



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 6926

**Abhängigkeit des  
elektrischen Widerstandes  
der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen von  
Sauerstoffordnung und  
Druck in  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  mit  
( $R = \text{Y}, \text{Nd}$ )**

**K.-P. Weiss**

Institut für Technische Physik

**Mai 2004**

# Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6926

## Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes der $\text{CuO}_2$ -Ebenen von Sauerstoffordnung und Druck in $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit ( $R=\text{Y}, \text{Nd}$ )

Klaus-Peter Weiss

Institut für Technische Physik

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2004

**Impressum der Print-Ausgabe:**

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

**ISSN 0947-8620**

**urn:nbn:de:0005-069269**

Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes  
der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen  
von Sauerstoffordnung und Druck in  
 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  mit ( $R=\text{Y}, \text{Nd}$ )

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
von der Fakultät für Physik der  
Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Klaus-Peter Weiss  
aus  
Bukarest (Rumänien)

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 2003  
Referent: Prof. Dr. H. Wühl  
Korreferent: Prof. Dr. H. von Löhneysen

# Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes der $\text{CuO}_2$ -Ebenen von Sauerstoffordnung und Druck in $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit ( $\text{R}=\text{Y}, \text{Nd}$ )

## Zusammenfassung:

In dieser Arbeit wurde im Temperaturbereich von 300 K bis zum Einsetzen der Supraleitung bei  $T_c$  der Einfluss der Ladungsträgerkonzentration auf den elektrischen Widerstand der die Supraleitung tragenden  $\text{CuO}_2$ -Ebenen in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  und  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  untersucht. Die Ladungsträgerkonzentration  $n_h$  in diesen Ebenen wurde sowohl über den Sauerstoffgehalt in den  $\text{CuO}$ -Ketten als auch durch einen druckinduzierten Ladungstransfer zwischen den Ketten und den Ebenen eingestellt. Um ausschließlich den elektrischen Widerstand  $\rho$  der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen ohne einen Beitrag der  $\text{CuO}$ -Ketten zu erfassen, wurden die Einkristalle zunächst entzwillingt und anschließend mittels eines "Wire-Bonding"-Verfahrens elektrisch kontaktiert.

Korrelationen zwischen  $T_c(n_h)$  und  $\rho(n_h)$  deuten auf Besonderheiten im Elektronensystem hin. Ähnliche Korrelationen sind bei den supraleitenden Materialien  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  und  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  beobachtet worden, in denen Spin-Ladungstreifen nachgewiesen werden konnten. Das elektrische Verhalten von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  und  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  legen auch hier eine Trennung von Spin und Ladung nahe.

## Electrical resistivity of the $\text{CuO}_2$ planes in $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ with ( $\text{R}=\text{Y}, \text{Nd}$ ) in dependence on oxygen ordering and pressure

### Abstract:

In this work the influence of the charge carrier concentration on the electrical resistivity of the  $\text{CuO}_2$  planes carrying the superconductivity in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  and  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  was examined between 300 K and the onset of superconductivity at  $T_c$ . The charge carrier concentration  $n_h$  of the  $\text{CuO}_2$  planes was adjusted by variation of the oxygen content in the  $\text{CuO}$  chains and by pressure-induced charge transfer from the chains to the planes. To avoid a contribution of the  $\text{CuO}$  chains to the resistivity  $\rho$  of the planes, single crystals had to be detwinned and were electrically contacted by a wire-bonding technique afterwards.

Correlations between  $T_c(n_h)$  and  $\rho(n_h)$  point to peculiarities in the electron-system. Similar correlations have been observed in the superconducting materials  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  and  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  for which stripes of spins and charges could be established. The electrical behaviour of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  and  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  also suggests a spin-charge separation.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
1.1	Unkonventionelle Eigenschaften der HTSL . . . . .	3
1.2	Das allgemeine Phasendiagramm . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Das <math>R_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x</math>-System</b>	<b>7</b>
2.1	Struktur . . . . .	8
2.2	Ladungsträgervariation . . . . .	8
2.2.1	Sauerstoffgehalt $x$ und Sauerstoffordnung . . . . .	8
2.2.2	Einfluss des $R$ -Ionenradius . . . . .	11
2.2.3	Einfluss von Druck . . . . .	12
2.3	Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration $n_h$ . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Messmethode</b>	<b>17</b>
3.1	Widerstandsmessung . . . . .	17
3.2	Anordnung der Kontakte . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Probenpräparation</b>	<b>20</b>
4.1	Herstellung . . . . .	20
4.2	Charakterisierung . . . . .	21
4.3	Schleifen der Kristalloberflächen . . . . .	21
4.4	Entzwilligung von $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen . . . . .	22
4.5	Herstellung elektrischer Kontakte . . . . .	26
4.5.1	Materialauswahl . . . . .	27
4.5.2	Aufbringen von Kontaktschichten . . . . .	27
4.5.3	Verbindung der elektrischen Zuleitungen . . . . .	29
4.5.4	Test der elektrischen Kontakte . . . . .	34
4.6	Sauerstoffbeladung . . . . .	35
<b>5</b>	<b>Messapparatur</b>	<b>38</b>
5.1	Die He-Gasdruckapparatur . . . . .	39
5.2	Die Bestimmung von $T_c$ . . . . .	42
<b>6</b>	<b>Thermodynamische Korrekturen des spezifischen Widerstandes <math>\rho</math></b>	<b>45</b>
6.1	Korrektur durch thermische Ausdehnung . . . . .	45

6.2	Korrektur durch lineare Kompressibilität . . . . .	49
<b>7</b>	<b>Der spezifische Widerstand <math>\rho_{ab}</math> und <math>\rho_a</math> von R123</b>	<b>51</b>
<b>8</b>	<b>Der Übergang zur supraleitenden Phase</b>	<b>54</b>
8.1	Änderung von $T_c$ durch Sauerstoffdotierung . . . . .	54
8.2	Änderung von $T_c$ unter Druck ohne Sauerstoffordnung bei $T < T_{Ord}$ .	55
8.3	Änderung von $T_c$ unter Druck mit Sauerstoffordnung bei $T > T_{Ord}$ .	57
<b>9</b>	<b>Der normalleitende Bereich</b>	<b>59</b>
9.1	Abhängigkeit des Ebenenwiderstandes von Temperatur und Sauerstoffgehalt . . . . .	59
9.2	Einfluss von hydrostatischem Druck auf den Ebenenwiderstand . . . . .	64
9.3	Einfluss der Sauerstoffordnung auf den Ebenenwiderstand . . . . .	65
<b>10</b>	<b>Einfluss der Ladungsträgerkonzentration</b>	<b>70</b>
10.1	$\rho$ in Abhängigkeit von $n_h$ . . . . .	70
10.2	Berechnung des Druckeffektes $dT_c(n_h)/dp$ . . . . .	71
10.3	Das Phasendiagramm der HTSL . . . . .	74
<b>11</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>79</b>
	<b>Literatur</b>	<b>81</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>91</b>

# 1 Einleitung

Obwohl schon bald zwei Jahrzehnte seit der Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter (HTSL) verstrichen sind, ist immer noch kein allgemein anerkanntes Modell zur vollständigen Beschreibung der normal- oder supraleitenden Eigenschaften in Sicht. Dennoch werden diese technisch interessanten Materialien bereits in vielen Bereichen eingesetzt. So findet man aus HTSL gefertigte Mikrowellenfilter in Basisstationen für Mobiltelefone [Bat00]. Weiterhin werden sie verwendet als Energiespeicher oder zur Strahlführung in Hochenergie-Beschleunigern. Um aber diese Materialien optimal nutzen zu können, ist es notwendig, die zugrundeliegenden Vorgänge zu verstehen, die zur Supraleitung führen.

## 1.1 Unkonventionelle Eigenschaften der HTSL

Zwar sind die klassischen Supraleiter im Rahmen des BCS-Modells gut beschreibbar, jedoch kann dieses Modell aufgrund gravierender Unterschiede zu den HTSL nicht direkt übertragen werden. Zum Beispiel ist im supraleitenden Bereich die Symmetrie des Ordnungsparameters bzw. der Energielücke unterschiedlich. So findet man bei den HTSL eine anisotrope Energielücke in Form einer  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie mit Knoten im Gegensatz zur s-Wellen-Symmetrie bei den klassischen Supraleitern [Tsu00]. In Abbildung 1.1 ist die Symmetrie des entsprechenden Ordnungsparameters schematisch im  $k$ -Raum dargestellt.

Das Verhalten der HTSL im normalleitenden Bereich deutet darauf hin, dass

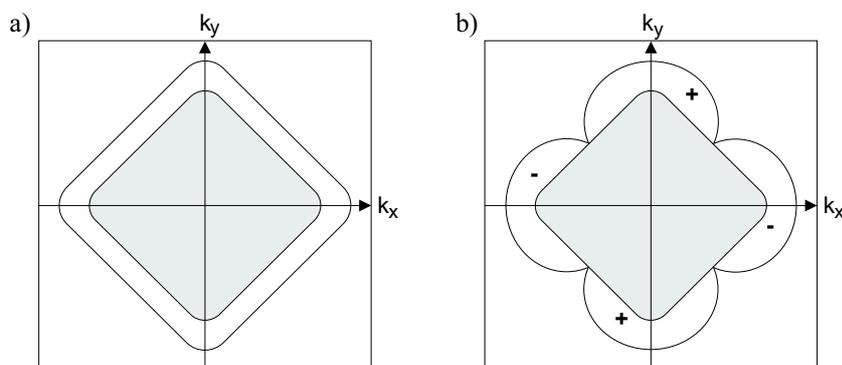


Abbildung 1.1: Symmetrie des Ordnungsparameters bzw. der supraleitenden Energielücke  $\Delta(k)$ . Die Grenze des gefüllten Bereichs repräsentiert die Fermifläche im normalleitenden Zustand. Die Energielücke entspricht der Differenz zur nächsten Linie für a) isotrope Energielücke mit s-Wellen-Symmetrie und b) anisotrope Energielücke mit  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie.

man das Bild eines Fermigas oder einer Fermiflüssigkeit zur Beschreibung verlassen muss. Der wichtigste Hinweis ist dabei der lineare Temperaturverlauf des dc-Widerstandes  $\rho(T)$  für optimal dotierte Proben, der sich im Falle von  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  (LSCO) bis zu Temperaturen von  $T \sim 1000\text{K}$  erstreckt [Tak92]. Das Fehlen einer Sättigung des Widerstandes bei hohen Temperaturen ist aber im starken Gegensatz zu dem Widerstandsverlauf bei einer ausgeprägten Elektron-Phonon-Wechselwirkung, wie sie beispielsweise in dem konventionellen Supraleiter  $\text{NbSn}_3$  gefunden wird [Gur87]. Zu tiefen Temperaturen findet man in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  (BSCO) sogar ein lineares Verhalten des Widerstandes bis zu  $T \sim 10\text{K}$  [Mar90].

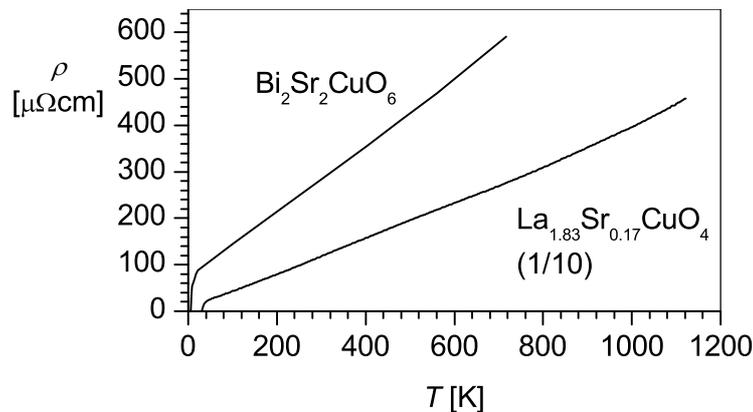


Abbildung 1.2: Lineares Widerstandsverhalten von  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  und  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ .

## 1.2 Das allgemeine Phasendiagramm

In Abbildung 1.3 ist das allgemeine Phasendiagramm der HTSL-Materialien gezeigt. Allerdings ist zu beachten, dass diese Abbildung nur ein vereinfachtes Bild darstellt. In Abschnitt 10.3 wird nochmals auf das Phasendiagramm Bezug genommen und dieses durch Ergebnisse aus dieser Arbeit und der Literatur erweitert.

Wie man sieht, ist das Auftreten der Supraleitung maßgeblich von der Ladungsträgerkonzentration  $n_h$  der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen abhängig. Allgemein anerkannt ist es, dass die  $\text{CuO}_2$ -Ebenenstruktur, die allen HTSL gemeinsam ist, der Schauplatz für die elektronischen Vorgänge darstellt. Je nach Ladungsträgerkonzentration  $n_h$  und Temperatur kann man dabei charakteristische Änderungen der thermodynamischen und der Transport-Eigenschaften beobachten.

Der Übergang zur Supraleitung ist ein klar definierter Phasenübergang und in der Abbildung durch die  $T_c$ -Linie markiert. Das gleiche gilt für den Übergang in den

Antiferromagnetismus (AFM). Oberhalb der supraleitenden Phase im normalleitenden Bereich sind die Änderungen jedoch kontinuierlich und nicht mehr so deutlich ausgeprägt, vielmehr spricht man von einem „cross-over“ anstatt von einem Phasenübergang.

Im Phasendiagramm ist der am besten verstandene Bereich die AFM-Phase. Hier sind alle HTSL Isolatoren und bei Temperaturen unterhalb einiger hundert Kelvin Antiferromagneten. Wenn die Anzahl der Ladungsträger pro  $\text{CuO}_2$ -Ebene erhöht wird, verschwindet die AFM-Phase, und man erreicht den unterdotierten Bereich. Er erstreckt sich bis zu der maximalen Übergangstemperatur zur Supraleitung  $T_{c,\text{max}}$  bei optimaler Dotierung. Daran schließt sich der überdotierte Bereich an.

Im normalleitenden Zustand oberhalb von  $T_c$  findet man im überdotierten Bereich die dreidimensionale Metall-Region, die durch das Konzept der Fermi-Flüssigkeit (FL) beschrieben werden kann. Allerdings kann dieses Modell nur einen Teil des Phasendiagramms beschreiben. Bei optimaler Dotierung muss man, wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, diese Beschreibung fallen lassen. Die ungewöhnlichen Transporteigenschaften der zwei-dimensionalen  $\text{CuO}_2$ -Ebenen fallen hier deutlich ins Gewicht und kennzeichnen diesen Bereich somit als Nicht-Fermi-Flüssigkeit oder marginale Fermi-Flüssigkeit.

Als Schlüssel zum Verständnis der HTSL wird der unterdotierte Bereich gesehen. Die thermodynamischen und Transport-Eigenschaften sind hier völlig anders als bei

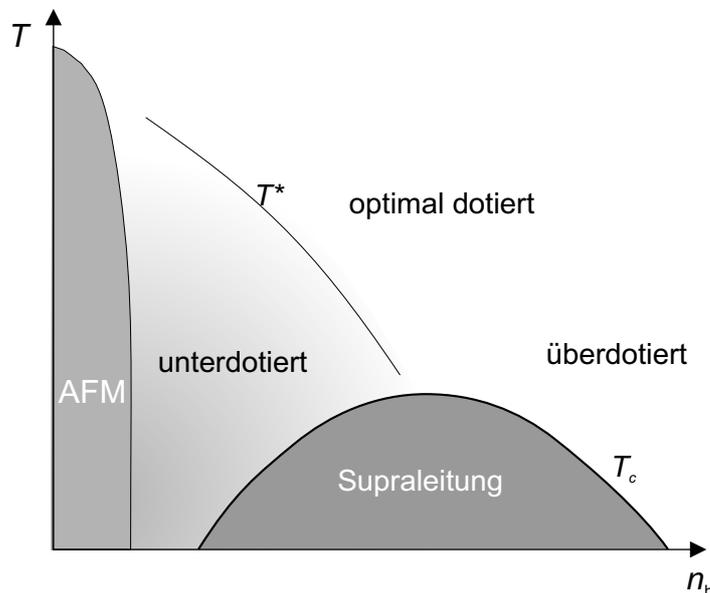


Abbildung 1.3: Allgemeines Phasendiagramm der lochdotierten Hochtemperatursupraleiter.

optimaler Dotierung oder Überdotierung. Es ist somit nicht verwunderlich, dass gerade in diesem unterdotierten Bereich zahlreiche Experimente durchgeführt wurden. Kernmagnetische Resonanz (NMR) - Experimente zeigen hier eine Lücke der Spin-Anregungen („Spingap“), zusätzlich weisen im Ladungskanal optische Experimente ebenfalls auf eine Energielücke hin. Zusammenfassend wird dieses Phänomen auch Pseudo-Energielücke genannt. Eine umfangreiche Übersicht der bisherigen Experimente in diesem unterdotierten Bereich findet man bei Timusk *et al.* [Tim99].

Ein Problem bei einer umfassenden Interpretation der Daten stellen aber die oft widersprüchlichen Aussagen der Ergebnisse dar. Als Grund kann man die erst in jüngerer Zeit erreichte Qualität bei der Synthese der HTSL-Einkristalle anführen, viele Ergebnisse stammen noch von Polykristallen. Weiterhin stellt die keramische Beschaffenheit der Proben ein Problem bei der Durchführung vieler Experimente dar. So ist es bisher immer noch ein ernst zu nehmendes Problem, elektrische Kontakte mit den HTSL herzustellen. Die Anisotropie der Kristallstruktur ist ein weiterer Faktor, der zum Beispiel bei der Interpretation der Transporteigenschaften der HTSL wichtig ist.

Um nun Experimente in den verschiedenen Dotierungsbereichen durchzuführen, muss die Ladungsträgerkonzentration der HTSL-Proben gezielt eingestellt werden. Wie aber lässt sich die Ladungsträgerkonzentration der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen beeinflussen? Hierzu gibt es zahlreiche Arbeiten, die die verschiedenen Dotierungsmöglichkeiten darstellen. So ist es zum Beispiel in  $R_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $R123$  mit  $R=\text{Y}$ , Seltene Erden) möglich, durch die Variation des Sauerstoffgehaltes  $x$  oder der Dotierung mit unterschiedlichen  $R$ -Atomen die Ladungsträgerkonzentration der Ebenen zu beeinflussen [Vea91, Wil96]. In BSCO oder LSCO kann mit der Sr-Konzentration die Ladungsträgerkonzentration geändert werden [Sal91, Tak89]. Allerdings sind all diese chemische Substitutionen anfällig für Probeninhomogenitäten und Verunreinigungen. Es ist daher äußerst wichtig, die Proben in ihrer Zusammensetzung sorgfältig zu analysieren.

Eine weitere Möglichkeit, die Ladungsträgerkonzentration zu beeinflussen, ohne die Zusammensetzung der Proben zu ändern, bietet die Anwendung äußeren Drucks [Hon94, Hon97, Jor90a].

In der folgenden Arbeit werden diese Aspekte berücksichtigt. Es werden die erforderlichen Verfahren dargestellt, die bei der Probenherstellung und Charakterisierung der verwendeten HTSL angewandt wurden. Weiterhin wurde eine Methode entwickelt, mit welcher sehr gute und robuste elektrische Kontakte hergestellt werden können, um den elektrischen Widerstand zuverlässig in einem weiten Temperaturbereich und unter Druck zu messen. Mit diesen Mitteln ist es nun möglich, Experimente durchzuführen, um aussagekräftige Ergebnisse zu den Vorgängen im Bereich der Pseudo-Energielücke zu erhalten.

## 2 Das $R_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System

Eines der prominentesten Beispiele der HTSL ist wohl  $R_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $R123$ ), dessen Übergangstemperatur zur Supraleitung von bis zu 95 K deutlich über dem Siedepunkt des flüssigen Stickstoffs bei Normaldruck liegt. Dieses System ist besonders wegen der unterschiedlichen Dotierungsmöglichkeiten für wissenschaftliche Untersuchungen von hoher Attraktivität und wurde deswegen zur Durchführung der Experimente ausgewählt. Um ein besseres Verständnis über die Vorgänge innerhalb dieser Struktur zu gewinnen, soll zunächst das  $R123$ -System in seiner Zusammensetzung und seinem Aufbau näher beleuchtet werden.

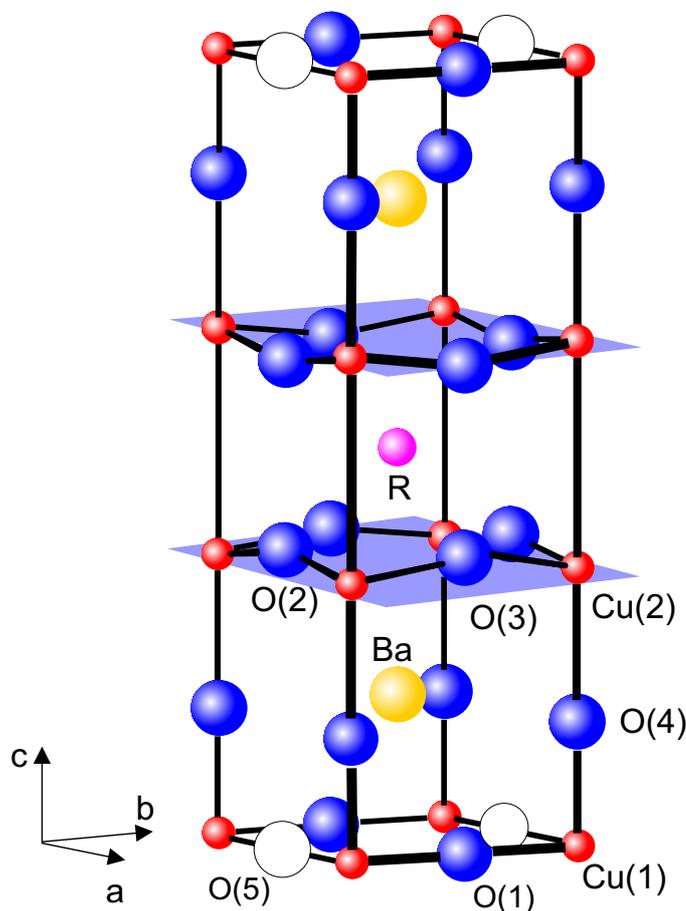


Abbildung 2.1: Die Einheitszelle von  $R_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  mit der Bezeichnung der verschiedenen Atomplätzen. Dabei steht  $R$  für Yttrium oder ein Atom der Seltenen Erden.

