

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

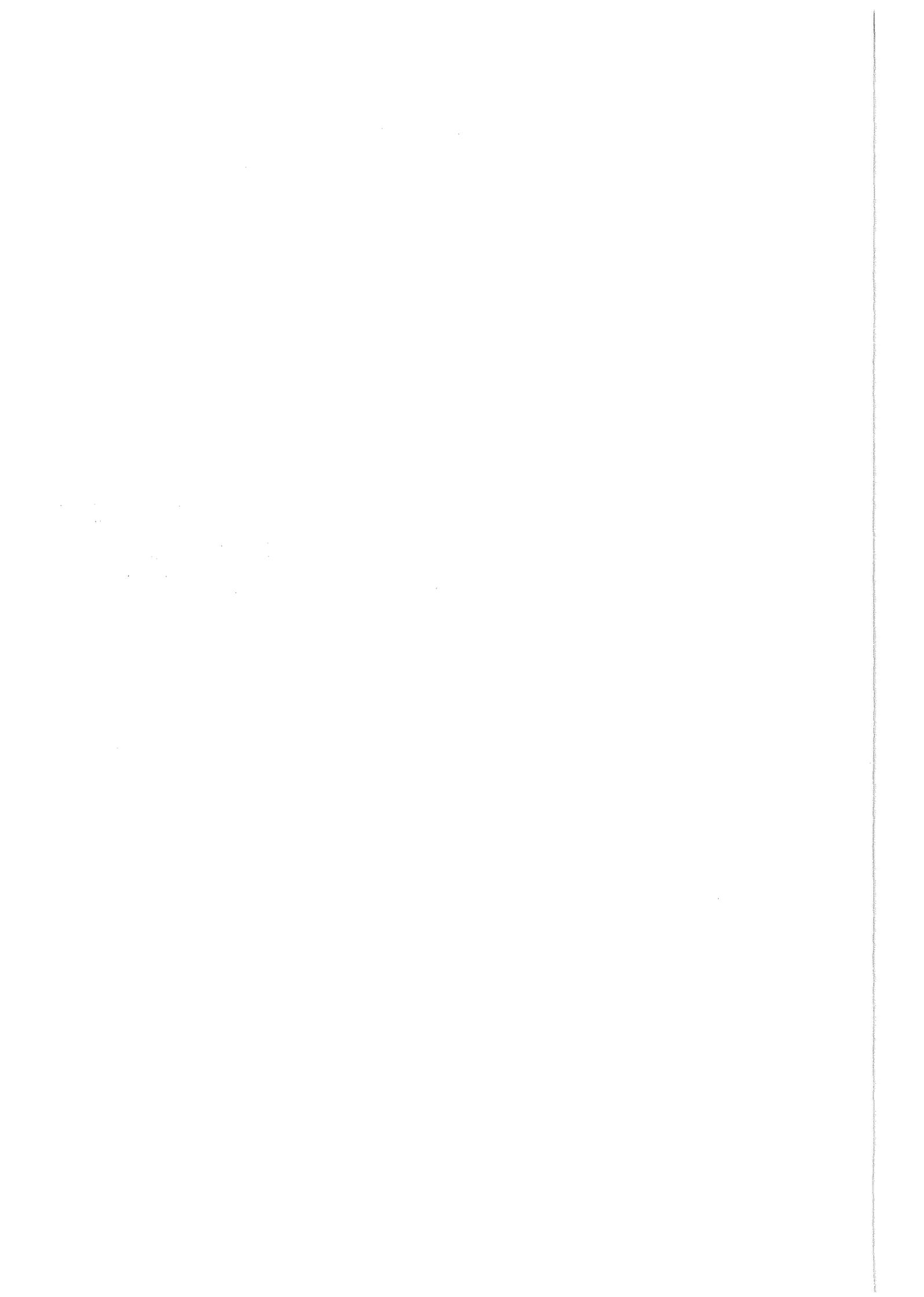
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5907

**Widerstandsanisotropie und
Hall-Effekt kalziumdotierter
YBa₂Cu₃O_x-Einkristalle**

T. Zenner

Institut für Technische Physik

Mai 1997



Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5907

**Widerstandsanisotropie und Hall-Effekt
kalziumdotierter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalle**

T. Zenner

Institut für Technische Physik

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1997

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Widerstandsanisotropie und Hall-Effekt kalziumdotierter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalle

Zusammenfassung: Es wurden die Widerstandsanisotropie und der Hall-Effekt kalziumdotierter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalle gemessen. Die hohe Spannungsauflösung von 5nV der dazu konzipierten Apparatur sowie die geringe Anzahl der benötigten Kontakte erlaubten die Untersuchung sehr kleiner Kristalle. Die Kristalle waren mittels EDX und elastischer Neutronenbeugung bzgl. ihrer Stöchiometrie und Struktur charakterisiert. Durch die Optimierung der Zuchtbedingungen standen Proben mit reiner Y-Platzbesetzung durch Ca bis 20% zur Verfügung. Die Neutronenbeugungsuntersuchungen ergaben, daß der Sauerstoffgehalt bei gleichen Beladungsbedingungen linear mit wachsendem Kalziumgehalt abnimmt.

Die Größe und Temperaturabhängigkeit der spezifischen Widerstände parallel und senkrecht zu den CuO_2 -Ebenen hängen im wesentlichen nur von der Lochkonzentration ab, unabhängig davon, ob die Dotierung durch Ca oder O stattfand.

Während die inversen Hallkonstanten $\frac{1}{eR_H}$ für verschiedene Ca-Gehalte ein uneinheitliches Bild liefern, zeigt der Hallwinkel ($\cot \Theta_H = \frac{\rho_{11}}{eR_H}$) ein sehr systematisches Verhalten. Er variiert quadratisch mit der Temperatur und extrapoliert auf einen Ordinatenabschnitt, der unabhängig vom Sauerstoffgehalt mit zunehmendem Ca-Gehalt anwächst. Daraus kann man schließen, daß Ca neben der Dotierung von Löchern auch paarbrechende Streuzentren erzeugt, wodurch die Absenkung der maximal zu erreichenden Übergangstemperatur mit zunehmendem Ca-Gehalt erklärt werden kann.

Resistivity Anisotropy and Hall-Effect of Ca-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Single Crystals

Abstract: The anisotropy of the resistivity as well as the Hall Effect of Ca-doped single crystals were measured. The high resolution of the developed apparatus and the few electrical contacts needed for the measurements made it possible to investigate very small crystals. The stoichiometry and structure were determined by EDX analysis and elastic neutron scattering. By optimising the procedure of crystal growth it was possible to reach 20% Ca-doping solely on Y sites. From neutron scattering data we found that, for fixed annealing conditions, the O-content decreases linearly with Ca-doping. The temperature dependence of the resistivity parallel and perpendicular to the CuO_2 -planes depends mainly on the hole concentration, regardless whether the holes are introduced by Ca or O.

Whereas the inverse Hall constant $\frac{1}{eR_H}$ shows no systematic behaviour, the Hall angle ($\cot \Theta_H = \frac{\rho_{11}}{eR_H}$) varies quadratically with temperature and extrapolates to a Ca-dependent intersection with the ordinate. This indicates that Ca introduces not only holes, but also pairbreaking scattering centers which are responsible for the decrease of the maximum value of $T_c(x)$ as a function of Ca content.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Das $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$-System	9
3	Die Meßmethode	13
3.1	Der Halleffekt	13
3.2	Die Widerstandsanisotropie	16
4	Der experimentelle Aufbau	19
4.1	Die Meßanordnung	19
4.2	Der Meßeinsatz	22
5	Die Proben	25
5.1	Herstellung	25
5.2	Stoichiometrie	27
5.2.1	Kalziumverteilung	27
5.2.2	Sauerstoffgehalt	29
5.3	Vorbereitung der Proben	31
5.3.1	Kontaktierung	31
6	Theorie	35
6.1	Das Ein-Band-Hubbard-Modell	36
6.2	Das Bi-Polaronen-Modell	38
6.3	Das RVB-Modell	39
6.3.1	Der Widerstand	42
6.3.2	Der Halleffekt	42
6.4	Schlußbemerkungen zum Theorieteil	43
7	Die Meßergebnisse	47
7.1	Die supraleitende Übergangstemperatur	48

7.2 Ebenenwiderstand und Halleffekt	50
7.3 Widerstand senkrecht zu den Ebenen	57
7.4 Diskussion der Meßergebnisse	61
8 Zusammenfassung	69
Literaturverzeichnis	71
Abbildungsverzeichnis	77

Kapitel 1

Einleitung

Die Entdeckung der Supraleitung im La-Ba-Cu-O-System, durch Bednorz und Müller[1] im Jahre 1986, gehört vermutlich zu den seltenen Fällen, in denen sowohl Technologie als auch Grundlagenforschung einen enormen Aufschwung erlebten.

So sind es nicht nur die ausgesprochen hohen supraleitenden Übergangstemperaturen T_c dieser Stoffklasse, deren Rekord bei der Verbindung $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ bei etwa 135K liegt[2] und deren Anwendungspotential damit sofort auf der Hand liegt. Die Stoffklasse der Kuprate selbst ist höchst außergewöhnlich.

Durch Legieren mit Strontium beispielsweise in La_2CuO_4 werden Ladungsträger dotiert, und es ergibt sich das in Abbildung 1.1 gezeigte prinzipielle Phasendiagramm[3].

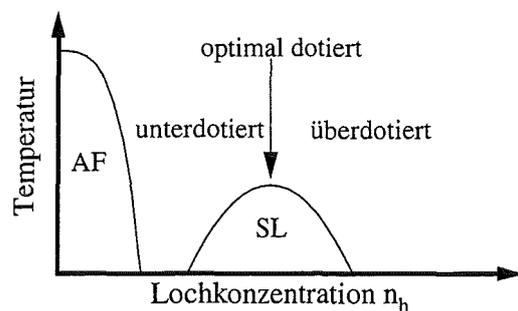


Abbildung 1.1: Das idealisierte (T, n_h) -Phasendiagramm, AF bedeutet dabei Antiferromagnetischer Isolator und SL Supraleiter.

Da die Übergangstemperatur nach der BCS-Beziehung[4]

$$T_c \sim e^{-\frac{1}{Nv}} \quad (1.1)$$

mit der Zustandsdichte N an der Fermikante und der Kopplungsstärke V zwischen den Elektronen verbunden ist, kam man zu der Idee einer Singularität in der Zustandsdichte, die man durch die Dotierung mit Ladungsträgern abtastet, was ein hohes T_c sowie seine parabolische Abhängigkeit von n_h erklären könnte[5].

Ein anderer Ansatz gründet sich auf die antiferromagnetische Ordnung der undotierten Ausgangssubstanzen. Hierbei startet man als „einfachsten“ Ansatz mit dem Hubbardmodell. Die Entwicklung dieses Modells hat durch die Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleitung einen enormen Aufschwung erlebt und hat in ihren verschiedenen Ausprägungen viel zum Verständnis der neuen Supraleiter beigetragen.

Die normalleitenden Eigenschaften der Kuprate sind, ebenso wie ihr hohes T_c , sehr exotisch. So zeigt die Hallkonstante R_H eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit, die nicht durch eine k -abhängige Relaxationszeit zu erklären ist, da dann die Hallkonstante bereits bei einem Bruchteil 0.2 – 0.4 der Debeyetemperatur Θ_D sättigen würde[84]. Auch zeigt der Widerstand parallel zu den CuO_2 -Ebenen weder bei tiefen Temperaturen einen Restwiderstand noch eine Sättigung bei hohen Temperaturen, wenn die mittlere freie Weglänge kleiner als der Gitterabstand wird[6, 88]. Ferner gibt es Bereiche im (T, n_h) -Phasendiagramm, in denen der Widerstand parallel zu den CuO_2 -Ebenen eine positive Steigung aufweist, wo hingegen der Widerstand senkrecht zu ihnen eine negative Steigung besitzt.

Die Untersuchung der Transporteigenschaften in den Kuprat-Supraleitern, in Abhängigkeit der Lochkonzentration, kann somit zum Verständnis dieser Systeme beitragen, indem man sie mit den Vorhersagen verschiedener Modelle vergleicht.

Wie oben schon erwähnt, geschieht die Ladungsträgerdotierung bei den Kupraten durch chemische Substitution von bestimmten Elementen. Das bedeutet aber in der Praxis, daß man für jede gewünschte Ladungsträgerkonzentration einen eigenen Kristall herstellen muß. Wegen der Komplexität der Kuprate sind Schwankungen und versteckte Parameter bei der Kristallzucht nicht auszuschließen, so daß ein direkter Vergleich zweier Proben mit verschiedenen Ladungsträgerkonzentrationen schwer ist.

Eine glückliche Ausnahme macht $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, bei dem man durch nachträgliche Sauerstoffbehandlung die Ladungsträgerkonzentration variieren kann.

Leider überdeckt diese Verbindung nicht den gesamten, in Abbildung 1.1 auf Seite 5 skizzierten Ladungsträgerbereich, da $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bei $x=7.0$ nur leicht überdotiert ist. Die Ladungsträgerkonzentration kann jedoch weiter erhöht werden, indem man über einen weiteren Kanal Ladungsträger dotiert. Dies geschieht durch die partielle Substitution des dreifach positiven Yttriums Y^{3+} durch das zweiwertige Kalzium Ca^{2+} , das, da es nur 2 Elektronen an das System abgibt, ein Loch zu der Struktur beiträgt. Hat man solch einen Kristall hergestellt, kann man wieder die Ladungsträgerkonzentration durch den Sauerstoffgehalt variieren und weiter in den überdotierten Bereich vordringen.

Solche Experimente sind bereits früh durchgeführt worden, und man fand, daß kalziumdotierte Proben bereits bei einem Sauerstoffgehalt von $x=6.0$ einen supraleitenden Übergang zeigen[7]. Seither sind an Sinterproben viele Untersuchungen an diesem $(\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System gemacht worden[8–17, 33, 34].

Messungen an Einkristallen fehlen hingegen bis zum heutigen Zeitpunkt gänzlich. Diese sind jedoch notwendig, da ohne sie keine genauen Strukturuntersuchungen oder Anisotropiemessungen möglich sind. Auch die Bestimmung der Stöchiometrie ist bei Sinterkörpern schwierig, da für die Röntgen- und Neutronenstrukturanalyse nur wenige verwertbare Reflexe vorhanden sind und die EDX-Analyse über einen großen Bereich integriert, so daß man zwar einen bestimmten Kalziumgehalt der Probe angeben kann, aber nicht weiß, ob es wirklich in der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Struktur gelöst oder als Ausscheidung vorliegt. Die gravimetrische Bestimmung des Sauerstoffgehaltes bedarf, wegen der möglichen Adsorption auf der großen Oberfläche von Sinterkörpern, einer Bestätigung durch exakte Neutronenbeugungsdaten an Einkristallen.

Ich möchte in dieser Arbeit eine Apparatur zur Messung von Widerständen und Hallkonstanten vorstellen. Mit dieser Apparatur habe ich die Widerstände parallel und senkrecht zu den CuO_2 -Ebenen, ρ_{ab} und ρ_c , sowie die Hallkonstante R_H von kalziumdotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen gemessen, die mittels Neutronenbeugung und EDX-Analyse bezüglich ihrer Struktur und Stöchiometrie charakterisiert wurden[30, 31]. Es soll weiter ein Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes von kalziumdotierten Einkristallen vorgestellt werden, das durch die begleitenden Neutronenmessungen überprüft wurde. Zusammen mit Messungen der spezifischen Wärme werde ich die Verteilung der durch Kalzium dotierten Löcher auf die CuO_2 -Ebenen und CuO -Ketten diskutieren. Die Transporteigenschaften werden in Abhängigkeit sowohl des Sauerstoff- als auch des Kalziumgehaltes dargestellt und ihre

Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration diskutiert. Der Vergleich mit theoretischen Vorhersagen wird zeigen, daß die Temperaturverläufe der Widerstände und Hallkonstanten in charakteristischer Weise von der Lochkonzentration abhängen, so daß anhand der Temperaturabhängigkeiten relative Aussagen über den Dotierungsgrad der Probe möglich sind.

Kapitel 2

Das $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System

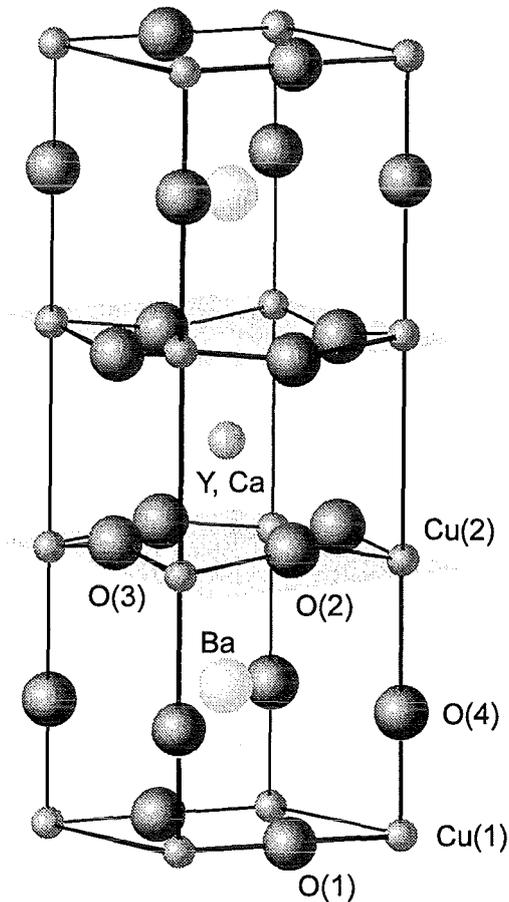
Schon kurz nach Entdeckung der Supraleitung in $\text{La}_{2-z}\text{Ba}_z\text{CuO}_4$ und bald darauf auch in $\text{La}_{2-z}\text{Sr}_z\text{CuO}_4$ konnte man zeigen, daß das Anlegen von hydrostatischem Druck T_c erhöht[18, 20]. Daraus entstand die Idee, Verbindungen mit höherer Übergangstemperatur zu erhalten, indem man statt des äußeren Drucks inneren chemischen Druck durch die Substitution des Lanthans durch ein kleineres Ion erzeugt, was dann zu der Entdeckung des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ führte[21]. Allerdings kristallisierte diese neue Substanz nicht in der gewohnten Struktur des $\text{La}_{2-z}\text{Sr}_z\text{CuO}_4$, sondern in der in Abbildung 2.1 auf der nächsten Seite gezeigten.

Während sich bei $\text{La}_{2-z}\text{Sr}_z\text{CuO}_4$ CuO_2 - und LaO -Ebenen abwechseln, ist die Einheitszelle des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ komplizierter. Man sieht in der Abbildung 2.1, daß hier zwei CuO_2 -Ebenen pro Einheitszelle existieren. Diese sind durch eine YO -Ebene getrennt sind. Zudem enthält die Struktur noch eine CuO -Kette, die ihrerseits durch eine BaO -Ebene von den Ebenen getrennt ist.

Die Ladungsträgerkonzentration ist durch den Sauerstoffgehalt und den Ordnungszustand in den Ketten gegeben. Diesen kann man nach der Kristallzüchtung durch geeignete Temperatur- und Druckbehandlung zwischen 0.0 und 1.0 ändern, so daß man an ein und demselben Kristall Messungen bei verschiedenen Ladungsträgerkonzentrationen vornehmen kann. Leider ist die Beziehung zwischen Ladungsträgerkonzentration n_h und Sauerstoffgehalt x nicht so einfach wie bei $\text{La}_{2-z}\text{Sr}_z\text{CuO}_4$, wo $n_h = z$ gilt.

Die Abbildung 2.2 auf Seite 11 zeigt 3 verschiedene Möglichkeiten, ein Sauerstoffatom in eine Kette einzubauen.

Sind die Ketten völlig leer, wie es links im Bild gezeigt ist, und ein Sauerstoffatom kommt neu hinzu, so erhält es von seinen Nachbarkupferatomen jeweils ein Elektron, und der Ladungsausgleich geschieht lokal, so daß die-

Abbildung 2.1: Struktur von $YBa_2Cu_3O_x$

se Konfiguration keine Ladungsträger in den CuO_2 -Ebenen induziert. Haben sich bereits Kettenstücke gebildet, und wird das neue Sauerstoffatom am Ende einer solchen eingebaut, wie es der mittlere Teil der Abbildung 2.2 zeigt, so kann es nur von seinem oberen Nachbarn ein Elektron bekommen, da der untere seines bereits abgegeben hat. Es benötigt also aus der Umgebung ein weiteres Elektron.

Verbindet nun das hinzukommende Elektron 2 Kettenstücke miteinander, so müssen beide Elektronen zur Herstellung des O^{2-} -Zustandes aus der Umgebung kommen.

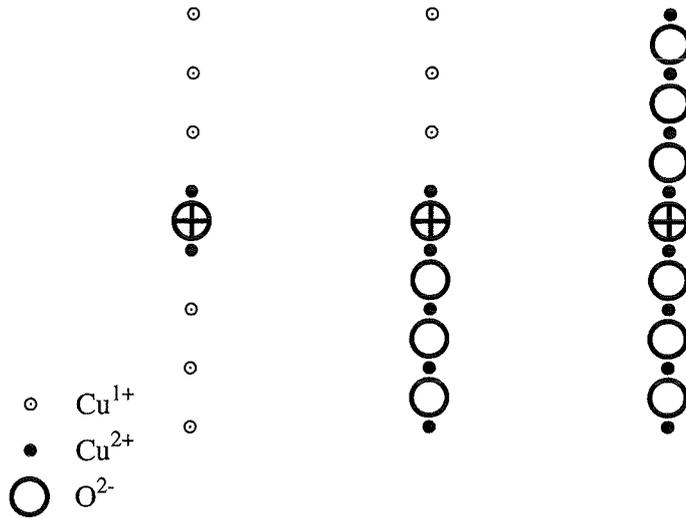


Abbildung 2.2: Prinzip der Ladungsträgerdotierung durch Sauerstoff in den Ketten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Die mit einem + versehenen Kreise sind die hinzukommenden Sauerstoffatome (Nach Referenz[22]).

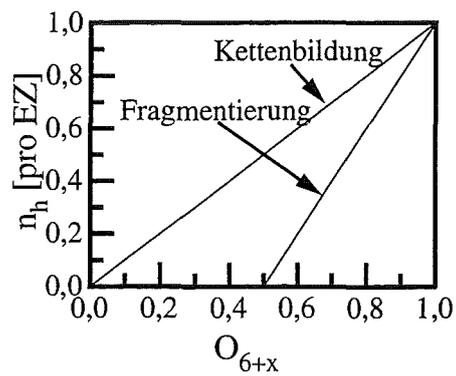


Abbildung 2.3: $n_h(x)$ für die zwei extremen Fälle der maximalen Fragmentierung bzw. maximalen Kettenlänge nach Referenz[22].

Es gibt also die Möglichkeiten, zwei, ein oder kein Loch durch Sauerstoffdotierung zu erzeugen. Je nachdem, ob das System bevorzugt Ketten bildet oder möglichst stark fragmentiert bleiben möchte, bewegen sich die $n_h(x)$ -Kurven zwischen den in Abbildung 2.3 gezeigten Extremen.

