dok je s druge strane indukcija dovoljno jaka, te omogućuje postizanje zadovoljavajućeg omjera signala i šuma.

3.2 Princip mjerenja

Promotrimo dvije koaksijalne zavojnice unutar kojih je smješten uzorak. Kroz jednu - pobudnu - teče struja frekvencije ω

$$J = J_0 \sin \omega t, \tag{3.1}$$

koja u području gdje se nalazi uzorak stvara magnetsko polje u fazi. U našem eksperimentalnom postavu je pobuda dodatno amplitudno modulirana audio-frekvencijom Ω te je amplituda zapravo

$$J_0 = J_0' \sin \Omega t, \tag{3.2}$$

ali radi jednostavnosti tu ovisnost nećemo eksplicitno pisati u daljnjem računu. U uzorku se inducira električno polje

$$E \sim \frac{dB}{dt} \sim E_0 \omega \cos \omega t. \tag{3.3}$$

Kao odgovor na električno polje u uzorku se induciraju kružne struje. Općenito ne vrijedi Ohmov zakon, i struje su oblika

$$j = \sigma_1 E + \sigma_3 E^3 + ... \tag{3.4}$$

pri čemu se parni harmonici u velikoj većini slučajeva ne javljaju zbog simetrije na vremensku obrativost. U slučaju postojanja vanjske veličine koja lomi simetriju, npr. magnetskog polja, mogu se javiti i parni harmonici. Veličine σ_1 i σ_3 su linearna i nelinearna vodljivost. Iz trigonometrijskih relacija slijedi izraz za amplitudu struje:

$$j = \sigma_1' E_0 \omega \cos \omega t + \sigma_3' {E_0}^3 \omega^3 \cos 3\omega t + ... \tag{3.5}$$

Ove kružne struje opet uzrokuju magnetsko polje duž z osi, koje u drugoj (detekcijskoj) zavojnici inducira napon. Posljedično, struja koja poteče drugom zavojnicom ima komponentu na frekvenciji 3ω.

$$j \sim {I_0}^3 \omega^4 \sigma_3 \sin 3\omega t \tag{3.6}$$

U općenitom slučaju σ_3 je kompleksna veličina, što znači da se signal može javiti i izvan faze pobude. Gore opisana razmatranja nisu ograničena na slučaj vodljivih uzoraka. Relevantna pobuda može biti vanjsko magnetsko polje, s odgovarajućom (nelinearnom) magnetskom susceptibilnošću.

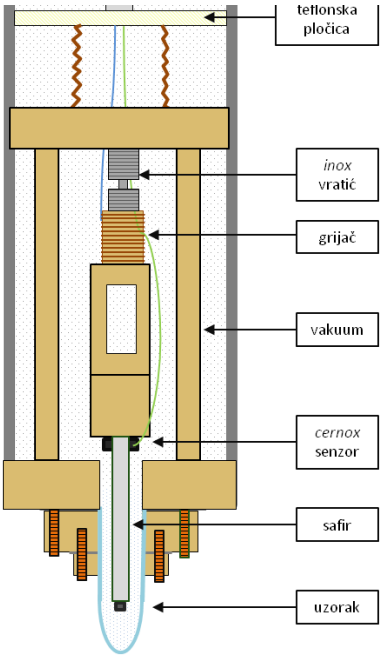
3.3 Konstrukcija probe

Pri mjerenju vodljivosti, fizikalno relevantna veličina najčešće nije apsolutni iznos vodljivosti, nego njezina relativna temperaturna ovisnost. Kako se u supravodičima zanimljiva fizika odvija u širokom temperaturnom rasponu (razlike temperatura supravodljivog prijelaza i temperature nabojnog uređenja često prelaze 100 K), aparatura mora omogućiti veliku promjenu temperature, počevši od najniže dostižne. To je omogućeno uranjanjem cijele probe u kriogenu tekućinu, što ohladi čitavi postav, uključujući električne krugove, na konstantu baznu temperaturu. Uzorak je smješten u vakuumirano okruženje, na nosač koji je termalno slabo povezan s vanjskim dijelom probe. Grijač je postavljen u blizini uzorka, što je omogućilo kontrolirano mijenjanje temperature. Kako se za vrijeme mjerenja mijenjala samo temperatura uzorka, dok je temperatura tijela probe i svih elektroničkih komponenti držana konstantnom, pouzdano znamo da je svaka temperaturna ovisnost posljedica svojstava uzorka, a ne artefakt nastao zbog promjene uvjeta eksperimenta. Ovisno o svojstvima materijala koji istražujemo, kriogena tekućina može biti dušik ili helij, što određuje temperaturni raspon mjerenja.

Probu čini cijev od nehrđajućeg čelika unutar koje se postiže visoki vakuum ($\sim 10^{-6}$ mbar). Vrh probe je zatvoren zataljenom cjevčicom od električki neaktivnog kvarcnog stakla, kako je prikazano na Slici 3.1. Svi spojevi koji su uronjeni u kriogenu tekućinu zabrtvljeni su indijem. Unutar cijevi, pri vrhu probe, smješten je bakreni držač na kojem se nalaze grijač, senzor i safirni držač uzorka.

Uzorak je vakuumskom Apiezon N-mašću pričvršćen na safirni štapić koji je jednim krajem zalijepljen za bakreni držač. Safir je pogodan materijal za nosač budući da je električni izolator, a ima veliku toplinsku vodljivost. Neposredno uz safir, na bakreni držač, nataknut je kalibrirani cernox temperaturni senzor. Kako bismo osigurali da je temperatura koju očitava senzor jednaka temperaturi safira, a time i uzorka, termički kontakt dodatno je poboljšan slojem masti. Oko drugog kraja držača namotan je grijač od otporne žice.

Čitava bakrena konstrukcija je s ostatkom probe povezana samo na jednom mjestu, metalnim vratićem koji određuje termički kontakt uzorka i okoline. Ovisno o potrebama trenutnog mjerenja, možemo iskoristiti jedan od dva vratića: Za mjerenja na višim temperaturama ($\sim$ 50 K) pogodniji je tanji vratić od nehrđajučeg čelika–koji je lošiji vodič topline–kako bi se safir što sporije hladio i kako bi pri grijanju isparilo što manje kriogene tekućine. Za mjerenja na nižim temperaturama ($\sim$ 20 K) potreban je bolji kontakt s kriogenom tekućinom, i koristi se deblji vratić od mjedi. Takvim



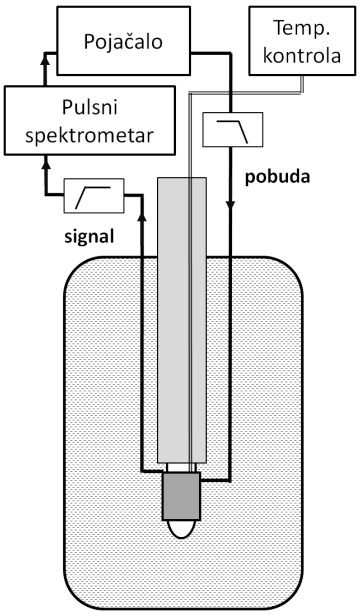
Slika 3.1: Shematski prikaz glave probe. U probi je visoki vakuum, svi spojevi su zabrtvljeni indijem ili zalemljeni. Termički kontakt između uzorka i okoline omogućen je samo preko vratića iznad grijača. Cernox senzor postavljen je uz safirni nosač, koji je zavijen u komad bakra u kontaktu s grijačem. Dovodne žice i ostatak probe termički su izolirani preko opruga od slabo vodljivog materijala.

postavom se postiže niža minimalna temperatura, ali je potrebna veća snaga grijača za istu promjenu temperature. Kako bismo dosegnuli najniže temperature (< 15 K) u probu smo upuštali plinoviti helij, što bi poboljšalo termički kontakt s okolinom. Povratnu spregu senzora i grijača kontrolira LakeShore sustav za temperaturnu kontrolu, a žice grijača i senzora kroz vakuum izlaze na glavi probe, učvršćene teflonskim pločicama i termički izolirane od okoline.

Oko zataljene epruvete, u ravnini s uzorkom, namotane su pobudna i detekcijska zavojnica. Kako su u radio-frekventnom području valna duljina pobude i dimenzije dovodnih vodiča usporedivi, zbog razlike u impedanciji dolazi do refleksija i deformacija signala. Konstrukcija pobudnog i detekcijskog sklopa je stoga nešto kompliciranija od sustava opisanog u 3.2, iako je princip rada jednak.

Pobudni sklop je zavojnica od lakirane bakrene žice na koju je nanesen tanki uzemljeni sloj srebrne boje [47]. Time je kapacitet raspoređen duž zavojnice. Frekventna karakteristika takvog sklopa odgovara serijskom spoju niza niskopropusnih filtara i impedancija je prilagođena na 50 Ω u rasponu frekvencija od 0-25 MHz tako da je omjer stojnih valova (*SWR*) manji od 1.2, što znači da je manje od 0.8% snage reflektirano. Zavojnica je učvršćena dvokomponentnom epoksidnom smolom i nataknuta na staklenu cjevčicu.

Unutar pobudnog sklopa, a oko staklene cjevčice, namotana je zavojnica od samo nekoliko namotaja, od otporne manganinske žice, koja je dio RLC rezonantnog



Slika 3.2: Shema postava za mjerenja na visokim snagama. Spektrometar generira puls u trajanju 1-10 mikrosekundi ako je konstantne snage, a 100-150 ako snaga u vremenu raste. Signal se pojačava te zatim filtrira, tako da kroz pobudni krug probe prolazi samo osnovni harmonik. Signal koji se inducira u detekcijskom krugu opet se filtrira, ovaj put visokopropusnim filterom, te analizira u spetkrometru. Ovisno o postavkama, snaga pulsa može biti konstanta, ili varirati u vremenu.

kruga s rezonancijom na frekvenciji $\sim$50 MHz. Prilikom uranjanja u kriogenu tekućinu dolazi do male promjene svojstava kruga, zbog čega se prilikom svakog mjerenja pomoću mrežnog analizatora $Rohde\&Schwarz\ ZVL3$ odredi rezonantna frekvencija detekcijskog kruga i postavi odgovarajuća pobuda na preciznost od 0.01 MHz. Pobudna frekvencija se tada postavlja na određeni cjelobrojni udio rezonantne frekvencije detekcijskog kruga.

3.4 Tijek mjerenja

Gore opisana proba može se koristiti za dva različita tipa mjerenja. Za mjerenje pojava za koje je dostatna slabija pobuda (do oko 0.5 W) koristi se konvencionalni RF izvor i fazno osjetljiva pojačala za izolaciju signala na višekratniku frekvencije. Ako je riječ o vrlo suptilnom efektu, ili pak efektu koji se ne javlja na snagama nižim od neke granične, koristimo sustav koji omogućuje pobude do $\sim$150 W, i uključuje NMR spektrometar, shematski prikazan na Slici 3.2.

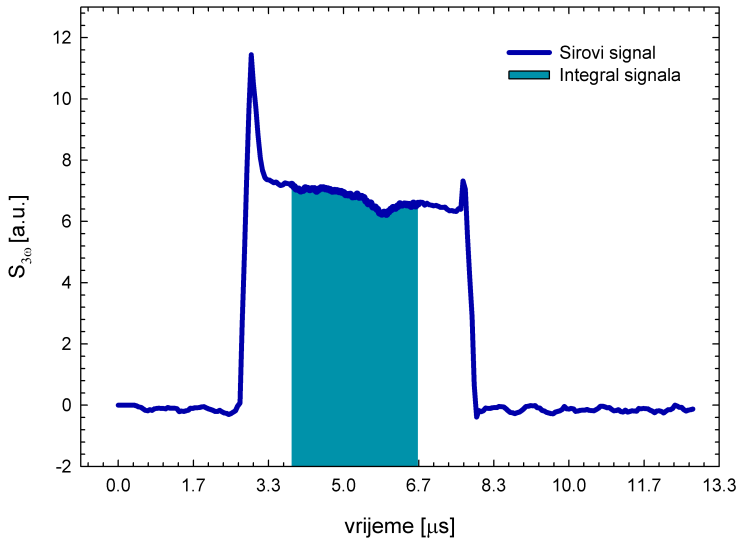
Spektrometar generira signal, koji se pojačava do $\sim$150 W koristeći CPC 5T1000M MRI pojačalo. U generatoru se stvara signal amplitude 1 V_{pp}, koji se atenuira za određen broj decibela, te zatim u pojačalu pojačava za 60 dB. Snagu koja dolazi do pulsa kontrolira se dakle namještanjem atenuacije prije pojačanja.