## 2.1 Struktur

Das  $R123$ -System (vgl. Abbildung 2.1) ist ein in Schichten aufgebauter Supraleiter mit hoch anisotropen Eigenschaften parallel und senkrecht zu den Schichten. In der Einheitszelle findet man zentral zwei  $CuO_2$ -Ebenen, denen die Supraleitung zugeschrieben wird. Wegen dieser Doppellebene zählen die  $R123$  Supraleiter zu den sogenannten „Zweischichtern“. Getrennt werden die beiden Ebenen durch ein Zentralatom  $R$ . Geht man von den beiden  $CuO_2$ -Ebenen längs der  $c$ -Achse nach außen, findet man jeweils eine  $BaO$ -Ebene, welche die Verbindung zu einer äußeren  $CuO$ -Ebene herstellt. Die  $CuO$ -Ebenen spielen dabei eine wichtige Rolle, da sie als Ladungsreservoir für die innen liegenden  $CuO_2$ -Ebenen dienen.

In dieser Perovskitstruktur kann  $R$  ein Yttriumatom oder ein Atom der Seltenen Erden sein, und das  $Cu(2)$ -Atom kann durch einen bestimmten Prozentsatz Fremdatome, wie zum Beispiel Zink, ersetzt werden. Nach Herstellung besteht die Möglichkeit durch gezielte Temperaturbehandlung in Sauerstoffatmosphäre die Besetzung der  $O(1)$ -Plätze mit Sauerstoff einzustellen. Ab einer Temperatur von etwa 240 K können die Sauerstoffionen in den  $CuO$ -Ebenen zwischen benachbarten freien  $O(1)$ -Plätzen wechseln, und werden oberhalb von 600 K je nach Sauerstoffpartialdruck von der Probe aufgenommen oder abgegeben. So kann der Sauerstoffgehalt  $x$  von  $R123$  von  $x = 6.0$  bis  $x = 7.0$  sehr exakt verändert werden und damit, wie in nachfolgendem Abschnitt beschrieben, die Ladungsträgerkonzentration innerhalb der Einheitszelle. Eine detaillierte Beschreibung zum Verfahren der Sauerstoffdotierung wird in Abschnitt 4.6 gegeben.

## 2.2 Ladungsträgervariation

### 2.2.1 Sauerstoffgehalt $x$ und Sauerstoffordnung

Der Sauerstoffgehalt beeinflusst sowohl die Gitterparameter als auch die Supraleitung [Cas96, Jor90b, Krü97]. Das ursprünglich tetragonale System mit statistisch besetzten Sauerstoffplätzen erfährt beispielsweise in  $Y123$  bei  $x \approx 6.35$  einen tetragonal-orthorhombischen Übergang und Supraleitung setzt ein (vgl. Abbildung 2.2).

Die Aufspaltung in  $a$ - und  $b$ -Gitterparameter bei  $x \approx 6.35$  ist bedingt durch die Tendenz der Sauerstoffatome, sogenannte Sauerstoffketten auszubilden. Hierfür ist die Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffatomen auf  $O(1)$ - und  $O(5)$ -Plätzen maßgeblich. Eine theoretische Beschreibung wurde von Fontaine *et al.* [Fon87] gegeben, welche innerhalb des ASYNNI-Modells (**A**symetric **n**ext-**n**earest-**n**eighbour **I**sing) hauptsächlich drei Wechselwirkungen benötigt. Diese sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Zwischen den Sauerstoffionen  $O(1)$  und  $O(2)$  existiert eine abstoßende Wechselwirkung  $V_1$ , welche in den hier untersuchten Substanzen so stark ist, dass in der orthorhombischen Phase die  $O(5)$ -Plätze nicht belegt werden. Daher kann man die

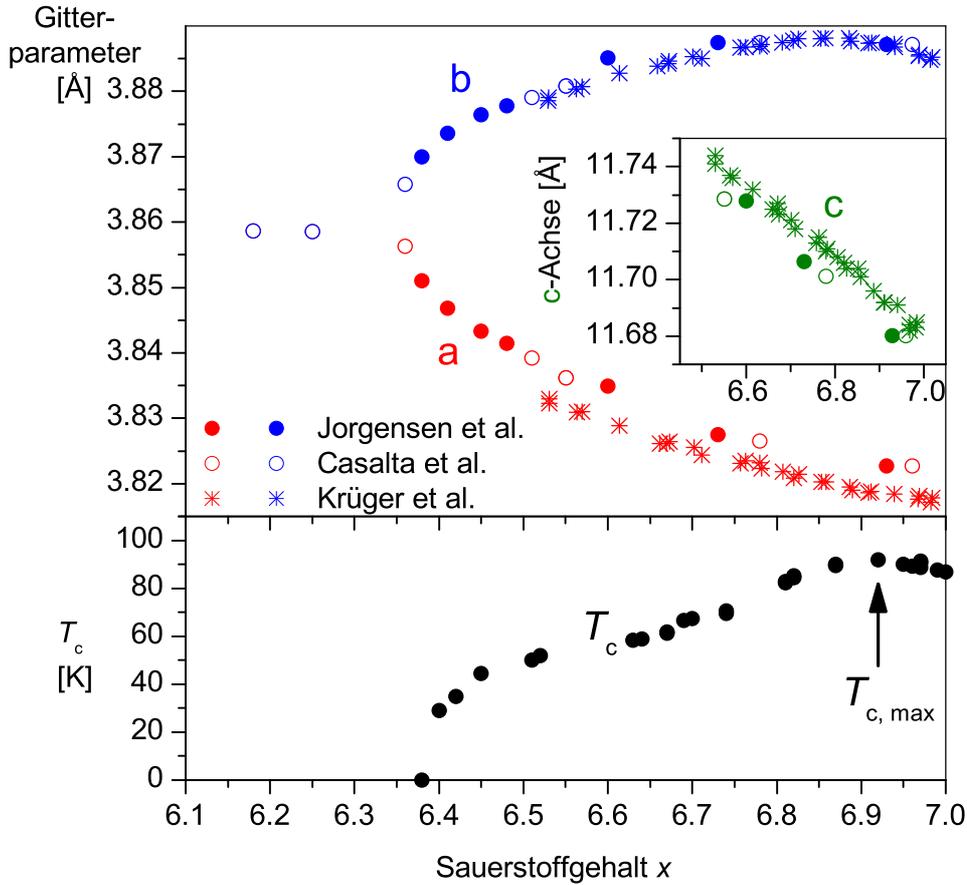


Abbildung 2.2: Gitterparameter und supraleitende Übergangstemperatur  $T_c$  in Abhängigkeit der Sauerstoffdotierung  $x$  von  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ .

Sauerstoffanordnung mit der Bildung von Sauerstoffketten in der Basisebene gleichsetzen. Wie stark diese Sauerstoffketten fragmentiert sind, wird durch die anziehende Wechselwirkung  $V_2$  entlang der Kettenrichtung beschrieben. Ist  $V_2$  im Vergleich zur Temperatur groß, werden sich lange Ketten ausbilden. Je höher die Temperatur ist, desto fragmentierter sind die Ketten [Ced91, Mon99].

Definitionsgemäß wird im Kristall in der CuO-Ebene die Kettenrichtung als b-Achse und senkrecht dazu die a-Achse bezeichnet. Allerdings muss die Ausrichtung der Ketten nicht im gesamten Kristall die gleiche sein. So können a- und b-Achsen entlang einer Richtung wechseln, so dass sich innerhalb der Kristalls Domänen mit Bereichen gleicher Kettenausrichtung bilden. Kristalle mit solchen Domänen nennt man *verzwillingt*. Um richtungsabhängige Untersuchungen durchzuführen, müssen die Kristalle *entzwillingt* werden. Das dafür notwendige Verfahren wird im Abschnitt

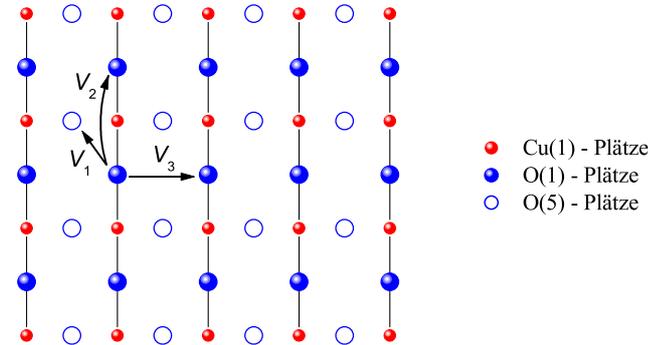


Abbildung 2.3: Die für die Sauerstoffordnung maßgeblichen Wechselwirkungen  $V_1$ ,  $V_2$  und  $V_3$ .

4.4 beschrieben. Entzwilligte Kristalle haben im Idealfall Ketten, die im gesamten Kristallvolumen entlang einer Kristallkante ausgerichtet sind. Somit kann man die anisotropen Eigenschaften untersuchen.

Wie nun mittels Sauerstoffdotierung Ladungsträger erzeugt werden, ist von Veal *et al.*[Vea91] beschrieben worden und ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Beginnend mit unbesetzten Sauerstoffpositionen werden die Sauerstoffatome diese Plätze zunächst statistisch ohne nächste Nachbarn belegen. Dabei wird die Valenz der unmittelbar angrenzenden Kupferatome durch Abgabe je eines Elektrons von 1+ nach 2+ erhöht, und es werden noch keine freien Ladungsträger in der Einheitszelle erzeugt. Mit wachsender Besetzung der Sauerstoffplätze werden zunehmend Positionen mit benachbarten Sauerstoffatomen eingenommen, und man kann O(1) und O(5)-Plätze unterscheiden. Die O(5)-Plätze werden dabei vermieden. Das Kupferatom ohne vorherigen Sauerstoff-Nachbarn kann dabei seine Valenz von 1+ nach 2+ ändern. Da allerdings das Kupferatom mit nun zwei benachbarten Sauerstoffatomen kein weiteres Elektron abgeben kann, wird dies aus der Einheitszelle genommen, und zum Ausgleich der Ladung ein Loch in die Einheitszelle dotiert. Geht man zu einem Sauerstoffgehalt nahe  $x=7.0$  werden hauptsächlich freie O(1)-Plätze zwischen bereits besetzten Plätzen aufgefüllt. Da hier beide benachbarten Kupferatome die Valenz 2+ besitzen, werden zwei Elektronen aus der Einheitszelle genommen, und im Gegenzug zwei Löcher in die Einheitszelle dotiert. Formal lässt sich der Zusammenhang der Ladungsträgerzahl in Abhängigkeit von Sauerstoffgehalt  $x$  und der mittleren Kettenlänge  $\langle L \rangle$  in einem Kristall mit  $Z$  O(1)-Plätzen ebenso erfassen. So werden bei einem bestimmten  $x$ ,  $Z \cdot (x-6) / \langle L \rangle$  -Sauerstoffketten in b-Achsenrichtung verteilt. Im Kristall werden damit  $\langle L - 1 \rangle \cdot Z \cdot (x-6) / \langle L \rangle$  -Ladungsträger

erzeugt, was  $\langle L-1 \rangle \cdot (x-6) / \langle L \rangle$  -Ladungsträgern pro Einheitszelle entspricht.

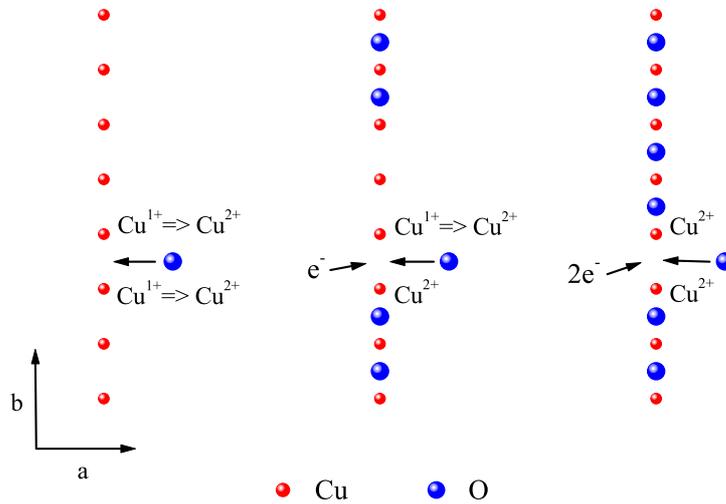


Abbildung 2.4: Die Erzeugung von Ladungsträgern durch Sauerstoffdotierung nach Veal *et al.* [Vea91]

### 2.2.2 Einfluss des $R$ -Ionenradius

Das Einbauen eines Zentralions  $R$  mit einem bestimmten Ionenradius beeinflusst in erster Linie die Gitterparameter und die relativen Atompositionen innerhalb der Einheitszelle. Dadurch unterscheiden sich die physikalischen Eigenschaften trotz gleichen Sauerstoffgehalts  $x$ . Zum Beispiel findet man einen Zusammenhang zwischen der maximal erreichbaren Übergangstemperatur zur Supraleitung  $T_{c,max}$  und dem Ionenradius: je größer der Radius, desto höher ist  $T_{c,max}$  [Wil96]. Insgesamt wird auch das Einsetzen der Supraleitung und das Erreichen von  $T_{c,max}$  zu höheren Sauerstoffgehalten  $x$  verschoben. Die Verschiebung zu höherem  $x$  lässt sich recht einfach durch eine Aufweitung der Einheitszelle und der damit verbundenen schwächeren Wechselwirkung für die Sauerstoffordnung verstehen. So ist in Y123 eine starke Tendenz zur Kettenbildung vorhanden, was sich bei der Ladungsträgererzeugung bemerkbar macht. In Nd123 jedoch ist diese Tendenz unterdrückt und setzt erst massiv bei höherem Sauerstoffgehalt ein. In Abbildung 2.5 ist dieser Effekt mit Daten von Lütgemeier *et al.* [Lüt96] und Widder *et al.* [Wid95] dargestellt.

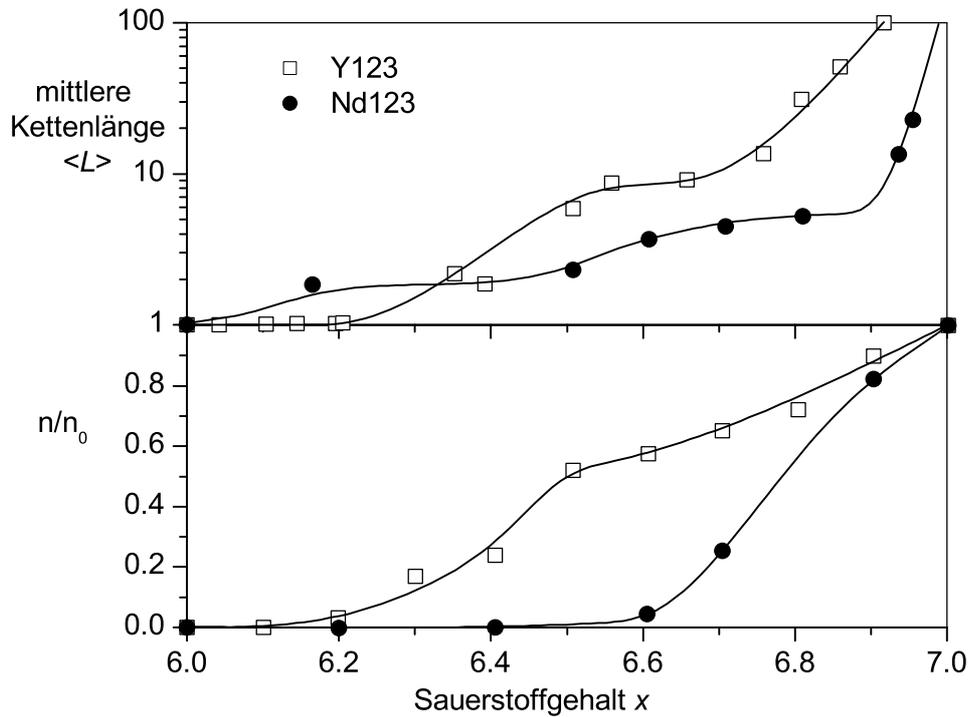


Abbildung 2.5: Mittlere Kettenlänge  $\langle L \rangle$  in Y123 und Nd123 nach Lütgemeier *et al.* [Lüt96] und relative Ladungsträgerkonzentration  $n/n_0$  nach Widder *et al.* [Wid95] in Abhängigkeit vom dem Sauerstoffgehalt  $x$ .

### 2.2.3 Einfluss von Druck

Die bisher genannten Möglichkeiten in die Struktur einzugreifen, waren bisher rein chemischer Natur und beinhalteten die Veränderung der atomaren Zusammensetzung. Wünschenswert ist es aber, in die Struktur eingreifen zu können, ohne die Zusammensetzung ändern zu müssen. Externer hydrostatischer Druck ermöglicht Achsenparameter und Atompositionen durch das Komprimieren der Einheitszelle zu ändern. Änderungen der thermodynamischen Eigenschaften des Kristalls können so direkt auf die strukturellen Änderungen zurückgeführt werden.

Im Gegensatz zum chemischen Druck durch größeren  $R$ -Ionenradius wird beim Ausüben von hydrostatischem Druck auf den supraleitenden Kristall die Einheitszelle komprimiert. Unterhalb von 240 K werden zunächst keine zusätzlichen Ladungsträger erzeugt, sondern nur eine Verlagerung von Ladungsträgern von den CuO-Basisebenen zu den CuO<sub>2</sub>-Ebenen verursacht [Jor90a, Lud92]. Durch das Zusammenrücken der Atompositionen in der CuO-Basisebene verstärkt sich auch die Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffionen. Die Tendenz zur Sauerstoffordnung ist somit erhöht, und

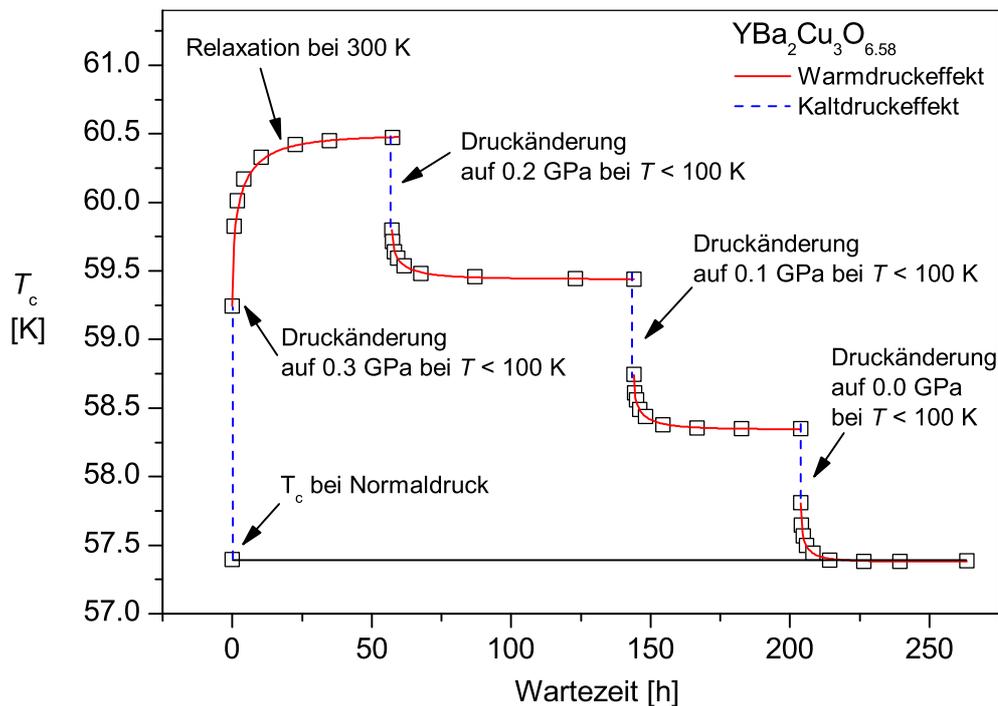


Abbildung 2.6:  $T_c$ -Änderung von  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.58}$  unter Druck. Wird unterhalb von 100K Druck angelegt oder abgelassen, ändert sich die Übergangstemperatur durch den intrinsischen Druckeffekt ( $dT_c/dp_{kalt}$ ). Wird die Probe nach der Druckänderung bei 300 K gelagert, führen Sauerstoffumordnungsprozesse zu einer weiteren Änderung von  $T_c$  [Que95].

bei Temperaturen oberhalb von 240 K bilden sich unter hydrostatischem Druck längere Sauerstoffketten, die zusätzliche Ladungsträger zur Folge haben. Mit der Änderung der Ladungsträgerkonzentration wird aber gemäß dem Phasendiagramm der HTSL die supraleitende Übergangstemperatur  $T_c$  beeinflusst (vgl. Abbildung 2.6). In der Arbeit von Fietz *et al.* [Fie96] wurde dieser Einfluß externen Druckes auf  $T_c$  in Y123 systematisch über einen großen Dotierungsbereich untersucht. In Abbildung 2.7 ist der Druckeffekt für unterschiedliche Sauerstoffdotierungen  $x$  dargestellt. Wie zu erwarten ist die Änderung von  $T_c$  ohne Sauerstoffordnungsprozesse kleiner als mit der zusätzlichen Sauerstoffordnung. Unterschieden wird daher im Folgenden zwischen einem Kaltdruckeffekt ( $dT_c/dp_{kalt}$ ) bei Anlegen des Druckes unterhalb der Temperatur von 100 K und einem Warmdruckeffekt ( $dT_c/dp_{warm}$ ), bei dem die Sauerstoffordnung unter Druck bei 300 K zugelassen wird.