Das $YBa_2Cu_3O_x$ -System gehört dabei eher zu dem erstgenannten Typ, der Kettenbildung bevorzugt, was man an der Ausbildung der sog. Ortho II Phase sehen kann, wo bei einem Sauerstoffgehalt von $x=6.5$ jede zweite Kette ganz voll und ihre Nachbarkette ganz leer ist[23].

Man muß aber darauf achten, wie die Proben nach der Sauerstoffbeladung behandelt wurden, denn es gehört zu jedem Temperatur/Druck Tupel nicht nur ein Gleichgewichtssauerstoffgehalt x , sondern auch ein Ordnungsgrad. Die in meinen Experimenten verwendeten Kristalle wurden deshalb von ihrer Beladungstemperatur, die zwischen 380°C und 600°C lag, innerhalb weniger Sekunden auf 77K abgeschreckt. Bei der nachfolgenden Kontaktierung wurden sie auf etwa 150°C aufgeheizt, was wegen der langsamen Kinetik den Sauerstoffgehalt nicht änderte. Das bedeutet also, daß die in dieser Arbeit verwendeten Kristalle die den Beladungsbedingungen entsprechenden Sauerstoffgehalte mit einem Ordnungsgrad von 150°C haben.

Kapitel 3

Die Meßmethode

In diesem Kapitel möchte ich die Grundlagen für die Messungen des longitudinalen Widerstandes und des Hall-Effektes sowie der Widerstandsanisotropie darstellen.

3.1 Der Halleffekt

Allgemein gilt

$$\vec{E} = \sigma^{-1}(H) \cdot \vec{J}. \quad (3.1)$$

Wegen der Onsagerschen Reziprozitätsrelation

$$\sigma(H) = [\sigma(-H)]^t \quad (3.2)$$

kann man $\sigma^{-1}(H)$ in einen geraden Anteil ρ und einen ungeraden Anteil R bezüglich des Magnetfeldes aufteilen, so daß sich Gleichung 3.1 in Komponentenschreibweise als

$$E_i = \rho_{ij}(H) \cdot J_j + \epsilon_{ijk} \cdot J_j \cdot R_k(H) \quad (3.3)$$

schreiben läßt[24]. Dabei ist

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} = 1 & \text{für } ijk = 123, 231, 312 \\ = -1 & \text{für } ijk = 213, 321, 132 \\ = 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.4)$$

Entwickelt man nun $\rho_{ij}(H)$ und $R_k(H)$ nach kleinen Magnetfeldern, so ergibt sich

$$\rho_{ij}(H) = \tilde{\rho}_{ij} + \tilde{\rho}_{ij,mn} \cdot H_m H_n + \dots \quad (3.5)$$

$$R_k(H) = R_{k,m} \cdot H_m + R_{k,mno} \cdot H_m H_n H_o + \dots \quad (3.6)$$

Berücksichtigt man die Symmetrie des Kristalls, die in dem uns interessierenden Fall des $(Y_{1-y}Ca_y)Ba_2Cu_3O_x$ mindestens mmm in internationaler Nomenklatur ist, sowie die übliche Meßanordnung mit dem Magnetfeld parallel zu einer Kristallrichtung $(0, 0, H_3)$ und dem Strom in einer dazu senkrechten Richtung $(J_1, 0, 0)$, so vereinfacht sich Gleichung 3.3 zu

$$\begin{aligned} E_1 &= \underbrace{(\tilde{\rho}_{11} + \tilde{\rho}_{11,33} H_3^2)}_{=:\rho_{11}} J_1 \\ E_2 &= \underbrace{(R_{33} H_3 + R_{3,333} H_3^3)}_{=:\rho_{12}(=R_H \cdot B)} J_1 \\ E_3 &= 0. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Man sieht hier an den Gleichungen 3.7, daß die Widerstandskomponenten senkrecht zur Stromrichtung ungerade Funktionen des Magnetfeldes sind, während sie in Stromrichtung gerade Funktionen des Feldes sind.

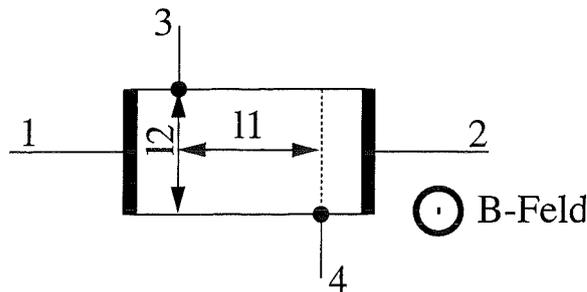


Abbildung 3.1: Skizze für die Messung des Halleffektes

In einer Meßanordnung, wie sie in Abbildung 3.1 gezeigt ist, kann man nun simultan den longitudinalen sowie den transversalen Widerstand, ρ_{11} und ρ_{12} ,

messen. Fließt der Strom I über die Kontakte 12 und erfolgt der Spannungsabgriff U über die Kontakte 34, so folgt für die zwei gesuchten Widerstände

$$\rho_{11} = \frac{A}{2l_1} \cdot (R_{1234}(H) + R_{1234}(-H)) \quad (3.8)$$

$$\rho_{12} = \frac{A}{2l_2} \cdot (R_{1234}(H) - R_{1234}(-H)), \quad (3.9)$$

$$(3.10)$$

wobei A die vom Strom durchsetzte Fläche und

$$R_{ijkl} = \frac{U_{kl}}{I_{ij}} \quad (3.11)$$

die Strom-Spannungsverhältnisse sind. In der Praxis ist die Feldumkehr leider nicht möglich. Die weitere Reziprozitätsrelation[25]

$$R_{ijkl}(H) = R_{klij}(-H) \quad (3.12)$$

löst dieses Problem. Sie besagt, daß der Austausch der Strom- und Spannungszuführungen den gleichen Effekt hat wie die Umkehr des statischen magnetischen Feldes. Gleichungen 3.8 und 3.9 lauten dann also

$$\rho_{11} = \frac{A}{2l_1} \cdot (R_{1234}(H) + R_{3412}(H)) \quad (3.13)$$

$$\rho_{12} = \frac{A}{2l_2} \cdot (R_{1234}(H) - R_{3412}(H)) . \quad (3.14)$$

Hierbei sind Thermospannungen Δ noch nicht berücksichtigt. Da diese von der Stromrichtung unabhängig sind, erhält man durch Stromumkehr

$$U_{kl}^{(1)} = +\tilde{R}_{ijkl}I_{ij} + \Delta \quad (3.15)$$

$$U_{kl}^{(2)} = -\tilde{R}_{ijkl}I_{ij} + \Delta \quad (3.16)$$

und, nach Subtraktion der beiden Gleichungen 3.15 und 3.16, die thermospannungsfreien Widerstände \tilde{R}_{ijkl} , so daß sich die Gleichungen 3.13 und 3.14 in ihrer endgültigen Form

$$\rho_{11} = \frac{A}{4l_1} \cdot ((R_{1234}(H) - R_{2134}(H)) + (R_{3412}(H) - R_{4312}(H))) \quad (3.17)$$

$$\rho_{12} = \frac{A}{4l_2} \cdot ((R_{1234}(H) - R_{2134}(H)) - (R_{3412}(H) - R_{4312}(H))) \quad (3.18)$$

schreiben lassen.

3.2 Die Widerstandsanisotropie

Eine normale „Vierpunkt“-Messung, wie sie in Abbildung 3.2a gezeigt ist, eignet sich bei den hier interessierenden Kristallen aus mehreren Gründen nicht. Zum einen sind die Kristalle in c-Richtung nur etwa $100\mu - 200\mu$ dick, so daß eine solche Kontaktierung ausgeschlossen ist.

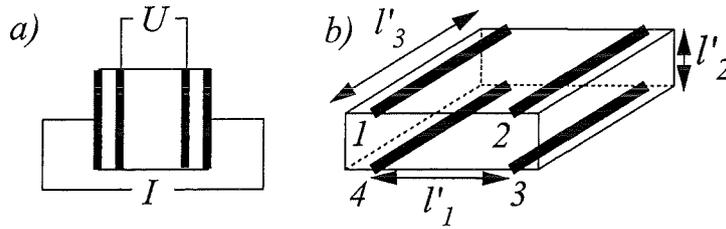


Abbildung 3.2: Skizze der Kontaktanordnung bei a), der sog. Vierpunktmethode, und b), der Montgomery-Methode.

Zum anderen kann man mit dieser Methode immer nur einen Widerstand bestimmen, so daß zur Messung der Anisotropie 2 Kristalle nötig wären. Aufgrund der Komplexität der $(Y_{1-y}Ca_y)Ba_2Cu_3O_x$ -Struktur sind probenabhängige Schwankungen der physikalischen Eigenschaften nicht auszuschließen. Es ist deshalb ein Verfahren nötig, mit dem man mit möglichst wenigen Kontakten Widerstände für verschiedene Kristallrichtungen simultan messen kann. Diese Eigenschaft hat das Montgomery-Verfahren[26], das ich im folgenden skizzieren möchte.

In der in Abbildung 3.2b angegebenen Geometrie gilt für den Widerstand ρ eines isotropen Mediums[27]

$$\rho = H\left(\frac{l_2}{l_1}\right) \cdot l_3 \cdot R_{1234}. \quad (3.19)$$

Die Funktion H ist durch

$$H\left(\frac{l_2}{l_1}\right) = \frac{\pi}{4} \left\{ 2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \ln \left[\frac{1 + q^{2n+1}}{1 - q^{2n+1}} \right] \right\}^{-1} \quad (3.20)$$

$$= \frac{\pi}{4} \left\{ \ln \left[\frac{1 + \sum_{l=1}^{\infty} 2 \cdot q^{l^2}}{1 + \sum_{l=1}^{\infty} 2 \cdot (-q)^{l^2}} \right] \right\}^{-1} \quad (3.21)$$

gegeben, wobei zur Abkürzung

$$q = \exp\left(-\pi \frac{l_2}{l_1}\right) \quad (3.22)$$

geschrieben wurde.

Die Umformung von Gleichung 3.20 zu Gleichung 3.21 ist dabei für die numerische Analyse wesentlich, da zwar die in Abbildung 3.3 gezeigte Funktion H recht „harmlos“ ist, die zu ihrer Berechnung nötigen Summen jedoch sehr schnell sehr groß werden und eine Berechnung nach Gleichung 3.20 auf einem normalen PC an einem Überlauf bei der Summation scheitert. Es ist deshalb

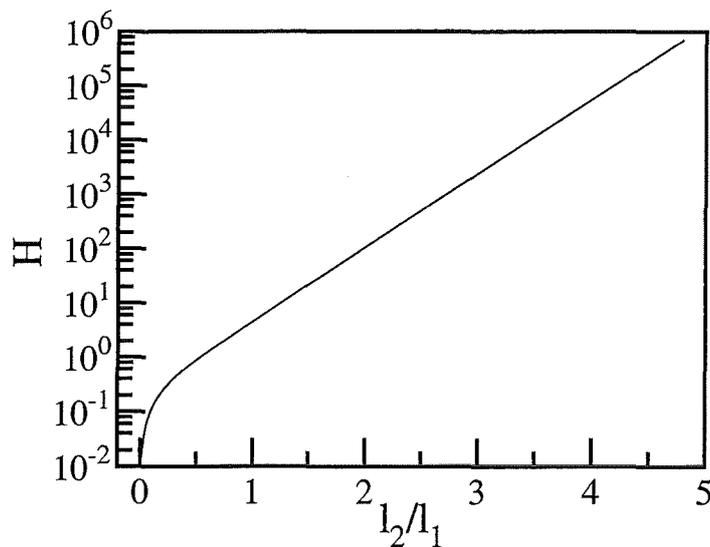


Abbildung 3.3: Die Funktion H zur Berechnung der Widerstandsanisotropie.

eine Analyse nach Gleichung 3.21 nötig, bei der diese Probleme nicht auftreten.

Für den uns interessierenden Fall des anisotropen Kristalls führt man eine Transformation von dem anisotropen auf einen isotropen Kristall, gemäß

$$l_i = l'_i \sqrt{\frac{\rho'_i}{\rho}} \quad (3.23)$$

$$\rho = \sqrt{\rho'_1 \rho'_2}, \quad (3.24)$$

durch, bei dem dieselben Strom-Spannungsverhältnisse $R_{ijkl} = \frac{U_{kl}}{I_{ij}}$ wie im anisotropen Fall gemessen werden. Dabei beziehen sich die gestrichelten Koordinaten auf den anisotropen und die ungestrichelten auf den isotropen Fall. Dann gilt, analog zu Gleichung 3.19, mit $x = \frac{l'_2}{l'_1}$

$$\rho = H(x) \cdot l'_3 \cdot R_{1234}. \quad (3.25)$$

Mißt man nun die zwei Widerstände R_{1234} und R_{1423} , die analog zu Gleichungen 3.15 und 3.16 auf Seite 15 durch Stromumkehr von etwaigen Thermospannungen befreit sind, so folgt nach Gleichung 3.25

$$\div \begin{cases} \rho = H(x) \cdot l'_3 \cdot R_{1234} \\ \rho = H(\frac{1}{x}) \cdot l'_3 \cdot R_{1423} \end{cases} \Rightarrow 1 = \frac{H(x)}{H(\frac{1}{x})} \cdot \frac{R_{1234}}{R_{1423}}. \quad (3.26)$$

Aus der numerischen Lösung dieser Gleichung bestimmt man x . Mit den Transformationsgleichungen 3.23 und 3.24 folgt nun

$$\sqrt{\frac{\rho'_2}{\rho'_1}} = x \cdot \frac{l'_1}{l'_2} \quad (3.27)$$

$$\sqrt{\rho'_1 \rho'_2} = H(x) \cdot l'_3 \cdot R_{1234}, \quad (3.28)$$

woraus man die spezifischen Widerstände gemäß

$$\rho'_1 = \sqrt{\rho'_1 \rho'_2} \div \sqrt{\frac{\rho'_2}{\rho'_1}} \quad (3.29)$$

$$\rho'_2 = \sqrt{\rho'_1 \rho'_2} \cdot \sqrt{\frac{\rho'_2}{\rho'_1}} \quad (3.30)$$

bestimmen kann.

Kapitel 4

Der experimentelle Aufbau

4.1 Die Meßanordnung

Wie in Kapitel 3 auf Seite 13ff gezeigt, benötigen die Messungen des Widerstandes und des Halleffektes sowie der Widerstandsanisotropie jeweils 4 Zuleitungen für Strom und Spannung, die je nach Bedarf verschieden kombiniert werden müssen. Die dazu benötigte Meßanordnung zeigt die Abbildung 4.1 auf der nächsten Seite.

Das Kernstück ist dabei der Meßstellenumschalter mit zweimal 10 Kanälen. Der von der Stromquelle (Knick J 152) gelieferte Meßstrom wird über den einen Kanal des Meßstellenumschalters zur Probe geführt. Über den zweiten Kanal erfolgt der Spannungsabgriff durch ein Nanovoltmeter (Keithley 182). Um den Effekt von Thermospannungen klein zu halten, sind die 4 Zuleitungen ohne Lötstellen von der Probe zum Meßstellenumschalter geführt.

Wie die Abbildung 4.2a zeigt, ist die Abweichung des wirklich ausgegebenen Stroms vom Vorgabewert etwa $3 \cdot 10^{-4}$, mit einem Rauschen von etwa $3 \cdot 10^{-5}$. Da also das Rauschen eine Größenordnung kleiner ist als die relative Abweichung des Ausgabewertes, wird der Strom mit einem Digitalmultimeter (HP 34401A) ebenfalls gemessen.

Die in der Abbildung 4.2b gezeigte Auflösung des Nanovoltmeters beträgt $\pm 5 \text{ nV}$. Diese Werte beziehen sich auf den Betrieb im Meßaufbau, d. h., das Rauschen des Meßstellenumschalters und aller anderen Komponenten sind hierbei schon berücksichtigt.

Als Temperaturmeßwiderstand wird ein Cernox-Widerstand (CX-1070-C0, Serie-Nr. X03668) der Firma Lakeshore verwendet. Dieser Widerstandstyp zeichnet sich durch eine sehr kleine Magnetfeldabhängigkeit aus, die selbst

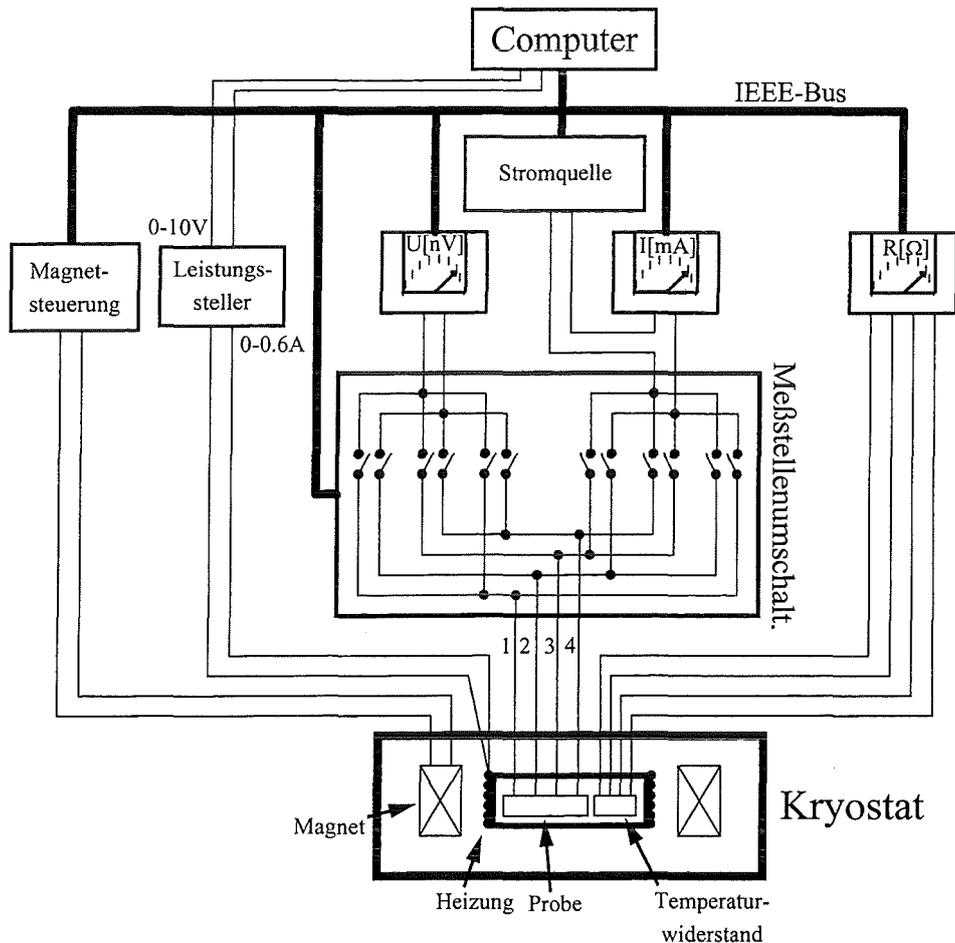


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Meßanordnung. Die Numerierung der Leitungen entspricht denen in Abbildung 3.1 und 3.2 auf den Seiten 14 und 16.

bei 4.2K und 10T kleiner als 1% ist. Dabei ist die Sensitivität $S_d = \frac{T}{R} \frac{dR}{dT}$ im Temperaturbereich 4K-325K immer > 1 , was besser als die Sensitivität eines Platinwiderstandes (Pt-100) der gleichen Firma ist [28]. Dieser Widerstand wird mit einem HP-Mikroohmmeter (HP 32230A) ausgelesen.

Die Temperaturregelung erfolgt mit einem selbstprogrammierten PID-Regler

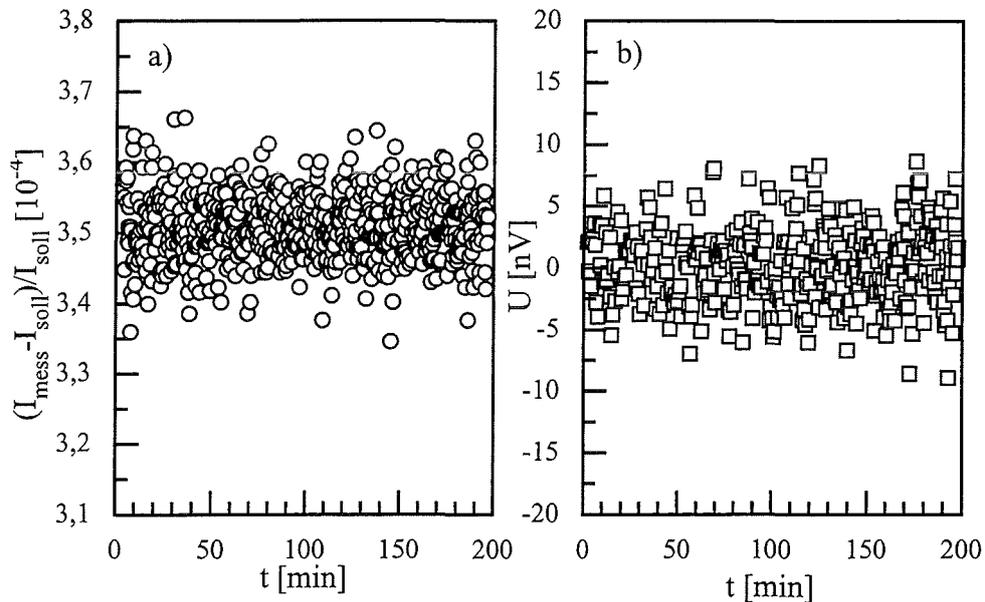


Abbildung 4.2: Genauigkeit von a), der Stromquelle Knick J152, und b), dem Nanovoltmeter Keithley 182.

per Computer. Die zur Heizung benötigte Leistung liefert der Leistungssteller, dessen Schaltbild in Abbildung 4.3 zu sehen ist.

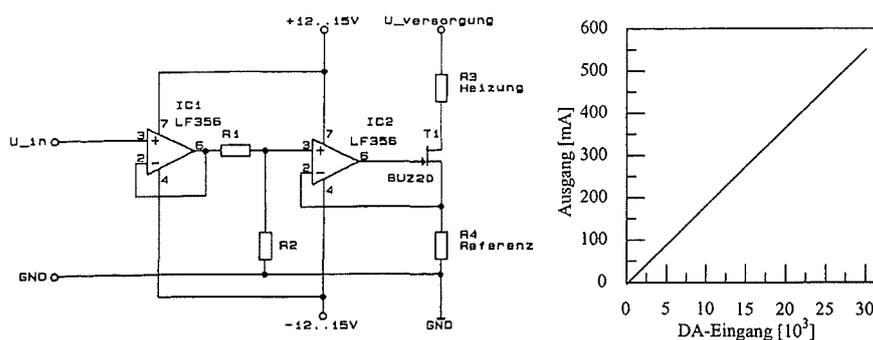


Abbildung 4.3: Schaltbild des Leistungsstellers. Die Widerstände des Spannungsteilers sind zu $R_1=100\text{k}\Omega$ und $R_2=10\text{k}\Omega$ gewählt. Der Referenzwiderstand beträgt 2Ω . Rechts ist die Charakteristik des Leistungsstellers gezeigt.