Kontinuirani signal takve snage oštetio bi postav, zbog čega je ograničen na pul-

seve. Budući da je NMR spektrometar koncipiran za mjerenja drugačije prirode, kod kojih vrlo čista spektralna distribucija nije ključna, pokazalo se nužnim uvesti filtriranje viših harmonika. U tu svrhu izrađen je sedmero-polni Chebyshevljev niskopropusni filter, koji efikasno eliminira više harmonike, te je već na 3ω razina filtriranja 80dB.

Ovisno o vrsti pulsa, razvijene su dvije metode mjerenja.

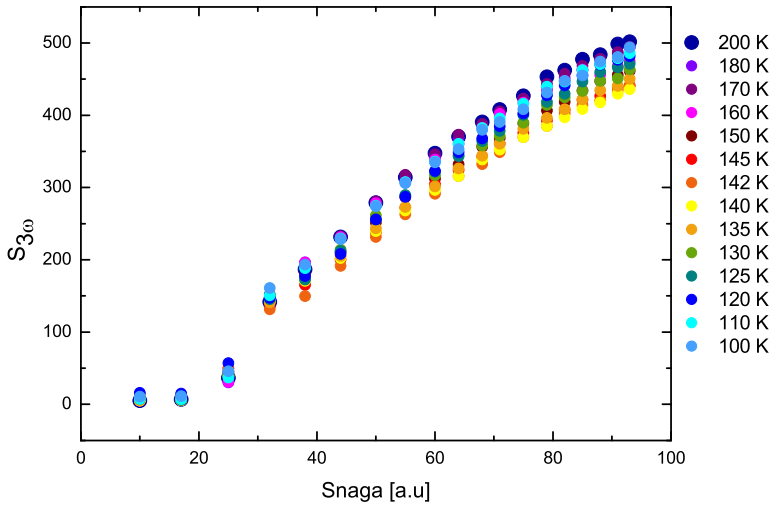
3.4.1 Puls konstantne snage



Slika 3.3: Prikazan je nelinearni odgovor pniktida na puls konstantne snage. Svako mjerenje se sastoji od desetak tisuća akvizicija, koje u zbroju daju signal prikazan na slici. Mjera signala u ovakvom mjerenju je vrijednost integrala, označena plavom bojom. Iz područja integracije su izuzeti rubovi, na kojima može biti posljedica refleksija.

Puls konstante snage trajanja reda veličine deset mikrosekundi (duljina ovisi o prosječnoj snazi pulsa) generiran je u spektrometru. Razmak među pulsevima namješten je tako da prosječna (RMS) snaga dostavljena do pobudnog sklopa ne prelazi $\sim$3 W. U prosjeku je vrijeme čekanja iznosilo nekoliko milisekundi. Na ovaj način uklonio se i utjecaj grijanja uzorka i probe.

Signal koji se inducira u detekcijskom krugu probe je ponovno filtriran, te analiziran u programu za obradu NMR mjerenja NTNMR. Kako bi se smanjio utjecaj šuma, relevantna mjera nije amplituda signala, nego integral pulsa u vremenu. Iz ovog integrala isključeni su početni i završni dio, kako je naznačeno na Slici 3.3. Mjerenje bi se na svakoj temperaturi ponavljalo tipično oko 10000 puta, te je konačna vrijednost nelinearnog signala na nekoj temperaturi dobivena uprosječivanjem integrala pojedinih pulseva. Opisani proces treba ponoviti u širokom rasponu temperatura, zbog



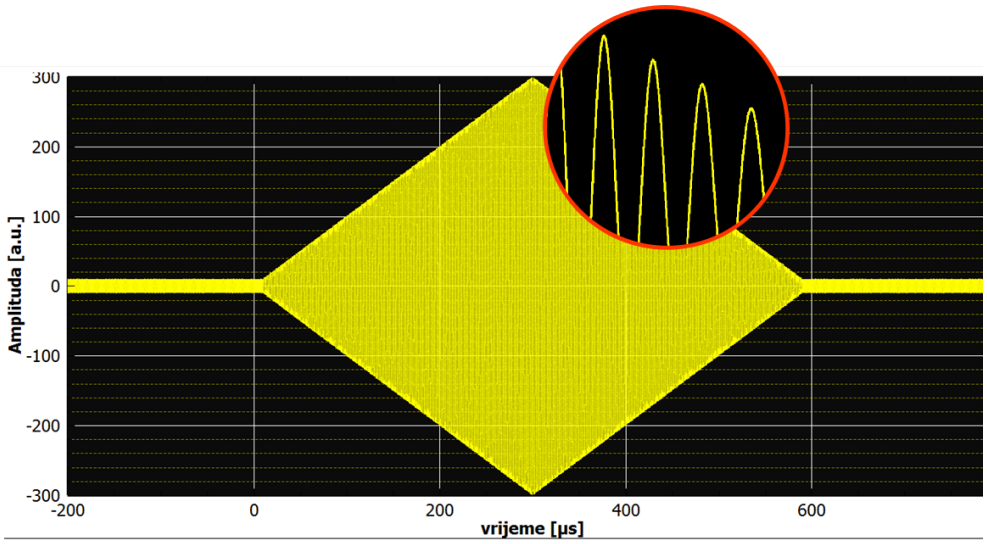
Slika 3.4: Na svakoj temperaturi napravljen je niz mjerenja poput onoga prikazanog na Slici 3.3, na različitim snagama. Signali za različite temperature su zatim poravnati na niskim snagama, a temperaturna ovisnost signala na visokim snagama odražava fizikalne procese u uzorku.

čega mjerenje traje dulje vrijeme, tipično oko šest sati. Kako bismo minimizirali utjecaj sporih varijacija signala uzrokovanih promjenom temperature, ili nekim drugim vanjskim utjecajem, na svakoj smo temperaturi mjerili uzastopno na niskim i visokim snagama. Pod pretpostavkom da vanjski utjecaj doprinosi samo pozadini, omjer signala dobivenog na različitim snagama u sebi sadrži samo promjenu *nelinearnu* u snazi.

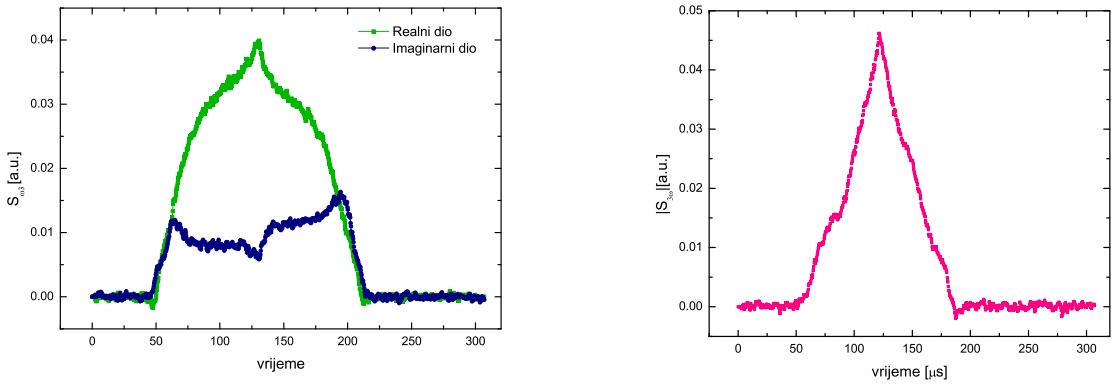
Ovaj omjer se računao ”ručno”, iz uzastopnih mjerenja na nekoliko niskih i nekoliko visokih snaga. Nizevima takvih mjerenja na različitim temperaturama su dodavane konstantne vrijednosti, koje su kompenzirale razlike u pozadini, te su na niskim snagama sva mjerenja padala na iste vrijednosti. Rasap signala na visokim snagama se zato mogao pripisati isključivo nelinearnim efektima. Primjer takvog mjerenja je dan na Slici 3.4.

3.4.2 Varijabilni puls

Kako bismo izbjegli mogućnost subjektivnog namiještanja na niskim snagama, u kasnijim fazama eksperimenta kompenzacija pozadine je automatizirana. Na uzorke je nametnuta je pobuda koja se linearno mijenjala u vremenu od nule do maksimuma i natrag, u trajanju od $\sim$100 μs. Maksimalna snaga pulsa namještala se atenuacijom na spektrometru, a oblik pobude shematski je prikazan na Slici 3.5. Dvokanalni digitalni osciloskop korišten je za vizualnu kontrolu oblika pulsa i refleksije od pobudnog kruga.



Slika 3.5: Shematski prikaz pobudnog pulsa. Amplituda varira linearno u vremenu, trajanje pulsa je $\sim$200μs, a stanke među njima $\sim$ms. Oblik trokuta je odabran kako bi se uočile eventualne histereze.



Slika 3.6: Sirova mjerenja trećeg harmonika na YBCO-u (lijevo) i LSCO-u. Pobudni puls u vremenu linearno raste i pada, a signal ga prati. Za YBCO su prikazane realna i imaginarna komponenta - početna dekompozicija je proizvoljna, ali jednom odabrana faza se ne mijenja pri analizi za različite temperature. Za LSCO je prikazana apsolutna vrijednost odgovora. Oblik signala određen je odgovorom cjelokupnog postava, dok je temperaturna ovisnost uzrokovana samo efektima na uzorku. U slučaju linearnog odgovora sustava signal bi bio nula neovisno o jačini pulsa.

Mjerili smo signal induciran u detekcijskom krugu, dakle odgovor sustava na trostrukoj frekvenciji pobude. Oblik ovog neobrađenog signala određen je ne samo odgovorom uzorka, nego i pobudnog i detekcijskog kruga, spektrometra, filtara itd. Sirovi signali za YBCO i LSCO prikazani su na Slici 3.6. Vidimo kako se međusobno razlikuju, vjerojatno zbog male ($\sim$1 MHz) razlike u frekvenciji mjerenja, koja je dovela do drugačijeg odziva kruga. Ovako mala promjena u frekvenciji ne bi smjela utjecati na procese u uzorku, dakle ni na temperaturni odziv.

Signal sa spektrometra se u programu NTNMR automatski dekomponira na realni i imaginarni dio. Iako se kasnije pokazalo kako kvalitativni oblik signala ne ovisi o početnoj fazi, ona utječe na omjer signala i šuma (SNR). Utvrđeno je kako je SNR najbolji za počentu fazu kod koje je jedna komponenta gotovo maksimalna, dok je druga zaravnjena (kako je prikazano na Slici 3.6). Budući da zbog induktivnih elemenata i spektrometra dolazi do pomaka u fazi, sam iznos faze nema fizikalno značenje.

Kako bismo uklonili multiplikativne šumove i klizanje pozadinskog signala koji su posljedica vanjskih utjecaja, ili spektrometra, signal na visokim snagama opet smo normalizirali na niske, dijeljenjim odgovarajućih integrala.

Svi dijelovi postava su na konstantnoj temperaturi, što znači da eventualana temperaturna ovisnost signala potječe samo od uzorka. Kako bismo je odredili, mjerili smo na raznim temperaturama, i od svih signala oduzimali onaj mjeren na najvišoj temperaturi, na kojoj pretpostavljamo kako nema signala.

Tek signal koji se javlja nakon ove procedure možemo smatrati fizikalnim nelinearnim odgovorom uzorka.