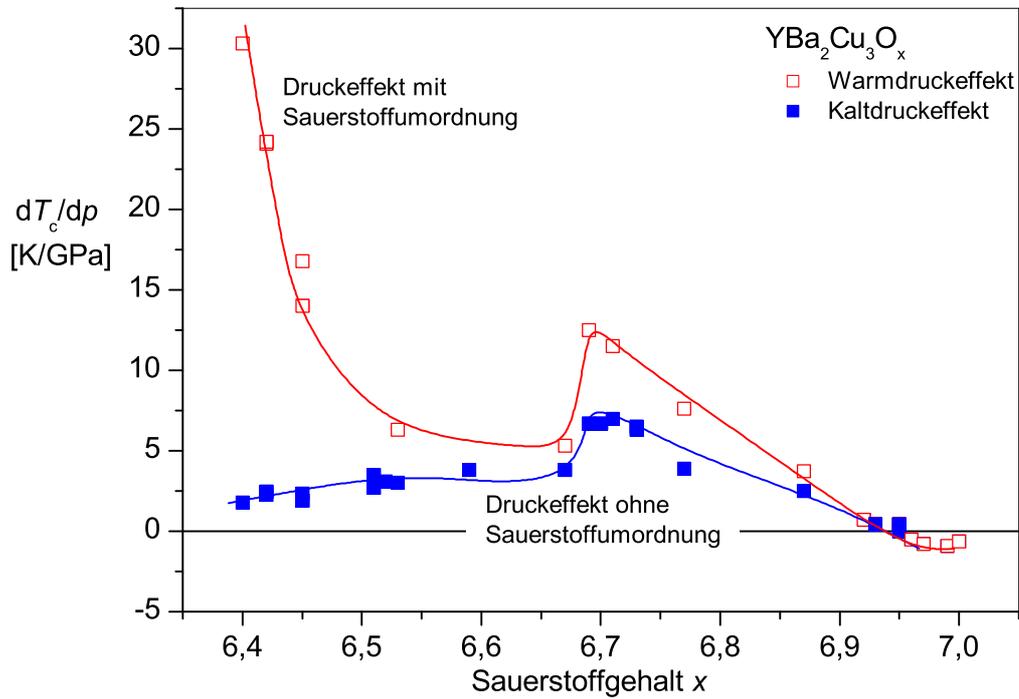


Abbildung 2.7: Vergleich des Kalt- und Warmdruckeffektes von  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  nach Fietz *et al.* [Fie96].

### 2.3 Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration $n_h$

Wie schon in Abschnitt 1.2 beschrieben, sind die Phasen der HTSL durch Temperatur und Ladungsträger in den  $CuO_2$ -Ebenen bestimmt. In dem supraleitenden Material  $La_{2-x}(Ba/Sr)_xCuO_4$  (La214) ist die Bestimmung von  $n_h$  einfach, da  $n_h$  gerade der Ba- bzw. der Sr-Konzentration  $x$  entspricht. Schwieriger gestaltet sich die Bestimmung von  $n_h$  in den R123-Systemen. Bei einer Sauerstoffkonzentration von  $x=6.0$  ist  $n_h$  gleich Null. Wird nun die Sauerstoffdotierung erhöht, ist die Gesamtzahl der Ladungsträger innerhalb der Einheitszelle durch die Sauerstoffordnung stark beeinflusst (vgl. Abschnitt 2.2.1). Zusätzlich wird die Abschätzung durch die Verteilung der erzeugten Ladungsträger auf die  $CuO$ -Ketten und  $CuO_2$ -Ebenen erschwert. Die Ladungsträgerkonzentration in den  $CuO_2$ -Ebenen kann dennoch indirekt durch Bindungswertsummen (BVS) berechnet werden. Die dafür benötigten Strukturdaten erhält man aus Neutronenbeugungsexperimenten. Für ein Atom  $i$  beträgt die

Bindungswalenz

$$V_i = \sum_j e^{\frac{r_0 - r_{ij}}{B}}, \quad (2.1)$$

dabei ist  $r_{ij}$  der Abstand des Atoms  $i$  zu dem Nachbarn  $j$ . Für eine Vielzahl von Substanzen findet man in [Alt85, Bro85, Bro88] Werte für  $B$  und  $r_0$ . Die Lochkonzentration selbst kann schließlich aus den Bindungswalenzsummen der Atome Cu(2), O(2) und O(3) der CuO<sub>2</sub>-Ebenen errechnet werden [Tal95]:

$$n_h \approx V_- \equiv 2 + V_{\text{Cu}(2)} - V_{\text{O}(2)} - V_{\text{O}(3)}. \quad (2.2)$$

Bei der Auftragung der normierten Übergangstemperatur  $T_c/T_{c,\text{max}}$  verschiedener Kupratsupraleiter über der Lochkonzentration  $n_h$  in den CuO<sub>2</sub>-Ebenen ergab sich für alle Substanzen eine nach unten geöffnete Parabel [Tal95, Pre91]

$$\frac{T_c}{T_{c,\text{max}}} = 1 - c \cdot (n_h - n_{h,\text{opt}})^2, \quad (2.3)$$

mit  $c = 82.6$  und einer optimalen Lochkonzentration  $n_{h,\text{opt}} = 0.16$ , bei der  $T_c$  seinen maximalen Wert erreicht. Diese  $T_c/T_{c,\text{max}}(n_h)$ -Abhängigkeit erwies sich für die lochdotierten HTSL als scheinbar universelle Beziehung. War also die Lochkonzentration in den CuO<sub>2</sub>-Ebenen einer Substanz nicht direkt experimentell bestimmbar, wurde diese bisher über Gleichung 2.3 ermittelt.

Jedoch zeigt sich in jüngster Zeit immer deutlicher, dass diese „universelle“ Parabel ein zu einfaches Bild des Phasendiagramms zeichnet. Zwei Punkte erweisen sich dabei als Schwachstellen. So wird in der Literatur momentan kontrovers über den exakten Wert von  $n_{h,\text{opt}}$  diskutiert, und es lassen sich Werte von  $n_{h,\text{opt}} = 0.105$  [Chm01] über 0.16 [Tal95] bis hin zu  $n_{h,\text{opt}} = 0.24$  [Tut99] Löcher pro CuO<sub>2</sub>-Ebene finden. Allerdings ist dieses Problem weniger schwerwiegend, und lässt sich einfach umgehen, wenn statt der absoluten  $n_h$ -Werte die relativen  $n_h/n_{h,\text{opt}}$ -Werte verwendet werden. Um aber den Vergleich mit Daten aus der Literatur zu vereinfachen, wird in dieser Arbeit der allgemein gebräuchliche, von Tallon *et al.* vorgeschlagene, Wert von  $n_{h,\text{opt}} = 0.16$  verwendet.

Weiterhin finden sich immer mehr Hinweise, dass die  $T_c/T_{c,\text{max}}(n_h)$ -Abhängigkeit im unterdotierten Bereich nicht mit einem parabelförmigen Verlauf in Einklang zu bringen ist. So findet man bei der La214-Familie bei einer Dotierung von  $n_h \approx 0.125$  zum Teil starke  $T_c$ -Absenkungen [Moo88, Tra97, Yam98], und selbst in R123-Verbindungen finden sich Abweichungen von einem parabelförmigen  $T_c/T_{c,\text{max}}(n_h)$ -Verlauf [Tal97]. Wurde bisher für Y123 dieses auch in der  $T_c(x)$ -Auftragung sichtbare „Plateau“ mit einer Ortho II-Phase der Sauerstoffordnung in Verbindung gebracht, scheidet diese Erklärung in anderen R123-Systemen nahezu aus [Fis97, Buc90]. So liegt dieses „Plateau“, zum Beispiel bei Nd123, bei einem Sauerstoffgehalt von etwa

$x = 6.75$  [Sch03]. Hier ist die Sauerstoffordnung nur schwach ausgeprägt, und es ist keine Ortho II-Phase zu erwarten. In Abbildung 2.8 ist der  $T_c/T_{c,\max}(n_h)$ -Verlauf mit aktuellen Daten von Y123 und Nd123 aufgetragen. Die gestrichelte Linie zeigt den bisherigen Parabelverlauf und die durchgezogene Linie den korrigierten Verlauf, bei dem von Gleichung 2.3 eine Gaussverteilung abgezogen wird:

$$\frac{T_c}{T_{c,\max}} = 1 - c \cdot (n_h - n_{h,\text{opt}})^2 - \frac{A}{\omega \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot e^{-2\left(\frac{n_h - n_c}{\omega}\right)^2}. \quad (2.4)$$

Mit  $n_c \approx 0.11$  ist das Zentrum der Gaussverteilung festgelegt und für die weiteren Parameter ergeben die Werte  $\omega \approx 0.03$  und  $A \approx 0.006$ . Mit Gleichung 2.4 wird in dieser Arbeit die Ladungsträgerkonzentration  $n_h$  bestimmt.

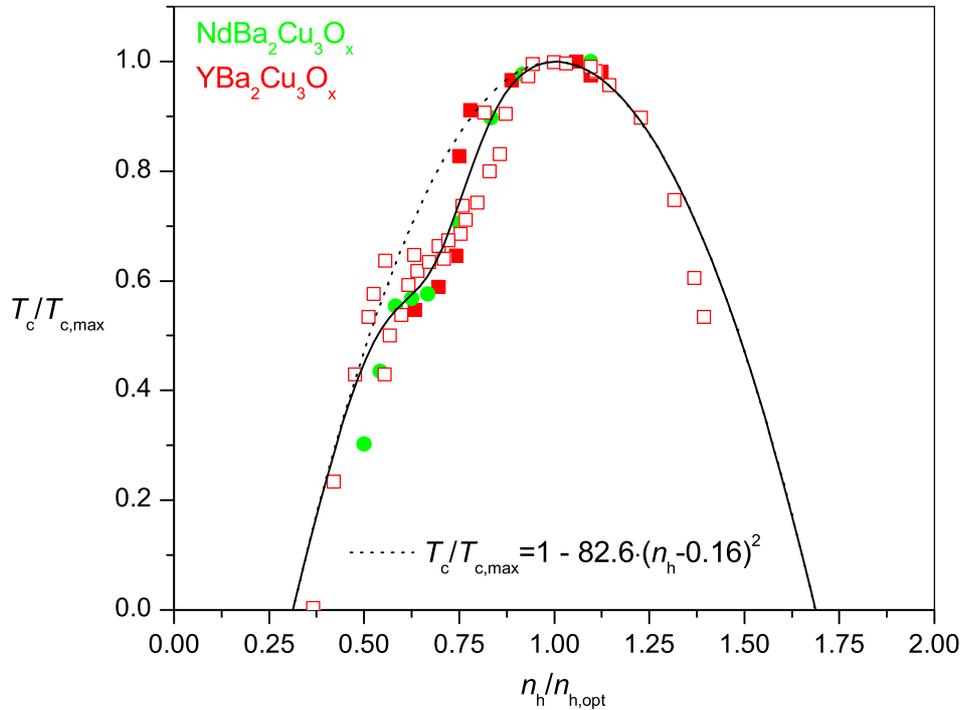


Abbildung 2.8: Die durchgezogene Linie zeigt die korrigierte  $T_c/T_{c,\max}(n_h)$ -Abhängigkeit mit  $T_c$ -Einbruch im unterdotierten Bereich mit aktuellen Daten für Y123 bzw. Nd123 (geschlossene Symbole aus [Sch03], offene Symbole aus [Tal97]). Die  $T_c$ -Werte wurden mit Hilfe von Messungen der spezifischen Wärme ermittelt [Tut02],  $n_h$ -Werte wurden durch BVS-Rechnungen aus Strukturdaten von Neutronenstreuexperimenten gewonnen [Sch99]. Die gestrichelte Linie zeigt den bisherigen Parabelverlauf nach den Arbeiten von Tallon *et al.* [Tal95] und Presland *et al.* [Pre91].

## 3 Messmethode

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die innere Struktur der *R123*-Familie beschrieben worden ist, wird in diesem Kapitel auf die Grundlagen der Messung des longitudinalen elektrischen Widerstandes eingegangen. Anschließend werden mögliche Kontaktgeometrien und die damit verknüpften Vor- und Nachteile aus der Literatur vorgestellt.

### 3.1 Widerstandsmessung

Die Messung des absoluten dc-Widerstandes  $R_{dc}$  erfolgt über das Ohmsche Gesetz, bei dem zwischen zwei Kontakten der Spannungsabfall an einem von einem konstanten Gleichstrom durchflossenen Material gemessen wird. Um mögliche Thermospannung ( $U_{th}$ ) der Messanordnung zu eliminieren, wird der Spannungsabfall sowohl in positiver Stromrichtung ( $U_+$ ), als auch in negativer Stromrichtung ( $U_-$ ) gemessen. Für den Widerstand ergibt sich dann

$$R_{dc} = \frac{(U_+ + U_{th}) - (U_- + U_{th})}{|2 \cdot I_{dc}|}. \quad (3.1)$$

Mit diesem Wert wird schließlich der materialspezifische Widerstand  $\rho$  errechnet:

$$\rho = \frac{A}{l} \cdot R_{dc}. \quad (3.2)$$

Dabei ist  $A$  die stromdurchflossene Querschnittsfläche und  $l$  der Abstand der Spannungskontakte.

Um den Geometriefaktor  $A/l$  festlegen zu können, muss die Probe in eine definierte Form gebracht werden. Bei den hier verwendeten Einkristallen wird durch die Kristallstruktur von Natur aus eine nahezu perfekte Quaderform vorgegeben, die rasch durch Schleifen in die gewünschte Geometrie gebracht werden kann.

### 3.2 Anordnung der Kontakte

Bei der Auswahl einer geeigneten Anordnung der Kontakte für die Stromzuführung bzw. der Spannungsabgriffe, zeigt ein Blick in die Literatur die Vielzahl der verschiedenen Kontaktgeometrien. Welche für die hier durchzuführende Messung sich am besten eignet, soll nun erörtert werden.

In Abbildung 3.1 sind die gängigsten Varianten schematisch dargestellt [Mar96]. Die Zwei-Punkt-Methode ist eine einfache Möglichkeit, eine Probe zu kontaktieren, da Spannungs- und Stromkontakte jeweils gemeinsam genutzt werden. Von Nachteil

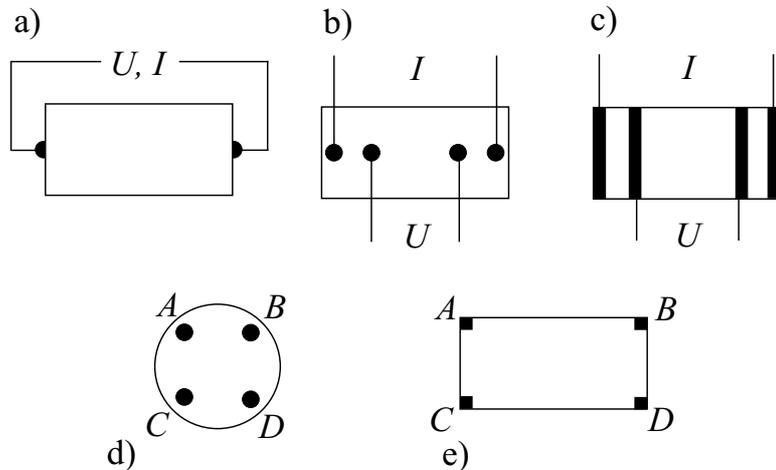


Abbildung 3.1: Verschiedene Kontaktgeometrien, wie sie häufig in der Literatur zu finden sind [Mar96]:

- a) und b) die Zwei- bzw. die Vier-Punkt-Methode ,
- c) die in dieser Arbeit verwendete erweiterte Vier-Kontakt-Methode,
- d) und e) die Methode nach Van-der-Pauw [Pau58] bzw. Montgomery [Mon71],  
nähere Erläuterung im Text.

ist aber bei dieser Art der Kontaktierung, dass die Spannungskontakte stromdurchflossen sind, und der gemessene Spannungsabfall nicht allein über die Probe erfolgt.

Besser ist die Vier-Punkt-Methode, bei der der Spannungsabgriff getrennt von den äußeren Stromkontakten erfolgt. Um eine homogene Stromverteilung und Mittelung des Spannungsabfalls über das Volumen der Probe zu erreichen, kann die erweiterte Vier-Kontakt-Methode verwendet werden. Dabei werden statt der punktförmigen Kontakte senkrecht zur Messrichtung ausgedehnte Kontaktstreifen aufgebracht. Damit kann mit hoher Genauigkeit der elektrische Widerstand entlang einer Kristallrichtung gemessen werden.

Von Nachteil ist die Vier-Kontakt-Methode, wenn der Widerstand in verschiedene Kristallrichtungen an einer einzigen anisotropen Probe gemessen werden soll. Hier bietet die Van-der-Pauw [Pau58, Nir91] bzw. Montgomery [Mon71, Che98] Konfiguration einen Ausweg an. Ein Wechsel in der gemessenen Kristallrichtung wird dadurch erreicht, dass der Stromfluss einmal durch die Kontakte  $AB$  bzw.  $AC$  und der Spannungsabgriff über die Kontakte  $CD$  bzw.  $BD$  erfolgt. Jedoch sind diese Verfahren extrem fehleranfällig für kleinste Ungenauigkeiten im Geometriefaktor oder der Positionierung der Kontakte auf der Probe [Cha91, Cor94, Gon99, Nad01], und der gemessene Widerstand kann sich deutlich von dem tatsächlichen Widerstand der Probe entlang einer Kristallrichtung unterscheiden [Kop89, Ito91, For92].

Ist nur eine Kristallrichtung von Interesse, ist es somit am sinnvollsten, wenn die erweiterte Vier-Kontakt-Methode zur Anwendung kommt. Da in dieser Arbeit allein der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen Widerstand untersucht werden soll, muss die Messrichtung senkrecht zu den CuO-Ketten gewählt werden, um einen Leitfähigkeitsbeitrag der Ketten zu vermeiden [Wel90].

Im Detail ist diese Messanordnung mit dem Ersatzschaltbild in Abbildung 3.2 gezeigt. So fließt ein konstanter Strom  $I_0$  über die Zuleitungsdrähte mit Widerstand  $R_{\text{Cu}}$  und den Kontakten  $R_{\text{K}}$  durch die Probe. Der Spannungsabfall  $U_{\text{SL}}$  erfolgt über den Widerstand der Probe  $R_{\text{SL}}$ . Dieser wird durch zwei Messdrähte ( $2 \cdot R_{\text{Cu}}$ ) über die Spannungskontakte ( $2 \cdot R_{\text{K}}$ ) abgegriffen. Im Messgerät wird über den Innenwiderstand  $R_i$  dieser Spannungsabfall gemessen.

Der typische Wert für den Innenwiderstand der verwendeten hochauflösenden Spannungsmessgeräte liegt bei  $R_i > 10 \text{ G}\Omega$ , was mehrere Größenordnungen über dem Widerstand der Messdrähte und der normalleitenden R123-Probe liegt. Daher kann der Widerstand  $R_{\text{SL}} = R_{\text{dc}}$  nach Gleichung 3.1 berechnet werden.

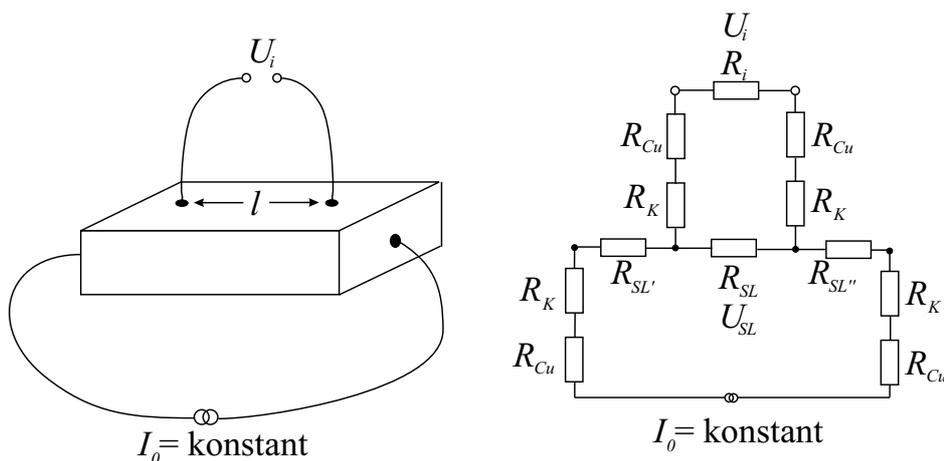


Abbildung 3.2: Konfiguration und Ersatzschaltbild der Vier-Punkt-Methode.

## 4 Probenpräparation

Ein Experiment kann nicht erfolgreich sein, wenn die verwendeten HTSL-Proben nicht sorgfältig hergestellt und anschließend charakterisiert werden. Hierbei ist man als Experimentator auf die Zusammenarbeit zahlreicher Kollegen angewiesen.

Im Folgenden wird zunächst auf die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Einkristalle eingegangen und die Verfahren zur Probencharakterisierung sowie deren Ergebnisse vorgestellt. Anschließend werden die zur Durchführung der Experimente benötigten Präparationsschritte an den Proben erläutert.