Damit das Übersetzungsverhältnis von Eingangsspannung und Ausgangsstrom immer gleich bleibt, muß der Referenzwiderstand R_4 möglichst temperaturunabhängig sein. Er wurde deshalb aus Manganindraht gewickelt, der einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten besitzt.

Die Ansteuerung des Leistungsstellers per Computer erfolgt über eine Digital-Analog-Karte mit 16bit Auflösung und einem analogen Ausgangssignal von -10V bis +10V. Da der Leistungssteller ein Eingangssignal von 0V-10V verlangt, ist die tatsächliche Auflösung 15bit. Die mit dieser Konfiguration mögliche Temperaturkonstanz beträgt $\pm 2\text{mK}$, über den gesamten Temperaturbereich von 4K bis 325K.

Neben der für den supraleitenden Magneten nötigen Stromversorgung protokolliert die Magnetsteuerung auch den He-Stand des Kryostaten, der per Computer ausgelesen werden kann. Damit ist es bei einem unvorhergesehenen Heliumverlust möglich, das Magnetfeld automatisch herunterzufahren, bevor der Magnet resistiv wird.

Alle Steuerungs- und Regelungsaufgaben sowie die Meßdatenerfassung übernimmt der Computer, der über eine IEEE-Schnittstelle mit den Meß- und Regelgeräten kommunizieren kann, mit Ausnahme des Leistungsstellers, der, wie oben erwähnt, über einen Digital-Analog-Wandler angesprochen wird. Die Messungen werden gewöhnlich bei konstanter Temperaturanstiegsrate $\frac{dT}{dt}$ durchgeführt. Es sind jedoch auch automatische $\rho(T, B)$ -Messungen möglich, die aber im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden.

4.2 Der Meßeinsatz

Die Abbildung 4.4 zeigt einen Schnitt des Probeneinsatzes.

Der Deckelflansch hat eine Konus von 7° , der passend für den äußeren Becher gearbeitet ist und als Dichtung des Vakuumraumes dient. Diese Art der Dichtung hat den Vorteil des schnellen Ein- und Ausbaus und des Verzichts auf Indiumdichtungen. Dabei steht der zu erreichende Enddruck von 10^{-6}mbar dem von indiumgedichteten Einsätzen in nichts nach.

Der erste Schild ist über massive Kupferhülsen mit dem oberen Deckelflansch verbunden und soll Wärmeeinstrahlung über das Pumprohr abfangen. Der erste thermische Anker ist ebenfalls massiv über Kupferröhrchen mit dem Deckelflansch verbunden und hat deshalb Helium-Temperatur. Hier sind von oben kommende Drähte mehrmals herumgeführt, bevor sie an den Kontakt-

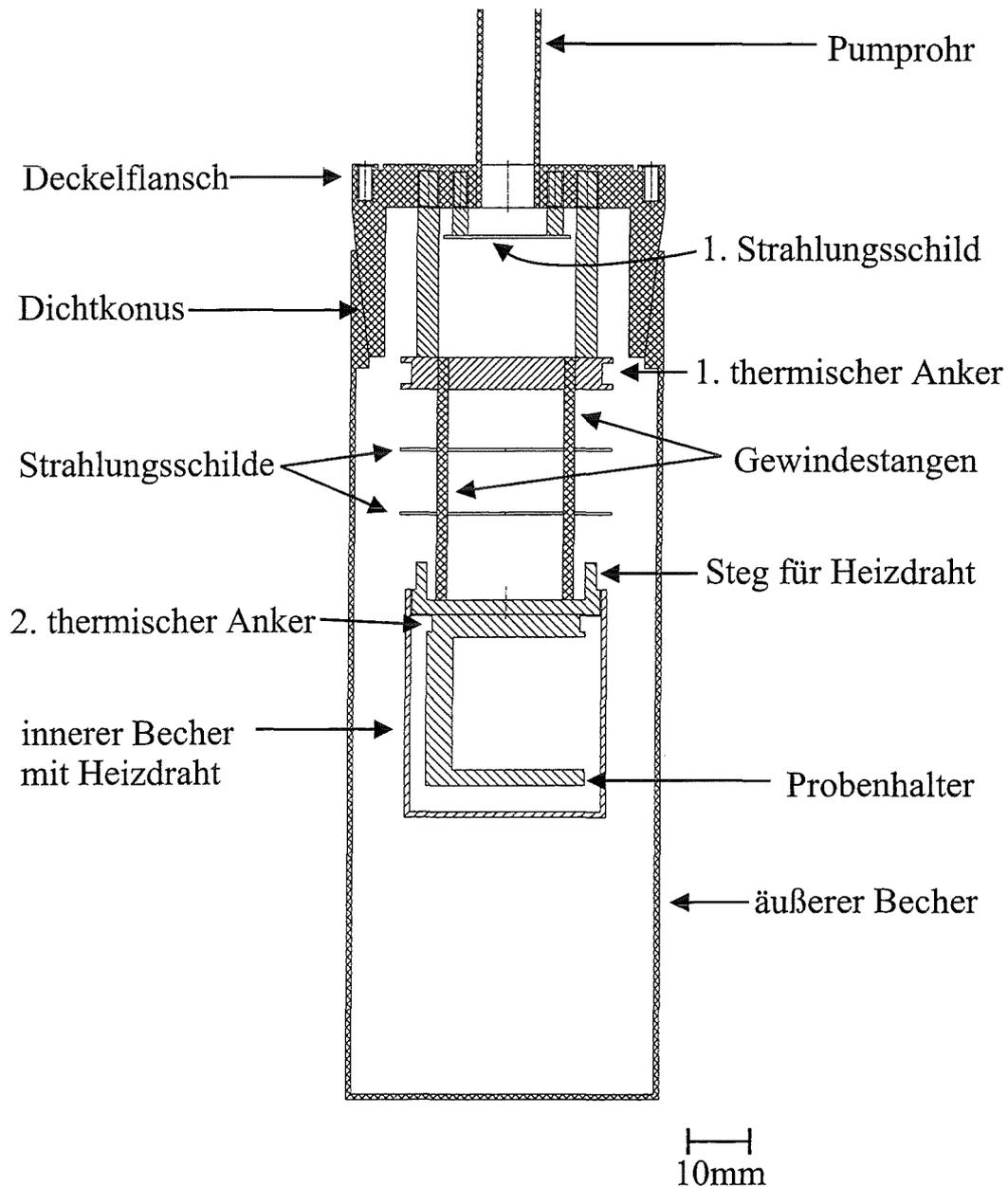


Abbildung 4.4: Skizze des Meßeinsatzes; die einfach schraffierten Flächen sind aus Kupfer und die gekreuzt schraffierten Teile aus rostfreiem Stahl gearbeitet.

stiften angelötet wurden, die ebenfalls in diesem thermischen Anker eingeklebt sind.

Die Meßdrähte zur Probe werden hier zwar auch thermisch abgefangen, laufen jedoch ohne Lötung weiter in den Probenraum.

Der Probenhalter selbst ist über 3 M2-Gewindestangen aus rostfreiem Stahl an diesem ersten thermischen Anker befestigt. Dieser schlechte Wärmekontakt verhindert beim Hochheizen der Probe, daß zuviel Leistung in das Helium-Bad fließt und somit der Verbrauch an flüssigem Helium unnötig erhöht wird.

Am zweiten thermischen Anker im Probenraum werden die ankommenden Drähte auf die Proben temperatur gebracht. Danach sind sie meanderförmig auf die Außenseite des massiven Probenhaltersteges geklebt, um sicherzustellen, daß die Zuleitungen nun wirklich die gewünschte Proben temperatur haben.

Der Heizdraht aus $100\mu\text{m}$ dickem Manganindraht ist zum einen auf den inneren Becher geklebt und zum anderen auf den Probenhalter selbst („Aufnahme für Heizdraht“ in der Abbildung 4.4 auf der vorherigen Seite). Beide Heizer sind in Reihe geschaltet und sorgen für eine homogene Temperaturverteilung im Probenraum.

Kapitel 5

Die Proben

5.1 Herstellung

Die Abbildung 5.1 auf der nächsten Seite zeigt schematisch den Züchtungsprozeß.

Die Startmaterialien für die Züchtung der Einkristalle sind BaO, Y₂O₃ und CuO. Die Einkristallzüchtung erfolgt nach dem Flußmittelverfahren in Y- oder Ca-stabilisierten ZrO₂-Tiegeln. Die Kalziumdotierung wird durch die Zugabe von CaO erreicht. Zuerst werden die Komponenten auf ca. 1020°C aufgeheizt, bis alles aufgeschmolzen ist. Bei dieser Temperatur wird die Schmelze zur Homogenisierung mehrere Stunden gehalten. Danach wird sie bis zum eutektischen Punkt bei etwa 960°C langsam abgekühlt. In dieser Zeit wachsen die Kristalle. Das Flußmittel wird dann im Ofen dekantiert oder mit einer porösen Keramik aufgesaugt, so daß die dann freiliegenden Kristalle im Tiegel verbleiben und danach auf Raumtemperatur abgekühlt werden können. Ferner kann der Sauerstoffpartialdruck während der Züchtung eingestellt werden.

Eine alternative Variante, die ebenfalls in Abbildung 5.1 dargestellt ist, besteht in der Verwendung von BaCO₃ sowie CaCO₃ statt der o. g. Oxide. Diese werden dann erst durch Kalzinierung zu den o. g. Oxiden umgewandelt. Der Vorteil besteht in der meist größeren Reinheit der Ausgangsmaterialien. Dieser Kalzinierungsschritt erfordert natürlich Zeit, in der der Tiegel durch die Aggressivität der Ausgangsstoffe angegriffen wird, was wiederum zu einer Verunreinigung - vor allem durch Aluminium¹ - führt.

¹Die verwendeten Tiegel enthalten Al₂O₃ zur Stabilisierung.

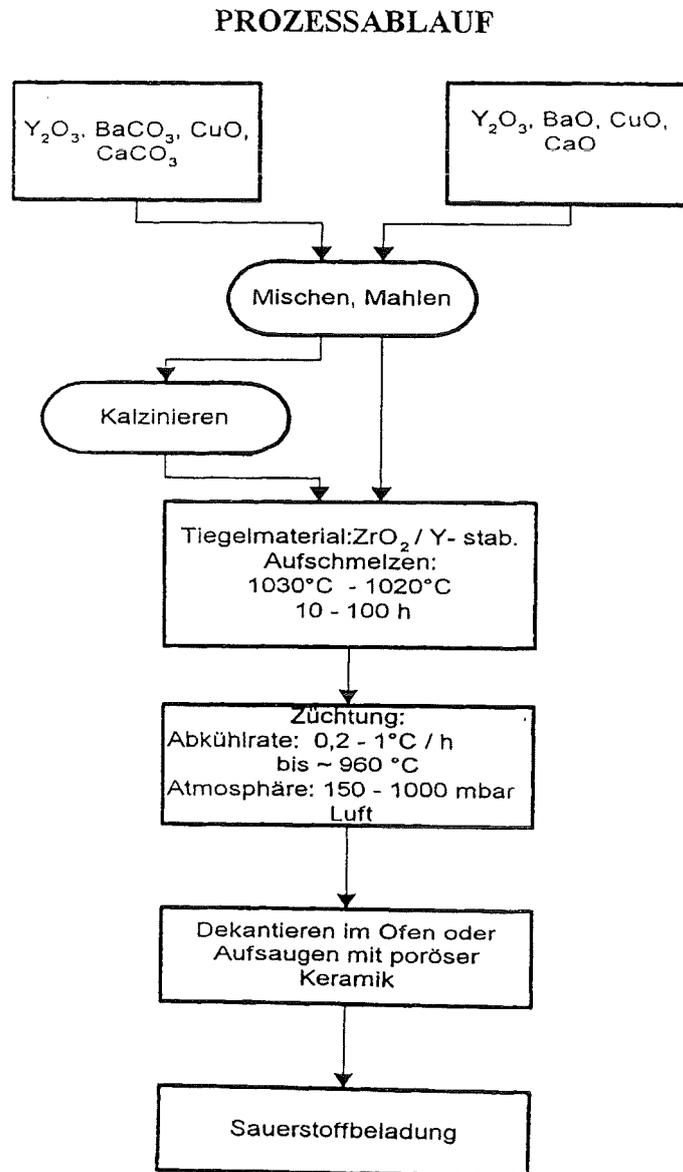


Abbildung 5.1: Schema der Kristallzüchtung nach[29]. Sowohl die Verwendung der Oxide als auch die alternative Methode mit Karbonaten als Ausgangsmaterialien sind dargestellt.

Um also die höhere Reinheit der Ausgangsmaterialien durch die Korrosion des Tiegels nicht einzubüßen, bleibt bei diesem Verfahren deutlich weniger Zeit

für das eigentliche Wachstum der Kristalle, was im allgemeinen zu kleineren Kristallen führt.

Die für die Halleffekt- bzw. Widerstandsanisotropiemessungen verwendeten kalziumdotierten Kristalle sind deshalb alle von Dr. T. Wolf nach dem zuerst beschriebenen Verfahren hergestellt worden. Die undotierten Kristalle wurden von Dr. A. Erb vom Kristall- und Materiallabor der Universität Karlsruhe nach dem zuletzt beschriebenen Verfahren hergestellt.

Diese sog. „as-grown“- $(Y_{1-y}Ca_y)Ba_2Cu_3O_x$ -Kristalle haben einen sehr geringen Sauerstoffgehalt von etwa $x \approx 6.3$, weshalb sie nach der Züchtung noch mit Sauerstoff beladen werden. Dies erfolgt gewöhnlich in einer 1bar Sauerstoffatmosphäre. Die Beladung verläuft in 50°C Schritten von 600°C bis 380°C, wobei die Probe bei jedem Temperaturschritt 100 Stunden gehalten wird[29]. Damit erreicht man die maximale Sauerstoffaufnahme für eine 1bar Sauerstoffatmosphäre. Eine Beladung bei noch tieferen Temperaturen als 380°C ist wegen der schlechten Kinetik der Sauerstoffaufnahme nicht sinnvoll. Um noch höhere Sauerstoffgehalte zu erreichen, muß man den Partialdruck der Sauerstoffatmosphäre erhöhen. So erreicht man $x = 7.0$ in reinem $YBa_2Cu_3O_x$ durch eine Beladung bei 380°C und einem Druck von 200bar Sauerstoff.

5.2 Stoichiometrie

Die Bestimmung der Stoichiometrie erfolgte durch EDX-Analyse[30] sowie elastische Neutronenstreuexperimente[31]. Mit Hilfe der EDX-Analyse ist eine integrale Bestimmung der Stoichiometrie aller Elemente, mit Ausnahme des Sauerstoffs, möglich. Die Neutronenbeugung liefert die nötigen Strukturdaten und die Verteilung der Elemente auf die verschiedenen Positionen. Zudem war es mit Hilfe der Neutronenstreuung möglich, den Sauerstoffgehalt x der Einkristalle wegen der großen Anzahl der zur Strukturverfeinerung benutzten Reflexe auf $\Delta x = 0.01$ zu bestimmen[31].

5.2.1 Kalziumverteilung

Die Ionenradien von Y^{3+} und Ba^{2+} betragen 0.93Å und 1.35Å. Das Kalzium gehört zwar zur gleichen chemischen Gruppe wie das Barium, wird aber aufgrund des ionischen Charakters der Verbindung eher auf den Yttriumplatz substituiert, da es hier wegen seines Ionenradius von 0.99Å besser paßt.

Die Analysen ergaben die in Abbildung 5.2 auf der nächsten Seite gezeigte Verteilung des Kalziums auf Barium- bzw. Yttriumplätze.

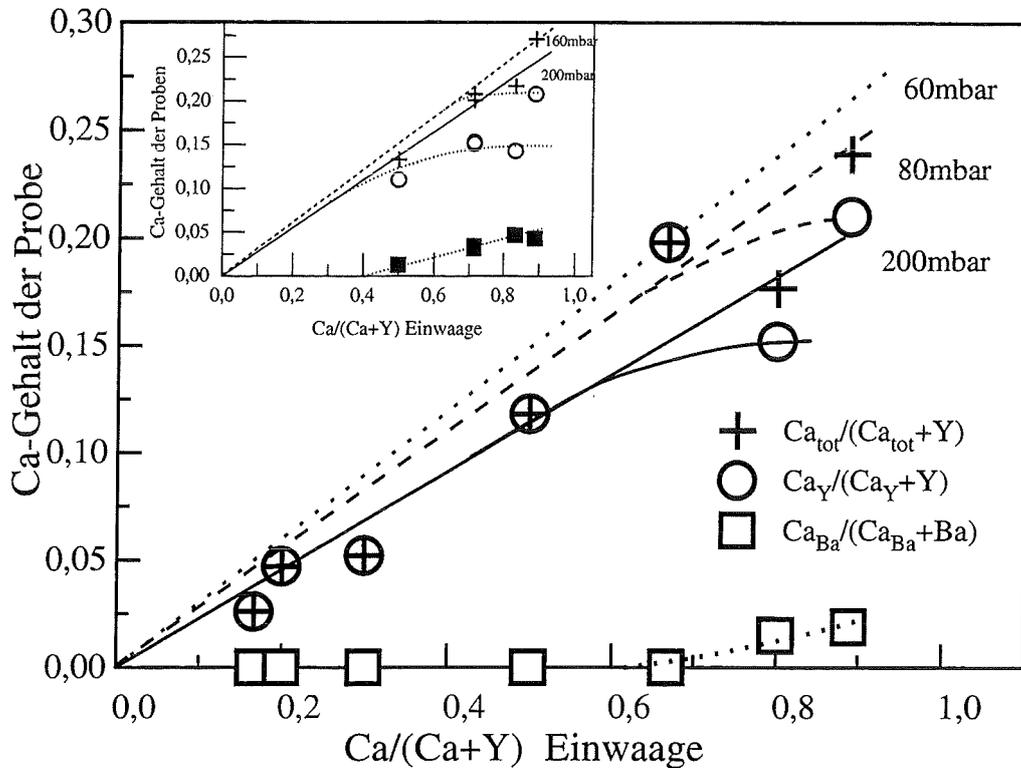


Abbildung 5.2: Verteilung des Kalziums auf Yttrium- und Bariumplätze bei Züchtung unter verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken. Das kleine Bild zeigt die Situation für Proben mit 7% Strontium auf Bariumplätzen.

Man sieht, daß der Gesamtkalziumgehalt(+) linear mit der Einwaage wächst und durch Reduzierung des Sauerstoffpartialdruckes während der Züchtung der Verteilungskoeffizienten $k = \frac{Ca_{Probe}}{Ca_{Einwaage}}$ erhöht werden kann.

Bei kleinen Einwaagen werden nur Yttriumplätze besetzt. Ab einem Molenbruch in der Einwaage von etwa 0.6 werden zudem Bariumatome durch Kalzium ersetzt.

Einige Probenchargen enthielten, aufgrund von Strontiumverunreinigungen des benutzten BaO-Ausgangspulvers, 7% Strontium auf Bariumplätzen. Bei diesen Proben erhält man einen größeren Verteilungskoeffizienten, und die Bariumbesetzung setzt bereits bei einem Molenbruch von 0.4 in der Einwaage ein, wie es das kleine Diagramm in Abbildung 5.2 zeigt.

5.2.2 Sauerstoffgehalt

Wie bereits erwähnt, kann man den Sauerstoffgehalt mittels elastischer Neutronenbeugung sehr genau bestimmen. In der Praxis ist das natürlich nicht routinemäßig für alle Kristalle und Beladungsprozeduren durchführbar.

Teil a in Abbildung 5.3 auf der nächsten Seite zeigt die $x(T, p)$ -Kurven aus der Literatur für reines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [32] und für ein mit 20% Kalzium dotiertes $(\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System [33, 34], die aus Messungen an Sinterproben gewonnen wurden.

Man sieht, daß die Ergebnisse verschiedener Autoren für Beladungen bei 1bar Sauerstoffatmosphäre sehr gut übereinstimmen. Auch für reduzierte Sauerstoffpartialdrucke liegt die Übereinstimmung im Bereich von $\Delta x = 0.02$.

Als Arbeitshypothese inter- bzw. extrapoliere ich zwischen diesen zwei $x(T, p)$ -Kurven linear, was für 1bar Sauerstoff und Temperaturen $\leq 600^\circ\text{C}$ gut mit der Beziehung

$$x(T, p, y) = x(T, p, 0) - \frac{y}{2} \quad (5.1)$$

übereinstimmt, die von anderen Autoren gefunden wurde [34, 35]. Durch die Dotierung mit Kalzium hat man bereits eine Lochkonzentration in den Ebenen, die einem höheren Sauerstoffgehalt in reinem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ entspricht. Deshalb ist bei gleicher Temperatur und gleichem Druck nur eine um $\frac{y}{2}$ verringerte Sauerstoffdotierung möglich, da die Ebenen nicht in der Lage sind, noch mehr Elektronen zur Sättigung der Bindung weiterer Sauerstoffatome zu liefern. Ergebnisse aus Neutronenstreuexperimenten, wie sie im Teil b der Abbildung 5.3 als offene Symbole gezeigt sind, stützen diese Hypothese.

Der maximal zu erreichende Sauerstoffgehalt für reines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist strukturbedingt $x=7.0$, da dann alle Kettenplätze voll sind. Die Isobare für 1000mbar der $(\text{Y}_{0.80}\text{Ca}_{0.20})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Probe in Abbildung 5.3 auf der nächsten Seite suggeriert, daß im dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ die Grenze

$$x_{max} = 7.0 - \frac{y}{2} \quad (5.2)$$

sei. Einige Autoren behaupteten deshalb, daß durch die Dotierung mit Kalzium keine Überdotierung jenseits der Lochkonzentration für reines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bei $x=7.0$ möglich sei [34].

Die Abbildung 5.4 auf Seite 31 zeigt die Ergebnisse der Neutronenstreuung an Proben, die bei 200bar Sauerstoff und einer Temperatur von 380°C beladen wurden.