3.5 Grijanje

Mishonov i suradnici [48, 49] su pokazali kako oscilacije temperature uzrokovane prolaskom struje mogu uzrokovati nelinearni odgovor, dapače, da dominira na većini temperatura. Provjerimo utjecaj grijanja na našim materijalima i frekvencijama kratkim računom "na prste". Očito je da na frekvencijama većima od neke karakteristične frekvencije ω_T temperaturne oscilacije neće moći pratiti pobudu, te će doći do neznatnog, vremenski konstantnog grijanja. Veličine koje određuju termalna svojstva uzorka su karakteristična dimenzija uzorka L, gustoća ρ, toplinski kapacitet c_p te termička vodljivost κ. Dimenzionalnom analizom dolazimo do procijenjene vrijednosti karakteristične frekvencije

$$\omega_T \sim \frac{\kappa}{\rho c_p L^2}. \tag{3.7}$$

Uvrštavajući realistične parametre dobivamo red veličine ω_T za monokristale $\sim$10 kHz, što je mnogo manje od frekvencija u našem eksperimentu.

3.6 Uzorci

Mjerili smo nelinearnu vodljivost ukupno četiri uzorka: LESCO-a, u kojem je potvrđeno statičko prugasto uređenje; LSCO-a i YBCO-a, kod kojih su detektirana površinska, nestabilna ili fluktuirajuća uređenja; te $BaFe_2As_2$, kod kojeg je potvrđen elektronski nematski prijelaz.

3.6.1 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$

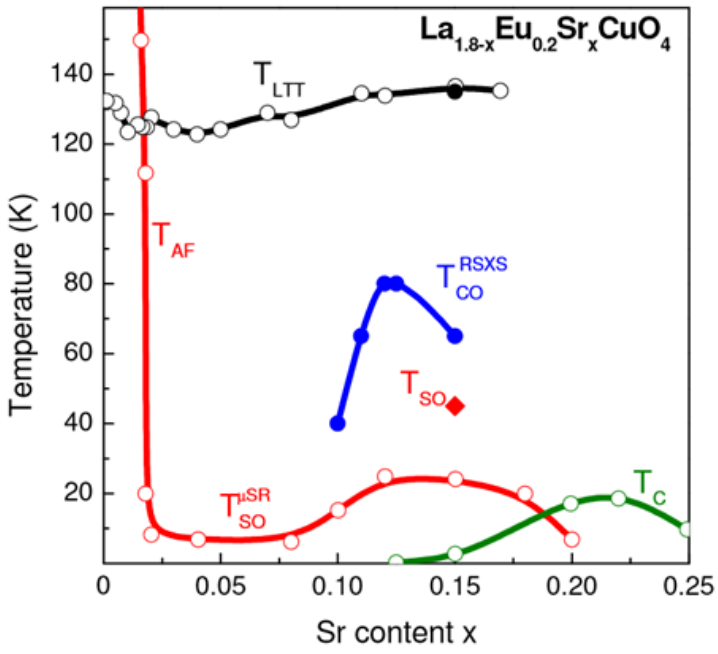
$YBa_2Cu_3O_{6+x}$, pogotovo optimalni, vjerojatno je najistraživaniji kupratni supravodič. Otkriven je relativno brzo nakon otkrića visoko-temperaturne supravodljivosti, i bio je prvi kojem je temperatura prijelaza (94 K) viša od temperature vrenja dušika (77K). Dopiranje u YBCO porodici je intersticijsko, odnosno atomi kisika se smještaju između bakrovih ravnina, i formiraju CuO lance. Mjereni uzorak dopiran je s $x = 0.6$ sintetiziran u laboratoriju prof.dr. Bernherda Keimera na Max-Planck institutu za fiziku čvrstog stanja u Stuttgartu.

3.6.2 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

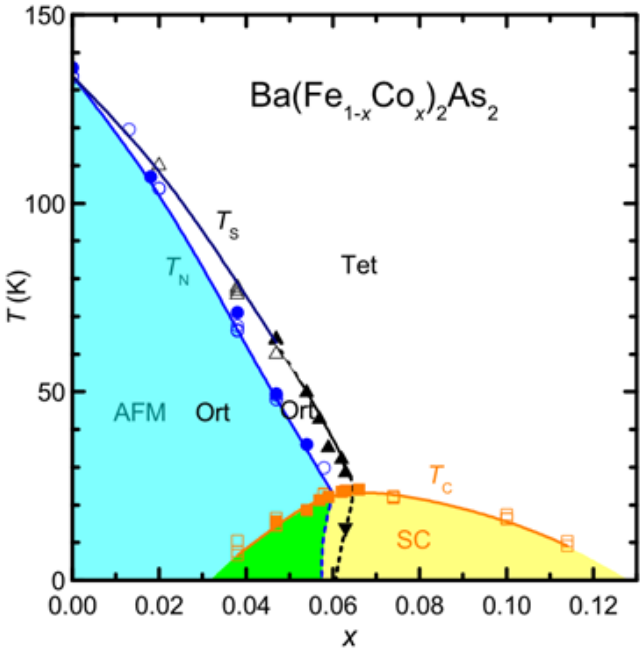
$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ima relativno nisku temperaturu prijelaza u usporedbi s ostalim kupratima - tek 38 K na optimalnom dopiranju. Pokazuje strukturni prijelaz iz tetragonske u ortorompsku fazu na dopiranju oko $x = 0.2$, ali na njemu nema diskontinuiteta u temperaturi prijelaza, iz čega slijedi da centralna simetrija nije ključna za supravodljivost [21]. Konkretni uzorci su isti koje je dr. sc. Mihael Grbić koristio za istraživanje supravodljivih fluktuacija [2], a sintetizirao ih je dr. O. P. Vajk u laboratoriju prof. dr. Martina Grevena na Sveučilištu Stanford.

3.6.3 $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_4$

$La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_4$ je netipičan supravodič (fazni dijagram prikazan je na Slici 3.7), s obzirom da je najniže dopiranje na kojem postiže supravodljivost veće od $x = 0.15$. Maksimalna temperatura prijelaza, koju postiže za $x = 0.22$ iznosi tek oko 20 K [50]. U ovom uzorku su izmjerene statičke nabojne i spinske pruge, a specifičan je i po tome što je LTO-LTT prijelaz na temperaturi znatno višoj od temperature nabojnog uređenja, što ga čini idealnim kandidatom za promatranje intrinsičnog mehanizma topljenja pruga [51]. Da je međuigra prugastog uređenja i supravodljivosti u LESCO-u značajna upućuju i nedavna istraživanja koja su pokazala kako je i na nižim dopiranjima LESCO vrlo blizu supravodljivosti, budući da ju je moguće laserskim pulsom inducirati [52]. Uzorak na kojem smo mjerili, dopiranja $x = 0.125$, sintetizirao je Udo Ammerahl na IFW-u u Dresdenu.



Slika 3.7: Fazni dijagram LESCO-a, s označenim antiferomagnetskim, nabojnim, spinskim, supravodljivim i strukturnim uređenjima. Vidimo kako je strukturni prijelaz znatno viši od temperature nabojnog uređenja, zbog čega je LESCO idealni kandidat za proučavanje intrinzičnih mehanizama nastanka pruga. Preuzeto iz [50]



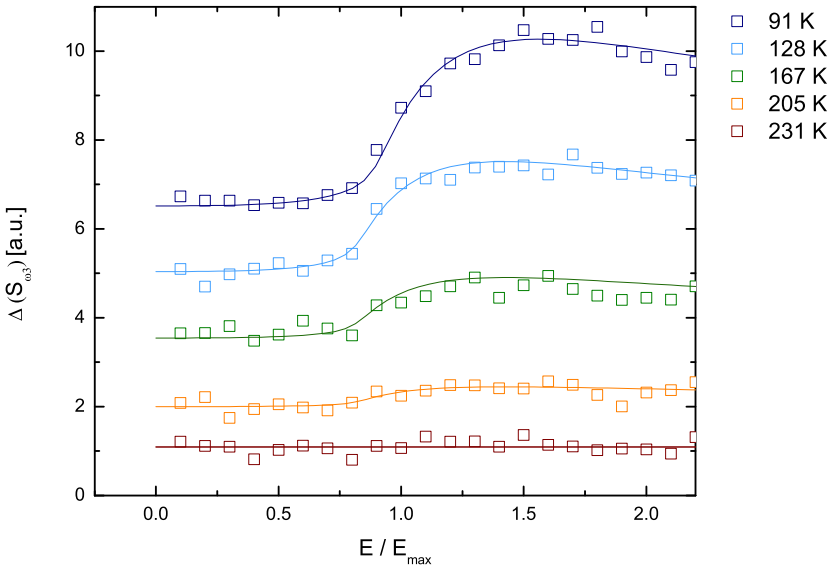
Slika 3.8: Fazni dijagram $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, s označenim strukturnim i supravodljivim prijelazima. Preuzeto iz [53]

3.6.4 $BaFe_2As_2$

Poput kuprata, i pniktidi su u nedopiranom stanju antiferomagneti, ali antiferomagnetski prijelaz popraćen je i strukturnim LTT→LTO prijelazom. Supravodljivost u $BaFe_2As_2$ dopiranim kobaltom otkrivena je 2008. [54], a budući da Co ima elektron više od željeza, smatra se elektronski dopiranim [53]. Maksimalnu temperaturu supravodljivog prijelaza postiže za dopiranje $x = 0.06$, i ona iznosi $T \approx$25 K, kako je prikazano na faznom dijagramu na Slici 3.8. Mjerili smo nedopirani uzorak, na kojem je izmjeren nematski fazni prijelaz na 138 K [34]. Sintetizirao ga je Saicharan Aswartham na IFW-u u Dresdenu [55].

4 Rezultati i rasprava

4.1 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$



Slika 4.1: Ovisnost nelinearnog signala o snazi za razne temperature. Od svih krivulja je oduzet nelinearni signal na najvišoj temperaturi. Vidimo kako s padom temperature nakon određene kritične pobude "izranja" nelinearni signal, što je posve u skladu s predviđanjima modela za nabojni smektik. Budući da model ne daje funkcionalnu ovisnost, nego niz brojeva, krivulje su na mjerene točke prilagođavane ručno.

Mjerenja na YBCO-u su provedena s pulsem varirajuće snage, kako je opisano u odjeljku 3.4.2. Od nelinearnog signala na različitim temperaturama oduzeta je vrijednost mjerena na najvišoj, odnosno 240 K. Ukupno trajanje pulsa bilo je 120 μs, s razmacima od 12 ms. Mjereno je na frekvenciji 16.7 MHz, a atenuacija je na maksimalnoj postignutoj snazi bila 12. U ovisnosti o snazi, dobivene su krivulje prikazane na Slici 4.1, s tim da su radi preglednosti raspoređene duž ordinate.

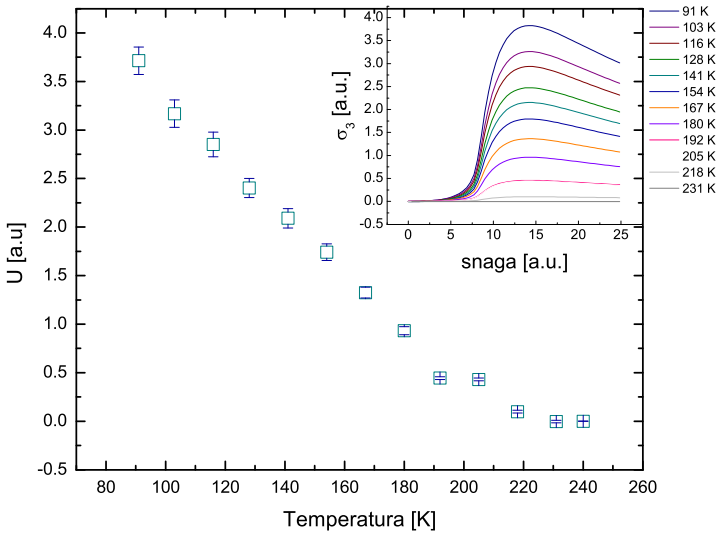
Vidljivo je kako na određenoj snazi "izranja" nelinearni signal, u skladu s predviđanjem modela periodičkog potencijala (Slika 2.4). Numeričko rješenje izraza (2.12) prilagođeno je na mjerene krivulje.