### 4.1 Herstellung

Die in dieser Arbeit verwendeten Nd123-Proben wurden von Th.Wolf (IFP)<sup>1</sup> zur Verfügung gestellt. Die verwendeten Y123-Proben stammen aus der Gruppe um S. Tajima (ISTEC)<sup>2</sup>.

Die Nd123 Kristalle wurden nach dem Flussmittelverfahren hergestellt [Wol97]. Dabei werden die Ausgangsstoffe  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{CuO}$  in einem Yttrium-stabilisierten  $\text{ZrO}_2$ -Tiegel (YZO) unter reduziertem Sauerstoffpartialdruck bei  $1030^\circ\text{C}$  kalziniert und aufgeschmolzen. Anschließend findet das Kristallwachstum beim langsamen Abkühlen der Schmelze auf  $950^\circ\text{C}$  statt. Die restliche Flüssigkeit wird dekantiert, und die Kristalle werden auf Raumtemperatur abgekühlt. Falls die Herstellung nicht unter einem reduzierten Sauerstoffpartialdruck erfolgt, kann es wegen der Größe des  $\text{Nd}^{3+}$ -Ions dazu kommen, dass einige Bariumplätze in der Struktur durch Neodymionen besetzt werden. Diese Nd/Ba-Fehlbesetzung hat einen großen Einfluss auf die Übergangstemperatur, da das  $\text{Ba}^{3+}$ -Ion die Lochkonzentration in der Einheitszelle verringert [Kra94, Sin94, Fis97]. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Herstellungsmethode konnte die Nd/Ba-Fehlbesetzung allerdings vermieden werden.

Ein weiteres Problem bei der Herstellung der Kristalle entsteht durch das Verwenden von YZO-Tiegel. Diese Tiegel korrodieren und Yttrium diffundiert in die Schmelze. Dadurch kommt es zu einer geringen Ersetzung der  $\text{Nd}^{3+}$ -Ionen durch  $\text{Y}^{3+}$ -Ionen. Besser wäre die Verwendung von  $\text{BaZrO}_3$ -Tiegel, welche nicht korrodieren. Allerdings sind diese Tiegel nicht sehr dicht gesintert, was zur Folge hat, dass schon nach kurzer Zeit die Schmelze durch die Tiegelwand sickert. Damit ist die Kristallwachstumszeit begrenzt, und es können nur sehr kleine Kristalle ( $< 1 \text{ mm}^3$ ) hergestellt werden, welche für die Messung des elektrischen Widerstandes ungeeignet sind. Eine systematische Untersuchung der Nd/Y-Ersetzung findet sich in der Arbeit von K.-P. Weiss [Wei99].

---

<sup>1</sup>Institut für Festkörperphysik, Forschungszentrum Karlsruhe

<sup>2</sup>Superconductivity Research Laboratory, International Superconductivity Technology Center (ISTEC), Tokyo, Japan

Ein anderes Verfahren kam bei der Herstellung der Y123-Proben zur Anwendung. Bei dem modifizierten Czochralski-Verfahren, dem „Solute Rich Liquid-Crystal Pulling“ (SRL-CP), werden wiederum die Ausgangsstoffe  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  und  $CuO$  in einem  $Y_2O_3$ -Tiegel bei  $1030^\circ C$  geschmolzen [Yam93, Yao96]. Anschließend wird ein rotierender Saatkristall (Y123 oder MgO) in die Schmelze getaucht und mit konstanter Geschwindigkeit herausgezogen. Auf diese Weise wachsen konische Einkristalle mit großen Abmessungen auch in Richtung der c-Achse.

## 4.2 Charakterisierung

Um die Güte der verwendeten Kristalle zu bestimmen, wurden verschiedene Analyseverfahren verwendet. Von B. Obst (ITP)<sup>3</sup> wurden mittels hochauflösender EDX (Energiedispersive Röntgenanalyse) quantitative Aussagen über Stöchiometrie, Verunreinigungen oder Nd/Ba- bzw. Nd/Y-Ersetzungen gemacht [Obs99]. Hiernach zeichneten sich die Proben durch eine hohe Reinheit aus. Lediglich bei den in YZO-Tiegeln gezogenen Nd123-Kristallen wurde eine 7%-ige Ersetzung von Nd durch Y-Ionen festgestellt. Im Vergleich von Y123- mit Nd123-Proben ohne Nd/Y-Ersetzung ist der Effekt auf die thermodynamischen Eigenschaften minimal und wird im weiteren Verlauf der Arbeit nicht weiter erwähnt.

Neutronenbeugungsexperimente, durchgeführt von P. Schweiss (IFP) am Vierkreis-Diffraktometer 5C2 des ORPHEE-Reaktors<sup>4</sup>, ergaben Gitterparameter und Atompositionen [Sch99], wie sie zum Beispiel für BVS-Rechnungen (vgl. Abschnitt 2.3) benötigt werden. Desweiteren konnte der Sauerstoffgehalt  $x$  der Proben sehr genau bestimmt werden.

Die Zusammensetzung der verwendeten Proben ist in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

An allen Proben, welche für die hier durchgeführten Messungen in Frage kamen, wurde zunächst mittels ac-Suszeptibilität die Übergangstemperatur zur Supraleitung  $T_c$  in Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes  $x$  ermittelt und mit vorangegangenen Untersuchungen verglichen [Wei99, Sch03]. Aus der Breite des Übergangs konnten Rückschlüsse auf die Probenhomogenität gezogen werden.

## 4.3 Schleifen der Kristalloberflächen

Wie schon in Kapitel 3 erwähnt, ist es für die Entzwilligung (vgl. Abschnitt 4.4) der Proben notwendig, die Probe in die gewünschte Quaderform zu bringen. Damit ist für die Messung des spezifischen Widerstandes der Geometriefaktor festgelegt. Die

---

<sup>3</sup>Institut für Technische Physik, Forschungszentrum Karlsruhe

<sup>4</sup>Laboratoire Leon Brillouin, CEA-Saclay, 91191 Gif-Sur-Yvette Cedex, France

Herkunft	Zusammensetzung	Entzwillingt	Bezeichnung
Th. Wolf (IFP)	$\text{Nd}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	ja	Nd123e
	$\text{Nd}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x\text{s.o.}}$	nein	Nd123
S. Tajima (ISTEC)	$\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	ja	Y123e

Tabelle 4.1: Herkunft und Zusammensetzung der Proben

Proben wurden dazu vor allen weiteren Behandlungsschritten entlang der drei verschiedenen Kristallrichtungen geschliffen. Wegen der extrem spröden Beschaffenheit der Probenoberfläche muss diese Prozedur sehr sorgfältig ausgeführt werden.

Zunächst wurden die Proben mit thermoplastischem Wachs<sup>5</sup> auf einen Probenhalter<sup>6</sup> zum manuellen Schleifen geklebt. Alle Bearbeitungsschritte wurden trocken ausgeführt, um eine chemische Verunreinigung der Probenoberfläche zu vermeiden [Zan88, Zha94, Zho94, Zho95]. In einem ersten Schritt wurde die Oberfläche mit einem SiC-Schleifpapier der Körnung P 1200 planparallel zugeschliffen. Daran schloss sich das Polieren der Kristalloberfläche mit einer Diamantfolie der Körnung 3  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$  an. Anschließend wurden die Kristalle mit Aceton und Ethanol, die keine schädigende Auswirkung auf die Probe haben [Bar87], von dem Probenhalter gelöst und alle Spuren des Wachses entfernt. Die auf diese Art behandelten Oberflächen eignen sich hervorragend für Untersuchungen im Lichtmikroskop oder mittels EDX.

#### 4.4 Entzwilligung von $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen

Um nun den elektrischen  $\text{CuO}_2$ -Ebenenwiderstand bestimmen zu können, müssen die Sauerstoffketten im gesamten Kristall entlang einer Kristallkante ausgerichtet sein. Bewerkstelligen lässt sich dies, indem die Probe auf eine Temperatur von etwa 400°C gebracht wird. Hier sind die Sauerstoffionen innerhalb der  $\text{CuO}$ -Basisebene beweglich und können leicht umgeordnet werden. Durch das Anlegen eines äußeren uniaxialen Druckes von etwa 20 MPa wird den Sauerstoffionen eine Vorzugsrichtung zur Anordnung vorgegeben. Da der b-Achsenparameter entlang der Kette etwas größer ist als der a-Achsenparameter, ist es für den Kristall energetisch günstiger, alle Sauerstoffketten senkrecht zu der Druckrichtung anzuordnen und der Kristall ist entzwillingt.

In Abbildung 4.1 ist dieses Verfahren schematisch dargestellt. Im linken Teil ist die vereinfachte Darstellung eines Kristalls vor der Entzwilligung. In polarisiertem Licht können die einzelnen Domänen sichtbar gemacht werden. Theoretisch gibt das Verhältnis der Hell- zu Dunkel-Fläche Aufschluss über den Verzwilligungsgrad. So

<sup>5</sup>Firma Plano, G3880

<sup>6</sup>Firma Struers, Accustop

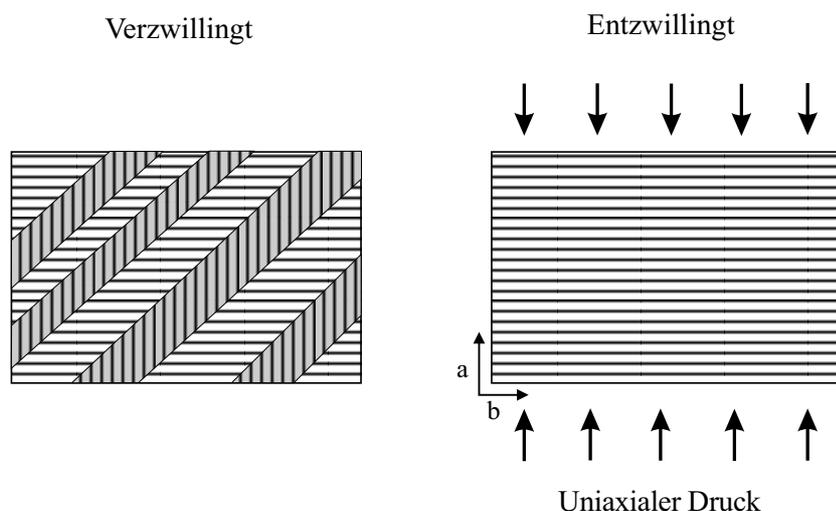


Abbildung 4.1: Vereinfachte Darstellung des Prinzips der Entzwilligung von  $R123$ -Einkristallen. Im linken Bild ein Kristall mit Domänen mit den zwei möglichen Ausrichtung der Sauerstoffketten bei wechselnder  $b$ -Achse. Durch uniaxialen Druck, bei genügend großer Temperatur, werden sich die Sauerstoffketten senkrecht zur Druckrichtung anordnen.

sollte bei einer vollständig verzwilligten Probe das Verhältnis bei 1:1 liegen. Wenn die Probe vollständig entzwilligt ist, kann nur noch eine Hell- bzw. Dunkel-Fläche eine einzigen Domäne in dem gesamten Kristall ausgemacht werden. Als Beispiel einer realen Probe ist eine Ausschnittsvergrößerung der Oberfläche einer verzwilligten Probe in polarisiertem Licht in Abbildung 4.2 dargestellt. Hier ist die für verzwilligte Proben typische Domänenstruktur deutlich sichtbar.

Für die Entzwilligung von  $R123$ -Kristallen wurden zwei Apparaturen aufgebaut. Zunächst wurde mit H. Leibrock (ITP), analog zu einer bereits bestehenden Anlage von M. Kläser<sup>7</sup>, eine einfache Apparatur aufgebaut, mit der Entzwilligungen bei Temperaturen bis zu  $400^\circ\text{C}$  durchgeführt werden können (vgl. Abbildung 4.3). Der Vorteil dieser Anordnung ist, dass der Entzwilligungsvorgang unter einem Mikroskop in polarisiertem Licht beobachtet werden kann und somit leicht zu kontrollieren ist. Dazu wird die quaderförmig zugeschliffene Probe zwischen zwei planparallel geschliffene Quarzplatten gelegt. Diese werden mittels einer Druckfeder über die Druckstange und die Quarzglasstange zusammengepresst. Damit wird ein uniaxialer Druck auf die Probe ausgeübt, der über die Anziehschraube und die ausgewählte Federkraft von 0 bis 117 Newton justiert werden kann. Mit dieser Anlage konnte jedoch keine zufriedenstellende Entzwilligung der Proben erreicht werden.

<sup>7</sup>Universität Karlsruhe (TH)

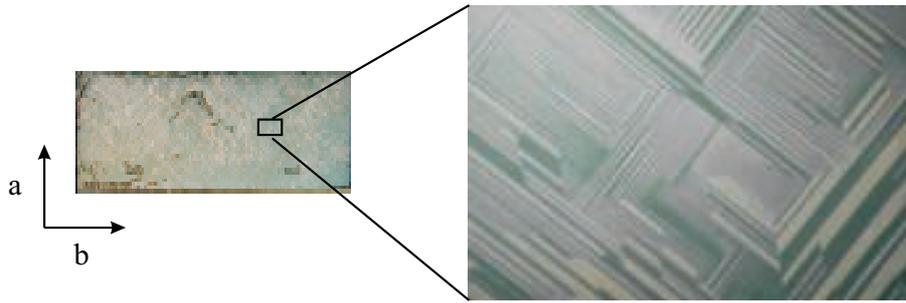


Abbildung 4.2: Auf der linken Seite ein Beispiel für einen Kristall, der für eine Entzwilligung vorbereitet wurde ( $3.02 \cdot 1.3 \text{ mm}^2$ ). Rechts eine Ausschnittsvergrößerung (ca. 500fach) unter polarisiertem Licht, in dem die Zwillingsdomänen erkennbar sind (vgl. Abbildung 4.1) .

Zum einen ist die erreichbare Temperatur zu gering, und zum anderen kann die den Kristall umgebende Atmosphäre schlecht kontrolliert werden.

Bessere Ergebnisse wurden mit einem anderen Konzept erzielt. Die Entzwilligungsanlage besteht aus einem geschlossenen System, so dass die Atmosphäre um die Probe definiert eingestellt werden kann. Desweiteren wurde auf eine eigene Heizung in der Apparatur verzichtet, und stattdessen ein separater Rohrfen verwendet, in den der Teil der Apparatur mit der zu entzwilligenden Probe eingebracht wird. Der Vorteil liegt dabei in einer gleichmäßigeren Temperaturverteilung und einer höheren erreichbaren Temperatur ( $800^\circ\text{C}$ ). Zusätzlich können die Proben direkt anschließend auf einen gewünschten Sauerstoffgehalt  $x$  beladen werden.

Wie in Abbildung 4.4 zu sehen, hat sich das Prinzip der Entzwilligung im Vergleich zur vorherigen Apparatur wenig geändert. Außerhalb des Rohrfens befindet sich die Federvorrichtung zur Erzeugung eines uniaxialen Druckes, der wiederum über die Druckstange und eine Quarzglasstange auf die Probe, die sich im Rohrfen befindet, übertragen wird. Da hier mit sehr hohen Temperaturen gearbeitet wird, müssen alle Bauteile in der Umgebung der Probe aus Quarzglas gefertigt sein, um mögliche Verunreinigungen zu vermeiden.

Typische Werte für den Entzwilligungsgrad von Y123 lassen sich der Literatur entnehmen [Gia89, Kai89, Sch89, Wel89, Liu90, Zib90, Bro91, Mei91, Pyk93, Vor93, Ryk96]. Im Gegensatz zu Y123 existieren zu Nd123 kaum Resultate über eine erfolgreiche Entzwilligung [Prad98]. Nach einigen Versuchen konnte jedoch eine Prozedur zur Entzwilligung von Nd123-Kristallen gefunden werden. Zunächst wird ein uniaxialer Druck von 20 MPa auf den Kristall ausgeübt, eine Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  eingestellt und als Atmosphäre reines Argongas gewählt. Dadurch wird der Sauerstoffgehalt der Probe auf  $x \approx 6.0$  reduziert und der Kristall in die tetragonale Phase

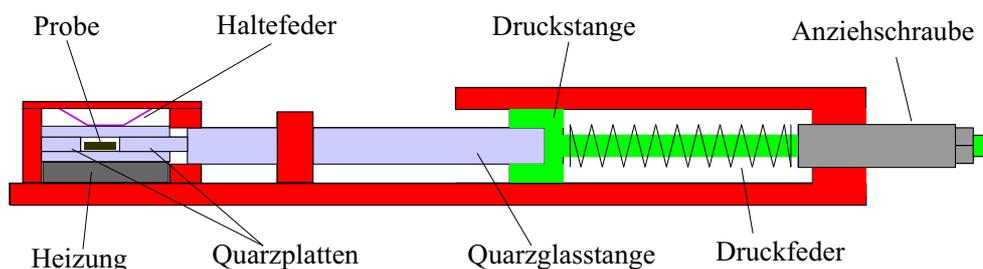


Abbildung 4.3: Entzwilligungsanlage für Temperaturen bis 400°C.

überführt. Nach einem Tag Wartezeit wird vom Argongas auf das Beladungsgas gewechselt und die Temperatur nach einem weiteren Tag auf den für die gewünschte Beladung entsprechenden Wert geregelt.

Eine Kontrolle der Entzwilligung bietet die Untersuchung der Proben mittels Neutronenbeugung. Diese wurden zusammen mit P. Schweiss (IFP) am Vierkreis-Diffraktometer 5C2 des ORPHEE-Reaktors durchgeführt.

Ausgenutzt wird dabei eine Verkipfung der Kristallstruktur, welche zwischen den Domänen verschiedener Sauerstoffkettenausrichtung vorliegt (vgl. Abbildung 4.5). Da die a- bzw. b-Achsenparameter in der orthorhombischen Phase unterschiedlich groß sind, müssen die Domänen in der ab-Ebene um einen kleinen Winkel gegeneinander gedreht sein. Bei der Beugung thermischer Neutronen an solch einer verzwilligten Kristallstruktur kommt es, durch gleichzeitige Beiträge der a- und b-Achsenparameter, zu einer zweifachen Aufspaltung des Intensitätsmaximums in Richtung des reziproken Gittervektors (100) oder (010) und zu einer dreifachen Aufspaltung in Richtung (110). Dabei entspricht der Winkelabstand  $\Delta\omega$  der beiden Maxima in Richtung (100) oder (010) gerade dem Verkipfungswinkel zwischen den beiden Domänen. Durch die Intensitätsverteilung auf die Beugungsreflexe, kann der

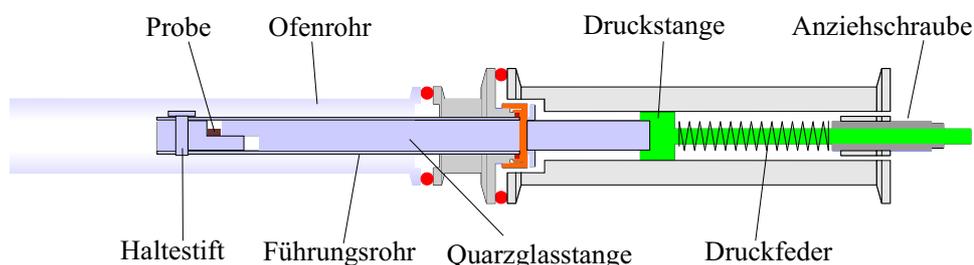


Abbildung 4.4: Anlage zur Entzwilligung und anschließenden Sauerstoffbeladung von Einkristallen bis zu Temperaturen von 600°C.

Volumenanteil der beiden Domänen bestimmt werden. Wenn nun ein Kristall vollständig orthorhombisch entzwillingt ist, gibt es nur noch den Beitrag eines Achsenparameters an der entsprechenden Position, und die Aufspaltungen sind verschwunden.

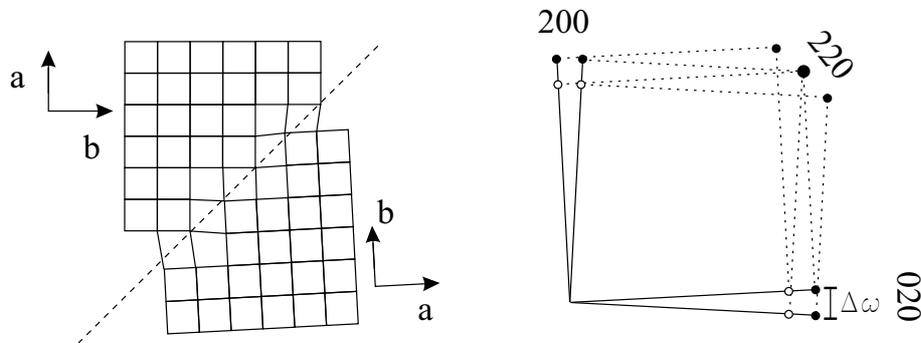


Abbildung 4.5: Im linken Bild ist eine schematische Darstellung der Verkipfung zweier Domänen unterschiedlicher Sauerstoffkettenausrichtung gegeben. Ein Rechteck entspricht einer CuO-Ebene. Man beachte den Wechsel der a- bzw. b-Achsenrichtung. Die gestrichelte Linie markiert die Domänengrenze. Infolge der leichten Verkipfung tritt eine zweifache Aufspaltung der Intensitätsmaxima in Richtung (200) und (020) auf (offene Kreise entsprechen dem a-Achsenbeitrag und die geschlossenen Kreise dem b-Achsenbeitrag). In Richtung (220) erfolgt eine dreifache Aufspaltung, welche durch die Mischung von a- und b- Achsenbeiträgen entsteht. Die Winkel sind zur besseren Darstellung übertrieben dargestellt.