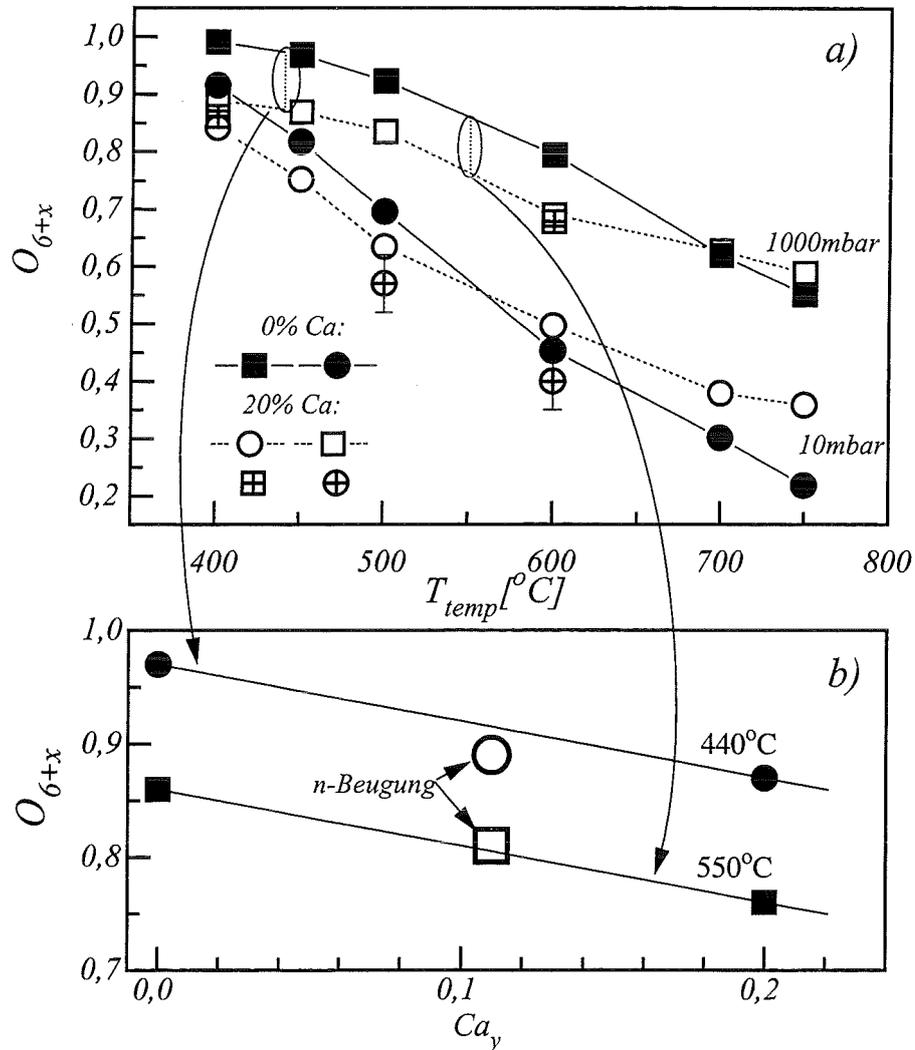


Abbildung 5.3: a) Sauerstoffgehalt von $(Y_{1-y}Ca_y)Ba_2Cu_3O_x$ für $y=0.0$ nach Referenz[32](volle Symbole) und für $y=0.2$ nach Referenz[33](offene Symbole) und[34](offene Symbole mit +).

b) Lineare Interpolation zwischen den Isobaren aus a). Die offenen Symbole sind aus elastischer Neutronenstreuung gewonnen.

Man sieht deutlich, daß man über den Wert nach $7.0 - \frac{y}{2}$ hinauskommt, so daß man annehmen kann, daß es prinzipiell möglich sein müßte, $x=7.0$ zu erreichen, wenn auch mit enorm hohen Drucken jenseits von 200bar. Damit

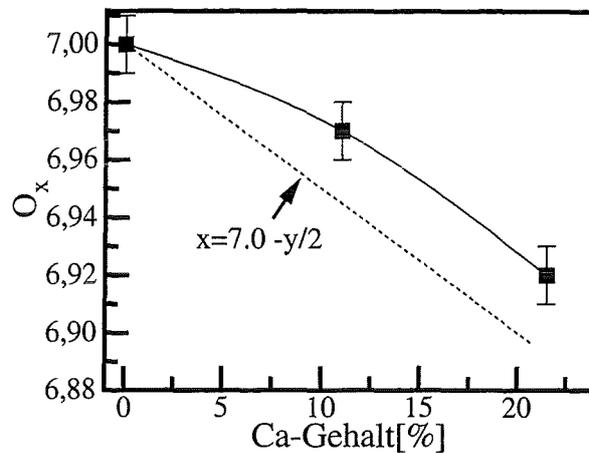


Abbildung 5.4: Sauerstoffgehalt der Proben nach einer Beladung bei 380°C/200bar O₂.

ist es auch klar, daß man durch Kalziumdotierung die Lochkonzentration im überdotierten Bereich zu höheren Werten hin erweitern kann.

5.3 Vorbereitung der Proben

Sowohl für die Halleffektmessungen als auch für die Messung der Widerstandsanisotropie benötigt man rechtwinklige Proben. Zu diesem Zweck werden die Proben nach der Präparation mit einer Diamantdrahtsäge in Form geschnitten. Im nächsten Schritt werden die Kristalle geschliffen bzw. poliert, bis sie keine Flußmittelreste, anhaftende Kristalle oder Risse aufweisen. Dies sollte man möglichst gründlich tun, da sich oft vermeintlich kleine Flußmittelreste oder Risse auf der Oberfläche als die Probe fast ganz durchsetzend entpuppen. Auch Proben, die aus mehreren Einkristallen bestehen, die durch Flußmittel aneinander kleben oder gar hohl sind, werden durch diese Prozedur ausgefiltert, da sie hierbei zerbrechen. Die so vorbereiteten Kristalle müssen dann noch kontaktiert werden.

5.3.1 Kontaktierung

Da die Kristalle auch in einer 200bar Sauerstoffatmosphäre beladen werden sollen, entfällt die sonst gebräuchliche Verwendung von Silberkontakten. Wei-

ter muß wegen der geringen Abmessungen der Kristalle der Kontaktkleber gut benetzen, ohne großflächig zu zerfließen. Deshalb fiel das sonst verwandte Demetron Leitgold aus. Das Goldepoxid der Firma Ablebond hatte hingegen die oben genannten Eigenschaften.

Klebt man die Kontakte direkt mit diesem Goldexoxid auf die Probe, sind Kontaktwiderstände von $\leq 10\Omega$ zu erreichen, die durchaus ausreichend wären. Leider steigen diese aber nach einer neuerlichen Sauerstoffbeladung in den $k\Omega$ -Bereich. Da man jedoch verschiedene Beladungszustände miteinander vergleichen will, ist es nötig, über mehrere Beladungsprozeduren gute Kontakte beizubehalten. Deshalb wurden zuerst Goldkontakte auf die Probe aufgesputtert, an die dann später die Meßdrähte mit dem Goldepoxid geklebt wurden. Die Prozeßführung, die zu reproduzierbaren und dauerhaft guten Kontakten führte, soll nun beschrieben werden.

Um eine Kontaktierung der Halleffekt-Kristalle zu erreichen, wie sie in Abbildung 3.1 auf Seite 14 gezeigt ist, wurde in der Werkstatt eine Universalmaske angefertigt. Die Probe wird auf einen Aluminiumblock gelegt und mit dieser Maske bedeckt, wie es Abbildung 5.5a zeigt. Dann wird auf die Probe in einer kleinen Sputteranlage Gold aufgebracht. Danach wird die Probe um 180° um die c-Achse gedreht und die gegenüberliegenden Kontakte in gleicher Weise aufgebracht.

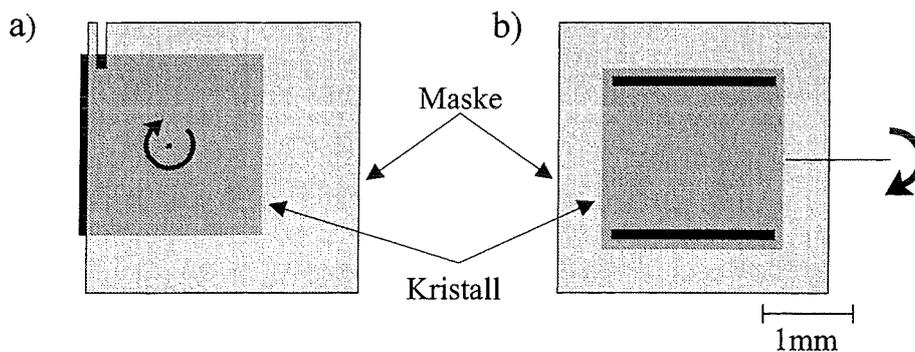


Abbildung 5.5: Skizze der Masken für die Kontaktierung von a) Halleffekt-kristallen und b) Widerstandsanisotropiekristallen.

Für die Kontaktierung der Kristalle für Widerstandsanisotropiemessungen, gemäß Abbildung 3.19 auf Seite 16, muß für jeden Kristall eine eigene Maske erstellt werden, die in Abbildung 5.5b skizziert ist. Der Kristall wird zunächst in der Sputteranlage mit Gold belegt, um die a(b)-Achse um 180° gedreht

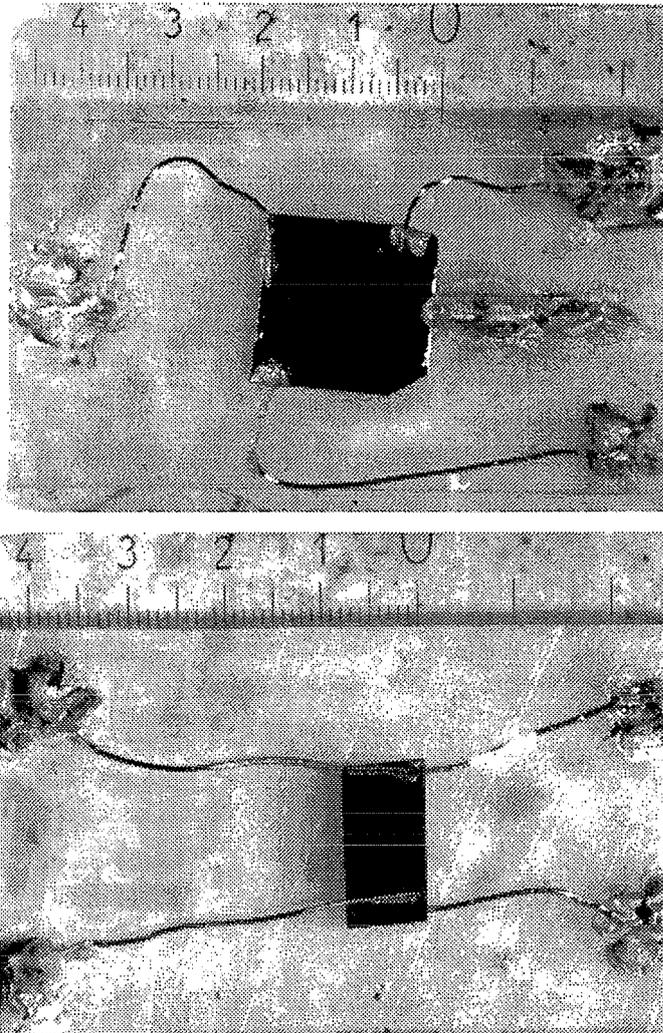


Abbildung 5.6: Fertig kontaktierte Halleffekt- und Widerstandsanisotropiekristalle. Der abgebildete Maßstab zeigt Millimeter-Teilung.

und erneut mit Gold belegt. Die so aufgebrauchten Kontakte werden dann für mindestens 24 Stunden eingebrannt. Da die Kristalle von Dr. T. Wolf bei 380°C in einer 1bar Sauerstoffatmosphäre beladen wurden, kann man das Einbrennen bei dieser Temperatur in 1bar Sauerstoffatmosphäre vornehmen, ohne den Sauerstoffgehalt zu verändern. Wurden die Proben hingegen anders beladen, so ist der Einbrennvorgang bei der entsprechenden Temperatur und dem entsprechenden Sauerstoffdruck durchzuführen, um den Sauerstoffgehalt

nicht zu verändern.

An die so vorkontaktierten Kristalle werden kleine Golddrähte mit Goldepoxid angebracht. Dieses Epoxid wird bei etwa 150°C auf einer einfachen Heizplatte getrocknet. In einem letzten Schritt werden diese Drähte auf einem Saphir mit dem gleichen Goldepoxid fixiert und nochmals getrocknet. An diese großen und leicht zugänglichen Kontaktflächen werden dann später die Meßdrähte geklebt.

Bei den Halleffekt-Kristallen wird ein Kontakt mit dem Goldepoxid auf dem Saphir verbunden, was den thermischen Kontakt und die mechanische Stabilität erhöht.

Die so montierten Kristalle sind auf den Photographien in Abbildung 5.6 auf der vorherigen Seite dargestellt. Bei dieser Methode liegen die Kontaktwiderstände unter 1Ω . Auch nach mehrmaligem Beladen mit Sauerstoff bleibt der Kontaktwiderstand immerhin noch unter 10Ω .

Kapitel 6

Theorie

Schon bald nach der Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter war klar, daß ihre normalleitenden Eigenschaften ebenso außergewöhnlich sind wie die hohe Übergangstemperatur. So gilt im Bereich optimaler Dotierung ($T_c \approx T_{c_{max}}$) über einen weiten Temperaturbereich für den Widerstand und die Hallkonstante

$$\rho \sim T \quad (6.1)$$

$$R_H \sim \frac{1}{T}. \quad (6.2)$$

Im einfachsten Bild mit

$$\rho = \frac{m}{ne\tau} \text{ und}$$
$$R_H = \frac{1}{ne}$$

hieß dies, für die Ladungsträgerkonzentration und die Relaxationsrate,

$$n \sim T \text{ und} \quad (6.3)$$

$$\frac{1}{\tau} \sim T^2. \quad (6.4)$$

Vor allem die lineare Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration ist physikalisch nur schwer zu begründen.

Geht man von zwei Ladungsträgertypen aus, so müßte deren Dichte p und n sowie deren Beweglichkeit $\mu = \frac{e\tau}{m}$ die Form

$$p = n \quad (6.5)$$

$$\mu = \frac{C(1 \pm \frac{D}{T})}{T} \quad (6.6)$$

haben[36]. Aufgrund der Vielzahl von verschiedenen Systemen, in denen man die Beziehungen 6.1 und 6.2 findet, ist es kaum zu glauben, daß sie alle diesen sehr speziellen Anforderungen genügen.

Da die undotierten Systeme wie La_2CuO_4 und das hier interessierende $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ antiferromagnetische Isolatoren sind, liegt es auf der Hand, als einfachsten Ansatz das Ein-Band-Hubbard-Modell zu verwenden, in dem (hoffentlich) alle relevante Physik enthalten ist und dessen Herleitung ich im nächsten Abschnitt skizzieren möchte.

6.1 Das Ein-Band-Hubbard-Modell

Man geht in diesem Modell von folgendem Hamiltonoperator aus:

$$H = \underbrace{\sum_i h(r_i)}_{H_0} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V(r_i - r_j). \quad (6.7)$$

In $h(r_i)$ sind die Wechselwirkungen der Elektronen mit den Atomkernen zusammengefaßt und der Term $V(r_i - r_j)$ gibt die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen wieder.

Die Eigenzustände von H_0 sind die bekannten Blochfunktionen

$$\Psi_{nk} = \exp(ikr)u_{nk}(r), \quad (6.8)$$

wobei die Funktionen $u_{nk}(r)$ die Periodizität des Gitters haben[37]. Führt man nun eine Fouriertransformation vom k -Raum in den Ortsraum durch, so erhält man die sog. Wannierzustände

$$\Phi_{n,i} = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_k \exp(-ikR_i)\Psi_{nk}, \quad (6.9)$$

und der Hamiltonoperator 6.7 schreibt sich als

$$H = \sum_{ij} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ijkl \\ \sigma\sigma'}} \langle ij|V|kl \rangle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'}^\dagger c_{l\sigma'} c_{k\sigma}. \quad (6.10)$$

Mit den Vereinfachungen

$$\begin{aligned}
 t_{ij} &= - \int dr \Phi_i^*(r) h(r) \Phi_j(r) \\
 &:= \begin{cases} t & ij \text{ nächste Nachbarn} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (6.11)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle ij|V|kl \rangle &= \int dr dr' \Phi_i^*(r) \Phi_j^*(r) V(r-r') \Phi_k(r') \Phi_l(r) \\
 &:= \begin{cases} U & i = j = k = l \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (6.12)
 \end{aligned}$$

erhält man das bekannte Ergebnis[38]

$$H = t \sum_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (6.13)$$

Der Faktor t entspricht beim wechselwirkungsfreien System der kinetischen Energie, und U gibt den Energieaufwand für die Doppelbesetzung eines Gitterplatzes an. Im Fall $\frac{U}{t} \gg 1$ gibt es kaum noch Dynamik, und auf jedem Gitterplatz ist nach Möglichkeit nur ein Teilchen. Durch ein virtuelles Hüpfen zum nächsten Nachbarn entsteht ein Energiegewinn der Größe t^2/U , weshalb solche Systeme vorzugsweise antiferromagnetisch ordnen, da ein solches virtuelles Hüpfen sonst durch das Pauliprinzip verboten wäre[39].

Auf der Basis dieses Modells sowie dessen Erweiterung durch die Einbeziehung mehrerer Bänder sind in der Vergangenheit große Fortschritte im Verständnis der Hochtemperatursupraleiter erzielt worden.

So ergeben z. B. Monte-Carlo-Simulationen gute Übereinstimmungen mit winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie[40, 41]. Andere Autoren wiederum sagen einen supraleitenden Ordnungsparameter mit d-Wellensymmetrie voraus[43]. In jüngster Zeit hat eine störungstheoretische Behandlung des Hamiltonoperators 6.13 zur Bestimmung des Halleffektes sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment geliefert[42].

Leider sind diese Vorgehensweisen sehr technisch, und es fehlt zur Zeit noch ein anschauliches, physikalisches Bild. Theoretische Ansätze, die eher anschaulich motiviert sind, möchte ich nun in den nächsten Abschnitten ansprechen.

6.2 Das Bi-Polaronen-Modell

Dieses Modell geht auf Mott zurück[44]. Hierbei geht man davon aus, daß zwar durch die Dotierung der Ausgangssubstanzen die antiferromagnetische Fernordnung zerstört wird, aber lokal sehr wohl noch wirksam ist.

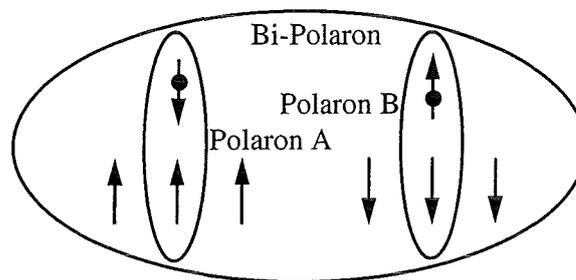


Abbildung 6.1: Modellvorstellung beim Bi-Polaronen-Modell nach Referenz[44].

Ein Elektron, das sich durch den Kristall bewegt, polarisiert aufgrund der antiferromagnetischen Wechselwirkung seine Umgebung, wie es in Bild 6.1 schematisch dargestellt ist. Diese Polaronen wiederum koppeln miteinander und bilden Singulettts mit Ladung $2e$. Die Transporteigenschaften werden von diesen Bosonen bestimmt. Im Rahmen dieses Ansatzes ist sowohl die lineare Temperaturabhängigkeit des Widerstandes[45] als auch die $\frac{1}{T}$ -Abhängigkeit der Hallkonstanten R_H [46] zu erklären, wie sie im optimal dotierten Bereich gefunden wird. Die Rechtskrümmung des Widerstandes im unterdotierten Bereich wird durch die thermische Anregung der Bi-Polaronen in den Triplettzustand erklärt[47]. Diese Triplett-Bipolaronen haben aufgrund der geringen Bindungsenergie eine kleinere Masse, so daß mit steigender Temperatur die Steigung des Widerstandes ($\sim m_{Polaron}$) kleiner wird.

Wie schon an anderer Stelle erwähnt, reproduziert dieses Modell die Transporteigenschaften im unterdotierten und optimal dotierten Bereich[47]. Allerdings liefert es keine Erklärung für die zunehmende Linkskrümmung des Widerstandes im überdotierten Bereich sowie für das Maximum in $R_H(T)$. Auch fehlen Aussagen über den Ladungstransport, senkrecht zu den Ebenen. Es bleibt also abzuwarten, wie sich diese Theorie weiterentwickeln wird.

6.3 Das RVB-Modell

Ausgehend von Arbeiten aus den 70'er Jahren[48, 49] schlug Anderson bereits 1987[50] den sog. RVB-Zustand als Grundzustand der dotierten Kuprate vor. Dabei paaren sich die Spins zu Singulettts wie bei der chemischen Bindung. Der Grundzustand ist jedoch keine statische Anordnung solcher Singulett-paare, sondern eine Linearkombination aller möglichen Singulettkonfigurationen. Das System resoniert also zwischen den verschiedenen Konfigurationen, was auch die Namensgebung R(esonating) V(alence) B(ond) erklärt. Diesen Mechanismus möchte ich nun anhand des bekannten Benzols kurz beleuchten[51].

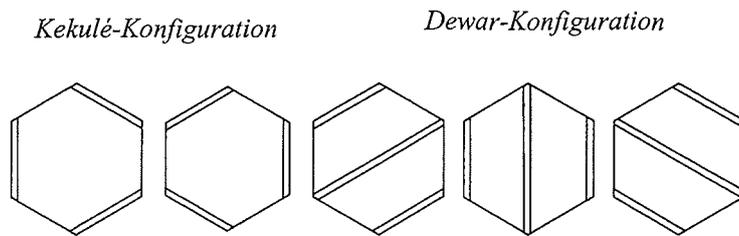


Abbildung 6.2: Die 2 Kekulé- und 3 Dewar-Konfigurationen für die Verteilung der Doppelbindungen beim Benzol nach Referenz[51].

Für den Fall, daß in Gleichung 6.13 auf Seite 37 $\frac{U}{t} \gg 1$ gilt, geht diese in das bekannte Heisenberg-Modell

$$H = \underbrace{\frac{4t^2}{U}}_{=:J} \sum_{ij} s_i \cdot s_j \quad (6.14)$$

über, in dem Hüpfprozesse vernachlässigt sind und s_i der Spin des Elektrons am Orte i ist.

Für ein isoliertes Spinpaar ist der Grundzustand

$$\Psi_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_1\downarrow_2\rangle - |\downarrow_1\uparrow_2\rangle). \quad (6.15)$$

Für den gesamten Ring, wie ihn Abbildung 6.2 zeigt, ist keine der in der Abbildung gezeigten Bindungskonfigurationen der Grundzustand. Er ist viel-

mehr eine Linearkombination aus allen diesen Konfigurationen. Das System *resoniert* also zwischen den verschiedenen *Valenz-Bindungs*-Konfigurationen.

Dotiert man nun ein solches System mit Löchern, so bleibt der Gesamtzustand weiterhin ein Singulett Zustand, und die Löcher sind dann Bosonen mit Spin 0 und Ladung e , die von Anderson Holonen genannt werden. Durch das Aufbrechen einer Spin-Bindung entstehen zwei ungepaarte Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen ohne Ladung, die Spinonen genannt werden.

Im Rahmen dieser Theorie wird der Elektronoperator $c_{i\sigma}$ in einen fermionischen Anteil $f_{i\sigma}$ und einen bosonischen Anteil b_i gemäß

$$c_{i\sigma} = f_{i\sigma} b_i^\dagger \quad (6.16)$$

aufgeteilt, was anschaulich bedeutet, daß, wo immer ein Elektron vernichtet wird, eine bosonische Ladung des dann unabgeschirmten Atomrumpfes zurückbleibt, und es wird ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen vernichtet. Das ist noch einmal graphisch in Abbildung 6.3 gezeigt.