Iz prilagodbe numeričkog rješenja modela određena je dubina potencijala u ovisnosti o temperaturi. Iz modela znamo kako je visina stepenice U proporcionalna broju "čestica" u periodičnom potencijalu, dakle mjeri "prugastost" uzorka. Dobivena temperaturna ovisnost je linearna, kao što je vidljivo na Slici 4.2. Temperatura na kojoj se javlja nabojno uređenje je okvirno 200 K.

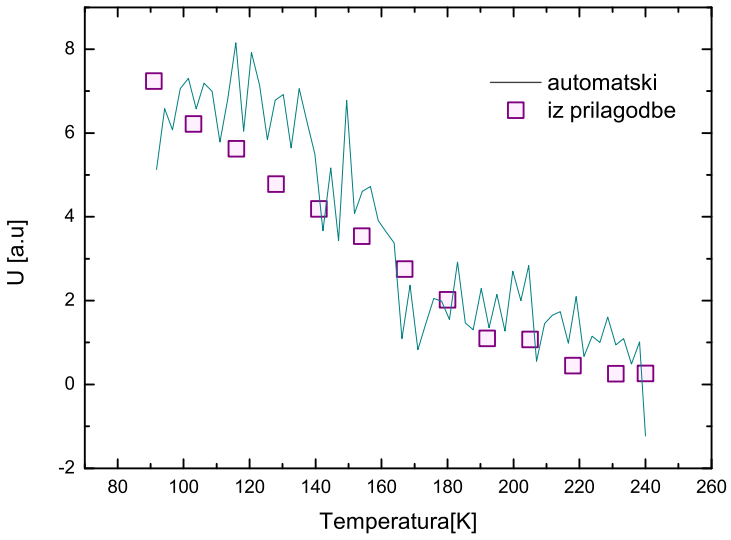
Na Slici 4.2 prikazana je dubina potencijala U određena iz visine stepenice dobivene iz modela i prilagođene na podatke. Iako se na taj način smanjuje šum, ovaj

način određivanja visine stepenice uključuje eksplicitnu pretpostavku modela, kao i mogućnost ljudske pogreške. Naime, kako je riječ o numeričkom, a ne analitičkom modelu, rezultat nije funkcija, nego niz točaka. Prilagodba zato nije automatizirana, nego "ručna". Usporedbe radi, na Slici 4.3 prikazane su točke dobivene iz prilagodbe modela, i one dobivene iz omjera integrala signala na visokoj i niskoj snazi (kako je objašnjeno u odjeljku 3.4.2). Iako je šum znatno veći kod automatizirane obrade, vidljivo je kako je ponašanje dubine potencijala isto.

Linearni rast dubine periodičkog potencijala s padom temperature je u skladu s rezultatima raspršenja, prikazanima na Slici 1.4. S druge strane, temperatura uspostave periodičkog potencijala je T_{co} je 180-200 K, što je znatno više od temperatura koje su odredili J. Chang *et al.* i Ghiringhelli *et al.* [**?**, 12]. Postoji mogućnost da periodička modulacija utječe na transportna svojstva prije nego što je vidljiva u raspršenjima. S obzirom da je razlika u T_{co} određenom iz dva eksperimenta s raspršenjima 30 K, očito je da granica nije oštra, te je za očekivati da će T_{co} ovisiti o vrsti probe, intenzitetu pobude i slično. Mjerenja nelinearne vodljivosti na višim temperaturama dala bi konačnu potvrdu podrijetla signala.



Slika 4.2: Temperaturna ovisnost faktora kojim je skalirano rješenje modela nabojnog smetika na mjerene točke za YBCO. Faktor skaliranja označava dubinu potencijala, koja linearno raste s padom temperature, što je u skladu s rezultatima dobivenima rendgenskim raspršenjem. Temperatura na kojoj se javlja uređenje je viša od onih iz literature - $T_c \approx$200 K.



Slika 4.3: Ovisnost "prugastosti" YBCO-a (odnosno visine stepenice u nelinearnom odgovoru U) o temperaturi, dobivena iz istih mjerenja na različite načine. Točke su dobivene ručnom prilagodbom rješenja modela za nabojni smektik, dok je crta omjer integrala na višim snagama i onog na nižim. Iako je šum znatno veći kod automatizirane analize, kvalitativno je signal isti.

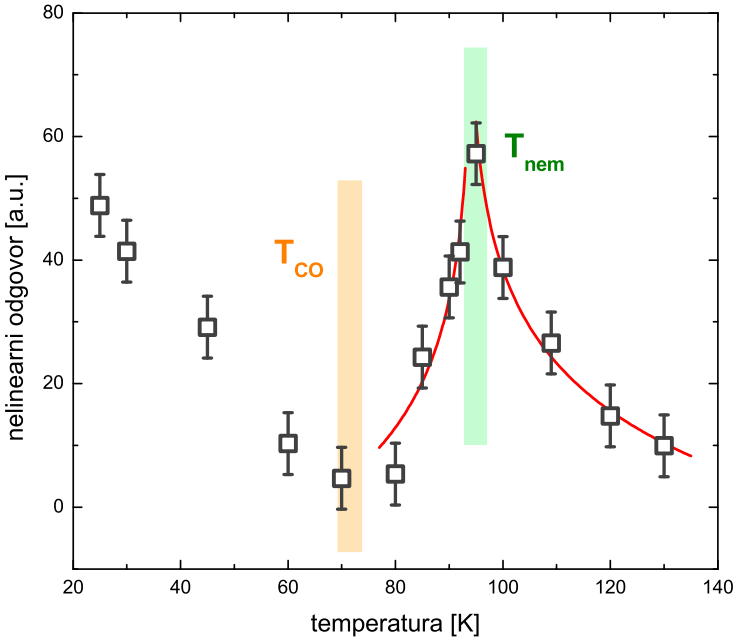
4.2 $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_4$

Mjerenja na LESCO-u, provedena su s pulsevima konstantne snage, s atenuacijom 13 dB, na frekvenciji 18 MHz. Trajanje pulsa bilo je 36 μs, a pauze među njima 6 ms. Kako je objašnjeno u odjeljku 3.4.1,temperaturna ovisnost trećeg harmonika određena je iz mjerenja na različitim snagama, koja su normirana na nekoliko najnižih. Dobivena temperaturna ovisnost signala na visokim snagama prikazana je na Slici 4.4. Očito je odgovor kompleksniji nego u YBCO-u, i možemo ga podijeliti na dva područja, s granicom na T_{co}=70 K.

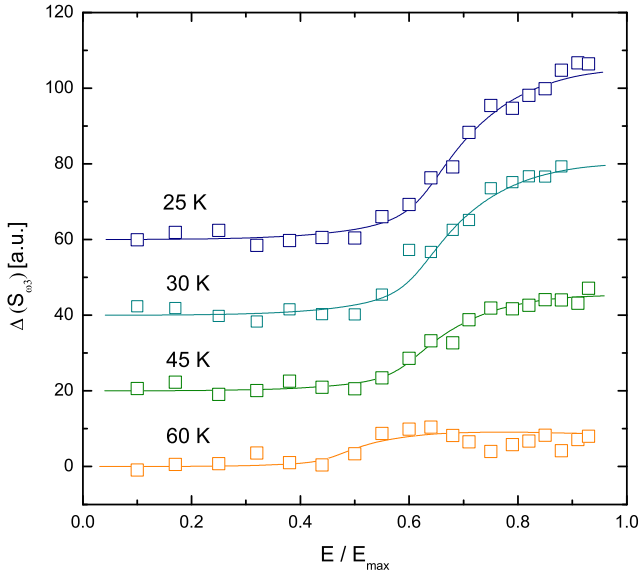
Prvo, ispod T_{co}, slično je onom izmjerenom u YBCO-u. Linearni rast nelinearnog signala odgovara nabojnom smektiku, što je očekivani odgovor, s obzirom da je nabojno uređenje na istoj temperaturi izmjereno raspršenjima. Da je zaista riječ o istoj pojavi kao na YBCO-u potvrđuju grafovi ovisnosti nelinearnog signala o snazi na različitim temperaturama, od kojih je oduzet signal na najvišoj mjerenoj temperaturi (140 K). Vidimo da se na kritičnoj pobudi javlja stepenica u nelinearnom odgovoru, na koju možemo prilagoditi rezultat modela periodičkog potencijala, kako je pokazano na Slici 4.5. Visina stepenice, koja je mjera periodičkog potencijala, linearno raste s padom temperature. Ovaj rezultat snažno ukazuje na to da je uređenje u YBCO-u ispod T_c=180 K i LESCO-u ispod T_c= 70 K sličnog podrijetla.

Kao što smo već rekli, LESCO je idealan uzorak za promatranje intrinzičnog topljenja pruga, budući da se ne "upliće" nikakav strukturni ili drugi prijelaz. Nelinearni signal iznad T_{co}, s maksimumom na T=100 K, upućuje na proces koji neposredno predhodi prugastom uređenju, iako ne lomi translacijsku simetriju (u mjerenjima raspršenja nije zamijećen nikakav efekt na 100 K). S druge strane, na istoj temperaturi izmjerena je nagla promjena NQR signala, kao i maksimum u toplinskom kapacitetu [51]. Ova dva rezultata upućuju na to da dolazi do faznog prijelaza (C_p), te da je povezan s promjenom u raspodjeli naboja (NQR).

U skladu s navedenim rezultatima je model "prugastog nematika", od kojeg ne očekujemo signal u raspršenjima, ali očekujemo u trećem harmoniku, budući da se lom orijentacijske simetrije veže na nelinearnu vodljivost (odjeljak 2.2).



Slika 4.4: Konačni graf nelinearnog odgovora na LESCO-u u ovisnosti o temperaturi. Ispod T_{co} javlja se nabojno uređenje slično kao u YBCO-u, odnosno neki periodički potencijal. Divergentni odgovor na T_{nem} vjerojatno odgovara lomu orijentacijske simetrije. Obje temperature slažu se s NQR mjerenjima za isti uzorak, a temperatura prugastog uređenja i s mjerenjima raspršenja [50, 51].



Slika 4.5: Razlika trećeg harmonika na raznim temperaturama i onog na 140 K. Radi preglednosti, krivulje su pomaknute duž y osi. Kao i u YBCO-u, javlja se stepenica u signalu za pobude jače od kritične, što je objašnjeno modelom nabojnog smektika. Krivulje su prilagođene ručno.

4.3 $BaFe_2As_2$

Kako bismo poduprli tezu da u LESCO-u na 100 K zaista dolazi do nematskog prijelaza, izmjerili smo treći harmonik u pniktidu $BaFe_2As_2$. U uzorku tog spoja i dopiranja već je potvrđeno postojanje nematskog prijelaza, te smo ga mogli koristiti kao "kontrolni nematik", a nelinearni odgovor usporediti sa signalom mjerenim na LESCO-u.