#### 4.5 Herstellung elektrischer Kontakte

Die Herstellung guter und robuster Kontakte sind für Messungen des elektrischen Widerstandes von HTSL-Einkristallen unverzichtbar. Erschwerend ist dabei die Tatsache, dass die Oberfläche der R123-Kristalle sehr instabil ist. Bei unsachgemäßer Behandlung in Luft zersetzt sich aufgrund der Luftfeuchtigkeit die Oberfläche. Dieses Problem wurde schon früh erkannt, und in zahlreichen Arbeiten werden die Reaktionsschritte der Zersetzung an Luft oder in Kontakt mit Feuchtigkeit behandelt [Yan87, Zan88, Zha94, Zho94, Zho95, Zho97, Hen99].

Da die elektrischen Kontakte Temperaturen von 10 K bis zu 900 K ausgesetzt werden und zusätzlich einem hydrostatischen Druck von bis zu 1 GPa standhalten müssen, werden hohe Anforderungen an die Herstellungsverfahren gestellt. Zum einen darf keine Verunreinigung oder Schädigung der verwendeten R123-Kristalle durch die verwendeten Materialien auftreten, d.h. eine hohe Reinheit der Kontakte ist notwendig. Desweiteren muss der Kontaktwiderstand genügend klein sein ( $< 1 \Omega$ ), und darf nicht nach wiederholter Sauerstoffbeladung bei hohen Temperaturen dege-

nerieren. Außerdem muss die Haftung der Kontaktdrähte ausreichend groß sein, um mechanischen Beanspruchungen bei der Durchführung der Experimente standzuhalten. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, wurden daher im Rahmen dieser Arbeit entsprechende Verfahren gesucht und entwickelt.

#### 4.5.1 Materialauswahl

Die meisten der in der Literatur angegebenen Materialien wie Al, In, Ti, Cu, Sn, Pb, Pd, Nb, Co, Fe und Ga, scheiden wegen ihrer Reaktionsfreudigkeit aus. Sie bilden an der Grenzfläche zum Kristall halbleitende Oxidschichten mit entsprechend hohem Kontaktwiderstand. Es kommen somit nur inerte Materialien wie Gold oder Silber in Frage [Tak87, Eki88a, Eki88b, Eki88c, Hil88, Mey88a, Mey88b, Wie88, Kup90, Ma91, Bau92, Tsu93].

Silber hat den Vorteil gegenüber Gold, dass die Adhäsion um einiges größer ist und auf die Probenoberfläche aufgebrauchte Silberschichten keiner zusätzlichen Behandlungsprozedur bedürfen [Eki88a, Eki88b, Eki88c, Tsu93]. Allerdings diffundiert Silber sehr leicht in die Probe und beeinträchtigt in großem Ausmaß die supraleitenden Eigenschaften. Desweiteren bilden sich Oxide der Form AgO und Ag<sub>2</sub>O. Besser ist die Verwendung von Gold, da hier die supraleitenden Eigenschaften so gut wie nicht beeinflusst werden [Mey88b, Mey89, Bel91, Cuc92, Kol92, Cla93, Mak94, Sta94]. Dies liegt unter anderem daran, dass Gold nur den Cu-Kettenplatz besetzen kann und die Struktur der R123-Kristalle in keiner Weise schädigt. Zusätzlich wird das einzige Goldoxid Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> schon bei sehr niedrigen Temperaturen (ca. 160°C) zersetzt [Cie90, Ren90, Bau92, Tal93, Tom95]. Allerdings werden üblicherweise zuvor sogenannte Haftvermittler wie Titan oder Kobalt aufgebracht, um die Haftung der Goldschicht auf der Oberfläche zu gewährleisten. Diese Haftvermittler sind aber äußerst schädlich für die Kristalloberfläche [Mey88b] und müssen vermieden werden.

#### 4.5.2 Aufbringen von Kontaktschichten

Als Kontaktgeometrie wurde, wie in Kapitel 3 erläutert, die erweiterte Vier-Kontakt-Methode gewählt. Um in der Schichtstruktur der CuO<sub>2</sub>-Ebenen einen homogenen Stromfluss sicherzustellen, wurden auch die Stirnseiten der Probe mit Gold bedeckt.

Zum Aufbringen der Kontaktschichten wurde das Sputter-Verfahren<sup>8</sup> verwendet. Dieses Verfahren ist, im Vergleich zu chemischen Abscheidungsverfahren, schonend für die Oberfläche der R123-Kristalle [Eki88a, Eki88b, Eki88c]. Hierzu wird die Probe mit einer Maske bedeckt (Abb. 4.6), auf einem Probentisch positioniert (Abb. 4.7) und die Kontaktschichten aufgesputtert. Dabei wird in einer evakuierten Arbeitskammer über ein Gas-Dosierventil ein Argon-Partialdruck von ca. 0.05 mbar

---

<sup>8</sup>Verwendetes Sputtergerät: SCD 040 der Firma BALZERS UNION

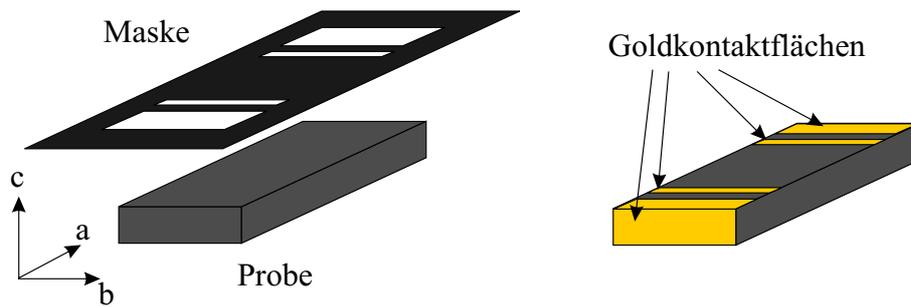


Abbildung 4.6: Prinzip des Maskenverfahrens zum Aufbringen definierter Kontakt-schichten auf der Probenoberfläche. Auf der linken Seite ist die Probe mit der Maske vor dem Sputtern gezeigt, rechts die Probe nach dem Sputtervorgang.

eingestellt und zwischen einer Anode (Proben-tisch) und einer Kathode (Target) mittels Hochspannung eine Glimmentladung gezündet. Die dabei entstehenden positiv geladenen Argon-Ionen werden zur Kathode hin beschleunigt und schlagen beim Aufprall Metallatome aus dem Target. Die Metallatome diffundieren zum Proben-tisch und lagern sich gleichmäßig auf den freien Flächen des R123-Kristalls ab. Die Dicke der sich bildenden Metallschicht wird über die Parameter Arbeitsabstand, Gasdruck, Glimmstrom und Prozessdauer eingestellt.

Um Verunreinigungen auf der Probenoberfläche zu entfernen, welche die Haftung der Metallschicht beeinträchtigen können, kann vor dem Aufbringen der Metallschicht die Hochspannung umgekehrt werden. Die Argon-Ionen treffen auf die Probenoberfläche und tragen dort eine dünne Schicht der Oberfläche ab [Mey88b, Kup90].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt, um Kontaktschichten bis zu einigen Mikrometern Dicke mit einer hervorragenden Haftung zu erreichen, die ausreichend für die gängigsten Verbindungstechniken der Mikroelektronik ist.

Allgemein ist nach dem Aufbringen der Goldschicht eine Temperaturbehandlung notwendig, um den Kontaktwiderstand zu verringern [Wie88, Ker92, Ver94, Pre94, Dal97]. Dies wird dadurch erreicht, dass Gold bei Temperaturen über 400°C durch die Kristalloberfläche in die Probe diffundiert. Systematisch wurde dies in einer Arbeit von Veretnik *et al.* untersucht [Ver94]. Zusätzlich zu der Verringerung des Kontaktwiderstandes wird aber auch die Haftung der Goldschicht auf der Oberfläche der R123-Kristalle verbessert.

Bis zu einer Schichtdicke von 200 nm kann das Gold in einem Schritt in der gewünschten Dicke aufgesputtert werden. Anschließend wird die Probe mit den Kontaktschichten bei ca. 500°C über einen Zeitraum von 10 Stunden geheizt. Um den Sauerstoffgehalt  $x$  der Probe nicht zu verändern, geschieht dies in einem Ofen mit

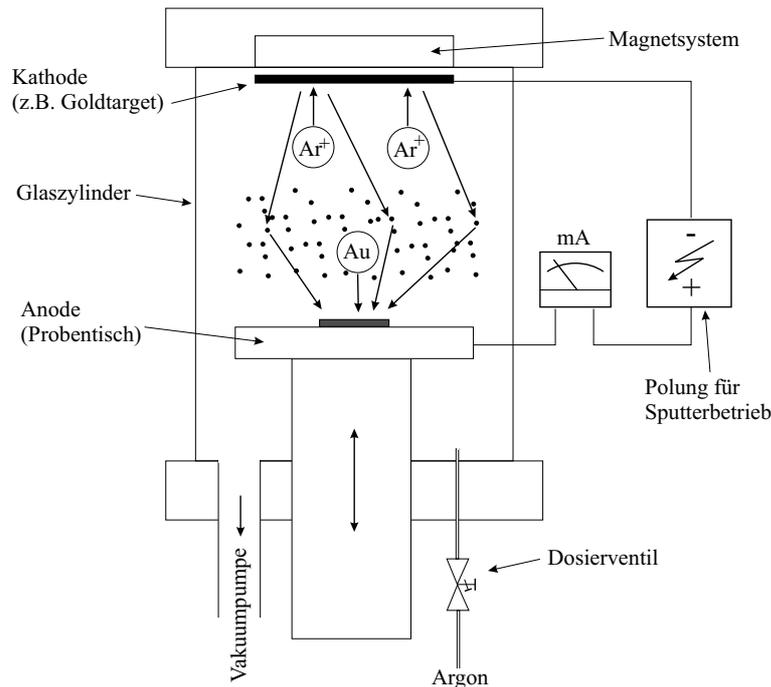


Abbildung 4.7: Darstellung der Sputteranlage zum Aufbringen der Goldkontaktschichten

entsprechendem Sauerstoffpartialdruck wie in Abschnitt 4.6 beschrieben. Bei Schichtdicken oberhalb von 200 nm wird zunächst eine Schicht von etwa 150 nm aufgesputtert und wie vorher beschrieben behandelt. Dies ist notwendig, da oberhalb von 200 nm Schichtdicke die internen Verspannungen der Goldschicht dazu führen, dass diese stellenweise abblättert. Erst auf den so vorbereiteten Kontaktflächen kann nun die restliche Goldschicht bis zu der gewünschten Dicke (hier max. 2  $\mu\text{m}$ ) aufgesputtert werden. Abschließend erfolgt eine erneute Temperaturbehandlung unter gleichen Bedingungen wie im ersten Schritt. In Abbildung 4.8 sind zwei Beispiele für aufgesputtert Goldkontaktschichten gegeben.

### 4.5.3 Verbindung der elektrischen Zuleitungen

Eine übliche Methode, die sich in der Literatur bei der Messung des elektrischen Widerstandes an HTSL-Materialien findet, ist das Kleben der Drähte mittels sogenannter Epoxide oder auch Leitpasten auf Goldkontaktflächen. Diese Epoxide sind organische Pasten oder Flüssigkeiten, welche mit metallischen Partikeln angereichert sind [Röm95]. Anfangs wurde ein Gold Epoxid-Kleber<sup>9</sup> verwendet, um auch hier

<sup>9</sup>Leitgold M8001 der Firma Demetron



Abbildung 4.8: Ansicht der ab-Fläche ( $1.6 \cdot 1.1 \text{ mm}^2$ ) eines Kristalls. Links aufgesputterte Kontaktschichten ohne Temperaturbehandlung nach einem kurzen Ultraschallbad. Im rechten Bild Kontaktflächen (Dicke ca.  $1 \mu\text{m}$ ), hergestellt nach dem optimierten Verfahren, ebenfalls nach Reinigung im Ultraschallbad.

neben den organischen Bestandteilen weitere Fremdmaterialien zu vermeiden. Wird der organische Teil verdunstet oder verbrannt, bleiben größtenteils nur noch metallische Partikel, welche in engen elektrischen Kontakt treten und an der Kontaktfläche haften. Dieses Verfahren hat zwar den Vorteil, dass Epoxide leicht zu verarbeiten sind und Kontaktdrähte schnell unter einem Mikroskop auf die Probe gebracht werden können. Allerdings eignen sich auf diesem Weg hergestellte Kontakte nicht für anschließende Temperaturbehandlungen, um den Sauerstoffgehalt  $x$  der Proben zu ändern. Vielmehr müssen die Epoxide mit den Kontaktdrähten wieder entfernt werden. Erst nach Abschluss der Sauerstoffbeladung kann die Probe erneut kontaktiert werden.

Sind die Kontaktdrähte ohne ein Verbrennen des organischen Bestandteils geklebt worden, kann der Epoxid-Kleber mittels Aceton und Ethanol leicht gelöst werden [Tar87]. Allerdings sind die Kontaktwiderstände relativ hoch und die Haftung der so geklebten Drähte unter hydrostatischem Druck bis 1 GPa ist nicht ausreichend. Ein Ausweg wäre das Einbrennen des Epoxids, um eine bessere Haftung und einen kleineren Kontaktwiderstand zu erzielen [Maa87]. Allerdings muss dann der verwendete Epoxid-Kleber vor einer Sauerstoffbeladung durch Abätzen entfernt werden [Coo02]. Wird der Epoxid-Kleber nicht entfernt und verbleibt während den Sauerstoffbeladungen auf der Probe, ist eine zunehmende Degradation des Kontaktwiderstandes zu beobachten [Zen97, Bri97]. Der Kontaktwiderstand steigt in diesen Fällen bis auf einige Kiloohm. Trotz dieser Nachteile werden in aktuellen Arbeiten weiterhin Kontakte mittels Epoxy-Kleber hergestellt [Wan00, Gui02]. Neben diesem Verfahren wird seltener das Entladungsschweißen eingesetzt, welches aber die Oberfläche des Kristalls extrem schädigt und hier nicht näher behandelt wird [Suz89].

Sollen mehrere Sauerstoffbeladungen an Proben unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeführt werden, gestaltet sich somit die Probenpräparation vor jeder Messung äußerst zeitaufwendig. Es wurde daher eine Verbindungsmethode gesucht, welche vollständig auf Zusatzmaterialien verzichtet und bei der die Kontaktdrähte auch während einer Sauerstoffbeladung auf der Probe befestigt bleiben können.

Das sogenannte „Wire-Bonding“-Verfahren, das bei der Herstellung von Integrierten-Schaltkreisen in der Mikroelektronik zum Einsatz kommt, erfüllt eben diese Voraussetzung [Har97]. Bei diesem Verfahren wird der Kontaktdraht ( $\text{\O} 25 \mu\text{m}$ ) mittels einer Werkzeugspitze („Wedge-Tool“) auf eine Kontaktfläche gepresst (Abb. 4.9). Durch das Einwirken von Ultraschall-Energie über diese Spitze verschmilzt der Draht mit der Kontaktschicht im Berührungsbereich. Die Werkzeugspitze wird angehoben und zum zweiten Kontakt geführt, wobei der Draht einen Bogen bildet. Die Verbindung zum zweiten Kontakt wird wie beim ersten Kontakt hergestellt. Abschließend wird der Draht durch eine Klammer hinter dem zweiten Kontakt abgetrennt.

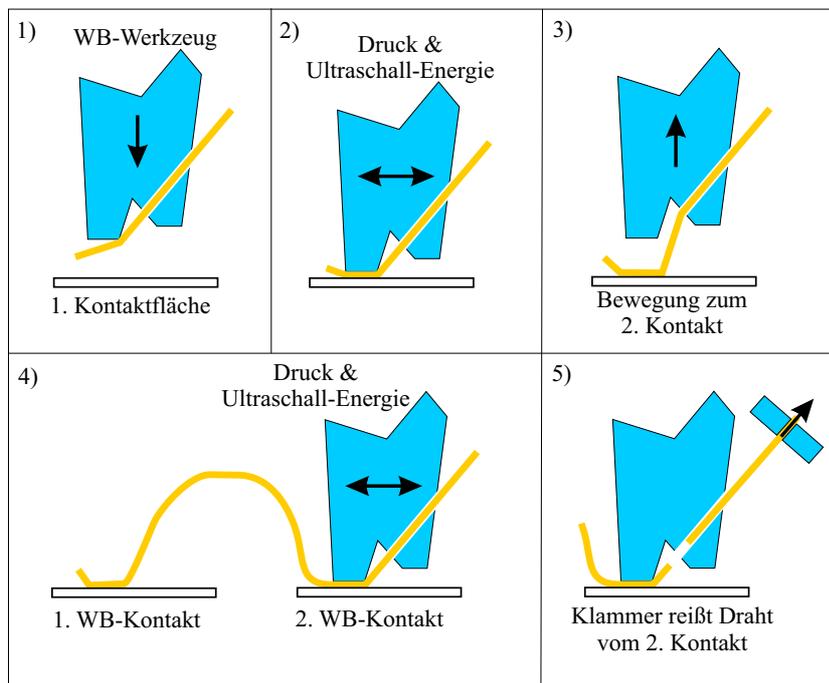


Abbildung 4.9: Ablauf des „Wedge-Wedge-Bonding“-Verfahrens.

Anpresskraft der Spitze	25 cN
Arbeitstemperatur	100°C
Ultraschall-Pulsdauer	400 ms
Ultraschall-Energie	40%

Tabelle 4.2: Betriebseinstellungen für das „Wire-Bonding“ Gerät 7400A der Firma WEST BOND.

Zwei Varianten existieren beim „Wire-Bonding“. Einmal das in Abbildung 4.9 gezeigte einfache Verfahren des „Wedge-Wedge-Bonding“, bei dem die Ausrichtung des Kontaktdrahtes durch die Geometrie der Werkzeugspitze vorgegeben wird. Eine flexiblere Variante ist das „Ball-Wedge-Bonding“, bei dem die Drahtspitze durch eine Funkenentladung zunächst zu einem kleinen Ball geschmolzen wird. Dies hat den Vorteil, dass die Symmetrieachse des ersten Kontaktes senkrecht zur Kontaktenebene liegt und somit der Kontaktdraht in jede beliebige Richtung vom „Ball-Bond“ weggeführt werden kann. Der zweite Kontakt erfolgt in dem üblichen „Wedge-Bond“ Verfahren.

Standardmäßig werden in der Mikroelektronik Aluminiumdrähte und mit Aluminium beschichtete Kontaktflächen verwendet. In einigen Fällen kommen auch mit den Haftvermittlern Kobalt oder Titan hergestellte Goldkontaktschichten vor. Allerdings besteht, neben der Verunreinigung des Kristalls, das große Risiko einer Reaktion zwischen Aluminium und Gold [San96]. Diese Reaktionsschicht, wegen seiner Färbung unter dem Namen „Purple-Plague“ geläufig, schwächt die Haftung des Drahtes auf der Kontaktfläche in starkem Maße. Das „Wire-Bonding“ Verfahren wurde daher auf die ausschließliche Verwendung von Gold optimiert. Diese Kombination von Material besitzt zusätzlich die wünschenswerte Eigenschaft, dass die Kontakte mit Zeit und Temperatur besser werden und nicht degenerieren [Har97]. Da der Golddraht alleine zu weich für die Verarbeitung bei „Wire-Bonding“ Kontakten ist, wird in der Regel Beryllium mit einem Massenanteil von etwa 5 ppm beigemischt. Der Anteil dieses Fremdmaterials ist allerdings zu gering, um die Kristalleigenschaften zu beeinflussen.

Wichtig ist hierbei, dass die optimale Schichtdicke des Goldkontaktes gefunden wird. Wird die Schichtdicke zu klein gewählt, wird beim „Wire-Bonding“ Prozess die Goldschicht durchstoßen und der Draht trifft mit der Ultraschall-Energie direkt auf die Kristalloberfläche, das sogenannte „cratering“. Der Draht haftet nicht auf der Oberfläche, sondern zerstört sie [Sal98].

In Zusammenarbeit mit B. Osswald (IPE)<sup>10</sup> wurde in mehreren Testreihen mit Aluminiumdraht für die Goldschicht eine optimale Dicke von 1  $\mu\text{m}$  ermittelt. Die Umsetzung der Herstellung von elektrischen Kontakten mittels Golddrähten erfolgte

<sup>10</sup>Institut für Prozessdatenverarbeitung und Elektronik, Forschungszentrum Karlsruhe



Abbildung 4.10: Versuch zur Herstellung von „Wire-Bonding“ Kontakten. Links die Detailansicht eines Spannungskontaktes bei zu kleiner Schichtdicke (ca. 500 nm), bei der die Goldschicht mit dem Draht durchstoßen wurde. Rechts der erfolgreiche Versuch bei einer Schichtdicke von etwa 1  $\mu\text{m}$ . Zu sehen ist ein Strom- und Spannungskontakt mit jeweils drei angebrachten Kontaktdrähten. Der verwendete Golddraht hat einen Durchmesser von 25  $\mu\text{m}$  und die Kontaktfläche eines „Wire-Bonding“ Kontakts beträgt etwa  $40 \cdot 70 \mu\text{m}^2$ .

zusammen mit H. Böhm (IMT)<sup>11</sup> an einem „Wedge-Wedge-Bonding“ Gerät 7400A der Firma WEST BOND. Die verlässlichsten Kontakte wurden unter den in Tabelle 4.2 genannten Bedingungen erreicht. In Abbildung 4.10 sind Ergebnisse der Kontaktierung bei zu kleiner und bei optimaler Dicke der Goldschicht gezeigt.