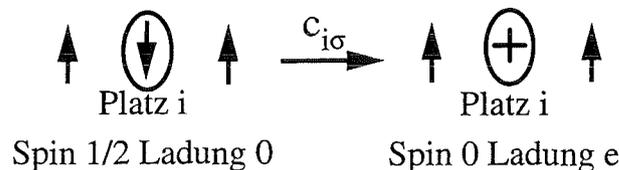


Abbildung 6.3: Auf Platz i befindet sich ein Elektron mit Spin $\frac{1}{2}$, dessen Ladung durch den Atomrumpf neutralisiert ist. Nach der Vernichtung dieses Elektrons sieht man die Ladung des Atomrumpfes, und der Spin ist vernichtet.

Diese Spin- und Ladungsfreiheitsgrade sind wegen der großen elektronischen Abstoßung U in Gleichung 6.13 auf Seite 37 durch die Nebenbedingung

$$\sum_{\sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + b_i^\dagger b_i = 1 \quad (6.17)$$

aneinander gebunden, was bedeutet, daß Doppelbesetzungen vermieden werden. Das bedeutet weiter, daß die Spin- und Ladungsanregungen stark korreliert sind, so daß das Bild von strenger Spin- und Ladungstrennung, die

zu unabhängigen Exzitonen führt, nur ein sehr grobes Bild der wirklichen Zusammenhänge wiedergibt. Aus Gründen der Anschaulichkeit wird dieses Bild hier im weiteren trotzdem verwendet. Die Aussagen der Theorie hingegen berücksichtigen die wirkliche Korrelation zwischen Spinonen und Holonen. Durch die Spin-Ladungstrennung gibt es in diesem System zwei Ordnungsparameter. Zum einen ist das die Paarung der Fermionen zu den oben beschriebenen Bindungen

$$\Psi_{ij} = \sum_{\sigma} \langle f_{i\uparrow} f_{j\downarrow} - f_{i\downarrow} f_{j\uparrow} \rangle \quad (6.18)$$

und zum anderen der Ordnungsparameter der Bosekondensation der Holonen

$$\Phi_{ij} = \langle b_i^{\dagger} b_j \rangle . \quad (6.19)$$

Dieses Modell wurde von verschiedenen Autoren[52-63] ausgearbeitet, und man erhält die in Abbildung 6.4 gezeigten Phasendiagramme.

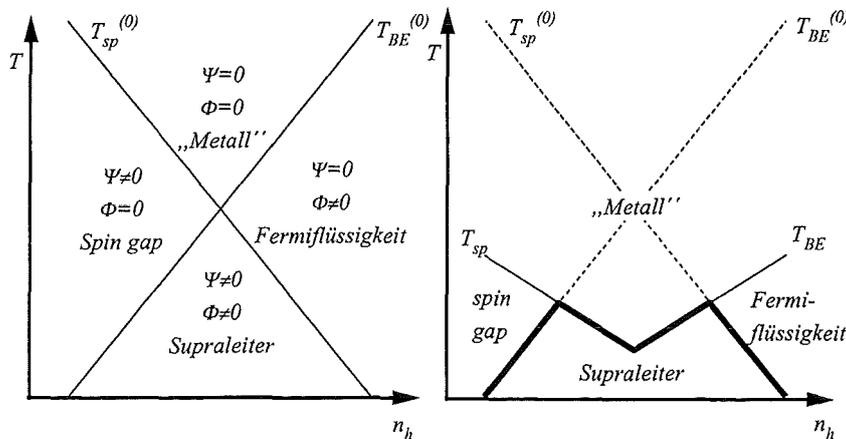


Abbildung 6.4: Das Phasendiagramm a) in Molekularfeldnäherung b), unter Berücksichtigung von inelastischen Effekten. Nur die fett gezeichnete Linie ist eine echte Phasengrenze.(nach Referenz[61])

Neben der Erklärung der Transporteigenschaften, die ich in den gleich folgenden Abschnitten erläutern werde, liefert das Modell auch einen supraleitenden Ordnungsparameter mit d-Wellen-Symmetrie[63].

6.3.1 Der Widerstand

Aus der Theorie ergibt sich der Gesamtwiderstand als Summe von Spinonen- und Holonenwiderstand, wobei der Widerstand der Holonen den der Spinonen dominiert[60, 61]. Deshalb wird der Widerstand in erster Linie durch die Streuung der Holonen an den Spinonen bestimmt und ergibt damit im Bereich des Metalls in Abbildung 6.4 eine Relaxationsrate $\frac{1}{\tau_{tr}} \sim T$ [56, 57]. Wechselt man beim Abkühlen in den Spin-gap-Bereich, so stehen wegen der Paarung der Spinanregungen zu Singulettts immer weniger Spinonen als Streupartnern zur Verfügung, was die Rechtskrümmung der Temperaturabhängigkeit der Ebenenwiderstände erklärt. Sind alle Spins gepaart, verläuft der Widerstand wieder linear.

Im Bereich hoher Dotierung frieren ihrerseits die bosonischen Anregungen aus, und das System wird hauptsächlich durch die Antwort des Spinonensystems bestimmt, was einem Übergang zum Fermiflüssigkeitsverhalten entspricht und einen $\sim T^2$ -Verlauf des Widerstandes erwarten läßt. Dadurch wird die Linkskrümmung des Widerstandsverlaufs im überdotierten Bereich erklärbar[61].

Alle hier beschriebenen Übergänge sind keine echten Phasenübergänge, da diese durch verschiedene andere Effekte unterdrückt sind[61]. Sie erfolgen ganz allmählich und nicht bei einer festen kritischen Temperatur. Die einzige echte Phasengrenze ist die im Teil b, der Abbildung 6.4 auf der vorherigen Seite, fett gezeichnete Phasengrenze des supraleitenden Zustandes.

Da die Spinladungstrennung nur in den CuO_2 -Ebenen stattfindet, müssen sich die Spinonen und Holonen für den Transport senkrecht zu den Ebenen wieder zu einem echten Elektron zusammenfinden. Für die Bereiche oberhalb des Spin-gap-Bereiches erwartet man ebenso wie für den Widerstand parallel zu den Ebenen eine positive Steigung des Widerstandes senkrecht zu ihnen. Kommt man aber in den Spin-gap-Bereich, so bedarf das Aufbrechen einer Spinonenbindung den Energieaufwand J , so daß man in diesem Bereich halbleitendes Verhalten erwartet[61].

6.3.2 Der Halleffekt

Die Hallkonstante ist im Bereich optimaler Dotierung $\sim \frac{1}{T}$. Doch sowohl im unterdotierten Bereich, wo $R_H \sim \frac{1}{T^\alpha}$, mit $\alpha > 1$ gilt, als auch im überdotierten Bereich, wo die Temperaturabhängigkeit immer schwächer wird, gibt es deutliche Abweichungen von dem $\frac{1}{T}$ -Verlauf.

Anderson erklärte dies, indem er neben der normalen Transport-Relaxationsrate $\frac{1}{\tau_{tr}}$ senkrecht zur Fermifläche eine weitere $\frac{1}{\tau_H}$ parallel zu dieser einführte[64]. Während der Widerstand, wie in Kapitel 6.3.1 auf der vorherigen Seite gesagt, nur von $\frac{1}{\tau_{tr}}$ abhängt, wird die Hallkonstante vom Produkt der beiden gemäß

$$\sigma_{11} \sim \tau_{tr} \quad (6.20)$$

$$\sigma_{12} \sim \tau_{tr} \cdot \tau_H \quad (6.21)$$

bestimmt. τ_H wiederum wird nur durch die Wechselwirkung der Spinonen bestimmt, so daß

$$\frac{1}{\tau_H} = \alpha \cdot T^2 + C \quad (6.22)$$

gilt. Dabei verursacht die Spinon-Spinon-Wechselwirkung den quadratischen Term, und der konstante Term wird durch Spinonstreuung an magnetischen Verunreinigungen, den sog. gebundenen Spinonen[64], erzeugt.

Aufgrund dieses komplizierten Zusammenhangs von σ_{12} schlug Anderson vor, statt der Hallkonstanten den sog. Hallwinkel zu betrachten, der wegen

$$\cot \Theta_H := \frac{\sigma_{11}}{\sigma_{12}} \sim \frac{\tau_{tr}}{\tau_{tr} \tau_H} = \frac{1}{\tau_H} \quad (6.23)$$

nur von $\frac{1}{\tau_H}$ abhängt. Dieser Hallwinkel ergibt sich somit aus den gemessenen Widerständen gemäß

$$\begin{aligned} \cot \Theta_H &:= \frac{\sigma_{11}}{\sigma_{12}} \\ &= \frac{\rho_{22}}{\rho_{11}\rho_{22} + \rho_{12}^2} \cdot \frac{\rho_{11}\rho_{22} + \rho_{12}^2}{\rho_{12}} \\ &= \frac{\rho_{22}}{\rho_{12}} \\ &= \frac{\rho_{11}}{R_H \cdot B} \end{aligned} \quad (6.24)$$

6.4 Schlußbemerkungen zum Theorieteil

Natürlich gibt es neben den hier beschriebenen noch andere Ansätze, wie das recht junge Modell des „schlechten Metalls“ von Emery und Kivelson[65, 66].

In diesem geht man von der Tatsache aus, daß die Kuprate, trotz positiver Steigung $\frac{d\rho_c}{dT}$ des Widerstandes, oberhalb des Mott'schen Grenzwertes für maximalen metallischen Widerstand liegen[74]. Die Kernaussage ist, daß die Kuprate eigentlich Isolatoren sind, deren „metallisches“ Verhalten durch Phasenfluktuationen bestimmt wird. Es erklärt in groben Zügen das (T, n_h) -Phasendiagramm sowie die fehlende Sättigung des Widerstandes, selbst bei höchsten Temperaturen. Detaillierte Vorhersagen bzgl. der Transporteigenschaften sind bisher noch nicht formuliert, so daß eine Bewertung im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich ist.

Das sog. van-Hove-Szenario, das vor allem im Zusammenhang mit winkel aufgelöster Photoemissionsspektroskopie (ARPES) diskutiert wird, macht bzgl. der Transporteigenschaften nur wenige Aussagen. So erklärt es den linearen Temperaturverlauf des Ebenenwiderstandes im optimal dotierten Bereich[67–69]. Sowohl im über- als auch im unterdotierten Fall wird jedoch ein Übergang zu einem quadratischen Temperaturverlauf vorausgesagt, was im Widerspruch zu den Experimenten steht. Vorhersagen zum Halleffekt oder dem Widerstand senkrecht zu den Ebenen fehlen. Das bedeutet natürlich nicht, daß man durch Widerstandsmessungen die Existenz einer solchen Singularität ausschließen kann, die durch ARPES-Messungen belegt ist[70, 71]. Vielmehr scheint es fraglich, ob die van-Hove Singularität die entscheidende Rolle für den Ladungstransport spielt. Insofern ist das van-Hove-Szenario nicht komplementär zu den anderen vorgestellten Modellen.

Der oben beschriebene RVB-Ansatz nach Lee und Mitarbeitern leitet die Transporteigenschaften aus einer mikroskopischen Theorie ab und macht die detailliertesten Vorhersagen. Das macht sie sehr attraktiv, so daß viele Autoren ihre Ergebnisse erfolgreich im Rahmen dieser Theorie diskutieren[79–89]. Gleichwohl gibt es noch viele Unklarheiten. So wird z. B. die Spin-Ladungstrennung sehr kontrovers diskutiert.

In der Phänomenologie stimmt der RVB-Ansatz hingegen mit vielen anderen Modellen überein. So interpretieren auch andere Autoren die zunehmende Rechtskrümmung des Temperaturverlaufes des Ebenenwiderstandes im unterdotierten Bereich durch den Verlust von Streupartnern durch das Auftreten einer Lücke in deren Anregungsspektrum[90, 91].

Pines und Mitarbeiter gehen von einer stark anisotropen Relaxationszeit aus. Diese entsteht durch die Kopplung von Bereichen der Fermifläche, sog. Hotspots, durch Spinanregungen mit Wellenzahlvektoren in der Nähe von $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$, die zu erhöhten Relaxationszeiten in der Nähe solcher Punkte führt. Durch

diese stark anisotrope Relaxationszeit können z. B. die zunehmende Linkskrümmung des Temperaturverlaufes des Ebenenwiderstandes im überdotierten Bereich sowie die Temperaturabhängigkeit des Halleffektes qualitativ erklärt werden[72, 73].

Eine eindeutige Entscheidung für diese oder jene Theorie ist deshalb mit Hilfe der Transporteigenschaften allein natürlich nicht möglich. Gleichwohl ist die korrekte Vorhersage der Transporteigenschaften ein wichtiger Test für die mögliche Relevanz des zugrundeliegenden Modells.

Kapitel 7

Die Meßergebnisse

Die Stöchiometrie, Chargenzugehörigkeit und Art der Kontaktierung der verwendeten Kristalle sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt. Für die Beladungen mit Sauerstoff sind, aufgrund der mit sinkender Temperatur schlechter werdenden Kinetik, die in Tabelle 7.2 auf der nächsten Seite gezeigte Beladungszeiten verwendet worden. Bevor ich mich in den kommenden Kapiteln den Widerständen und dem Hall-Effekt zuwende, möchte ich im folgenden Abschnitt die Messungen der supraleitenden Übergangstemperatur vorstellen.

Name	Stoichiometrie				Charge	Meß
H00	Y	Ba ₂	Cu ₃	O _x	AE167	H
A00	Y	Ba ₂	Cu ₃	O _x	AEX	A
H13	(Y _{0.87} Ca _{0.13})	Ba ₂	Cu ₃	O _x	TWOX-311	H
A13	(Y _{0.87} Ca _{0.13})	Ba ₂	Cu ₃	O _x	TWOX-311	A
H15	(Y _{0.85} Ca _{0.15})	(Ba _{0.90} Ca _{0.03} Sr _{0.07}) ₂	Cu ₃	O _x	TWOX-256	H
A15	(Y _{0.85} Ca _{0.15})	(Ba _{0.90} Ca _{0.03} Sr _{0.07}) ₂	Cu ₃	O _x	TWOX-256	A
H18	(Y _{0.82} Ca _{0.18})	Ba ₂	Cu ₃	O _x	WAX-85	H
A18	(Y _{0.82} Ca _{0.18})	Ba ₂	Cu ₃	O _x	WAX-85	A
H21	(Y _{0.79} Ca _{0.21})	(Ba _{0.99} Ca _{0.01}) ₂	(Cu _{0.96} Al _{0.04}) ₃	O _x	WAX-78	H
A21	(Y _{0.79} Ca _{0.21})	(Ba _{0.99} Ca _{0.01}) ₂	(Cu _{0.96} Al _{0.04}) ₃	O _x	WAX-78	A

Tabelle 7.1: Die verwendeten Proben. Die Proben ohne Aluminiumangaben haben $\leq 1\%$ Al auf Cu-Plätzen. „H“ steht für Hallmessung und „A“ für Anisotropiemessung. Außer den Proben mit der Chargenbezeichnung AE..., die von Dr. A. Erb hergestellt wurden, stammen die Proben von Dr. T. Wolf.

Temperatur [°C]	380	450	480	520	550	600
Zeit [Tage]	17	14	7	4	3	1

Tabelle 7.2: Dauer der Beladungsprozeduren

7.1 Die supraleitende Übergangstemperatur

Bei der Bestimmung der Übergangstemperatur mit den uns zur Verfügung stehenden Methoden, der spezifischen Wärme, thermischen Ausdehnung, Magnetisierung, AC-Suszeptibilität und eben den hier zu besprechenden Widerstandsmessungen, ergab sich folgende Unstimmigkeit.

Sowohl im unterdotierten als auch im optimaldotierten Bereich stimmten die durch die verschiedenen Methoden ermittelten Übergangstemperaturen gut überein. Im überdotierten Bereich zeigten sich jedoch zum Teil erhebliche Abweichungen der Ergebnisse zwischen Methoden, die eher oberflächensensitiv, und Methoden, die eher die Eigenschaften des Volumens messen. Die Übergangstemperaturen der volumensensitiven Messungen, wie die spezifische Wärme oder thermische Ausdehnung, lagen tiefer als die T_c -Werte der anderen Methoden. Diese Diskrepanz könnte z. B. durch eine Schicht mit geringerem Kalzium- oder Sauerstoffgehalt entstehen. Eine andere Möglichkeit besteht in der Existenz von Kalziuminhomogenitäten mit geringerem Kalziumgehalt, die ein filigranes Netz durch den Kristall spannen. Diese Schicht bzw. dieses Netz hätte dann eine kleinere Ladungsträgerdichte als der Rest des Kristalls, so daß sich der Unterschied nur im überdotierten Bereich bemerkbar macht. Die Abbildung 7.1 auf der nächsten Seite verdeutlicht diese Effekte.

Im unterdotierten Bereich hat die Oberflächenschicht bzw. das Netz wegen ihrer geringeren Ladungsträgerdichte ein niedrigeres T_c als der Rest des Kristalls. Mit allen zur Verfügung stehenden Methoden sieht man das T_c dieses Restes. Im überdotierten Bereich ist die Oberflächenschicht bzw. das Filigranwerk schon bei höheren Temperaturen supraleitend und schließt bei einer resistiven Messung kurz, so daß der Widerstand bereits bei dieser Temperatur verschwindet. Den Übergang des übrigen Kristallvolumens kann man mit dieser Methode dann nicht sehen. Ebenso verhält es sich mit der AC-Suszeptibilität, bei der ebenfalls schon bei der hohen Übergangstemperatur Abschirmströme angeworfen werden und man den Übergang des übrigen Kristallvolumens dann nicht mehr sieht.

Da man bei Messungen der spezifischen Wärme hingegen keinen Übergang

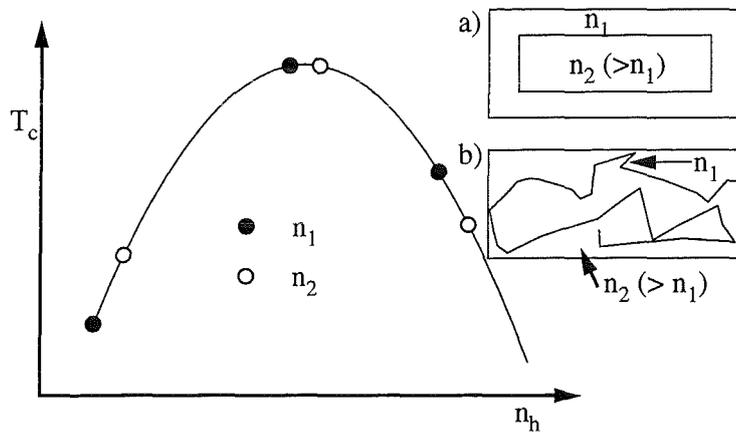


Abbildung 7.1: Grund für die methodenabhängigen T_c -Werte.

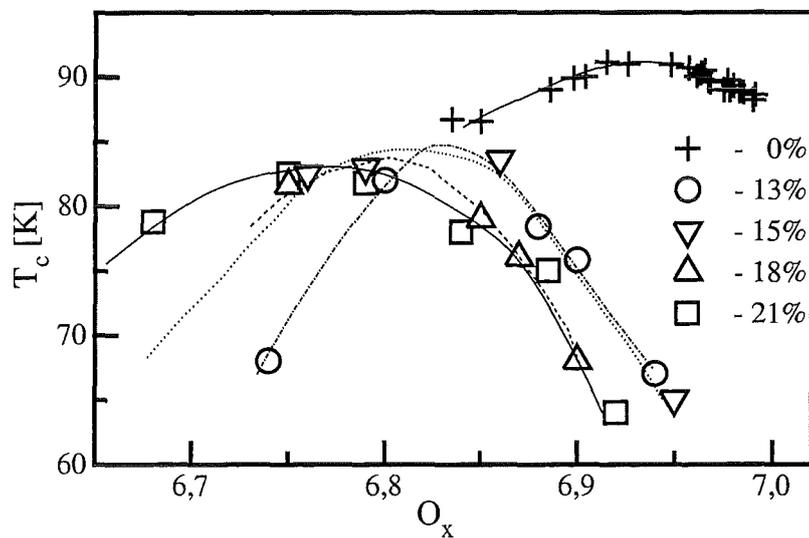


Abbildung 7.2: Abhängigkeit von T_c vom Sauerstoffgehalt bei verschiedenen Kalziumgehalten. Die Daten für die 0% Proben sind aus Referenz[75].

bei der hohen Temperatur sieht, kann man davon ausgehen, daß der Anteil der Oberflächenschicht bzw. des filigranen Netzes im Vergleich zum Gesamtvolumen sehr klein ist.

Für die Widerstandsmessungen bedeutet das, daß im normalleitenden Bereich wirklich der Widerstand des Volumens gemessen wird, da dessen Widerstand viel kleiner ist als der Widerstand einer dünnen Schicht oder eines Netzes.

Obwohl die Bestimmung von T_c im überdotierten Bereich wegen der oben beschriebenen Unsicherheit zu uneinheitlichen Ergebnissen in diesem Bereich führt, erkennt man doch in der Abbildung 7.2 auf der vorherigen Seite, daß die $T_c(x)$ -Verläufe mit steigendem Kalziumgehalt zu größeren Sauerstoffdefiziten verschoben sind. Weiter ist das maximal erreichbare T_c deutlich abgesenkt.

7.2 Ebenenwiderstand und Halleffekt

Nr.	H00	H13	H15	H18	H21
	T/P °C/bar	T/P °C/bar	T/P °C/bar	T/P °C/bar	T/P °C/bar
1	380/190	380/1	380/190	380/1	380/190
2	480/1	450/1	480/1	450/1	380/190
3	550/1	480/1	540/1	480/1	480/1
4	480/0.03	550/1	550/1	550/1	520/1
5					550/1
6					600/1
7					550/0.01

Tabelle 7.3: Sauerstoffbeladungen der Proben H00 - H21.

Die Abbildungen 7.3 bis 7.7 auf den Seiten 51-53 zeigen die simultan gemessenen Widerstände und inversen Hallkonstanten $\frac{1}{eR_H}$ für verschiedene Sauerstoffdotierungen. Die angegebenen Sauerstoffgehalte wurden, nach dem in Kapitel 5.2.2 auf Seite 29 beschriebenen Verfahren, aus den Beladungsbedingungen ermittelt. Für die Proben H00-1 und H21-1 lagen Neutronendaten vor, so daß natürlich diese angegeben sind. Der Sauerstoffgehalt der hochdruckbeladenen Probe H15-1 wurde aus der Interpolation der entsprechenden Werte der Proben H00-1 und H21-1 ermittelt. Die Beladungsprozeduren sind in Tabelle 7.3 zusammengestellt.