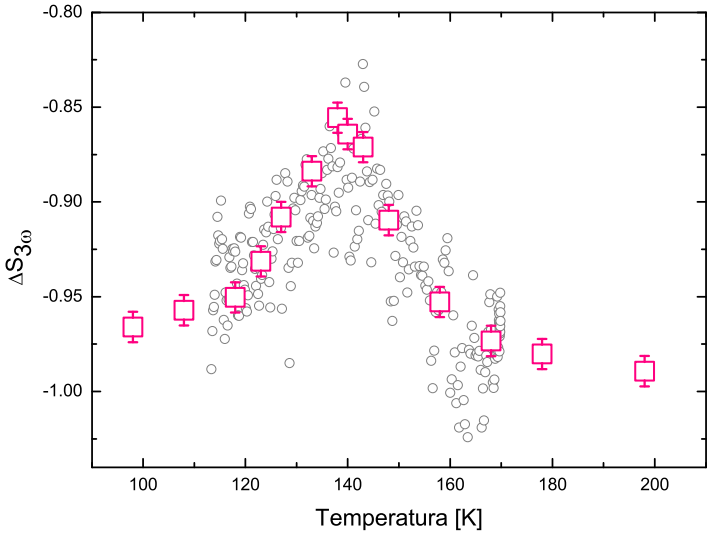
Metoda mjerenja bila je ista kao u LESCO-u, dakle pulsevima konstantne snage. Tako određena temperaturna ovisnost prikazana je na Slici 4.6, i označena ružičastim točkama. Uz njih, prikazani su i rezultati mjerenja trećeg harmonika na niskim snagama, označeni sivim točkama (detalji tehnike mjerenja na niskim snagama objašnjeni su u referenci [46]). Obje tehnike pokazale su postojanje oštrog maksimuma na temperaturi na kojoj je drugim metodama određen nematski prijelaz. Iako je omjer signala i šuma mali, mjerenje na niskim snagama pobude je značajno, jer je izravno i ne uključuje korekcije na slabe pobude, ili bilo kakvu analizu podataka, te možemo pouzdano tvrditi kako ne mjerimo eksperimentalni artefakt.

Možemo dakle zaključiti kako očekujemo oštar maksimum u trećem harmoniku vodljivosti na nematskom prijelazu. Odgovor je sličan promjeni anizotropije otpornosti pod deformacijama (Slika 1.5), uz kvalitativnu razliku oblika signala ispod T_{nem} - treći harmonik pada puno oštrije.

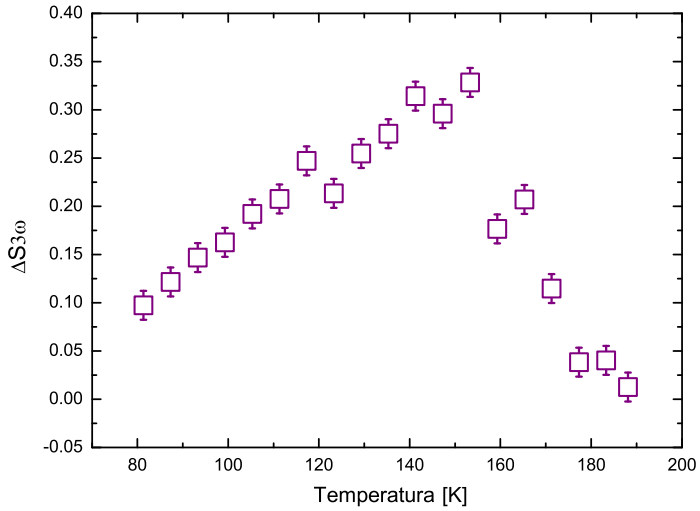
Moguće objašnjenje ove razlike je drugačija geometrija mjerenja, odnosno međusoban odnos smjerova pobude i detektiranog odgovora. Dok anizotropija ravninske otpornosti pod deformacijom duž ravnina mjeri odgovor na pobudu u ab smjeru, kod mjerenja trećeg harmonika je uzorak postavljen tako da mu je c os paralelna s osi zavojnice. Električna polja dakle pobuđuju uzorak duž c smjera, dok registrira odgovor iz ravnina.

Konfiguracija zavojnica u našem postavu ne omogućuje pobudu uzorka paraleleno smjeru u kojem detektiramo. Ipak, izmjerili smo pniktid okrenut "na bok", kako bismo vidjeli ima li kvalitativne razlike u signalu zbog orijentacije. Pobuda je sada bila u smjeru ravnina, dok se detektirao odgovor okomit na njih. Rezultat je prikazan na Slici 4.7. Odgovor je kvalitativno različit, jer ispod T_{nem} signal puno slabije pada nego u c orijentaciji. Zaključujemo stoga kako oblik signala, pogotovo ispod T_{nem}, ovisi o orijentaciji uzorka.

Temperatura maksimuma u bočnoj orijentaciji pomaknuta je za desetak kelvina u odnosu na T_{nem}. Moguće je kako je riječ o eksperimentalnoj pogrešci, s obzirom da je temperatura određena iz vremena mjerenja pod pretpostavkom ravnomjernog zagrijavanja. S druge strane, moguće je i da je riječ o zasad neobjašnjenoj pojavi, te bi svakako trebalo ponoviti mjerenja u različitim orijentacijama.

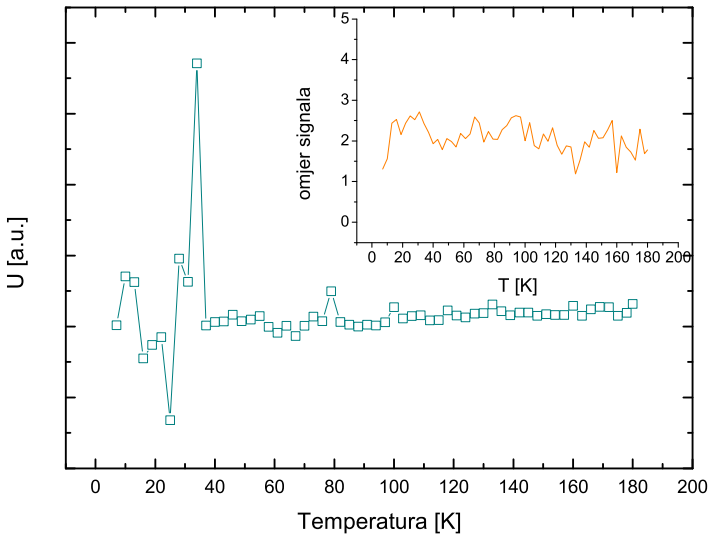


Slika 4.6: Nelinearni odgovor nedopiranog pniktida. Mjerenja opisanim postavom označena su ružičastim točkama. Na T_{nem} ≈138 K ima oštar maksimum, koji se slaže s temperaturom nematskog prijelaza izmjerenom difrakcijom. Sive točke u pozadini su izmjerene na nižim pobudama, te je omjer signala i šuma manji.



Slika 4.7: Nelinearni odgovor nedopiranog pniktida u bočnoj orijentaciji. Pobuda je sada u ravninama, dok je detektirani odgovor, koji je posljedica kružnih struja, kombinacija jedne osi u ravnini i c osi. Kvalitativno drugačiji oblik signala ispod T_{nem} sugerira kako je signal u ovom području osobito osjetljiv na orijentaciju, te kako je moguće razliku oblika mjerenja trećeg harmonika i anizotropije vodljivosti djelomično pripisati geometriji postava. Temperatura maksimuma T_{max} je viša nego kod mjerenja u drugoj orijentaciji, što je moguće zbog eksperimentalne pogreške.

4.4 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$



Slika 4.8: Nelinearni signal na LSCO-u. Osim oštrog maksimuma na temperaturi supravodljivog prijelaza nema nelinearnog odgovora, što je u skladu s pretpostavkom o površinskim prugama. Za razliku onog na ostalim uzorcima, signal na LSCO-u ne mijenja oblik ovisno o snazi. U umetku je prikazan omjer nelinearnog signala u ovisnosti o temperaturi za dvije različite snage.

Mjerenja na LSCO-u provedena su isto kao na YBCO-u, dakle koristeći pulseve promjenjive snage. Ukupno trajanje svakog pulsa bilo je 218 μs, s razmacima od 12 ms. Nelinearnost na najvećoj snazi u ovisnosti o temperaturi prikazana je na Slici 4.8. Osim izraženog maksimuma na temperaturi supravodljivog prijelaza, nema nelinearnog signala (maksimum na 80 K nije ponovljiv), što upućuje na nedostatak volumnog prugastog uređenja u LSCO-u. Postoji i mogućnost je kako su snage bile nedovoljne da dovedu do otpuštanja CDW-a, ali kako je atenuacija signala bila 9 dB, dakle višestruko jača nego za YBCO i LESCO, smatramo kako to nije vjerojatno.

Odgovor LSCO-a na T_c kvalitativno se razlikuje od onog na YBCO-u i LESCO-u ispod T_{co}, što je vidljivo i iz ovisnosti o snazi. Za razliku od YBCO-a, na kojem se signal u ovisnosti o snazi ima oblik stepenice, odnosno javlja se iznad neke granične pobude, u LSCO-u se oblik signala ne mijenja sa snagom. Omjer signala na dvije različite snage umetnut je u Sliku 4.8.

Zbog relativno niske frekvencije pobude (16.7 MHz), i posljedično velike dubine prodiranja EM polja u uzorak, mjerenja koja smo proveli su volumna, dakle neosjetljiva na površinski red. Nedostatak signala u LSCO-u je stoga konzistentan s prijašnjim rezultatima rendgenskog raspršenja, koji predlažu samo površinsko uređenje [23].

4.5 Treći harmonik na supravodljivom prijelazu

Maksimum opažen u trećem harmoniku LSCO-a na temperaturi supravodljivog prijelaza izmjeren je i na nizu drugih uzoraka, koristeći istu probu, ali uz slabiju pobudu. Pokazano je kako je ova pojava univerzalna za kuprate, i drugačijeg podrijetla od sličnih signala u konvencionalnim supravodičima. Visina i širina maksimuma pokazuju snažnu ovisnost o magnetskom polju, koja se mijenja s dopiranjem, te se ne može objasniti elektrodinamičkim efektima. Kratak pregled metode i rezultata izložen je u dodatcima, dok su detalji dostupni u radu "Istraživanje dinamike virova u blizini supravodljivog prijelaza mjerenjem nelinearne radiofrekventne vodljivosti" (Rektorova nagrada 2014) [56].

4.6 Diskusija

Iz usporedbe mjerenja trećeg harmonika i klasičnog modela koji opisuje dinamiku periodičkog potencijala, možemo ustvrditi kako dolazi do nabojnog uređenja u LESCO-u ispod 70 K, te u YBCO-u ispod 200 K. Ovi rezultati su u skladu s mjerenjima raspršenja. U okviru modela, dubina potencijala opisana je visinom stepenice u ovisnosti o snazi, što omogućava kvantitativni opis mjere uređenosti.

Iz mjerenja se načelno može odrediti polje zapinjanja, koje se ne mijenja jako s temperaturom, i koje bi trebalo biti karakteristično za svaki materijal. Problem je što je zbog konstrukcije probe nejasno kolika polja dolaze do uzorka, i kolike se struje induciraju, te je zato teško odrediti apsolutni iznos polja. S druge strane, možemo uspoređivati razne materijale relativno jedne na druge.

Iz usporedbe kritičnih polja za LESCO i YBCO možemo zaključiti kako je kritično polje otprilike jednako. Kratak račun pokazuje kako se zbog razlike u frekvenciji i atenuaciji polje dovedeno do uzorka razlikuje za nekoliko postotaka. Činjenica da ova dva konkretna uzorka imaju podjednako polje zapinjanja može biti slučajnost, ili može odražavati univerzalnost potencijala zapinjanja, koji u tom slučaju nije određen samo točkastim defektima u kristalu.

Zbog toga što smo tehniku mjerenja razvijali paralelno s njima, između mjerenja se mijenjalo nekoliko parametara, poput frekvencije pobude, karakteristika filtara, konkretnih komponenti (svaka od kojih ima malo drugačije karakteristike), trajanja i oblika pulsa i slično. Kako bismo sa sigurnošću mogli usporediti potencijale poželjno je stoga ponoviti mjerenja, pri identičnim uvjetima. Usporedba potencijala zapinjanja u uzorcima različite kvalitete, i u različitim materijalima, mogla bi pružiti uvid u mehanizam koji fiksira pruge, što bi doprinijelo razumijevanju prugastog stanja općenito.