Um nun die „Wire-Bonding“ Kontakte dauerhaft auf der Probe zu installieren, wurde um eine Saphirscheibe (4 mm auf 8 mm, Dicke 500  $\mu\text{m}$ ) vier Stege aus Goldblech gelegt. Die Probe wird zwischen den Goldstegen platziert und die Kontaktdrähte von der Probe zu den entsprechenden Goldstegen geführt. Die Verbindungen

<sup>11</sup>Institut für Mikrostrukturtechnik, Forschungszentrum Karlsruhe



Abbildung 4.11: Ansicht einer mit „Wire-Bonding“ kontaktierten Probe. Im linken Bild eine mögliche Realisierung elektrischer Kontakte mit einer Saphirscheibe ( $4 \cdot 8 \text{mm}^2$ ) und Goldstegen, an denen die Zuleitungsdrähte der Messgeräte befestigt werden. Rechts die Detailansicht der Probe mit den äußeren Stromkontakten und den inneren Spannungsabgriffen. Hier sind alle Kontakte vierfach ausgeführt.

wurden je Kontakt redundant drei- bis vierfach ausgeführt. Einmal soll dadurch die Messung zuverlässiger gestaltet und zum anderen die Probe auf der Saphirscheibe besser fixiert werden. Diese Verdrahtung bleibt bei allen Messungen und Sauerstoffbeladungen dieselbe und wird nicht mehr entfernt. Durch die Verwendung von Saphirscheiben als Probenhalter sind auch kleine Proben leichter zu handhaben und die Kontaktierung der Zuleitungsdrähte von der Stromversorgung bzw. den Messgeräten an den Goldstegen einfacher. In Abbildung 4.11 ist ein solcher Probenhalter dargestellt.

Statt der Verwendung der Goldstege um die Saphirscheibe, wäre ein normiertes Steckersystem eine weitere Verbesserung. Die Probenhalter könnten dann nach einer Sauerstoffbeladung schnell und einfach auf eine Buchse in der Messapparatur aufgesteckt werden. Zwar wurden Pläne für ein solches System entwickelt, konnten allerdings nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit realisiert werden.

#### 4.5.4 Test der elektrischen Kontakte

Um die Qualität der elektrischen Kontakte nach dem oben beschriebenen „Wire-Bonding“-Verfahren zu testen, wurde der Kontaktwiderstand ermittelt und die mechanische Belastbarkeit geprüft.

Insgesamt ergab sich bei allen Proben ein Kontaktwiderstand von  $\rho_K \approx 5 \cdot 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$ . Dies ist ein idealer Widerstand, da er im Vergleich zum Widerstand der Goldschicht ( $\rho_{\text{Au}} \approx 1.3 \cdot 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$ ) etwas höher liegt und eine gleichmäßige Verteilung des Stromflusses über die gesamte Kontaktfläche gewährleistet [Hsi91, Rzc00].

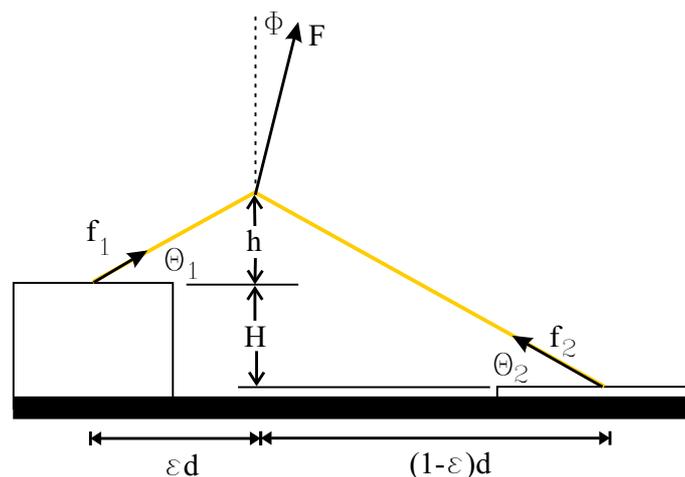


Abbildung 4.12: Geometrische Variablen bei einem „Wire-Bond“-Zugtest in der Ebene des Kontakt drahtes.

Der Test der mechanische Belastbarkeit erfolgte nach der von G.G. Harman zitierten destruktiven Zugmethode [Har97]. Dabei wird an dem Draht zwischen zwei „Wire-Bonding“-Kontakten mittels eines Hakens gezogen, bis er reißt. Die dazu notwendige Kraft wird gemessen und erlaubt Aussagen über die Güte der Kontakte. In Abbildung 4.12 sind die allgemein auftretenden geometrischen Variablen gezeigt. Um den Test zu vereinfachen, werden die Kontakte auf gleicher Höhe angebracht ( $H=0$ ) und der Zughaken in der Mitte zwischen den beiden Kontakten ( $\varepsilon = 0$  und  $\theta = \theta_1 = \theta_2$ ) senkrecht ( $\phi = 0$ ) mit der Kraft  $F$  nach oben gezogen. Für die Kraft an beiden Kontakten erhält man

$$f_1 = f_2 = \frac{F}{2} \sqrt{1 + \left(\frac{d}{2h}\right)^2} = \frac{F}{2 \sin \theta}. \quad (4.1)$$

Die Kraft, die zum Abreißen der Drähte von den Kontakten führt, entspricht in der Regel etwa 60 bis 75 % der vom Drahthersteller angegebenen maximalen Bruchkraft, da der Draht durch die Deformation beim „Wire-Bonding“ geschwächt wird.

Mit einem Microtester BT22 der Firma MICROTRONIC wurden einige „Wire-Bonding“-Kontakte auf den Proben getestet. Die maximale Kraft vor einem Drahtbruch ergab sich zu  $3.84 \pm 0.54$  cN bei Verwendung eines Golddrahtes mit einem Durchmesser von  $25 \mu\text{m}$ . Bei den üblichen Standards in der Mikroelektronik für „Wire-Bonding“-Kontakte, wie zum Beispiel MIL-STD-883E<sup>12</sup> oder ASTM F459<sup>13</sup>, wird eine minimale Kraft von 2 cN verlangt. Die Kontakte des hier vorgestellten Verfahrens erfüllen diese Anforderung hervorragend.

## 4.6 Sauerstoffbeladung

Der Sauerstoffgehalt wurde mit Hilfe der Isobaren von Lindemer *et al.* eingestellt [Lin89, Lin95] (Abb. 4.13). Dazu wurden die Proben in Rohröfen bei entsprechenden Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken beladen. Nach der Beladung wurden die Proben in flüssigem Stickstoff abgeschreckt, um eine weitere Sauerstoffaufnahme zu verhindern. Anschließend wurden die Proben etwa 10 bis 14 Tage in einem Exsikator gelagert, um die Anordnung der Sauerstoffatome in der CuO-Basisebene bei Raumtemperatur in einen Gleichgewichtszustand kommen zu lassen [Cla90].

In Neutronenbeugungsexperimenten von P. Schweiss (IFP) wurden die so eingestellten Sauerstoffgehalte der Proben geprüft. Dabei ergab sich für Y123 eine sehr gute Übereinstimmung mit den nach Abbildung 4.13 eingestellten Sauerstoffgehalten. Bei den Nd123-Proben lagen, bei niedrigen Sauerstoffgehalten, die tatsächlich gemessenen Sauerstoffgehalte deutlich unter den, nach Lindemer *et al.* eingestellten, Werten. Sie wurden entsprechend Abbildung 4.14 korrigiert [Sch99, Sch03].

<sup>12</sup>Defense Supply Center Columbus, USA ([www.dscc.dla.mil](http://www.dscc.dla.mil))

<sup>13</sup>American Society for Testing and Materials, USA ([www.astm.org](http://www.astm.org))

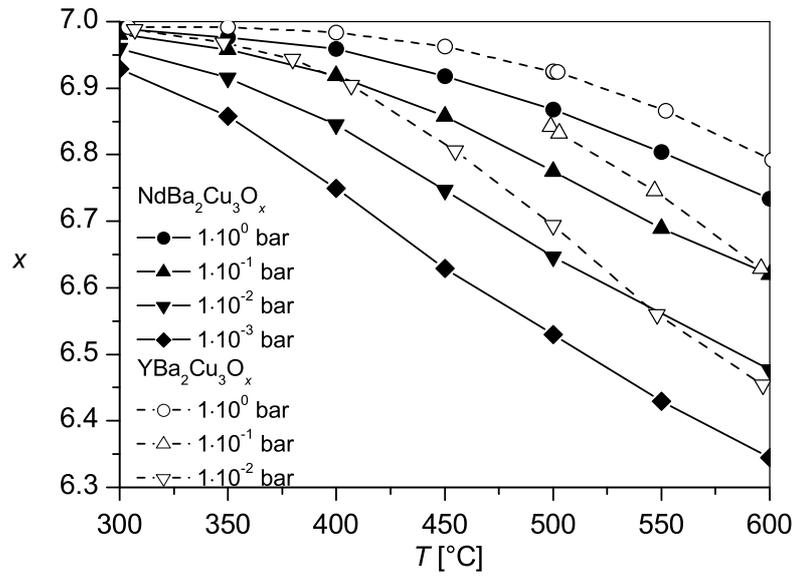


Abbildung 4.13: Beladungsisobaren für Y123 und Nd123 nach Arbeiten von Lindemer *et al.* [Lin89, Lin95].

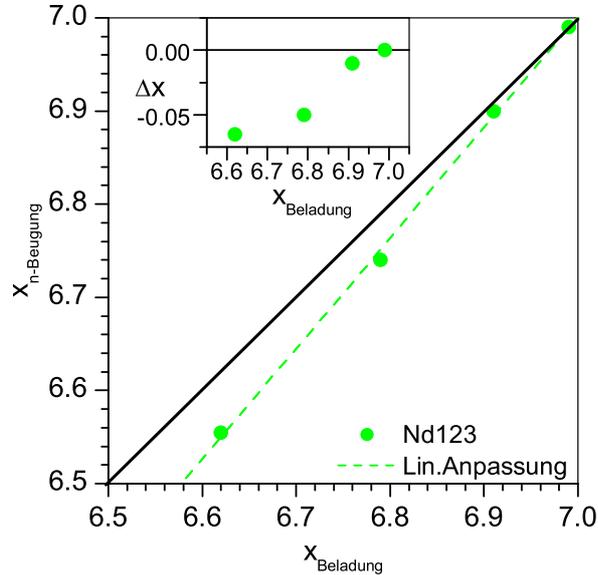


Abbildung 4.14: Vergleich der anhand von Neutronenbeugungsexperimenten ermittelten Sauerstoffgehalte von Nd123 [Sch99, Sch03] mit den Werten, die man mittels der Beladungsisobaren von Lindemer *et al.* [Lin95] erhält.

---

Die Abweichung kann eventuell durch die oben genannte Ersetzung von Neodym durch 7 % Yttrium erklärt werden. Dabei treten leichte Gitterverzerrungen auf, welche die Sauerstoffaufnahme reduzieren könnte. Wegen der geringen Größe der Y-freien Nd123-Kristalle konnte mittels Neutronenbeugungsexperimenten diese Vermutung nicht überprüft werden. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit spielt der Sauerstoffgehalt der Proben eine untergeordnete Rolle und hat keinen Einfluss auf die Kernaussagen.

## 5 Messapparatur

Für die Untersuchungen an den  $R123$ -Proben kamen zwei Messmethoden zum Einsatz. Die Messung der ac-Suszeptibilität, um die supraleitenden Eigenschaften der hier verwendeten Proben mit bisherigen Ergebnissen zu  $T_c$  und dessen Druckabhängigkeit  $dT_c/dp$  vergleichen zu können. Nach entsprechender Vorbereitung der Proben erfolgte die Messung des elektrischen  $\text{CuO}_2$ -Ebenenwiderstandes  $\rho_a$  in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  und des hydrostatischen Druckes  $p$ . Dies ermöglicht den normalleitenden Bereich oberhalb von  $T_c$  zu untersuchen. In beiden Fällen kam die im Folgenden beschriebene, bereits bestehende Gasdruckapparatur zum Einsatz. Um den Messablauf beider Methoden einfacher zu gestalten, wurde für diese Arbeit eine neue Gasdruckzelle entworfen und gebaut.

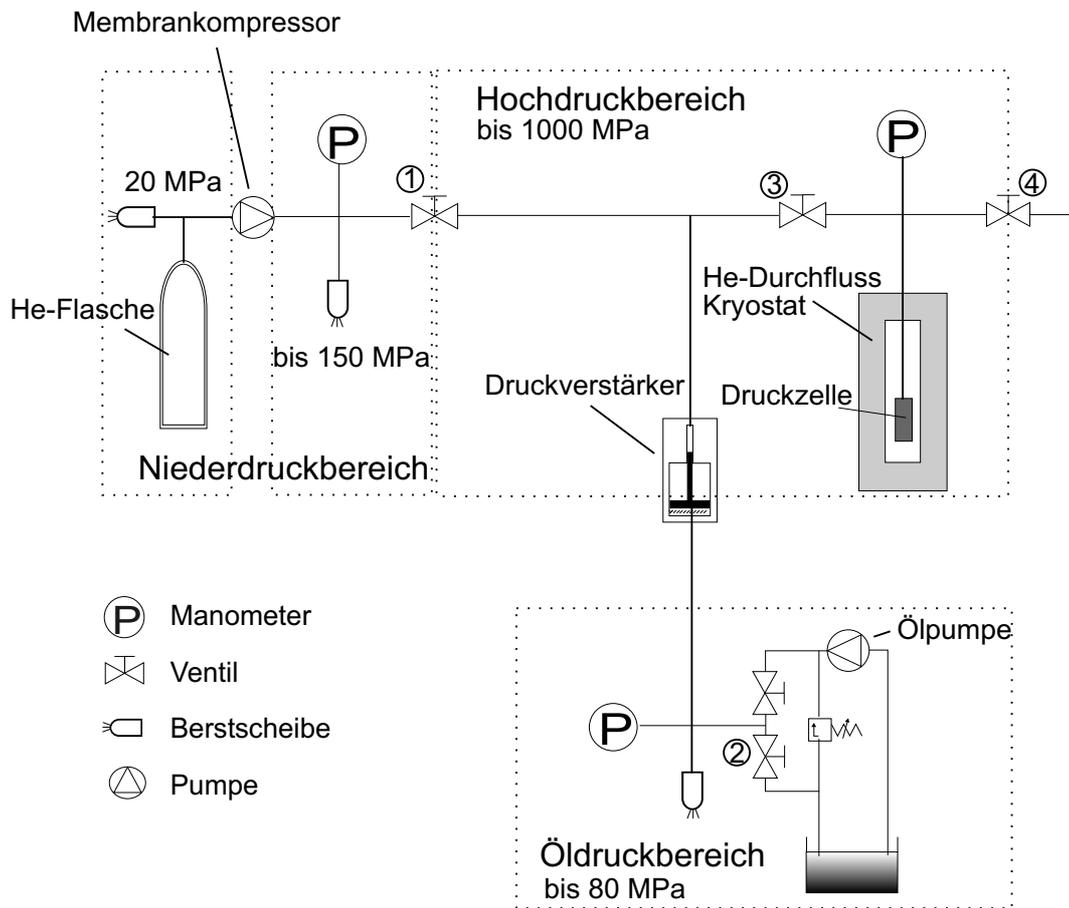


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Anlage zur Druckerzeugung bis 1 GPa.

## 5.1 Die He-Gasdruckapparatur

Da diese Gasdruckapparatur bereits in einigen Arbeiten verwendet und nicht wesentlich verändert wurde, soll hier nur kurz auf die wichtigsten Elemente eingegangen werden. Detailliertere Beschreibungen finden sich in den Arbeiten von [Ben92, Met94, Web94, Que95, Sch97, Wei99].

In Abbildung 5.1 ist der schematische Aufbau der He-Gasdruckapparatur dargestellt. Zu sehen ist das Druckerzeugungssystem und der Kryostat, der die Kupfer-Beryllium Druckzelle aufnimmt, in welcher die eigentliche Messung stattfindet. Verwendet wird ein Helium-Durchflusskryostat mit einem Temperaturbereich von 7 K bis etwa 320 K. Die Temperatur der Druckzelle wird über einen Cernox-Widerstand ermittelt. Dieser Temperatursensor ist lediglich bei Atmosphärendruck geeicht und daher außerhalb des Druckbereichs aber innerhalb des Druckzellenkörpers untergebracht. Als Druckmedium wird Heliumgas verwendet, welches aus einer Gasflasche mittels eines Membrankompressors im gesamten Druckbereich auf einen Druck von etwa 130 MPa komprimiert wird. Nach Abtrennen des Niederdruckbereichs können nun über einen Druckverstärker Drücke bis maximal 1 GPa erreicht werden.

Ein möglicher Schwachpunkt des Drucksystems ist die Drahtdurchführung, bei der die Messdrähte aus der Druckzelle den Hochdruckbereich verlassen. In Abbildung 5.2 ist eine solche Drahtdurchführung gezeigt. Mittels eines Zwei-Komponentenklebers wird diese Durchführung heliumdicht verschlossen, wobei die Herstellung dieser Drahtdurchführung äußerst aufwendig ist.

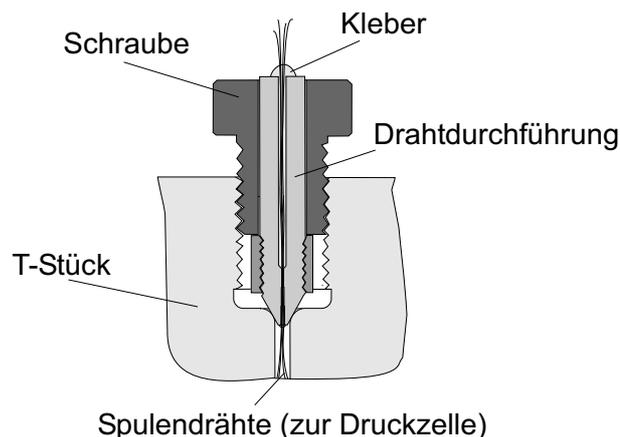


Abbildung 5.2: Ansicht der geklebten Drahtdurchführung, mittels derer die Messdrähte aus dem Hochdruckbereich geführt werden.

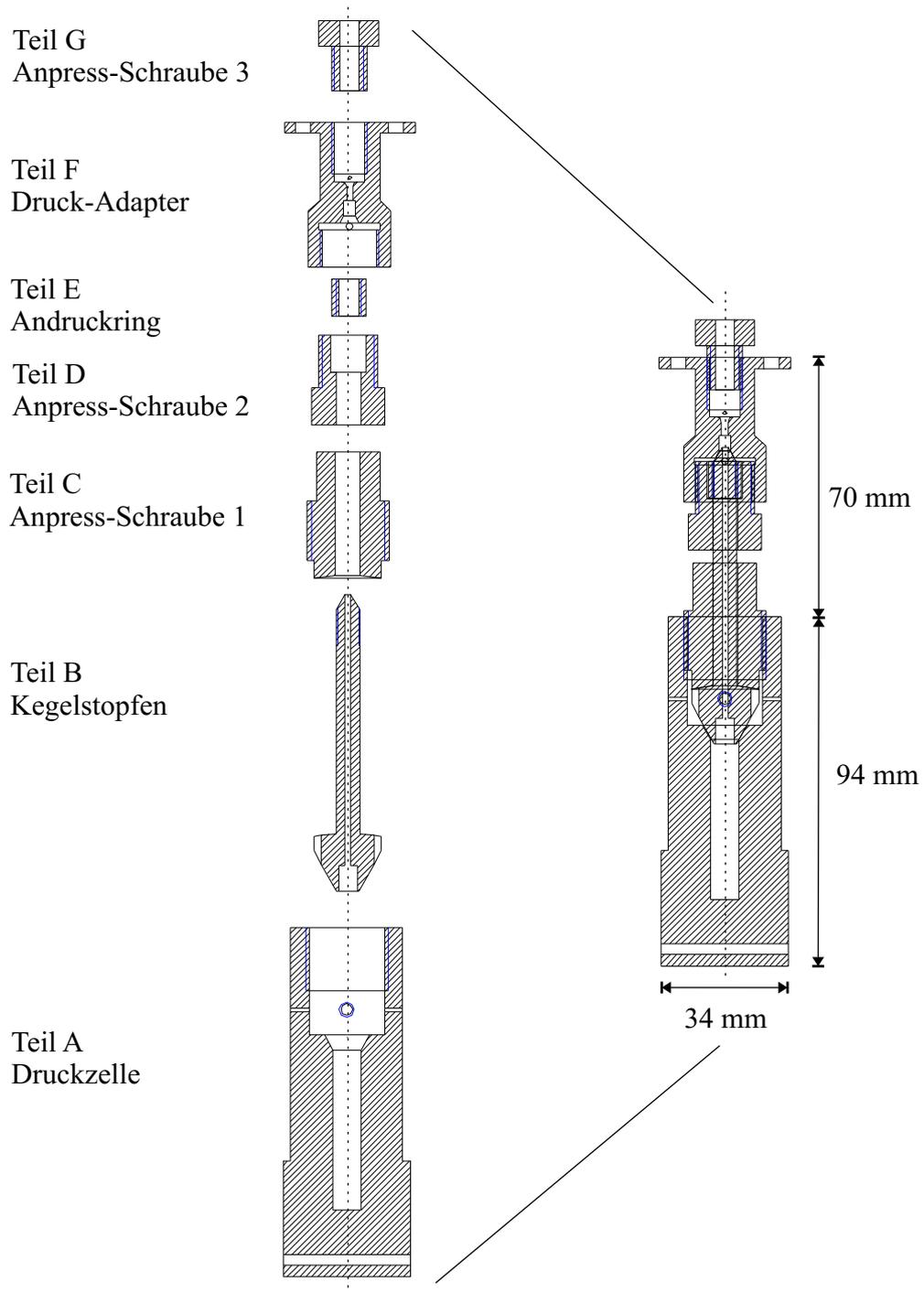


Abbildung 5.3: Zeichnung der Druckzelle mit Anschlussadapter an den Hochdruckbereich. Nähere Erläuterung im Text.