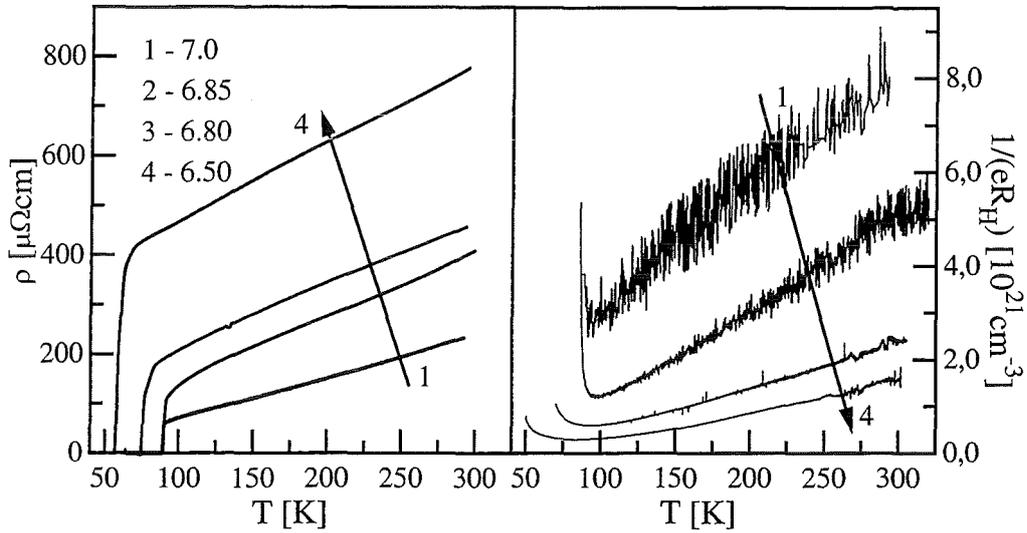


Abbildung 7.3: Temperaturabhängigkeit von ρ_{ab} und $\frac{1}{eR_H}$ der Probe H00 mit 0% Kalzium und verschiedenen Sauerstoffgehalten.

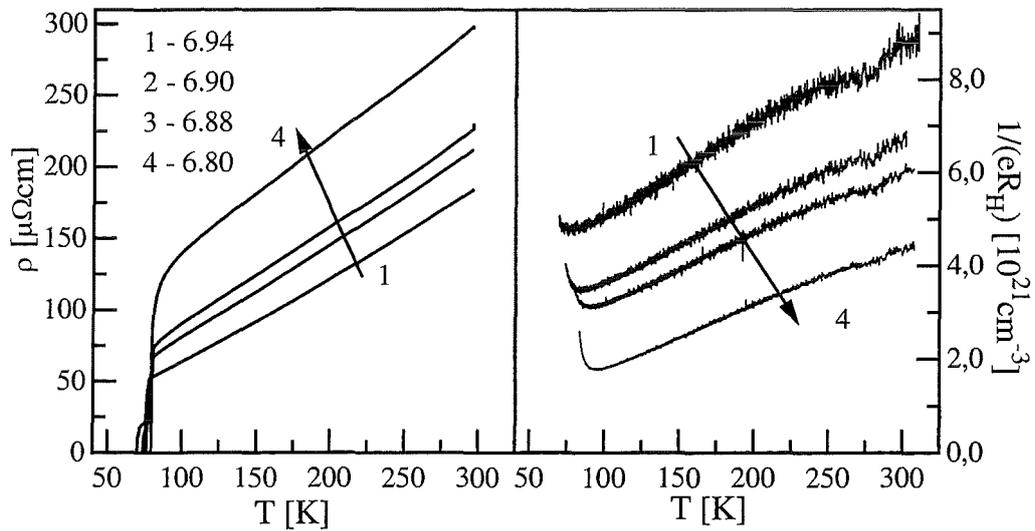


Abbildung 7.4: Temperaturabhängigkeit von ρ_{ab} und $\frac{1}{eR_H}$ der Probe H13 mit 13% Kalzium und verschiedenen Sauerstoffgehalten.

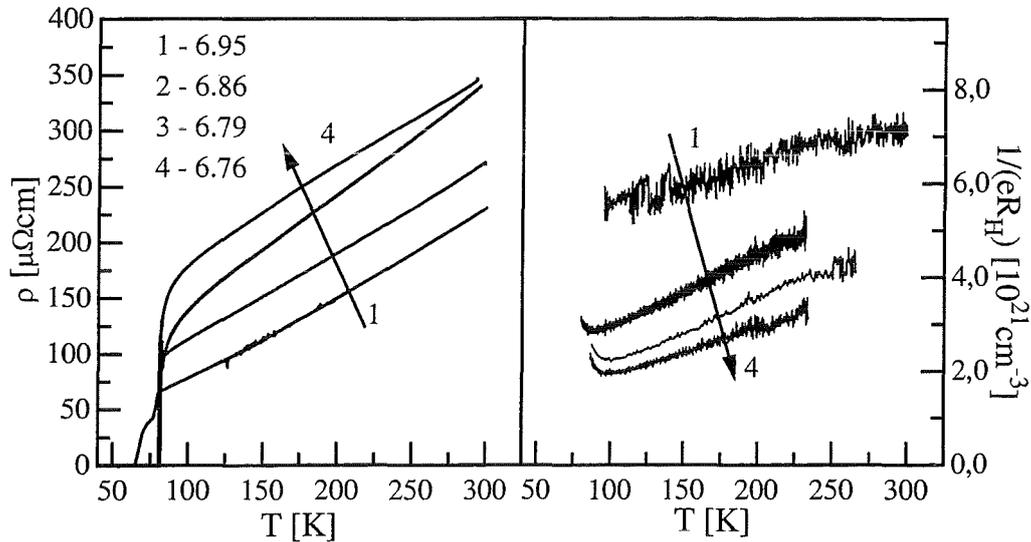


Abbildung 7.5: Temperaturabhängigkeit von ρ_{ab} und $\frac{1}{eR_H}$ der Probe H15 mit 15% Kalzium und verschiedenen Sauerstoffgehalten.

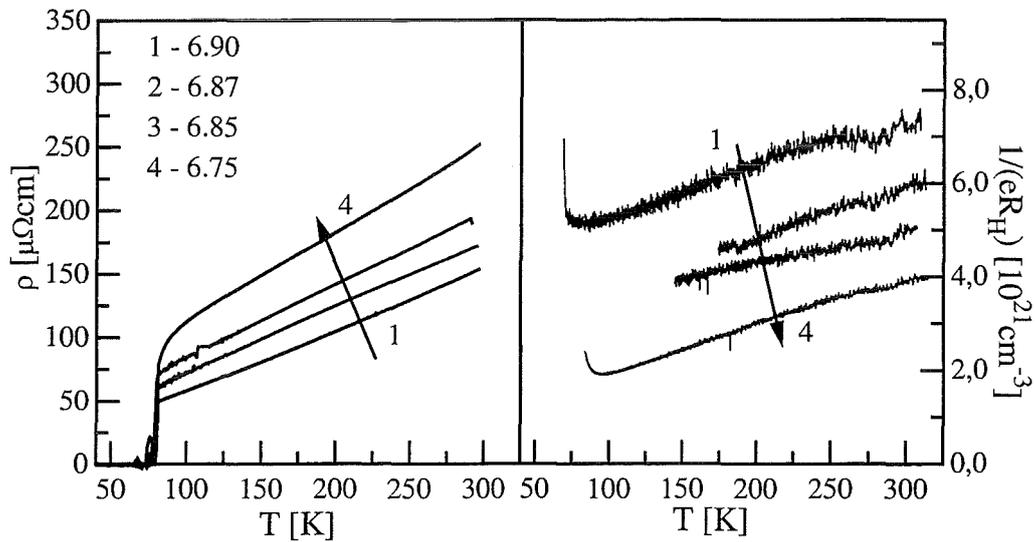


Abbildung 7.6: Temperaturabhängigkeit von ρ_{ab} und $\frac{1}{eR_H}$ der Probe H18 mit 18% Kalzium und verschiedenen Sauerstoffgehalten.

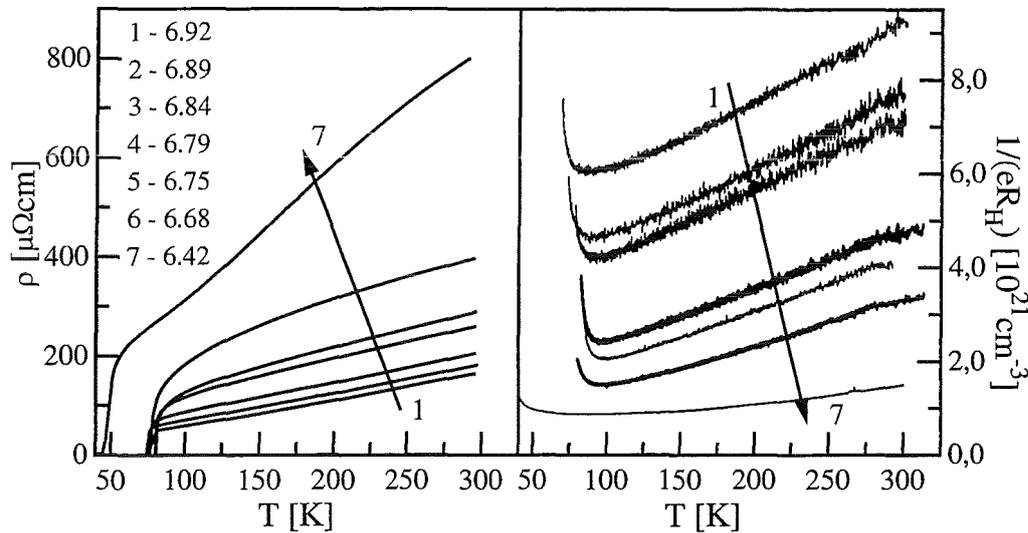


Abbildung 7.7: Temperaturabhängigkeit von ρ_{ab} und $\frac{1}{eR_H}$ der Probe H21 mit 21% Kalzium und verschiedenen Sauerstoffgehalten

Bis auf die höchstdefizitären Proben H00-4 und H21-7 kann man die Widerstandsverläufe gemäß

$$\rho_{ab} = \rho_0 + a \cdot T^\alpha \quad (7.1)$$

anpassen.

Für die maximal beladene $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Probe H00-1 erhält man $\alpha = 1.1$. Die $(\text{Y}_{0.79}\text{Ca}_{0.21})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ -Probe H21-1 erreicht bei maximaler Sauerstoffdotierung einen Wert von $\alpha = 1.24$. Bei allen Proben wechselt α von < 1 unterhalb optimaler Dotierung zu > 1 im überdotierten Bereich.

Die Probe H21-7 in Abbildung 7.7 auf der Seite 53 zeigt einen Wendepunkt im Widerstandsverlauf bei etwa 150K, so daß eine Anpassung gemäß Gleichung 7.1 nur oberhalb dieser Temperatur möglich ist. Weniger deutlich sieht man den gleichen Effekt bei der Probe H00-4 in Abbildung 7.3 auf Seite 51, die einen schwach ausgeprägten Wendepunkt auch bei etwa 150K-160K zeigt. Die $\frac{1}{eR_H}$ -Kurven zeigen im Bereich optimaler Dotierung einen annähernd linearen Temperaturverlauf. Im stark unterdotierten Bereich ist die Temperaturabhängigkeit der Hallkonstanten deutlich stärker, was in der hier gewählten Auftragung optisch etwas unterdrückt ist, da die Kurven deutlich unter

denen der optimaldotierten liegen. Bei reinen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben extrapolieren die $\frac{1}{eR_H}$ -Kurven für $T^2 \rightarrow 0\text{K}^2$ auf 0, und ihre Steigung wächst mit zunehmendem Sauerstoffgehalt, so daß man annehmen könnte, die Steigung sei ein Maß für die Dotierung. Die Messungen an kalziumdotierten Kristallen zeigen dagegen ein anderes Bild. So hat $\frac{1}{eR_H}$ für alle Kalziumgehalte einen deutlich von 0 verschiedenen Schnittpunkt mit der Ordinate, der zudem mit der Sauerstoffdotierung wächst. Zwar läßt sich innerhalb einer Probenserie der Trend feststellen, daß mit zunehmender Sauerstoffdotierung die Steigung von $\frac{1}{eR_H}$ wächst, doch stimmt dies nicht mehr, wenn man Proben mit verschiedenen Kalziumgehalten vergleicht. So hat z. B. $\frac{1}{eR_H}$ -Kurve H21-1 in Abbildung 7.7 eine kleinere Steigung als die $\frac{1}{eR_H}$ -Kurve H00-1 in Abbildung 7.3 auf Seite 51, obwohl erste höher dotiert ist. Die Steigung der $\frac{1}{eR_H}$ -Kurven ist also kein gutes Maß für die Lochkonzentration.

Etwas klarer wird das Bild, wenn man statt $\frac{1}{eR_H}$ selbst den Hallwinkel $\cot \Theta_H = \rho_{11}/R_H B$ betrachtet. Die Abbildungen 7.8 bis 7.12 auf den Seiten 54 bis 56 zeigen dies.

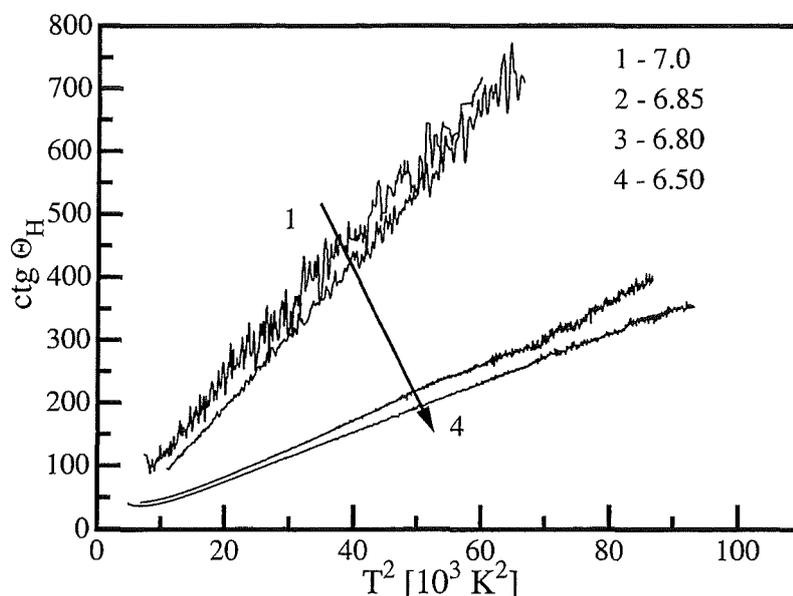


Abbildung 7.8: Der Hallwinkel der Probe H00 ohne Kalzium mit verschiedenen Sauerstoffgehalten.

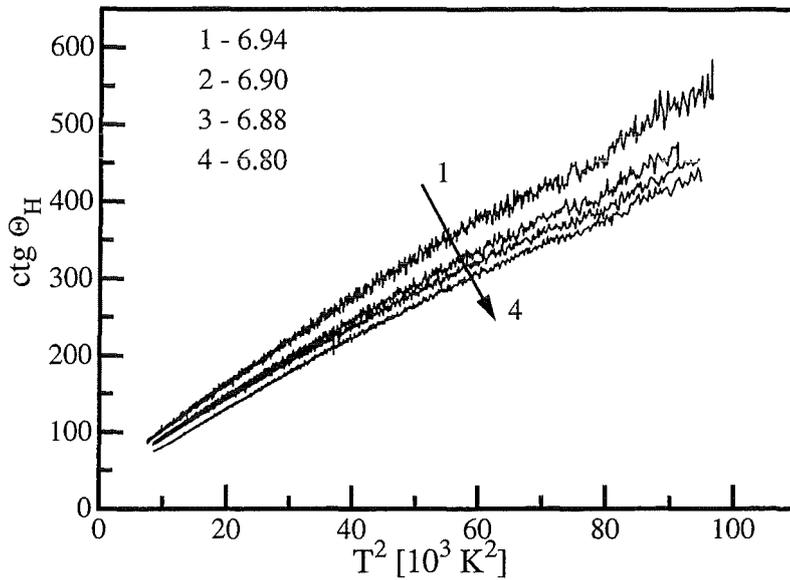


Abbildung 7.9: Der Hallwinkel der Probe H13 mit 13% Kalzium und verschiedenen Sauerstoffgehalten.

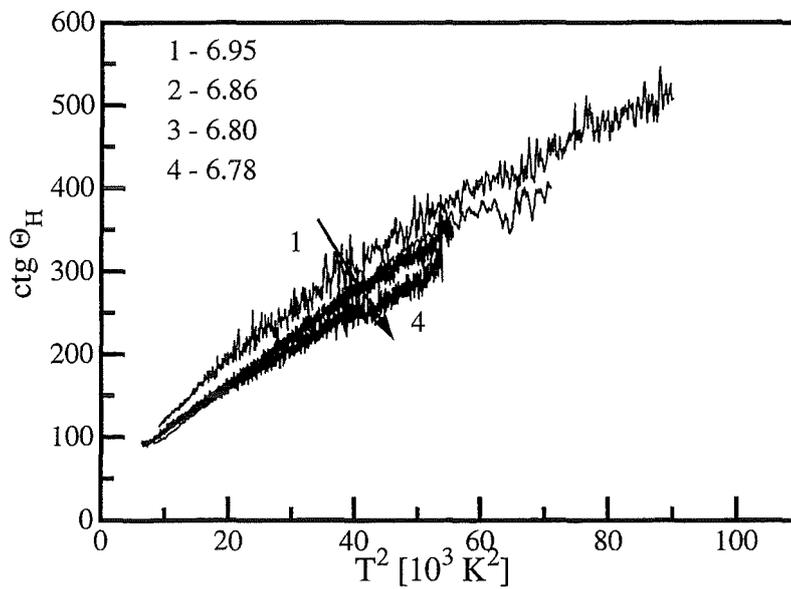


Abbildung 7.10: Der Hallwinkel der Probe H15 mit 15% Kalzium und verschiedenen Sauerstoffgehalten.

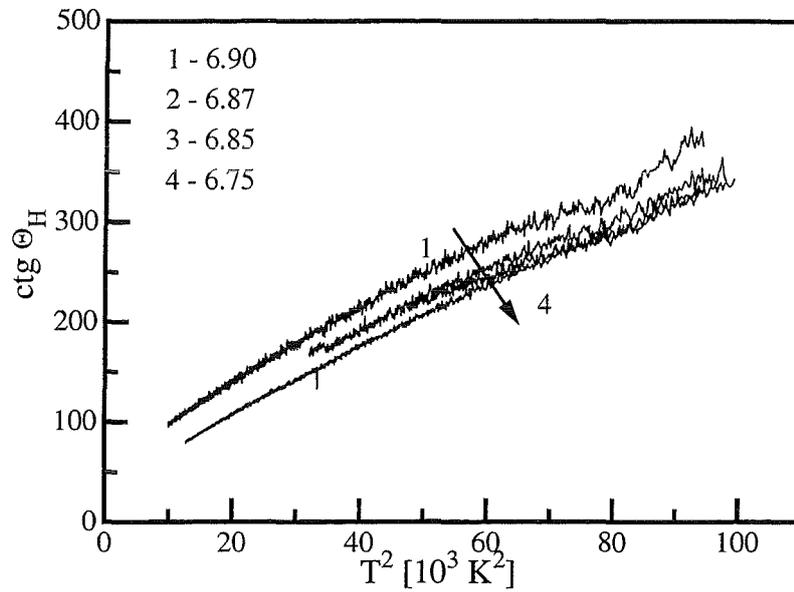


Abbildung 7.11: Der Hallwinkel der Probe H18 mit 18% Kalzium und verschiedenen Sauerstoffgehalten.

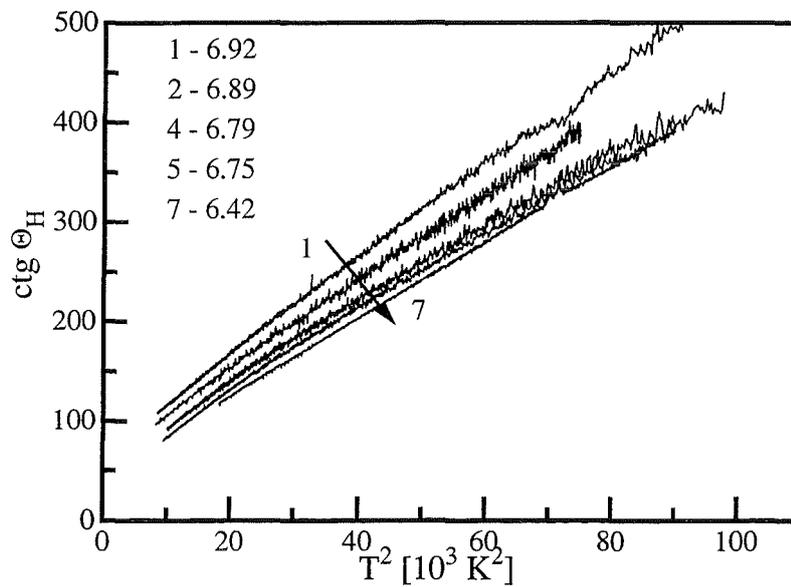


Abbildung 7.12: Der Hallwinkel der Probe H21 mit 21% Kalzium und verschiedenen Sauerstoffgehalten.

Alle Proben lassen sich sehr gut durch eine Funktion der Form

$$\cot\Theta_H = aT^2 + C \quad (7.2)$$

anpassen.

Auch außerhalb der optimalen Dotierung, bei der wegen

$$\rho \sim T \text{ und} \quad (7.3)$$

$$R_H \sim \frac{1}{T} \quad (7.4)$$

Gleichung 7.2 natürlich erfüllt ist, ist die Übereinstimmung erstaunlich gut. Der auf $T^2 = 0$ extrapolierte Wert von $\cot\Theta_H$ wächst mit zunehmendem Kalziumgehalt. Innerhalb einer Probenserie wächst die Steigung mit der Sauerstoffdotierung. Aber auch hier ergibt sich ein uneinheitliches Bild, wenn man Proben mit verschiedenem Kalziumgehalt vergleicht[82, 81].

7.3 Widerstand senkrecht zu den Ebenen

Die Beladungsprozeduren der Anisotropie-Kristalle sind in Tabelle 7.4 aufgeführt.

Die Abbildungen 7.13 bis 7.17 auf den Seiten 58 bis 60 zeigen die nach der Montgommery-Methode gemessenen Widerstände ρ_c , wobei ich auf die Darstellung der Ebenenwiderstände verzichtet habe, da sie denen in Abbildung 7.3 bis 7.7 entsprechen.

Nr.	A00	A13	A15	A18	A21
	T/P °C/bar	T/P °C/bar	T/P °C/bar	T/P °C/bar	T/P °C/bar
1	550/1	380/1	480/1	380/1	480/1
2		450/1	500/0.03	450/1	520/1
3		480/1			550/1
4		550/1			
5		600/1			

Tabelle 7.4: Sauerstoffbeladungen der Proben A00 - A21.