Već je drugim metodama ustanovljeno kako je prugasto uređenje u LESCO-u jače od onog u YBCO-u, što je iz omjera signala i šuma potvrđeno i našim mjerenjima. Također, temperatura prijelaza u LESCO-u je oštrije određena, dok u YBCO-u različite metode daju temperature koje se razlikuju nekoliko desetaka kelvina. Zbog malog

broja mjerenih točaka visoko iznad temperature prijelaza, iz naših mjerenja je teško precizno odrediti temperaturu prijelaza, te bi bilo dobro izmjeriti nelinearni odgovor na višim temperaturama.

Osim prugastog stanja, u LESCO-u je detektiran još jedan proces, neposredno iznad prugastog, na temperaturi na kojoj je zamijećen efekt u mjerenjima toplinskog kapaciteta i NQR tehnikom, ali ne i raspršenjima. U skladu s tim, i usporedbom signala s odgovorom pniktida, koji smo koristili kao "kontrolni nematik", možemo tvrditi kako u LESCO-u dolazi do nematskog prijelaza na 100 K.

Pomalo je kontra-intuitivan koncept da se prvo, na T_{nem}, slomi orijentacijska simetrija, a tek 30 K niže sustav osjeti periodičnost potencijala. Ako je zaista riječ o *prugastom* nematiku, ne bi li trebala odmah nastupiti neka vrsta periodičnosti? Naša pretpostavka je kako je sustav samo konačno osjetljiv, te da postoji granična vrijednost periodičnog potencijala koju možemo detektirati na danoj snazi.

Ako je maksimum na 100 K lom orijentacijske simetrije, a linearni signal ispod T_{co} upućuje na prugasto uređenje, koje očito lomi orijentacijsku simetriju, postavlja se i pitanje zašto u YBCO-u nije izmjeren sličan maksimum? S obzirom da je LESCO strukturno izotropan (za razliku od YBCO-a), na nekoj temperaturi ispod strukturnog prijelaza očekujemo potpis loma orijentacijske simetrije. YBCO s druge strane nije izotropan iznad T_c zbog strukture, te je u njemu orijentacijska simetrija već slomljena. Prugasto uređenje se dakle prilagodi strukturi, odnosno postoji prirodan smjer pruga, i bez eksplicitnog prijelaza koji lomi simetriju.

Nedostatak signala na LSCO-u, osim na supravodljivom prijelazu, slaže se s predloženim površinskim uređenjem. Ovaj rezultat je značajan i kao potvrda kvalitete postava, odnosno pokazuje da u nedostatku signala artefakti aparature i klizanja pozadine nisu značajni (eng. *True negative*).

4.7 Osvrt na eksperimentalnu tehniku

Općenito su se rezultati mjerenja trećeg harmonika pokazali konzistentnima, međusobno i s podatcima iz literature. Kako je tehnika tek u razvoju, postoji nekoliko točaka na koje treba obratiti pozornost.

- Spektrometar ima frekventnu referencu na 10 MHz, što je reda veličine naše pobude i signala. Vjerojatno je veza ove reference i signala uzrok povremenih periodičkih modulacija signala, koje znatno otežavaju analizu podataka. Kako bi se ovaj efekt izbjegao, pulseve treba slati u što je moguće iracionalnijim intervalima.

- Potrebno je odrediti protokol za odabir početne faze, u slučaju da se ne gleda apsolutna vrijednost signala nego samo jedna komponenta.

- Točan iznos snage koja dolazi do uzorka nije poznat, kao ni oblik pulsa nakon što prođe filtre i pobudni sklop.

- Oblik sirovog nelinearnog signala jako ovisi o frekvenciji pobude. Nije istražen utjecaj malih varijacija u frekvenciji na temperaturno ovisni dio signala.
- Temperatura je određena iz vremena mjerenja, pod pretpostavkom da se grijanje ili hlađenje odvija ravnomjerno. Ako bismo željeli precizno odrediti temperaturu neke pojave potrebno je uspostaviti nezavisan sustav mjerenja.

5 Zaključak

Razvijena je nova tehnika mjerenja viših harmonika u radiofrekventnom rasponu na visokim snagama, koja koristi komercijalni NMR spektrometar, što je čini dostupnom u velikom broju laboratorija koji se bave fizikom čvrstog stanja.

Klasičnim jednočestičnim modelom dinamike u periodičkom potencijalu predviđen je nelinearni odgovor nabojnog smektika, te je provedena numerička simulacija. Mjerenjem na YBCO-u i LESCO-u potvrđen je oblik trećeg harmonika dobiven teorijom: temperaturno ovisna stepenica za pobude iznad neke kritične. Parametar uređenja novonastalog stanja raste linearno s padom temperature, što se slaže s prijašnjim mjerenjima. Difrakcijom je pokazana izravna kompeticija nabojnog i prugastog stanja, koja se očitovala potiskivanjem prugastog parametra uređenja pri prelasku u supravodljivo stanje. Bilo bi stoga zanimljivo mjeriti nelinearnu vodljivost na nižim temperaturama, te tako pratiti evoluciju nelinearnog signala u blizini supravodljivog prijelaza.

Osim za detekciju periodičnog potencijala, treći harmonik je i mjera nematičnosti, što slijedi iz općenitog rezultata Birolia i Bouchauda, prepoznamo li četvero-korelator u nematskoj strukturi. Izmjerili smo nelinearni odgovor pniktida za koji je potvrđen nematski prijelaz, i, koristeći ga kao ”referentni nematik” usporedili ga sa signalom na LESCO-u iznad temperature periodičkog nabojnog uređenja. Sličnost oblika signala ukazuje na to da je oštar maksimum oko 100 K u LESCO-u vjerojatno rezultat loma orijentacijske simetrije. Ovaj rezultat pruža uvid u intrinzični mehanizam topljenja pruga u strukturno izotropnom okruženju.

Budući da je proba koju smo razvili volumna, nedostatak signala na LSCO-u, osim oko temperature supravodljivog prijelaza, konzistentan je s idejom površinskih pruga predloženom u literaturi. S druge strane, linearnost odgovora oko T_c upućuje na promjenu režima u odnosu na mjerenja na niskim snagama, što bi bilo dobro dodatno istražiti.

Sveukupno gledano, mjerenja nelinearne vodljivosti na kupratima i pniktidu potvrdila su, na nov i relativno jednostavan način, recentne rezultate iz područja prugastog i orijentacijskog uređenja. Uz to, kao najvažniji rezultat, ističe se određivanje temperature loma orijentacijske simetrije u LESCO-u, kao i uvid u mehanizam topljenja pruga. Ovaj postav omogućuje niz daljnjih mjerenja na prugasto uređenim uzorcima, poput utjecaja magnetskog polja, ili orijentacije uzorka.

Literatura

[1] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Possible high T_c superconductivity in the BaLaCuO system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64:189–193, 1986.

[2] M. S. Grbić. Proučavanje supravodljivih fluktuacija i pseudoprocijepa u visokotemperaturnim supravodičima mikrovalnom metodom, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 2010.

[3] M. R. Norman, D. Pines, and C. Kallin. The pseudogap: friend or foe of high T_c? *Advances in Physics*, 54:715–733, 2005.

[4] V. W. Wittorff. Thermal Conductivity of Single Crystals of Yttrium-Based High Temperature Superconductors, Doktorska disertacija, Sveučilište u Cambridgeu, 2002.

[5] E. Fradkin and S. A. Kivelson. High temperature superconductivity:ineluctable complexity. *Nature Physics*, 8:864–866, 2012.

[6] J. H. de Boer and E. J. W. Verwey. Semiconductors with partially and with completely filled 3d-lattice bands. *Proceedings of the Physical Society of London*, 49:59–71, 1937.

[7] N. F. Mott. The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 62:416, 1949.

[8] P. A. Lee, N. Nagaosa, and X. G. Wen. Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. *Reviews of Modern Physics*, 78:17–85, 2006.

[9] M. Vojta. Lattice symmetry breaking in cuprate superconductors: stripes, nematics, and superconductivity. *Advances in Physics*, 58:699–820, 2009.

[10] V. J. Emery, S. A. Kivelson, and J. M. Tranquada. Perspective stripe phases in high temperature sperconductors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96:8814–8817, 1999.

[11] A. R. Moodenbaugh, Y. Xu, M. Suenaga, T. J. Folkerts, and R. N. Shelton. Superconducting properties of $La_{(2-x)}Ba_xCuO_4$. *Physical Review B*, 38:4596–4600, 1988.

[12] J. Chang, E. Blackburn, and A. T. Holmes. Direct observation of competition between superconductivity and charge density wave order in $YBa_2Cu_3O_{6.67}$. $Nature Physics, 67 : 871 - -876, 2012.$

[13] G. Ghiringhelli, M. Le Tacon, M. Minola, S. Blanco-Canosa, C. Mazzoli, N. B. Brookes, G. M. De Luca, A. Frano, D. G. Hawthorn, F. He, T. Loew, M. Moretti Sala, D. C. Peets, M. Salluzzo, E. Schierle, R. Sutarto, G. A. Sawatzky, E. Weschke, B. Keimer, and L. Braicovich. Long-Range Incommensurate Charge Fluctuations in (Y,Nd)$Ba_2Cu_3O_{6+x}$. *Science*, 337:821–825, 2012.

[14] Q. Li, M. Hücker, G. Gu, A. Tsvelik, and J. M. Tranquada. Two-Dimensional Superconducting Fluctuations in Stripe-Ordered $La_{1.875}Ba_{0.125}CuO_4$. *Physical Review Letters*, 99:067001, 2007.

[15] Q. Jie, S. J. Han, I. Dimitrov, J. M. Tranquada, and Q. Li. Transport properties of stripe-ordered high T_c cuprates. *Physica C*, 481:46–54, 2012.

[16] S. A. Kivelson, E. Fradkin, and V. J. Emery. Electronic liquid-crystal phases of a doped Mott insulator. *Nature*, 393:550–553, 1998.

[17] E. Berg, E. Fradkin, S. A. Kivelson, and J. M. Tranquada. Striped superconductors: how spin, charge and superconducting orders intertwine in the cuprates. *New Journal of Physics*, 11:115004, 2009.

[18] H.-J. Grafe, N. J. Curro, and B. L. Young. Charge order and low frequency spin dynamics in lanthanum cuprates revealed by Nuclear Magnetic Resonance. *The European Physical Journal*, 188:89–101, 2010.

[19] H.-J. Grafe. Nuclear magnetic and quadrupole resonance studies of the stripes materials. *Physica C: Superconductivity*, 481:93–100, 2012.

[20] J. M. Tranquada. Neutron scattering studies of antiferromagnetic correlations in cuprates. *Handbook of High-Temperature Superconductivity*, 2007.

[21] M. E. Ghazi. *High-resolution x-ray scattering studies of charge ordering in highly correlated electron systems, Doktorska disertacija, Sveučilište u Durhamu*. PhD thesis, 2002.

[22] H. Ulbrich and M. Braden. Neutron scattering studies on stripe phases in non-cuprate materials. *Physica C*, 481:31–45, 2012.

[23] H.-H. Wu, M. Buchholz, C. Trabant, C. F. Chang, a C. Komarek, F. Heigl, M. V. Zimmermann, M. Cwik, F. Nakamura, M. Braden, and C Schüß ler Langeheine. Charge stripe order near the surface of 12-percent doped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. *Nature communications*, 3:1023, 2012.

[24] H. Mook, P. Dai, and F. Doğan. Charge and Spin Structure in $YBa_2Cu_3O_{6.35}$. *Physical Review Letters*, 88:097004, 2002.

[25] V. Hinkov, S. Pailhes, P. Bourges, Y. Sidis, D. P. Chen, A. Ivanov, and Lin C. T. Kulakov, A., C. Berndhard, and B. Keimer. Two-dimensional geometry of spin excitations in the high-transition-temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. *Nature*, 430:650–654, 2004.

[26] V. Hinkov, D. Haug, B. Fauqué, P. Bourges, Y. Sidis, A. Ivanov, C. Bernhard, C. T. Lin, and B. Keimer. Electronic Liquid Crystal State in the High-Temperature Superconductor $YBa_2Cu_3O_{6.45}$. *Science*, 319:596–600, 2008.