Um das Drucksystem insgesamt nicht allzusehr zu belasten, wurden lediglich Drücke bis maximal 0.6 GPa eingestellt. Die Druckmessung erfolgt über einen kalibrierten Manganindraht-Sensor, der seinen Widerstand in Abhängigkeit des angelegten Druckes ändert. Dieser Sensor befindet sich außerhalb des Kryostaten bei Raumtemperatur.

Das Kernstück der Apparatur ist die Druckzelle mit einem Probenraum von etwa 40 mm Länge und einem Durchmesser von 7.5 mm. In diesem war bisher das Spulensystem zur Messung der ac-Suszeptibilität integriert. Die Druckzelle selbst wurde fest an dem Einsatz für den Kryostaten angebracht. Da die Bestimmung der ac-Suszeptibilität eine für die Probe berührungslose Messmethode ist, war eine kleine Öffnung in der Druckzelle ausreichend, um die Probe für die Messung in dem Spulensystem zu platzieren. Verschlossen wurde diese Öffnung mit einem einfachen Kegelstopfen. Trat jedoch am Spulensystem ein Defekt auf, mussten auch die Zuleitungsdrähte erneuert und eine neue Klebedichtung für die Zuleitungsdrähte hergestellt werden.

Um den Probenraum der Druckzelle zugänglicher zu gestalten und eventuelle Reparaturen schneller und einfacher ausführen zu können, wurde eine neue Druckzelle konstruiert. In Abbildung 5.3 sind die Komponenten gezeigt, welche die bisherige Druckzelle ersetzen. Die Teile wurden aus Kupfer mit 2 % Berylliumanteil (CuBe) gefertigt. Anschließend wurden der Druckzellenkörper (Teil A), der Druckadapter (Teil F) und die Andruck-Schrauben (Teile C, D, G) bei 325°C, zwei Stunden in Argongas gehärtet und einer Härteprüfung nach Vickers (DIN 50133) unterzogen. Bei den gehärteten Bauteilen ergab sich der erwartete Wert von  $460 \text{ kg/mm}^2$  [Vol66]. Der aus einem CuBe-Zylinder gedrehte Kegelstopfen (Teil B) hat eine Vickers-Härte

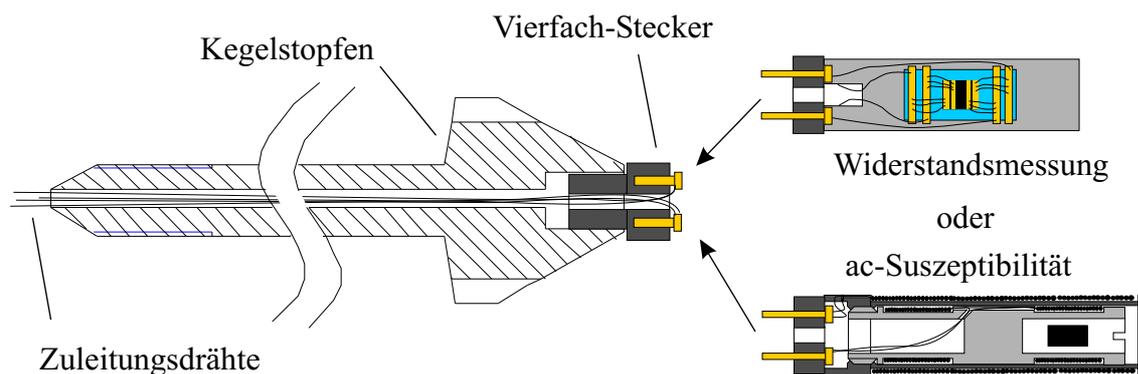


Abbildung 5.4: Detailansicht des Kegelstopfens (Teil B aus Abbildung 5.3) mit montiertem Vierfachstecker. Wahlweise kann eine Widerstands- oder ac-Suszeptibilitätsmessung durchgeführt werden.

von  $180 \text{ kg/mm}^2$  im Vergleich zu unbehandelten CuBe-Teilen mit einer Härte von  $90 \text{ kg/mm}^2$ .

Bei dieser Konzeption ist der Kegelstopfen (Teil B) über einen Druckadapter (Teil F) fest mit dem Kryostateneinsatz verbunden. Wohingegen der Druckzellenkörper (Teil A) zum Austausch der Probe oder Reparaturarbeiten komplett entfernt werden kann. Ein elektrischer Vierfachstecker am unteren Ende des Kegelstopfens erlaubt die modulare Verwendung der Druckzelle. Wahlweise kann ein Spulensystem zur ac-Suszeptibilitätsmessung oder ein Probenhalter zur Widerstandsmessung verwendet werden. Über die Kapillare des Kegelstopfens wird der Helium-Druck aufgebaut und die Zuleitungsdrähte werden aus dem Kryostaten zur Klebedichtung geführt.

Abbildung 5.4 zeigt eine Detailansicht des Kegelstopfens mit dem elektrischen Vierfachstecker und den beiden Messoptionen. Bei einer weiteren Miniaturisierung des Steckers könnten weitere Zuleitungsdrähte in den Probenraum gebracht werden, um zum Beispiel weitere Spannungsabgriffe an der Proben zu realisieren oder mehrere Proben gleichzeitig zu messen.

## 5.2 Die Bestimmung von $T_c$

Bei den bisherigen Arbeiten an dieser He-Druckapparatur wurde lediglich die Übergangstemperatur  $T_c$  und deren Abhängigkeit von Sauerstoffdotierung  $x$  und hydrostatischem Druck  $p$  untersucht. Dies geschah mittels der Messung der ac-Suszeptibilität über ein System zweier Spulen (Abb. 5.4). Auf den äußeren Spulenkörper ist die Erregerspule mit 1200 Windungen in vier Lagen eines  $60 \mu\text{m}$  starken Draht gewickelt. Das innenliegende Spulensystem besteht aus zwei gegenseitig gewickelten Pickup-Spulen mit jeweils ca. 2000 Windungen in zwölf Lagen eines Drahtes mit  $30 \mu\text{m}$  Durchmesser. Das Pickup-Spulensystem misst somit das Differenzsignal zwischen der linken und rechten Hälfte der Erregerspule und wird auf Null abgeglichen. Wird in eine der beiden Pickup-Spulen eine Probe gebracht, weicht das Antwortsignal entsprechend der ac-Suszeptibilität der Probe ab. Die Geometrie der Probe erschwert allerdings eine absolute Bestimmung der ac-Suszeptibilität und es wird lediglich ein dazu proportionales Spannungssignal gemessen. Zur Bestimmung der Übergangstemperatur  $T_c$  ist dies jedoch völlig ausreichend.

Für die Messungen des elektrischen Widerstandes wird, wie in Abbildung 5.4 zu sehen, das Spulensystem durch einen Probenhalter mit der entsprechend kontaktierten Probe ersetzt. Die Widerstandsmessung erfolgt nach der in Kapitel 3 beschriebenen erweiterten Vier-Kontakt-Methode. Als Stromversorgung dient eine Konstantstromquelle J152 der Firma KNICK. Der Spannungsabfall an der Probe wird mittels eines Nanovoltmeters 34420A der Firma Hewlett Packard gemessen.

Um ein entsprechend großes Spannungssignal gegenüber dem unvermeidbaren Rauschen zu erhalten, sollte der Strom möglichst groß gewählt werden. Jedoch führt

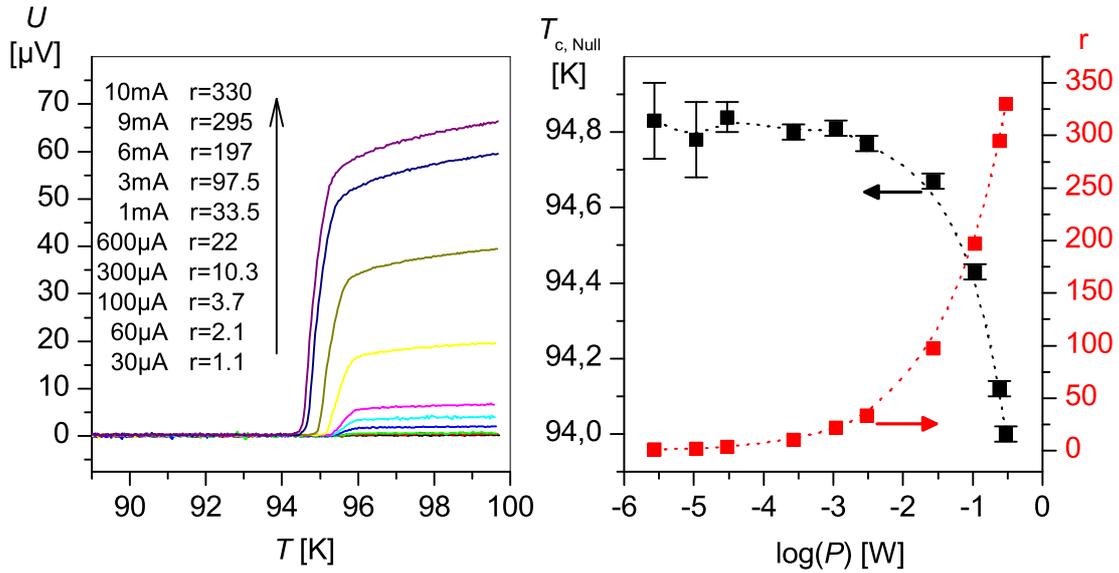


Abbildung 5.5: Gemessener Spannungsabfall im Bereich des Übergangs zur Supraleitung in Abhängigkeit unterschiedlicher Ströme einer Nd123 Probe mit einem Sauerstoffgehalt von  $x=7.0$ .

die in der normalleitenden Probe dissipierte Leistung zu einer Temperaturerhöhung der Probe gegenüber dem Temperatursensor. Das Signal wird scheinbar zu kleineren Temperaturen verschoben.

Im linken Teil der Abbildung 5.5 sind resistive Übergänge zur Supraleitung für verschiedene Ströme gezeigt. Das Spannungssignal wird umso deutlicher je höher der Strom  $I$  gewählt wird. Dieses Verhalten lässt sich über das wachsende Signal-Rauschverhältnis ( $r = U(96\text{K})/U_{\text{rausch}}$  mit  $U_{\text{rausch}} \approx 0.2\mu\text{V}$ ) ausdrücken. Unterhalb von  $T_c$  fällt der Widerstand auf Null und lediglich das Rauschsignal ist sichtbar. Zusätzlich ist in dieser Abbildung die scheinbare Verschiebung des Spannungssignals und  $T_c$  zu kleineren Temperaturen mit wachsendem Strom zu sehen. Im rechten Teil der Abbildung 5.5 sind diese beiden Effekte über die Leistung  $P = U \cdot I$  aufgetragen. Als idealen Arbeitspunkt des Stromes soll nun ein möglichst großes Signal-/Rauschverhältnis  $r$  mit einer gleichzeitig geringen Verschiebung des Spannungssignals bzw.  $T_c$  gewählt werden. Dies ist bei etwa 2 mW der Fall, was bei den verwendeten Proben einem Strom von 2 mA entspricht.

In Abbildung 5.6 sind die Ergebnisse einer induktiven und resistiven Messung gegenüber gestellt. Von der komplexen ac-Suszeptibilität ist der Realteil  $\chi'$  und der Imaginärteil  $\chi''$  der 1. Harmonischen zu sehen. Der Übergang zur Supraleitung erfolgt in einem engen Temperaturbereich  $\Delta T = 2\text{K}$ . Zusammen mit den in Kapitel

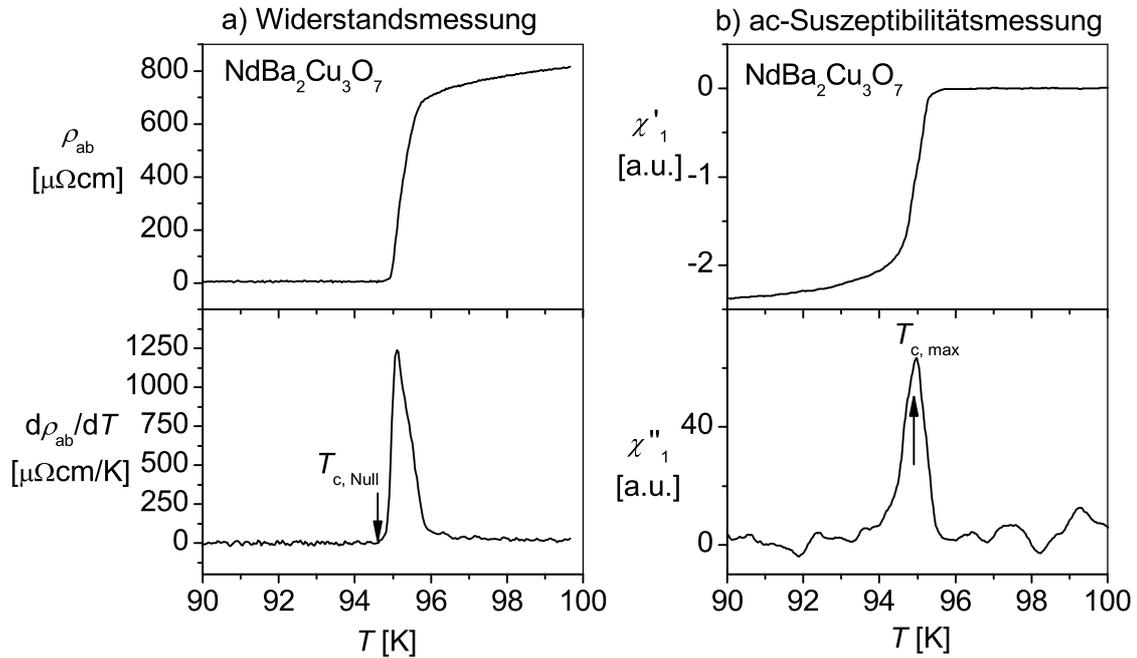


Abbildung 5.6: Vergleich der elektrischen Widerstandsmessung und der zuvor durchgeführten ac-Suszeptibilitätsmessung an einer Nd123 Probe mit einem Sauerstoffgehalt von  $x=7.0$ .

genannten Charakterisierungsmethoden kann hier auf eine homogene Probe geschlossen werden. Diese wurde zur Messung des elektrischen Widerstandes präpariert.

Die resistiv bestimmte Übergangstemperatur ist vor allem in der Ableitung  $d\rho_{ab}/dT$  in guter Übereinstimmung mit der induktiv bestimmten. Als  $T_c$ -Kriterium wird bei der ac-Suszeptibilitätsmessung das Maximum im Imaginärteil  $\chi''$  verwendet. Bei der Widerstandsmessung wird die Temperatur, bei welcher der elektrische Widerstand verschwindet, als Kriterium verwendet und lässt sich leicht aus der Ableitung  $d\rho_{ab}/dT$  ablesen. Somit konnten im weiteren Verlauf dieser Arbeit die bisherigen Resultate der ac-Suszeptibilität bei der Diskussion der Ergebnisse herangezogen werden.

## 6 Thermodynamische Korrekturen des spezifischen Widerstandes $\rho$

Der zur Berechnung des spezifischen Widerstandes benötigte Geometriefaktor  $A/l$  wird bei Raumtemperatur (ca. 300 K) und konstantem Druck (ca. 0 MPa) bestimmt. Bei den hier durchgeführten Messungen werden allerdings gerade diese beiden Größen  $T$  und  $p$  variiert. Damit ist klar, dass die Änderung des Geometriefaktors durch die thermische Ausdehnung sowie die Kompressibilität berücksichtigt werden sollte.

Bereits Sundqvist *et al.* [Sun90] führte in seiner Arbeit an, dass eine Umformung des gemessenen Widerstandes unter Druck von isobaren zu isochoren Bedingungen notwendig sei, um den tatsächlichen spezifischen Widerstand bei konstantem Volumen zu erhalten. Für Y123 fand er dabei beträchtliche Änderungen des spezifischen Widerstandsverlaufes von bis zu 21 % im gesamten Temperaturbereich von  $T_c$  bis 500 K. Auch Ginsberg *et al.* [Gin93] erhielt bei seiner Berechnung der Korrekturfaktoren für den Widerstand von Y123 unter konstantem Volumen erhebliche Änderungen und stellte damit die bisherigen Modelle zum Widerstandsverlauf der HTSL in Frage.

Jedoch wurde bei den obigen Betrachtungen eine mögliche Änderung des Widerstandes durch druckinduzierten Ladungstransfer von den CuO-Ketten zu den CuO<sub>2</sub>-Ebenen völlig vernachlässigt. Wie in Abschnitt 2.2.3 bereits besprochen, ist aber gerade dieser Ladungstransfer unter Druck ein wesentliches Merkmal der R123-Familie.

In den beiden folgenden Abschnitten soll nun besprochen werden, inwieweit thermische Ausdehnung und lineare Kompressibilität der Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  den Geometriefaktor  $A/l$  beeinflussen. Es zeigt sich, dass auf eine Umformung des spezifischen Widerstandes auf ein konstantes Volumen verzichtet werden kann.

### 6.1 Korrektur durch thermische Ausdehnung

Wird eine Probe von der Temperatur  $T_0$  auf die Temperatur  $T$  gebracht, so ändert sich deren Ausdehnung entlang einer Achsenrichtung von  $l_i^0$  auf  $l_i$  ( $i = a, b, c$ )

$$\frac{l_i - l_i^0}{l_i^0} \equiv \frac{\Delta l_i}{l_i^0} = \alpha_i(T - T_0) \equiv \alpha_i \Delta T, \quad (6.1)$$

mit den thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_i$  ( $i = a, b, c$ ). Um aus dieser relativen Längenänderung eine absolute zu erhalten, schreiben wir entsprechend der Definition für  $\alpha_i$

$$\alpha_i \Big|_{p=\text{konst.}} = \frac{1}{l_i} \frac{\partial l_i}{\partial T} = \frac{\partial \ln l_i}{\partial T} \quad (6.2)$$

$$\alpha_i dT = d \ln l_i(T). \quad (6.3)$$

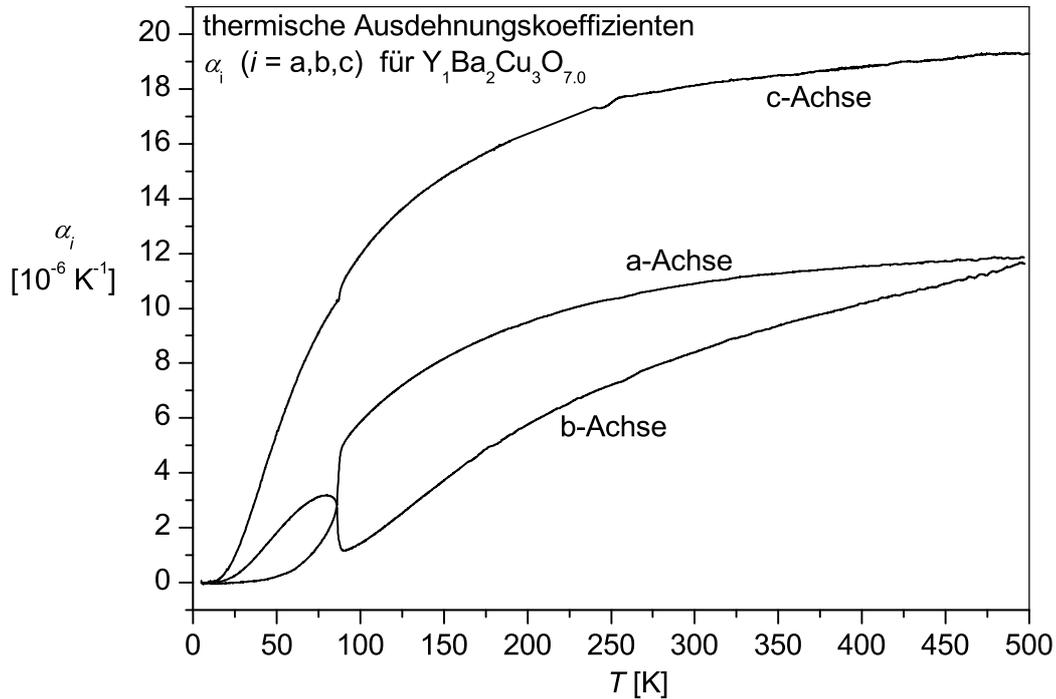


Abbildung 6.1: Thermische Ausdehnung längs der drei Achsenrichtungen von Y123 mit einem Sauerstoffgehalt von  $x=6.99$  [Nag01, Lor02].