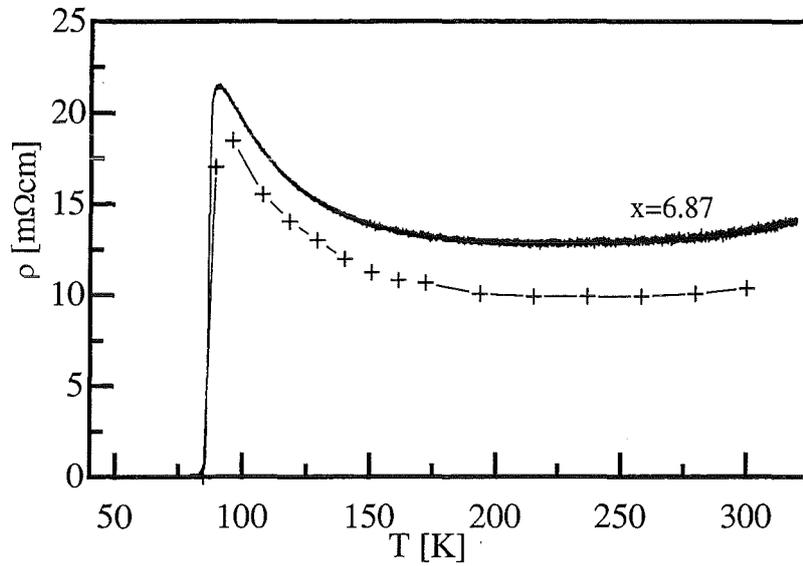


Abbildung 7.13: Temperaturabhängigkeit von ρ_c der Probe A00 ohne Kalzium und aus Referenz[92](+), bei einem Sauerstoffgehalt von $x=6.87$.

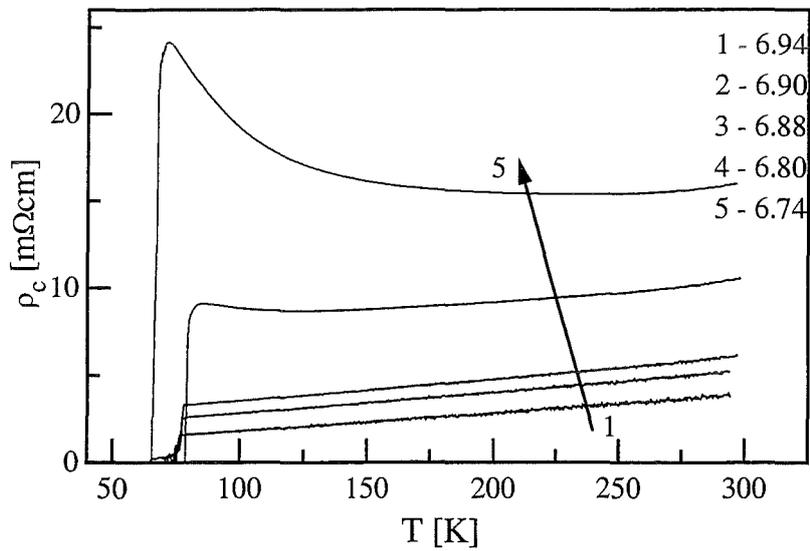


Abbildung 7.14: Temperaturabhängigkeit von ρ_c der Probe A13 mit 13% Kalzium und verschiedenen Sauerstoffgehalten.

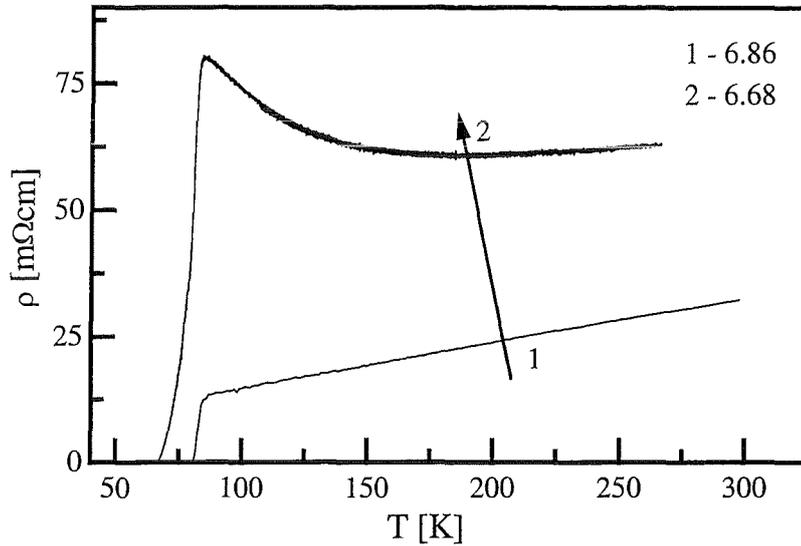


Abbildung 7.15: Temperaturabhängigkeit von ρ_c der Probe A15 mit 15% Kalzium und verschiedenen Sauerstoffgehalten.

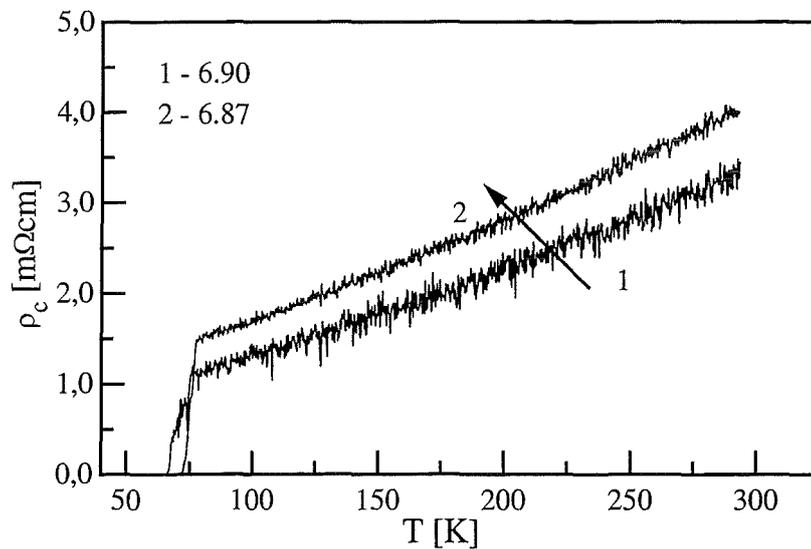


Abbildung 7.16: Temperaturabhängigkeit von ρ_c der Probe A18 mit 18% Kalzium und verschiedenen Sauerstoffgehalten.

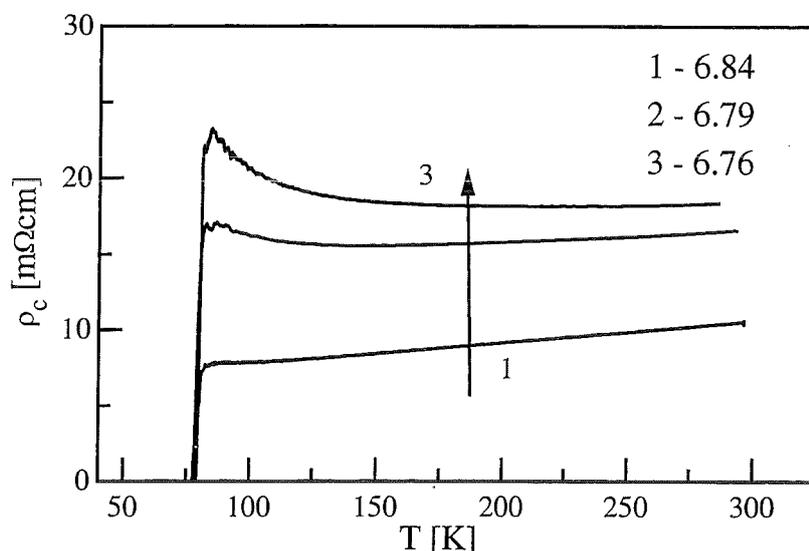


Abbildung 7.17: Temperaturabhängigkeit von ρ_c der Probe A21 mit 21% Kalzium und verschiedenen Sauerstoffgehalten.

Da es in der Literatur zum Teil Unstimmigkeiten über den erhaltenen Sauerstoffgehalt bei einer bestimmten Beladungsprozedur gibt, habe ich neben den kalziumdotierten auch eine reine $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Probe mit einem Sauerstoffgehalt von $x=6.87$ gemessen, um die Übereinstimmung mit den Literaturdaten zu überprüfen[92, 83].

Die Abbildung 7.13 auf Seite 58 zeigt meine Messung im Vergleich mit dem Widerstand aus Referenz[92]. Die Abweichung der Absolutwerte beträgt etwa 30%. Die Temperaturabhängigkeit und das T_c stimmen aber sehr gut überein, so daß die Ergebnisse durchaus vergleichbar sind.

Für alle Kalziumdotierungen wechselt im unterdotierten Bereich die Steigung $\frac{d\rho_c}{dT}$ mit sinkender Temperatur von > 0 zu < 0 . Metallisches Verhalten ($\frac{d\rho}{dT} > 0$) zeigen sie dagegen im überdotierten Bereich. Ein Vergleich mit den Literaturdaten[92, 83] zeigt, daß die Widerstände für alle Kalziumdotierungen in der gleichen Größenordnung wie bei reinem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ liegen.

7.4 Diskussion der Meßergebnisse

Die Abbildung 7.2 auf Seite 49 zeigt, wie sich die $T_c(x)$ -Verläufe mit steigendem Kalziumgehalt zu größeren Sauerstoffdefiziten verschieben. Man sieht hier, daß durch die zusätzliche Lochdotierung durch Kalzium das maximale T_c bereits bei kleineren Sauerstoffgehalten erreicht wird.

Wie bereits in Kapitel 5.2.2 auf Seite 29 besprochen, erkennt man, daß durch eine bestimmte Beladungsprozedur im kalziumdotierten System ein geringerer Sauerstoffgehalt erreicht wird als im reinen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System. Durch die bereits existierenden Löcher in den Ebenen ist es schwierig, weitere Elektronen an den neu hinzukommenden Sauerstoff abzugeben, der diese zur Sättigung seiner Bindung bräuchte. Wenn die Lochkonzentration in den Ebenen dafür verantwortlich ist, ob Sauerstoff aufgenommen wird oder nicht, bedeutet das, daß die Lochkonzentration einer reinen Probe mit einem Sauerstoffgehalt x_0 der Lochkonzentration einer mit y Kalziumatomen dotierten Probe und einem Sauerstoffgehalt von $x_0 - \frac{y}{2}$ entspräche.

Geht man von der weithin akzeptierten Formel[35]

$$n_h = 0.187 - 0.21 \cdot (7 - x) \quad (7.5)$$

für die Lochkonzentration pro CuO_2 -Ebene in reinem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ aus und berücksichtigt den Beitrag des Kalziums durch einen zusätzlichen Summanden $k \cdot y$, so ergibt sich für die Lochkonzentration pro Ebene

$$n_h = 0.187 - 0.21 \cdot (7 - x) + k \cdot y \quad (7.6)$$

im kalziumdotierten System. Geht man weiter davon aus, daß die Übergangstemperatur eine universelle Funktion der Lochkonzentration ist, kann man den Faktor k durch die Anpassung der $T_c(n_h)$ -Verläufe ermitteln, indem man ihre Maxima so verschiebt, daß sie bei der gleichen Lochkonzentration liegen. Für die in Abbildung 7.18 auf der nächsten Seite gezeigten $T_c(n_h)$ -Verläufe wurden für alle Kalziumgehalte Werte für k von etwa 0.18 ermittelt. Dieser entspricht ziemlich gut dem Wert für die Dotierung eines Ketten-Sauerstoffatoms von 0.21 in den Gleichungen 7.5 und 7.6. Auch hier ist die Systematik im überdotierten Bereich wegen der Unsicherheit bei der T_c -Bestimmung nicht so gut ausgeprägt wie im unter- und optimal dotierten Bereich.

Man sieht daran, daß Kalzium und Sauerstoff die Ebenen nahezu äquivalent dotieren.

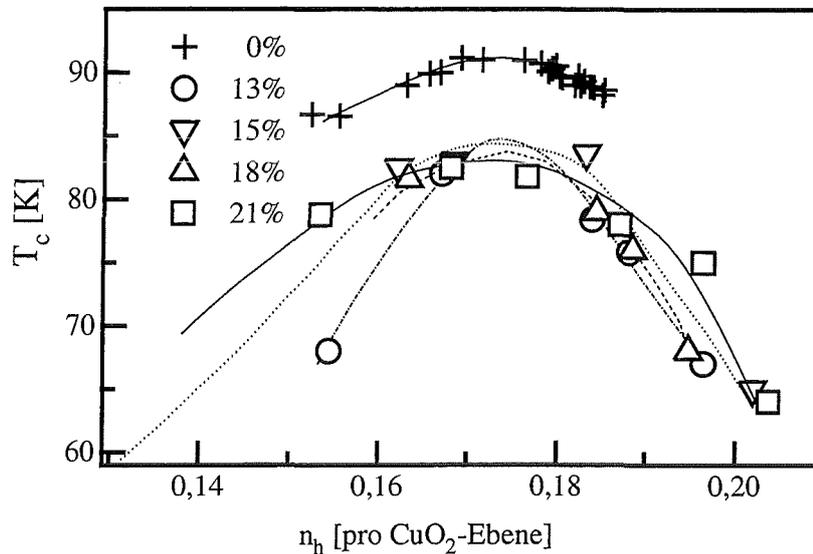


Abbildung 7.18: $T_c(n_h)$ -Verläufe für verschiedene Kalziumgehalte nach Gleichung 7.6 mit $k \approx 0.18$

Es bleibt noch die Frage zu klären, wo der Rest des durch Kalzium dotierten Loches bleibt. Aus der Messung der spezifischen Wärme sieht man, daß auch der Sprung $\frac{\Delta C}{T_c}$ bei T_c eine universelle Funktion der Lochkonzentration in den Ebenen ist [76]. Wäre die Lochkonzentration der Ketten durch die Kalziumdotierung unberührt und würden sie nur durch die Sauerstoffe mit Ladungsträgern versorgt, würde man einen relativ zu einer reinen Probe gleicher Lochkonzentration in den Ebenen verringerten Sprung $\frac{\Delta C}{T_c}$ erwarten. Da aber der Sprung der spezifischen Wärme bei T_c im dotierten Fall die gleiche Höhe hat wie im undotierten Fall, müssen ebenso viele Löcher durch Kalzium in die Kette dotiert werden wie durch Sauerstoff. Kalzium ist demnach also als Dotieratom sowohl für die Ketten als auch für die Ebenen dem Sauerstoff nahezu äquivalent.

Wenden wir uns nun der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes und der Hallkonstanten zu. Die in den Kapiteln 7.2 und 7.3 vorgestellten Widerstands- und Halleffektmessungen sind im Rahmen der in Kapitel 6.3 auf Seite 39ff beschriebenen Theorie zu erklären.

Im überdotierten Bereich kommt es bei Senkung der Temperatur zum Aus-

frieren der bosonischen Freiheitsgrade (Holonen) und somit zu einem Übergang vom „metallischen“ ($\sim T$) zum Fermiflüssigkeits-Verhalten ($\rho \sim T^2$)¹. Im Übergangsbereich ergibt sich somit ein Widerstandsverlauf der Form $\rho = \rho_0 + a \cdot T^\alpha$ mit $\alpha > 1$, wie es bei den hier gezeigten Proben gefunden wurde. Neben der Absenkung von T_c ist die Größe von α ein Maß für die Überdotierung. Wie bereits in Kapitel 7.2 auf Seite 50 gesagt, zeigt die hochdruckbeladene Probe H21 mit 21% Kalzium auf Yttriumplätzen den höchsten Wert für $\alpha = 1.24$.

Durch die Paarung der Spinanregungen (Spinonen) entsteht eine Lücke in ihrem Anregungsspektrum, und sie stehen nicht mehr als Streupartner der Holonen zur Verfügung, was eine Absenkung des Widerstandes zur Folge hat. Dies schlägt sich in der Rechtskrümmung der Widerstandsverläufe im unterdotierten Bereich nieder.

Besonders gut sieht man dieses Öffnen der Lücke im Spinanregungsspektrum (Spingap) bei der Probe H21-7 in Abbildung 7.7 an der Rechtskrümmung des Widerstandes, oberhalb von etwa 150K. Sind dann alle Spinonen gepaart, verläuft der Widerstand wieder linear. Weniger deutlich sieht man den gleichen Effekt bei der undotierten Probe H00-4, die ebenfalls einen Wendepunkt bei 150K-160K zeigt. Diese Koinzidenz der Wendepunkte deutet darauf hin, daß beide Proben etwa die gleiche Ladungsträgerdichte n_h besitzen, da die Spingaptemperatur nur eine Funktion von der Lochkonzentration n_h ist [77, 78].

Die Analyse des Hallwinkels zeigt einen steigenden Achsenabschnitt, wie im unteren Diagramm der Abbildung 7.19 auf der nächsten Seite zu sehen ist. Im Rahmen des von Anderson vorgeschlagenen Bildes [64], das ich in Kapitel 6.3.2 auf Seite 42 skizziert habe, bedeutet das eine Dotierung mit magnetischen Streuzentren bzw., um im Bild zu bleiben, mit gebundenen Spinonen. Durch das veränderte Potential in der Nähe des Kalziumatoms kommt es dort zu einer veränderten Aufenthaltsdauer der Ladungsträger und somit zu einem Spinnmoment. Den gleichen Effekt findet man auch bei der Dotierung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit Zink [84]. Diese Streuzentren wirken paarbrechend, was die Reduktion von T_{cmax} erklären kann, die im oberen Diagramm der Abbildung 7.19 gezeigt ist.

Wie die mittlere Abbildung 7.19 zeigt, wandert der Übergang von einem metallischen ($\frac{d\rho_c}{dT} > 0$) zu einem halbleitenden ($\frac{d\rho_c}{dT} < 0$) Verhalten mit wachsendem Kalziumgehalt zu größeren Sauerstoffdefiziten. Vergleicht man nun

¹vergl. dazu auch Abbildung 6.4 auf Seite 41

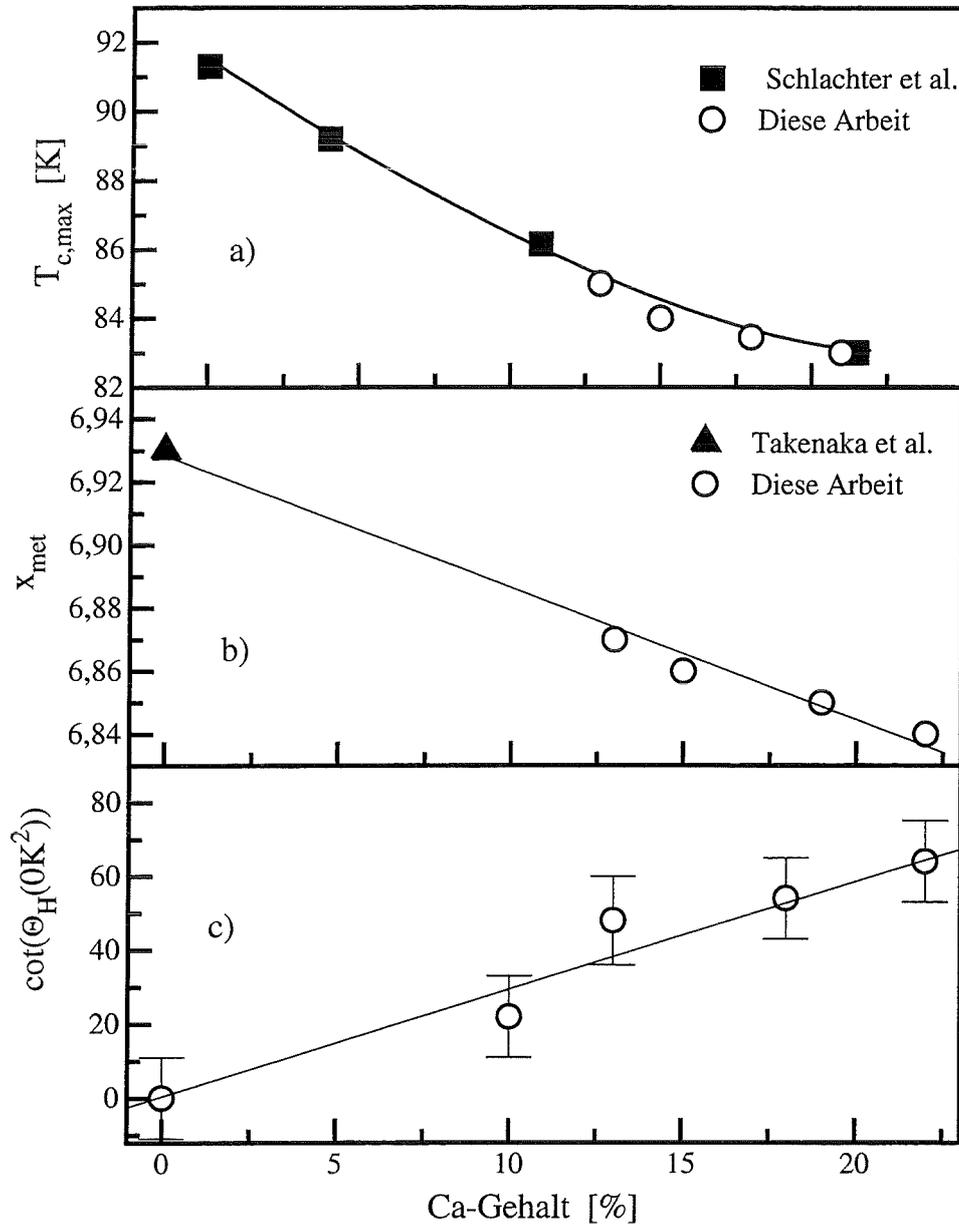


Abbildung 7.19: a) Absenkung von T_c . Die vollen Quadrate sind mit AC-Suszeptibilität gemessen, aus Referenz[93].

b) Obere Grenze für den Übergang von metallischem zu nicht metallischem c-Achsenwiderstand. Der Wert für die undotierte Probe ist aus Referenz[83]. Die dargestellten Werte sind Sauerstoffgehalte, bei denen der Widerstand senkrecht zu den CuO_2 -Ebenen noch metallisch ist.

c) Schnittpunkt des Hallwinkels mit der Ordinate bei $T^2 = 0$.

diese Verschiebung mit der Verschiebung von T_{cmax} aus Abbildung 7.2 auf Seite 49, so stellt man fest, daß dieser Übergang immer in den Bereich optimaler Dotierung fällt und somit auch im wesentlichen nur von der Ladungsträgerkonzentration in den CuO_2 -Ebenen bestimmt wird.