[27] D. Haug, V. Hinkov, and Y. Sidis. Neutron scattering study of the magnetic phase diagram of underdoped $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. *New Journal of Physics*, 12:1–20, 2010.

[28] K. Segawa and Y. Ando. Transport Anomalies and the Role of Pseudogap in the 60-K Phase of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Physical Review Letters*, 86:4907–4910, 2001.

[29] S. Krämer and M. Mehring. Low-Temperature Charge Ordering in the Superconducting State of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Physical Review Letters*, 84:1636, 1999.

[30] B. Grevin, Y. Berthier, and G. Collin. In-plane charge modulation below T(c) and charge-density-wave correlations in the chain layer in $YBa_2Cu_3O_7$. *Physical Review Letters*, 85:1310–3, 2000.

[31] T. Wu, H. Mayaffre, S. Krämer, M. Horvatić, C. Berthier, W. N. Hardy, R. Liang, D. A. Bonn, and M.-H. Julien. Magnetic-field-induced charge-stripe order in the high-temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_y$. *Nature*, 477:191–4, 2011.

[32] C. Stingl, R. S. Perry, Y. Maeno, and P. Gegenwart. Symmetry-breaking lattice distortion in $Sr_3Ru_2O_7$. *Physical Review Letters*, 107:026404, 2011.

[33] R. Okazaki, T. Shibauchi, H. J. Shi, and Y. Haga. Rotational symmetry breaking in the hidden-order phase of URu_2Si_2. *Science*, 442:439–442, 2011.

[34] J. H. Chu, H. H. Kuo, J. G. Analytis, and I. R. Fisher. Divergent nematic susceptibility in an iron arsenide superconductor. *Science*, 1:1–8, 2012.

[35] S. A. Kivelson, I. P. Bindloss, E. Fradkin, V. Oganesyan, J. M. Tranquada, A. Kapitulnik, and C. Howald. How to detect fluctuating stripes in the high-temperature superconductors. *Review of Modern Physics*, 75:1201–1241, 2003.

[36] A. N. Lavrov, I. Tsukada, and Y. Ando. Normal-state conductivity in underdoped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ thin films: Search for nonlinear effects related to collective stripe motion. *Physical Review B*, 68:094506, 2003.

[37] J. Richard and P. Monceau. Temperature and pressure dependence of the nonlinear properties of $NbSe_3$. *Solid State Communications*, 33:635–639, 1980.

[38] G. Grüner. The dynamics of charge-density waves. *Reviews of modern physics*, 60:1129, 1988.

[39] G. Grüner, A. Zawadowski, and P.M. Chaikin. Nonlinear Conductivity and Noise due to Charge-Density-Wave Depinning in $NbSe_3$. *Physical Review Letters*, 46:511–515, 1981.

[40] L. Berthier. Dynamic heterogeneity in amorphous materials. *Physics*, 4:42, 2011.

[41] J.-P. Bouchaud and G. Biroli. Nonlinear susceptibility in glassy systems: A probe for cooperative dynamical length scales. *Physical Review B*, 72:064204, 2005.

[42] G. L. Miller, D. A. H. Robinson, and J. D. Wiley. Contactless measurement of semiconductor conductivity by radio frequency carrier power absorption. *Review of Scientific Instruments*, 47:799, 1976.

[43] N. Hegman, S. Meszaros, and K. Vad. Apparatus for complex AC magnetic susceptibility measurements in the radiofrequency range. *Measurement Science and Technology*, 6:33, 1995.

[44] S.-C. Lee, M. Sullivan, G. R. Ruchti, S. M. Anlage, B. S. Palmer, B. Maiorov, and E. Osquiguil. Doping-dependent nonlinear Meissner effect and spontaneous currents in high-temperature superconductors. *Physical Review B*, 71:014507, 2005.

[45] D. I. Mircea, H. Xu, and S. M. Anlage. Phase-sensitive harmonic measurements of microwave nonlinearities in cuprate thin films. *Physical Review B*, 80:144505, 2009.

[46] M. Došlić, D. Pelc, and M. Požek. Contactless measurement of nonlinear conductivity in the radio-frequency range. *The Review of scientific instruments*, 85:073905, 2014.

[47] E. Scott, J. Stettler, and J. A. Reimer. Utility of a tuneless plug and play transmission line probe. *Journal of Magnetic Resonance*, 221:117–119, 2012.

[48] T. M. Mishonov, N. Chéenne, D. Robbes, and J. O. Indekeu. Generation of 3rd and 5th harmonics in a thin superconducting film by temperature oscillations and isothermal nonlinear current response. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 26:291–296, 2002.

[49] N. Chéenne, T. Mishonov, and J. O. Indekeu. Observation of a sharp lambda peak in the third harmonic voltage response of high-T c superconductor thin films. *The European Physical Journal B - Condensed Matter*, 32:437–444, 2003.

[50] J. Fink, V. Soltwisch, J. Geck, E. Schierle, E. Weschke, and B. Büchner. Phase diagram of charge order in LaEuSrCu from resonant soft x-ray diffraction. *Physical Review B*, 83:092503, 2011.

[51] D. Pelc, M. Došlić, H.-J. Grafe, S.-H. Baek, and M. Požek. Hidden electronic order in a codoped high-T_c superconductor. *arXiv preprint arXiv: 1406.7836v1*, pages 1–7, 2014.

[52] N. Dean S. Kaiser A. Dienst M. C. Hoffmann S. Pyon T. Takayama H. Takagi D. Fausti, R. I. Tobey and A. Cavalleri. Light-induced superconductivity in a stripe-ordered cuprate. *Science*, 331:189–191, 2011.

[53] D. C. Johnston. The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides. *Advances in Physics*, 59:803–1061, 2010.

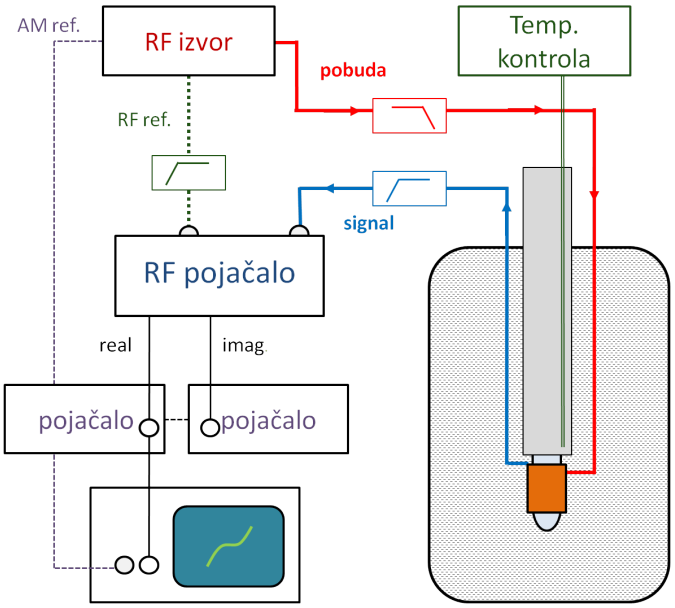
[54] A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. J. Singh, and D. Mandrus. Superconductivity at 22 K in Co-Doped $\mathrm{BaFe_2As_2}$ Crystals. *Physical Review Letters*, 101:117004, 2008.

[55] S. Aswartham, C. Nacke, G. Friemel, N. Leps, S. Wurmehl, N. Wizent, C. Hess, R. Klingeler, G. Behr, S. Singh, and B. Büchner. Single crystal growth and physical properties of superconducting ferro-pnictides Ba(Fe, Co)$_2$As$_2$ grown using self-flux and Bridgman techniques. *Journal of Crystal Growth*, 314:341–348, 2011.

[56] M. Došlić. Istraživanje dinamike virova u blizini supravoldjivog prijelaza mjerenjem nelinearne radiofrekventne vodljivosti, *Rad za Rektorovu nagradu Sveučilišta u Zagrebu*, 2014.

[57] M. W. Coffey and J. R. Clem. Unified theory of effects of vortex pinning and flux creep upon the rf surface impedance of type-II superconductors. *Physical Review Letters*, 67:15–18, 1991.

A Metoda mjerenja na niskim snagama



Slika A.1: Shematski prikaz mjerenja. Amplitudno modulirani signal frekvencije ω generira se u RF izvoru, filtrira i dovodi do uzorka. Inducirane nelinearne struje uzrokuju magnetsko polje koje inducira signal na rezonantnoj frekvenciji detekcijskog kruga. Signal prolazi kroz visokopropusni filtar i dolazi do RF fazno osjetljivog pojačala koji ga demodulira. Realni i imaginarni dio izlaza odvode se u dva zasebna niskofrekventna pojačala, koja su zaključana na frekvenciju modulacije izvora. Osciloskop u $X - Y$ modu služi kao vizualna kontrola tijekom mjerenja.

Za mjerenja na niskim snagama korištena je ista proba, uz drugačiju pobudu i detekciju. Umjesto spektrometra, pobudu je davao RF izvor, a za detekciju je korišten sustav fazno-osjetljivih pojačala.

Tijek mjerenja shematski je prikazan na Slici A.1. Signal frekvencije ω u megahercnom rasponu iz radiofrekventnog izvora SRS DS345 amplitudno je moduliran frekvencijom od 13 Hz. Frekvenciju pobude dodatno stabilizira vanjska referenca od 10 MHz koju daje frekventni brojač HP 5342A s kvarcnim rezonatorom. Pobuda iz izvora prolazi kroz niskopropusni filtar i dolazi do vrha probe na kojem je nerezonantni pobudni sklop.

Ako se u uzorku induciraju struje na rezonantnoj frekvenciji detekcijskog kruga, inducira se signal koji se drugim polukrutim koaksijalnim kabelom izvede iz kriostata i prolazi kroz visokopropusni filtar kako bi se uklonilo signal na frekvenciji pobude. Filtriranje pobudne frekvenicije prije pojačanja je ključno, budući da svako pojačalo ima određenu nelinearnu karakteristiku što bi uzrokovalo parazitske signale na frekvencijama viših harmonika. Signal se dovede do RF faznog pojačala SR844 koje služi kao detektor i demodulator. RF pojačalo je zaključano na referencu s TTL izlaza izvora, propuštenu kroz viskopropusni filtar koji eliminira prvi harmonik. RF

fazno pojačalo zaključava na najjači preostali harmonik, odnosno treći. Kvalitetnije zaključavanje i manji fazni šum postiže se korištenjem množitelja frekvencija vlastite izrade.

Dva izlaza s faznog pojačala su proporcionalna nekoj kombinaciji realne (u fazi s pobudom) i imaginarne (izvan faze) komponente ulaznog signala na referentnoj frekvenciji. Naše fazno pojačalo omogućuje četiri različite mogućnosti: realnu i imaginarnu komponentu, apsolutnu vrijednost te iznos faznog pomaka. Nominalno je irelevantno koji kanali se koriste, budući da je informacija sadržana u svakom paru ekvivalentna. Ispostavlja se da pri velikim osjetljivostima vrijednost faze više fluktuira, što znači da s pouzdanošću možemo analizirati samo apsolutnu vrijednost. U većini mjerenja su izlazi koje smo koristili bili apsolutna vrijednost i imaginarna komponenta, koja je namještanjem RF faze postavljena na nulu na višim temperaturama. Zbog nelinearnosti izvora i pojačala, postoji konstantni pozadinski signal, koji ne ovisi o temperaturi. Ako imaginarna komponenta nije zanemariva, ovaj sustavni pomak se ne može samo oduzeti. Apsolutna vrijednost signala bez pozadine R_{sig} može se izraziti preko mjerene apsolutne vrijednosti R (u kojoj je uključen pozadinski signal R_0) i imaginarne kompontente y:

$$R_{sig} = \sqrt{\left(R_0 - \sqrt{R^2 - y^2}\right)^2 + y^2}. \tag{A.1}$$

Valja naglasiti kako ovaj izraz vrijedi samo ako je pozadina imaginarne komponente y uklonjena, što se postiže namještanjem faze na višim temperaturama.