Ferner zeigen die Widerstandsverläufe im unterdotierten Bereich ein Minimum, wie man in den Abbildungen 7.14, 7.15 oder 7.17 auf den Seiten 58 und 60 sehen kann. Ähnliches Verhalten findet man auch bei $\text{La}_{2-z}\text{Sr}_z\text{CuO}_4$ [88]. Die schon häufig zitierte Spin-Ladungstrennung findet nur in den Ebenen statt. Für den Ladungstransport senkrecht zu ihnen müssen Spinonen und Holonen wieder zu echten Ladungsträgern rekombinieren, um dann in der nächsten Ebene wieder in diese zu zerfallen. Im „metallischen“ Bereich ist das unproblematisch, und man erhält ein positives $\frac{d\rho_c}{dT}$ wie auch parallel zu den Ebenen. Kommt man jedoch in den Bereich der Spinpaarung, so müssen diese vor der Rekombination von Spinonen und Holonen aufgebrochen werden, was Energie kostet. In diesem Bereich erwartet man also halbleitendes Verhalten, wie man es im Experiment auch findet. Befindet man sich in einem Bereich des Phasendiagramms aus Abbildung 6.4 auf Seite 41, bei dem

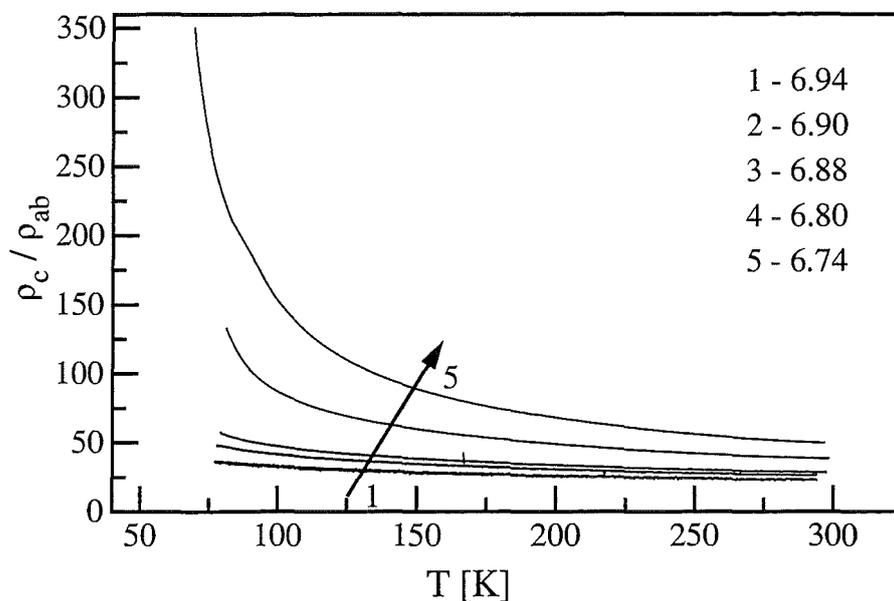


Abbildung 7.20: Die Anisotropie $\frac{\rho_c}{\rho_{ab}}$ für die Probe A13 mit 13% Kalzium und verschiedenen Sauerstoffgehalten.

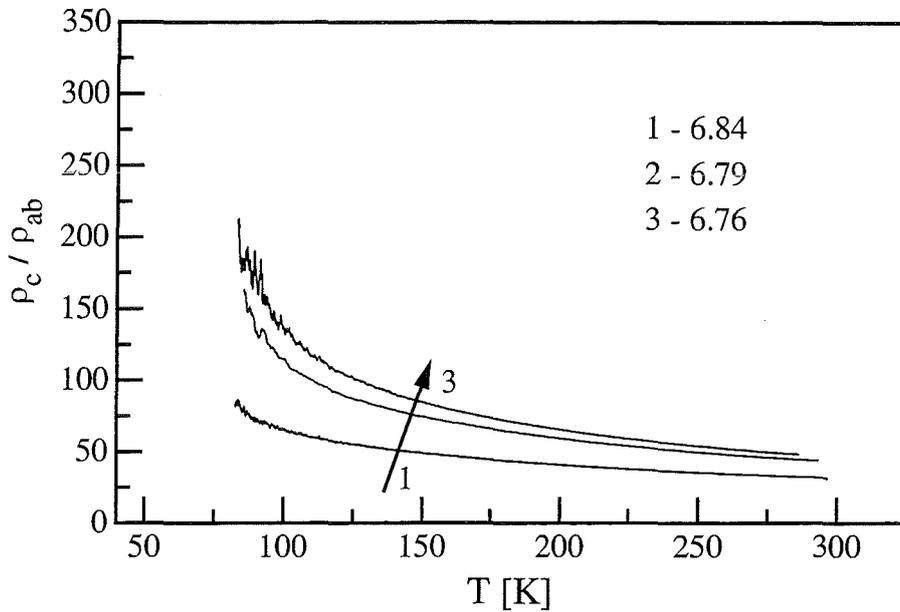


Abbildung 7.21: Die Anisotropie $\frac{\rho_c}{\rho_{ab}}$ für die Probe A21 mit 21% Kalzium und verschiedenen Sauerstoffgehalten.

man im „metallischen“ Bereich startet und dann in den Spin-Gap Bereich wechselt, so erwartet man einen Wechsel des Vorzeichens der Steigung $\frac{d\rho_c}{dT}$, wie es die Experimente zeigen.

Dieses Verhalten verdeutlicht auch die Widerstandsanisotropie $\frac{\rho_c}{\rho_{ab}}$, die exemplarisch für die Proben A13 und A21 in den Abbildungen 7.20 und 7.21 gezeigt sind. Man sieht deutlich, daß nicht nur die Anisotropie selbst, sondern auch ihre Temperaturabhängigkeit mit zunehmendem Sauerstoffgehalt und damit höherer Ladungsträgerkonzentration abnimmt. Im überdotierten Bereich erhält man annähernd

$$\rho_c \sim \rho_{ab}. \quad (7.7)$$

Auch hier zeigt sich, daß die Lücke im Spinanregungsspektrum für die außergewöhnliche Anisotropie verantwortlich ist. Ist das Spin-Gap im überdotierten Bereich verschwunden, erhält man das für Metalle erwartete Verhalten aus Gleichung 7.7.

Andere Modelle, wie z. B. das sog. Multilayer-Modell[94], in dem die metal-

lischen (CuO_2) Ebenen durch eine isolierende Zwischenschicht getrennt sind, liefern für die stark anisotropen Supraleiter, wie z. B. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, eine recht gute Erklärung für den Widerstand senkrecht zu den Ebenen[95]. Für die Systeme $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{La}_{2-z}\text{Sr}_z\text{CuO}_4$ ergeben sich jedoch Schwierigkeiten, da sie keine Erklärung für den Vorzeichenwechsel von $\frac{d\rho_c}{dT}$ liefern können.

Kapitel 8

Zusammenfassung

In diesem Kapitel möchte ich die Ergebnisse der Arbeit kurz zusammenfassen. Es wurde eine Apparatur aufgebaut, mit der die Widerstandsanisotropie und der Hall-Effekt kalziumdotierter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalle gemessen wurden. Die hohe Spannungsauflösung und die geringe Anzahl der benötigten Kontakte erlaubte die Untersuchung sehr kleiner Kristalle. Einmal kontaktiert konnten an einem Kristall die Transporteigenschaften als Funktion des Sauerstoffgehaltes gemessen werden, wodurch der relative Fehler beim Vergleich der Widerstände sehr klein war.

Für die Kristalle lagen eingehende Analysen mittels EDX und elastischer Neutronenbeugung vor. Die Kristalle zeichneten sich durch eine niedrige Fehlbesetzung auf Bariumplätzen durch Kalzium aus.

Der Vergleich mit Neutronenstreuexperimenten zeigte, daß der Sauerstoffgehalt linear mit dem Kalziumgehalt variiert, so daß man den Sauerstoffgehalt der dotierten Proben aus der linearen Interpolation zwischen den Isobaren für reines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und 20%-dotiertes $(\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bestimmen konnte.

Zusammen mit Ergebnissen der spezifischen Wärme konnte gezeigt werden, daß Löcher, die durch Kalzium dotiert werden, in gleicher Weise auf CuO_2 -Ebenen und CuO -Ketten verteilt werden wie Löcher, die durch Sauerstoff dotiert werden.

Die Diskussion der Transporteigenschaften im Rahmen des RVB-Ansatzes, wie er von Lee und Mitarbeitern vorgeschlagen wurde, ergab eine gute Übereinstimmung zwischen den Experimenten und den theoretischen Vorhersagen.

Die Widerstände parallel wie auch senkrecht zu den CuO_2 -Ebenen sind bei gleicher Lochkonzentration für dotiertes und reines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nach Betrag und Temperaturabhängigkeit ähnlich, woraus man schließen kann, daß sie im wesentlichen nur von der Lochkonzentration bestimmt werden. Aus der Temperaturabhängigkeit der Widerstände sind somit vergleichende Aussagen bzgl. der Ladungsträgerkonzentration möglich.

Die inversen Hallkonstanten $\frac{1}{eR_H}$ kalziumdotierter Kristalle in Abhängigkeit der Temperatur haben im Gegensatz zu reinem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ einen großen Ordinatenabschnitt bei $T=0$ und nehmen mit wachsendem Sauerstoffgehalt zu.

Die Hallwinkel ($\cot\Theta_H = \frac{\rho_{11}}{R_H \cdot B}$) variieren für alle Kalziumgehalte quadratisch mit der Temperatur. Bei festem Kalziumgehalt wächst die Steigung des Hallwinkels mit dem Sauerstoffgehalt, und der Ordinatenabschnitt bleibt konstant. Der Schnittpunkt des Hallwinkels mit der Ordinate bei $T^2 = 0$ steigt mit wachsendem Kalziumgehalt, woraus man schließen kann, daß Kalzium neben der Dotierung von Löchern auch paarbrechende Streuzentren erzeugt, wodurch man die Absenkung des maximal zu erreichenden T_c erklären kann.

Literaturverzeichnis

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Zeitschrift für Physik B* **64**, 189 (1986)
- [2] H. Takahashi, N. Mori, S. Tanaka, S. Adachi, A. Tokiwa-Yamamoto, H. Yamauchi, *Physica C* **218**, 1 (1993)
- [3] M. W. Shafer, T. Penny, B. L. Olson, *Phys. Rev. B* **36**, 4047 (1987)
- [4] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics* Saunder College, S.744 (1976)
- [5] R. S. Markiewicz, *Physica C* **217**, 381 (1993)
- [6] A. P. Mackenzie, S. R. Julian, D. C. Sinclair, C. T. Lin, *Phys. Rev. B* **53**, 5848 (1996)
- [7] E. M. McCarron III, M. K. Crawford, J. B. Parise, *J. Solid. Stat. Chem.* **78**, 192 (1989)
- [8] C. Legros-Glédél, J. F. Marucco, E. Vincent, D. Favrot, B. Pournellec, B. Touzelin, M. Gupta, H. Alloul *Physica C* **175**, 279 (1991)
- [9] T. Honma, K. Yamaya, *Physica C* **185-189**, 1246 (1991)
- [10] H. Casalta, H. Alloul, J. F. Marucco, *Physica C* **204**, 331 (1993)
- [11] Y. Sun, G. Strasser, E. Gornik, S. Seidenbusch, W. Rauch, *Physica C* **206**, 291 (1993)
- [12] G. Xiao, N. S. Rebello, *Physica C* **211**, 433 (1993)
- [13] M. Andersson, Ö. Rapp, T. L. Wen, Z. Hegedüs, M. Nygren, *Phys. Rev. B* **48**, 7590 (1993)

- [14] I. R. Fisher, P. S. I. P. N. de Silva, J. W. Loram, J. L. Tallon, A. Carrington, J. R. Cooper, *Physica C* **235-240**, 1497 (1994)
- [15] J. W. Loram, K. A. Mirza, J. M. Wade, J. L. Tallon, *Physica C* **235-240**, 1735 (1994)
- [16] A. G. Kontos, R. Dupree, Z. P. Han, *Physica C* **247**, 1 (1995)
- [17] T. Watanabe, M. Fujiwara, N. Suzuki, *Physica C* **252**, 100 (1995)
- [18] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 405 (1987)
- [19] R. J. Cava, R. B. van Dover, B. Batlogg, E. A. Rietman, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 408 (1987)
- [20] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, *Science* **235**, 567 (1987)
- [21] M.K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987)
- [22] B. W. Veal, A. P. Paulikas, *Physica C* **184**, 321 (1991)
- [23] R. J. Cava, A. W. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., L. W. Rupp Jr., *Physica C* **165**, 419 (1990)
- [24] Toshihiro Okado, *Memoirs of the Faculty of Science, Kyusyu University*, Ser. B, Vol. 1, No. 5, S. 157ff, (1955)
- [25] H. H. Sample, W. J. Bruno, S. B. Sample, E. K. Sichel, *J. Appl. Phys.* **61**, 1079 (1986)
- [26] H. C. Montgomery, *J. Appl. Phys.* **42**, 2971 (1971)
- [27] B. F. Logan, S. O. Rice, R. F. Wick, *J. Appl. Phys.* **42** 2975, (1971)
- [28] *Lakeshore Katalog*, S. 1-15 und S. 1-22 (1995)
- [29] Private Mitteilung von Herrn Dr. T. Wolf
- [30] Private Mitteilung von Herrn Dr. B. Obst, der die EDX-Analysen durchführte.

- [31] Private Mitteilung von Herrn Dr. P. Schweiss, der die Neutronenbeugungsexperimente durchführte.
- [32] T. B. Lindemer, J. F. Hunley, J. E. Gates, A. L. Sutton Jr., J. Brynstad, C. R. Hubbard, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1775 (1989)
- [33] C. Glédel, J.-F. Marucco, E. Vincent, D. Favrot, B. Poumellec, B. Touzelin, M. Gupta, H. Alloul, in „*High-Temperature Superconductors*“, ed. P. Vincenzini, p. 509, Elsevier,(1991)
- [34] B. Fisher, J. Genossar, C. G. Kuper, L. Patlagan, G. M. Reisner, A. Knizhnik, *Phys. Rev. B* **47**, 6054 (1993)
- [35] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman, J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **51**, 12911 (1995)
- [36] D. Y. Xing, C. S. Ting, *Phys. Rev B* **38**, 5134 (1988)
- [37] W. A. Harrison, *Solid State Theory*, S. 57-59, Dover Publication New York (1979)
- [38] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 2381 (1963)
- [39] W. Weber, *KfK-Nachrichten* **1/88**, 25 (1988)
- [40] G. Dopf, A. Muramatsu, W. Hanke, *Physica C* **185-189**, 1495 (1991)
- [41] G. Dopf, J. Wagner, P. Dieterich, A. Muramatsu, W. Hanke, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2082 (1992)
- [42] Private Mitteilung von Herrn E. Lange, wird veröffentlicht in *Phys. Rev. B* (1997)
- [43] E. S. Heeb, T. M. Rice, *J. Low Temp. Phys* **99**, 557 (1995)
- [44] N. F. Mott, *Advances in Physics* **39**, 55 (1990)
- [45] N. F. Mott, *Philosophical Magazine Letters* **61**, 217 (1990)
- [46] N. F. Mott, *Philosophical Magazine Letters* **62**, 273 (1990)
- [47] A. S. Alexandrov, A. M. Bratkovsky, N. F. Mott, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1734 (1994)

- [48] P. W. Anderson, *Mat. Res. Bull* **8**, 153 (1973)
- [49] P. Fazekas, P. W. Anderson, *Phil. Mag.* **30**, 423 (1974)
- [50] P. W. Anderson, *Science* **235**, 1196 (1987)
- [51] P. Fazekas, E. Müller-Hartmann, *Phys. Bl.* **45**, 12 (1989)
- [52] G. Baskaran, Z. Zou, P. W. Anderson, *Solid State Comm.* **63**, 973 (1987)
- [53] G. Baskaran, *Int. J. Mod. Phys. B* **1**, 697 (1987)
- [54] G. Baskaran, P. W. Anderson, *Phys. Rev. B* **37**, 580 (1988)
- [55] L. B. Ioffe, A. I. Larkin, *Phys. Rev. B* **39**, 8988 (1989)
- [56] L. B. Ioffe, P. B. Wiegmann, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 653 (1990)
- [57] N. Nagaosa, P. A. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2450 (1990)
- [58] L. B. Ioffe, G. Kotliar, *Phys. Rev. B* **42**, 10348 (1990)
- [59] P. Lee, N. Nagaosa, *Physica C* **185-189**, 130 (1991)
- [60] P. A. Lee, N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **46**, 5621 (1992)
- [61] N. Nagaosa, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1493 (1992)
- [62] N. Nagaosa, P. A. Lee, *Phys. Rev. B* **45**, 966 (1992)
- [63] Xiao-Gang Wen, P. A. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **503**, (1996)
- [64] P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2093 (1991)
- [65] V. J. Emery, S. A. Kivelson, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3253 (1995)
- [66] V. J. Emery, S. A. Kivelson, *Nature* **374**, 423 (1995)
- [67] C. C. Tsuei, *Physica A* **168**, 238 (1990)
- [68] D. M. Newns, C. C. Tsuei, R. P. Huebener, P. J. M. van Bentum, P. C. Pattniak, C. C. Chi, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1695 (1994)
- [69] M. L. Horbach, H. Kajüter, *International Journal of Modern Physics B* **9**, 1067 (1995)

- [70] Z.-X. Shen, D. S. Dessau, B. O. Wells, D. M. King, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1169 (1993)
- [71] D. S. Dessau, Z.-X. Shen, D. M. King, D. S. Marshall, L. W. Lombardo, P. H. Dickinson, A. G. Loeser, J. DiCarlo, A. Kapitulnik, W. E. Spicer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2781 (1993)
- [72] R. Hlubina, T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **51**, 9253 (1995)
- [73] B. R. Sojković, D. Pines, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 811 (1996)
- [74] N. F. Mott, *Conduction in Non-Crystalline Materials*, Kap. 3, Clarendon Press, Oxford (1993)
- [75] V. Breit, P. Schweiss, R. Hauff, H. Wühl, H. Claus, H. Rietschel, A. Erb, G. Müller-Vogt, *Phys. Rev. B* **52**, R 15727 (1995)
- [76] T. Zenner, H. Pelzer, B. Obst, J. Büttner, P. Schweiss, T. Wolf, M. Kläser, G. Müller-Vogt, H. Claus, H. Wühl, zur Veröffentlichung in *J. Low. Temp. Phys.* akzeptiert (1996)
- [77] J. W. Loram, K. A. Mirza, J. M. Wade, J. L. Tallon, *Physica C* **235-240**, 1735 (1994)
- [78] B. Batlogg, H. Y. Hwang, T. Takagi, R. J. Cava, H. L. Kao, J. Kwo, *Physica C* **235-240**, 130 (1994)
- [79] Wu Jiang, J. L. Peng, S. J. Hagen, R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **46**, 8694 (1992)
- [80] J. P. Rice, J. Giapintzakis, D. M. Ginsberg, J. M. Mochel, *Phys. Rev. B* **44**, 10158 (1991)
- [81] Peng Xiong, Gang Xiao, X. D. Wu, *Phys. Rev. B* **47**, 5516 (1993)
- [82] L. Hofmann, Ph. Seng, H. Karl, K. Samwer, *Physica B* **194-196**, 2161 (1994)
- [83] K. Takenaka, K. Mizuhashi, H. Takagi, S. Uchida, *Phys. Rev. B* **50**, 6534 (1994)
- [84] T. R. Chien, Z. Z. Wang, N. P. Ong, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2088 (1991)

- [85] A. Carrington et al., *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2855, (1992)
- [86] B. Bucher, P. Steiner, J. Karpinski, E. Kaldis, P. Wachter, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2012 (1993)
- [87] J. C. Chen, Y. Xu, M. K. Wu, W. Guan, *Phys. Rev. B* **53**, 5839 (1996)
- [88] Y. Nakamura, S. Uchida, *Phys. Rev. B* **47**, 8369 (1993)
- [89] B. Wuyts, V. V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. B* **53**, 9418 (1996)
- [90] S. K. Tolpygo, J. Y. Lin, M. Gurvitch, S. Y. Hou, J. M. Philips, *Phys. Rev. B* **53**, 12454 (1996)
- [91] Private Mitteilung von Herrn Dr. J. Halbritter
- [92] T. Ito, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido, S. Uchida, *Nature* **350**, 596 (1991)
- [93] S. I. Schlachter, H. A. Ludwig, W. Fietz, Zur Veröffentlichung in *J. Low. Temp. Phys* akzeptiert (1996)
- [94] W. J. Wattamaniuk, J. P. Tidman, R. F. Frindt, *Phys. Rev. Lett* **35**, 62 (1975)
- [95] K. E. Gray, D. H. Kim, *Phys. Rev. Lett* **70**, 1693 (1993)

Abbildungsverzeichnis

1.1	Das idealisierte (T, n_h) -Phasendiagramm	5
2.1	Struktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	10
2.2	Prinzip der Ladungsträgerdotierung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	11
2.3	Extreme $n_h(x)$ -Kurven in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	11
3.1	Skizze für die Messung des Halleffektes	14
3.2	Skizze der Kontaktanordnung für die Widerstandsmessung	16
3.3	Die Funktion H für die Montgomery-Methode	17
4.1	Schematische Darstellung der Meßanordnung	20
4.2	Auflösung der Stromquelle und des Voltmeters	21
4.3	Schaltbild des Leistungsstellers	21
4.4	Skizze des Meßeinsatzes	23
5.1	Schema der Kristallzüchtung	26
5.2	Kalziumverteilung	28
5.3	Sauerstoffgehalt von $(\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	30
5.4	Sauerstoffgehalt hochdruckbeladener Proben	31
5.5	Skizze der Masken für die Kontaktierung	32
5.6	Kontaktierte Halleffekt- bzw. Anisotropiekristalle	33
6.1	Modellvorstellung der Bi-Polaronen	38
6.2	Die 5 Bindungstypen beim Benzol	39
6.3	Spin-Ladungs-Trennung	40
6.4	Das Phasendiagramm im RVB-Bild	41
7.1	Grund für methodenabhängige T_c -Werte	49
7.2	Sauerstoffabhängigkeit von T_c	49
7.3	Probe H00: Widerstand und $\frac{1}{eR_H}$	51
7.4	Probe H13: Widerstand und $\frac{1}{eR_H}$	51

7.5	Probe H15: Widerstand und $\frac{1}{eR_H}$	52
7.6	Probe H18: Widerstand und $\frac{1}{eR_H}$	52
7.7	Probe H21: Widerstand und $\frac{1}{eR_H}$	53
7.8	Probe H00: Der Hallwinkel	54
7.9	Probe H13: Der Hallwinkel	55
7.10	Probe H15: Der Hallwinkel	55
7.11	Probe H18: Der Hallwinkel	56
7.12	Probe H21: Der Hallwinkel	56
7.13	Probe A00: Der Widerstand senkrecht zu den Ebenen	58
7.14	Probe A13: Der Widerstand senkrecht zu den Ebenen	58
7.15	Probe A13: Der Widerstand senkrecht zu den Ebenen	59
7.16	Probe A18: Der Widerstand senkrecht zu den Ebenen	59
7.17	Probe A21: Der Widerstand senkrecht zu den Ebenen	60
7.18	$T_c(n_h)$ -Verläufe für verschiedene Kalziumgehalte	62
7.19	Zusammenfassung der Ergebnisse	64
7.20	Die Anisotropie des Kristalls A13	65
7.21	Die Anisotropie des Kristalls A21	66