Kako bi se minimizirao pozadinski RF šum, signal prolazi još jedan stupanj pojačanja. Izlazi s radiofrekventnog fazno osetljivog pojačala odvode se na dva odvojena niskofrekventna fazno osjetljiva pojačala SRS 830 koja su zaključana na frekvenciju amplitudne modulacije signala. Standardnom GPIB komunikacijom izlazi s pojačala i sustava za temperaturnu kontrolu spojeni su na osobno računalo gdje su grafički prikazani i analizirani u realnom vremenu - pomoću programa napisanog u programskom jeziku $LabView$

Kao vizualna kontrola mjerenja poslužio je osciloskop u $X - Y$ modu rada. Trenutna amplituda pobudne struje spojena je na X kanal, dok je na Y kanal spojen radiofrekventni signal. Za mijenjanje vanjskog magnetskog polja koristili smo komercijalni supravodljivi 9 T magnet tvrtke *Oxford Instruments*.

B Viši harmonici na supravodljivom prijelazu

Slijedi kratak pregled rezultata, koji su inače izloženi u radu "Istraživanje dinamike virova u blizini supravodljivog prijelaza mjerenjem nelinearne radiofrekventne vodljivosti".

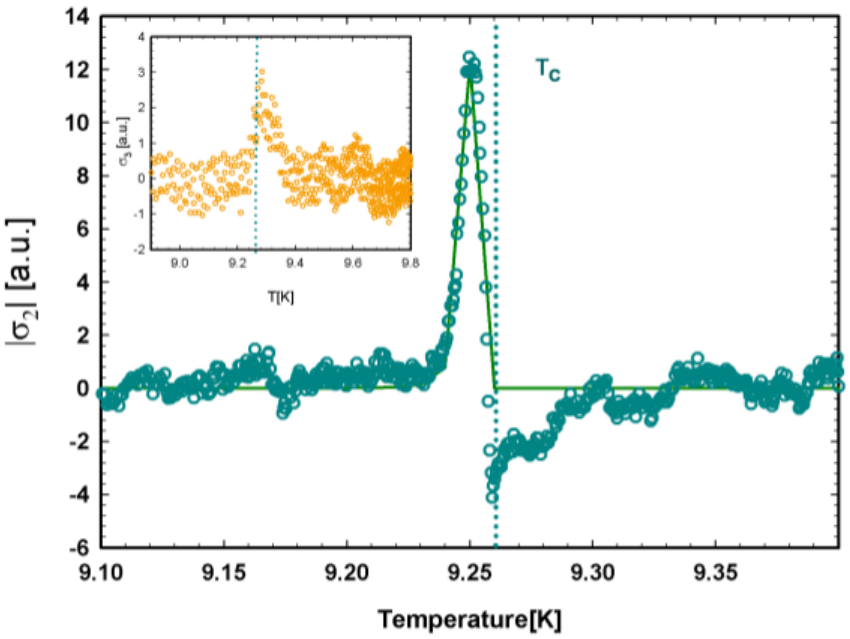
Izmjerili smo odziv vodljivosti na drugom i trećem harmoniku na ukupno devet monokristala i jednom orijentiranom prahu kuprata, te monokristalu niobija.

Kod svih uzoraka, treći harmonik imao je izražen maksimum na spravodljivom prijelazu. Slični signali su mjereni u osamdesetim godinama, uglavnom na YBCO-u, ali maksimum je bio mnogo uži (< 0.5 K). Objašnjenje, koje je tada ponudio Michael Coffey, pripisivalo je nelinearnost samosuglasnom odgovoru virova [57].

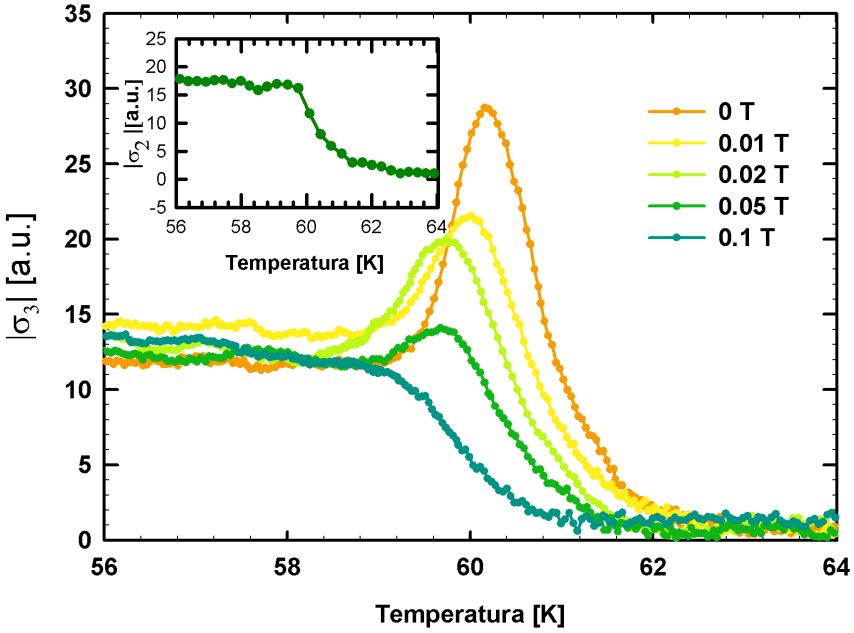
Ovaj model predviđa uski maksimum, kako u trećem tako i u drugom harmoniku. Točno to je izmjereno na monokristalu niobija, za koji su model i mjerenja prikazani na Slici B.1.

S druge strane, na svim kupratnim uzorcima, uključujući jedan praškasti, izmjeren je znatno širi maksimum u trećem harmoniku - od 3 K do 15 K - te *stepenica*, a ne maksimum, u drugom. U trećem harmoniku se također javlja stepenica, kao što je pokazano na Slici B.2. Uključimo li magnetsko polje, temperatura prijelaza će se sniziti, a pokazalo se kako amplituda maksimuma na T_c naglo pada u vanjskom magnetskom polju. Jakost ovog potisnuća ovisi od spoja do spoja, a najsustavnije je istražena na LSCO-u, za koji smo imali na raspolaganju pet dopiranja.

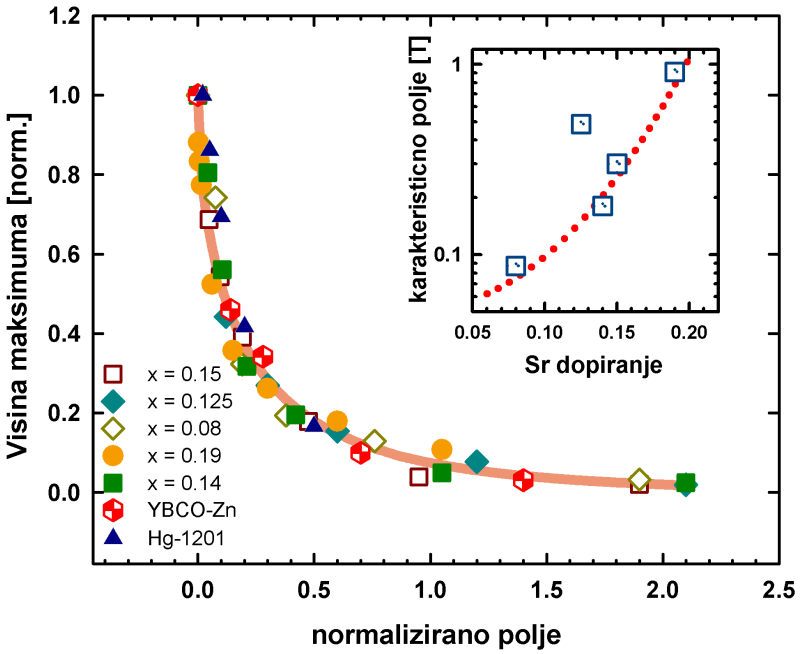
Sve mjerene krivulje ovisnosti trećeg harmonika o polju mogu se skalirati s jednim parametrom - karakterističnim poljem, i dobivena krivulja prikazana je na Slici B.3. Skalirane, sve izmjerene točke padaju na jednu krivulju, što pokazuje da je riječ o univerzalnoj pojavi, karakterističnoj za visokotemperaturne supravodiče, a ne općenita svojstva suprafluida. Karakteristično polje kojim su skalirane krivulje za razna dopiranja LSCO-a prikazano je na umetku na Slici B.3, i vidljivo je jasno odstupanje za $LSCO_{1/8}$. Upravo na tom dopiranju najizraženija je dvodimenzionalna priroda kuprata, što je moguć uzrok anomalije $1/8$. Usporedimo li širine maksimuma na raznim dopiranjima, možemo konstruirati fazni dijagram, koji je prikazan na Slici B.4. Vidimo kako područje na kojem se javlja treći harmonik ne prati udubinu na supravodljivoj kupoli, što također ide u prilog dvodimenzionalnoj prirodi odgovora. Usporedbe radi, ucrtani su i rezultati za T_c i početak supravodljivih fluktuacija dobiveni mikrovalnim mjerenjima.



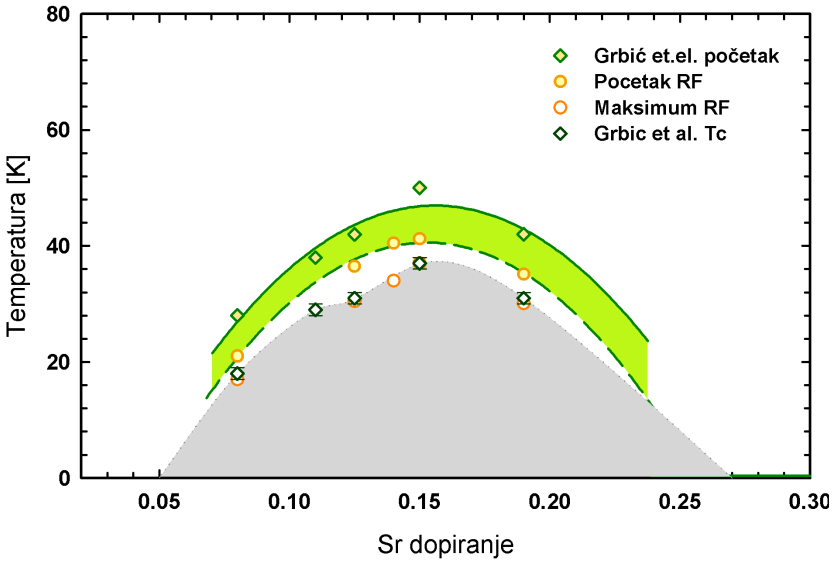
Slika B.1: Drugi harmonik mjeren na monokristalu niobija. Točke prikazuju mjerene vrijednosti, a puna crta rješenje Coffeyevog modela, s parametrima preuzetima iz literature.



Slika B.2: Treći harmonik uzorka YBCO orijentiranog praha dopiranog cinkom. Vidljiv je maksimum na supravodljivom prijelazu, koji se spušta na niže temperature s porastom magnetskog polja. U umetku je prikazan drugi harmonik.



Slika B.3: Sve mjerene ovisnosti trećeg harmonika u polju. Uzorci iz tri obitelji, i pet dopiranja LSCO-a, padaju na istu krivulju, skalirani jednim parametrom. Ovo ukazuje na univerzalnost mjerene pojave. U umetku je prikazana ovisnost karakterističnog polja o dopiranju – jasno je vidljivo odstupanje na dopiranju $p = 1/8$.



Slika B.4: Fazni dijagram LSCO-a. Temperature maksimuma odgovaraju T_c, kako su je odredili Grbić et al. [2] Niti početak nelinearnog odgovora niti supravodljive fluktuacije ne slijede potisnuće T_c na dopiranju $p = 1/8$, što ide u prilog teoriji o dvodimenzionalnoj supravodljivosti na tom dopiranju.