Eine Integration des thermischen Ausdehnungskoeffizienten über die Temperatur liefert

$$\begin{aligned}
 A_i(T) &= \int \alpha_i(T) dT \\
 A_i(T) &= \ln L_i^0 + \ln l_i(T) \\
 &= \ln(L_i^0 \cdot l_i(T)).
 \end{aligned} \tag{6.4}$$

Damit lässt sich die absolute Längenänderung  $l_i(T)$  mit  $l_i^0 = \frac{1}{L_i^0}$  schreiben als

$$l_i(T) = l_i^0 \cdot \exp(A_i(T)). \tag{6.5}$$

Der Vorfaktor  $l_i^0$  kann mit der Kenntnis des Integrals von  $\alpha_i(T)$  leicht bestimmt werden, indem die Länge  $l_i$  zum Beispiel bei Raumtemperatur (300 K) ermittelt wird und damit

$$\begin{aligned}
 l_i^0 &= l_i(300 \text{ K}) \cdot \exp(-A_i(300 \text{ K})), \\
 l_i(T) &= l_i(300 \text{ K}) \cdot \exp(A_i(T) - A_i(300 \text{ K})).
 \end{aligned} \tag{6.6}$$

Für die Temperaturabhängigkeit des Geometriefaktors  $A/l$  einer Widerstandsmessung in Richtung der a-Achse gilt

$$\begin{aligned} \frac{A}{l}(T) &= \frac{l_b(T) \cdot l_c(T)}{l_a(T)} \\ &= \frac{l_b(300 \text{ K}) \cdot l_c(300 \text{ K})}{l_a(300 \text{ K})} \cdot \frac{\exp(A_b(T) - A_b(300 \text{ K})) \cdot \exp(A_c(T) - A_c(300 \text{ K}))}{\exp(A_a(T) - A_a(300 \text{ K}))} \\ &= \frac{A}{l}(300 \text{ K}) \cdot K(T). \end{aligned} \quad (6.7)$$

Somit wird der bei Raumtemperatur bestimmte Geometriefaktor um einen Korrekturfaktor  $K(T)$  modifiziert und für den korrigierten spezifischen Widerstand  $\rho_a^{\text{korrr}}$  kann man schreiben

$$\begin{aligned} \rho_a^{\text{korrr}}(T) &= R_a(T) \cdot \frac{A}{l}(T) \\ &= R_a(T) \cdot \frac{A}{l}(300 \text{ K}) \cdot K(T) \\ &= \rho_a(T) \cdot K(T). \end{aligned} \quad (6.8)$$

Den Temperaturverlauf des korrigierten spezifischen Widerstand  $\rho_a^{\text{korrr}}$  erhält man demnach über die Multiplikation des unkorrigierten spezifischen Widerstand  $\rho_a(T)$  mit dem Korrekturfaktor  $K(T)$ . In Abbildung 6.1 sind thermische Ausdehnungskoeffizienten für Y123 mit einer Sauerstoffbeladung von  $x=7.0$  aufgetragen [Nag01, Lor02], aus denen der Korrekturfaktor  $K(T)$  errechnet wurde.

Um nun den Einfluss der thermischen Ausdehnung auf den spezifischen Widerstand  $\rho_a(T)$  deutlich zu machen, sind in Abbildung 6.2 der korrigierte spezifische Widerstand  $\rho_a^{\text{korrr}}(T)$  und die jeweiligen Ableitungen  $d\rho_a/dT$  bzw.  $d\rho_a^{\text{korrr}}/dT$  dargestellt. Dabei zeigt sich, dass eine Abweichung entsprechend  $K(T)$  von weniger als 0.3 % den Temperaturverlauf des spezifischen Widerstandes so gut wie nicht beeinflusst und daher ohne weiteres vernachlässigbar ist.

Die Aussage ist weiterhin gültig für Messungen an Proben mit kleinerem Sauerstoffgehalt  $x$ , da sich die thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei verschiedenen Sauerstoffgehalten nur wenig ändern und von gleicher Größenordnung sind [Nag01, Lor02].

Aufgrund ähnlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_i$  lassen sich die obigen Überlegungen für Y123 ebenso auf Widerstandsmessungen an Nd123-Kristallen übertragen [Lei03].

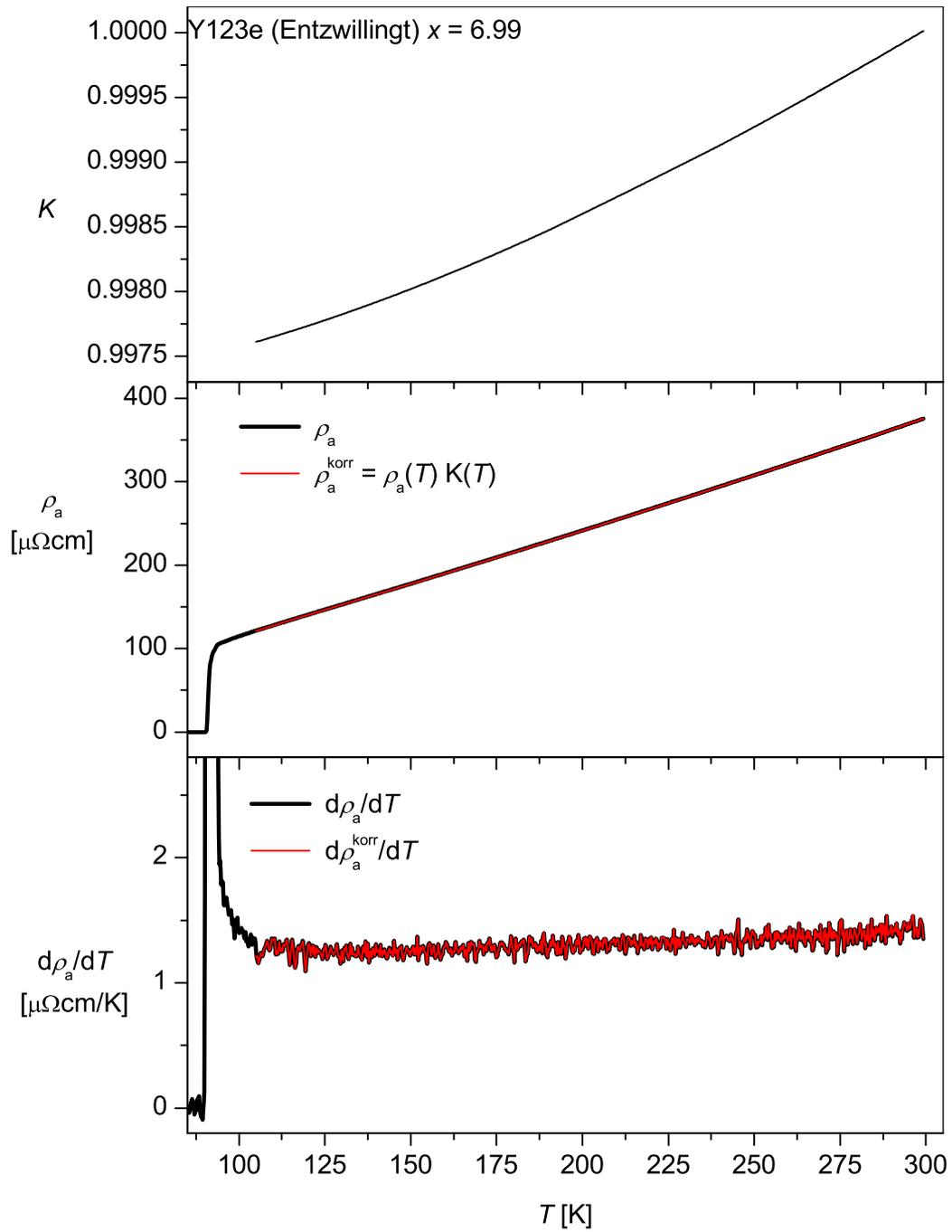


Abbildung 6.2: Berechneter Korrekturfaktor  $K(T)$  und der Einfluss auf den spezifischen Widerstand  $\rho_a$  bzw. dessen Ableitung  $d\rho_a/dT$  am Beispiel einer Y123-Probe mit Sauerstoffgehalt  $x=6.99$ .

## 6.2 Korrektur durch lineare Kompressibilität

Da bei den vorliegenden Untersuchungen auch der Druck  $p$  ein Parameter ist, muss auch dessen Einfluss auf den spezifischen Widerstand betrachtet werden.

Unter hydrostatischem Druck  $p$ , wird die Länge  $l_i^0$  auf die neue Länge  $l_i$  komprimiert ( $i = a, b, c$ )

$$\frac{l_i - l_i^0}{l_i^0} \equiv \frac{\Delta l_i}{l_i^0} = -\kappa_i(p - p_0) \equiv -\kappa_i \Delta p, \quad (6.9)$$

wobei mit  $\kappa_i$  die Kompressibilität der jeweiligen Achse unter Druck angegeben wird und gemäß der Definition für  $\kappa_i$  gilt

$$-\kappa_i = \frac{1}{l_i} \frac{\partial l_i}{\partial p} = \frac{\partial \ln l_i}{\partial p} \quad (6.10)$$

$$-\kappa_i dp = d \ln l_i(p). \quad (6.11)$$

Da für die hier gestellten Betrachtungen vor allem die Größenordnung der linearen Kompressibilität eine Rolle spielt, ist es ausreichend für die jeweilige Achsenrichtung  $\kappa_i(T, p) = \text{konst.}$  anzunehmen [Lei03]. Für eine Druckänderung von  $p = 0$  auf  $p > 0$  erhält man daher

$$\begin{aligned} -\kappa_i \cdot p &= \ln L_i^0 + \ln l_i(p) \\ &= \ln(L_i^0 \cdot l_i(p)). \end{aligned} \quad (6.12)$$

Analog zu Gleichung 6.5 gilt für die absolute Länge  $l_i(p)$  mit  $l_i^0 = \frac{1}{L_i^0}$  als

$$l_i(p) = l_i^0 \cdot \exp(-\kappa_i \cdot p). \quad (6.13)$$

Der Vorfaktor  $l_i^0$  entspricht gerade der Ausgangslänge  $l_i(p = 0 \text{ MPa})$ ,

$$\begin{aligned} l_i^0 &= l_i(0 \text{ MPa}), \\ l_i(T) &= l_i(0 \text{ MPa}) \cdot \exp(-\kappa_i \cdot p). \end{aligned} \quad (6.14)$$

Bei einer Messung in a-Achsenrichtung ergibt sich somit für die Druckabhängigkeit des Geometriefaktors

$$\begin{aligned} \frac{A}{l}(p) &= \frac{l_b(p) \cdot l_c(p)}{l_a(p)} \\ &= \frac{l_b(0 \text{ MPa}) \cdot l_c(0 \text{ MPa})}{l_a(0 \text{ MPa})} \cdot \exp((\kappa_a - \kappa_b - \kappa_c) \cdot p) \\ &= \frac{A}{l}(0 \text{ MPa}) \cdot K(p). \end{aligned} \quad (6.15)$$

Analog zu den Überlegungen im vorangegangenen Abschnitt wird der bei Nulldruck bestimmte Geometriefaktor um einen Korrekturfaktor  $K(p)$  modifiziert und für den korrigierten spezifischen Widerstand  $\rho_a^{\text{kor}}(p)$  folgt

$$\begin{aligned}\rho_a^{\text{kor}}(p) &= R_a(p) \cdot \frac{A}{l}(p) \\ &= R_a(p) \cdot \frac{A}{l}(0 \text{ MPa}) \cdot K(p) \\ &= \rho_a(p) \cdot K(p).\end{aligned}\tag{6.16}$$

Am Beispiel einer entzwilligten und vollständig beladenen Y123-Kristalls ( $x=7.0$ ) soll der Einfluss des Korrekturfaktors untersucht werden. Für die linearen Kompressibilitäten der drei Achsen gilt [Lei03]

$$\begin{aligned}\kappa_a &= 2.3 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1} \\ \kappa_b &= 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1} \\ \kappa_c &= 4.7 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1} \quad .\end{aligned}\tag{6.17}$$

Berücksichtigt man, dass in den hier durchgeführten Experimenten lediglich ein maximaler Druck von  $p = 500 \text{ MPa}$  auf die Proben ausgeübt wurde, erhält man eine  $K(500 \text{ MPa})$  entsprechende maximale Korrektur von 0.2 %. Wie schon im vorigen Abschnitt gezeigt, kann eine solch geringe Änderung des Widerstandes ohne weiteres vernachlässigt werden. Erst bei hohen Drücken im GPa-Bereich erreicht der Korrekturfaktor Werte von über 1 %.

Bestätigt werden die Überlegungen zur Korrektur des Temperaturverlaufes des spezifischen Widerstandes durch Arbeiten von Sundqvist *et al.* [Sun94, Sun95] und Bucher *et al.* [Buc96] an LASC0. Hier sollte der druckinduzierte Ladungstransfer keine solch dominierende Rolle spielen wie in der R123-Familie und tatsächlich sind erst oberhalb von 400 K gravierende Änderungen sichtbar. So ist eine Umformung des spezifischen Widerstandes für den hier untersuchten Druck- und Temperaturbereich von isobaren zu isochoren Bedingungen nicht notwendig.

## 7 Der spezifische Widerstand $\rho_{ab}$ und $\rho_a$ von R123

In Abbildung 7.1 sind zunächst die bei Nulldruck durchgeführten Messungen mit verschiedenen Sauerstoffgehalten  $x$  gezeigt. Der Einfluss hydrostatischen Druckes wird in den nachfolgenden Kapiteln erörtert.

Im Widerstandsverlauf wird der Übergang zur supraleitenden Phase durch die Übergangstemperatur  $T_c$ , unterhalb derer der Widerstand verschwindet, gekennzeichnet. Der Übergang erfolgt allerdings nicht abrupt, sondern wird durch Fluktuationen und Probeninhomogenitäten verbreitert. Untersuchungen der Fluktuationen zeigen eine zunächst zweidimensionale Form und erst nahe  $T_c$  wird ein dreidimensionaler Charakter der Fluktuationen sichtbar [Bor91, Ric91, Mak94].

Oberhalb der Übergangstemperatur  $T_c$  schließt sich der normalleitende Bereich an. Mit sinkendem Sauerstoffgehalt steigt der Widerstand erwartungsgemäß wegen der abnehmenden Ladungsträgerzahl an (vgl. Abschnitt 2.2.1). Zusätzlich ist in der Abbildung die Temperatur  $T_{\text{Ord}} \approx 240$  K markiert. Oberhalb dieser Temperatur setzt die Sauerstoffordnung ein, welche die Ladungsträgerzahl bestimmt und damit den Widerstand.

In Abbildung 7.1 sind in den beiden unteren Teilbildern die Widerstände  $\rho_a$  in a-Achsenrichtung an entzwillingtem Nd123 und Y123 gezeigt. Auffällig ist bei Nd123e mit einem Sauerstoffgehalt von  $x = 6.84$  ein kleiner Peak knapp oberhalb von  $T_c$ . Obwohl man versucht ist, dies auf eine inhomogene Sauerstoffbeladung zurückzuführen, muss man dazu bemerken, dass in der Literatur bereits solch ein Peak in Y123 und LSCO beobachtet wurde [Vag93, Mos94, Gon00]. Allein durch eine ungleichmäßige Sauerstoffverteilung oder Beiträge des Widerstandes längs der c-Achse kann dieser Peak jedoch nicht erklärt werden, und Spekulationen über eine hier auftretende neue elektronische Phase werden zur Erklärung angeführt.

Abgesehen von diesem Peak, zeigt die Messung den für diesen Sauerstoffgehalt erwarteten Wert für die kritische Temperatur  $T_c$  und auch das normalleitende Widerstandsverhalten weist keine weiteren ungewöhnlichen Eigenschaften auf. Da in dieser Arbeit jedoch das Hauptaugenmerk auf den Widerstandsverlauf von Nd123 und Y123 bei verschiedenen Sauerstoffgehalten liegt, wird hier nicht weiter darauf eingegangen. Arbeiten, welche sich auf diesen Sauerstoffgehalt konzentrieren, könnten weitere Aufschlüsse erbringen.

Im oberen Teilbild ist  $\rho_{ab}$  von verzwillingtem Nd123 in ab-Achsenrichtung wiedergegeben. Diese Messungen wurden im Zusammenhang mit der Suche nach der optimalen elektrischen Kontaktierung durchgeführt. Bei den Messungen mit einem Sauerstoffgehalt von  $x = 6.95$  und  $6.91$  ist ein deutliches Rauschen erkennbar, da diese Experimente noch mit Gold-Epoxy geklebten Kontakten durchgeführt wurden.

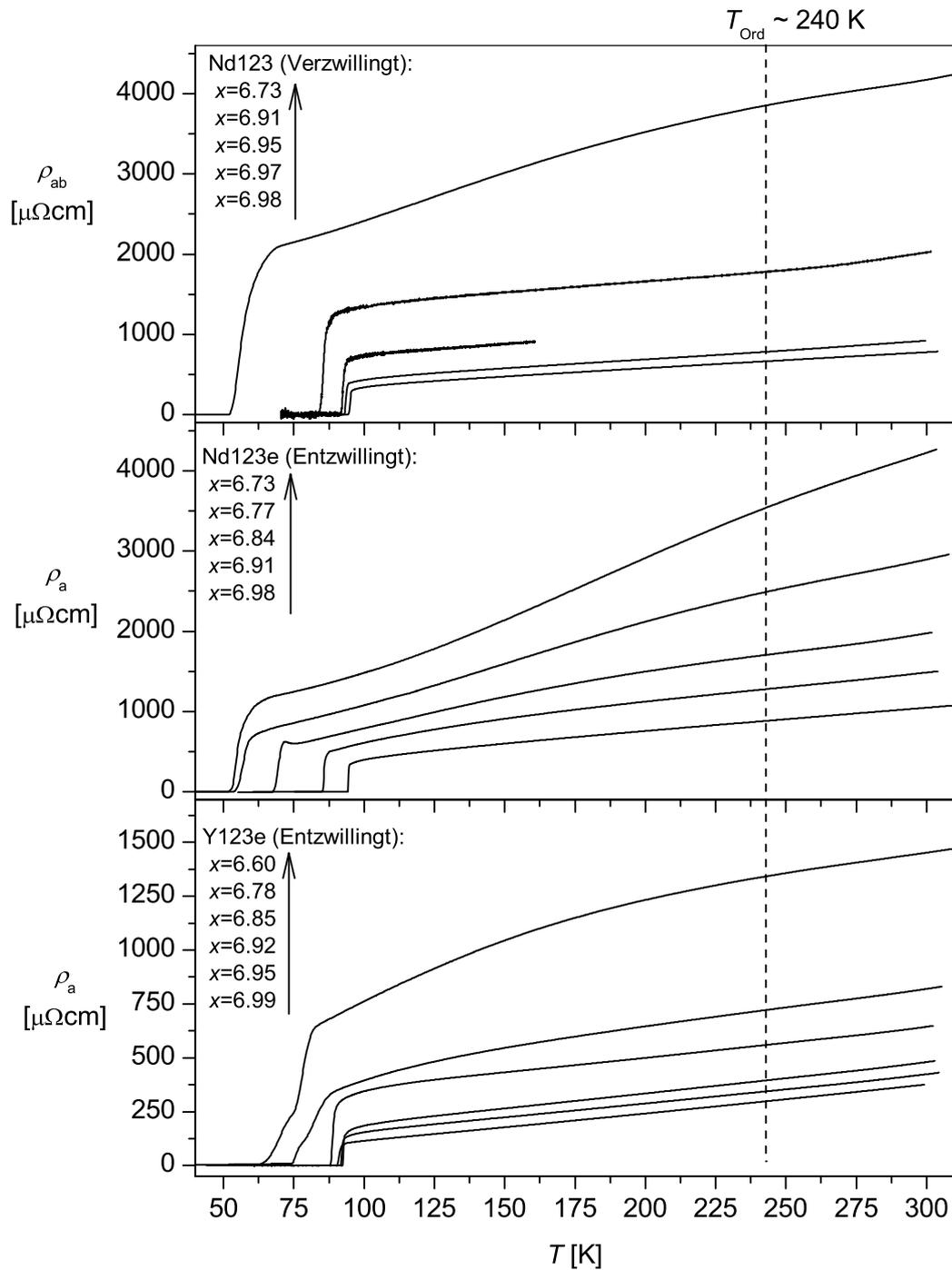


Abbildung 7.1: Übersicht der Ergebnisse von Widerstandsmessungen bei Nulldruck an verzwillingtem Nd123 in ab-Achsenrichtung bzw. in a-Achsenrichtung von entzwillingtem Nd123 und Y123 bei verschiedenen Sauerstoffgehalten  $x$ .

Aufgrund der anschließenden Sauerstoffumbeladung konnten die Epoxykontakte nicht eingebrannt werden, was einen relativ hohen Kontaktwiderstand ( $> 10 \Omega$ ) zur Folge hatte. Bei den übrigen, mit „Wire-Bonding“-Kontakten durchgeführten Messungen, ist dieses Rauschen vergleichsweise gering.

## 8 Der Übergang zur supraleitenden Phase

In diesem Kapitel wird der Einfluss von Sauerstoffdotierung sowie hydrostatischen Druckes auf die supraleitende Übergangstemperatur  $T_c$  besprochen. Da bereits zahlreiche Experimente zu diesem Verhalten von  $T_c$  durchgeführt wurden, wird an dieser Stelle nur kurz auf deren Ergebnisse im Vergleich mit eigenen Messungen eingegangen.

In erster Linie bieten sich hier ac-Suszeptibilitätsmessungen an, welche von unserer Gruppe seit geraumer Zeit an verschiedenen R123-Kristallen unter hydrostatischem Druck durchgeführt worden sind [Que95, Fie96, Wei99, Lei03, Sch03].

### 8.1 Änderung von $T_c$ durch Sauerstoffdotierung

Mit der Variation des Sauerstoffgehaltes  $x$  wird die Ladungsträgerzahl geändert und damit gemäß dem Phasendiagramm der HTSL (Abb. 1.3) die Übergangstemperatur zur Supraleitung. Abbildung 8.1 zeigt  $T_c$  in Abhängigkeit von  $x$  für Nd123 und Y123 bei Nulldruck. Die Bestimmung von  $T_c$  erfolgte dabei nach dem in Abschnitt 5.2 gezeigten Kriterium. Die in dieser Arbeit resistiv ermittelten  $T_c$ -Werte stimmen sehr gut mit denen der ac-Suszeptibilität überein.

Allgemein ist ein Anwachsen der Übergangstemperatur mit steigendem Sauer-

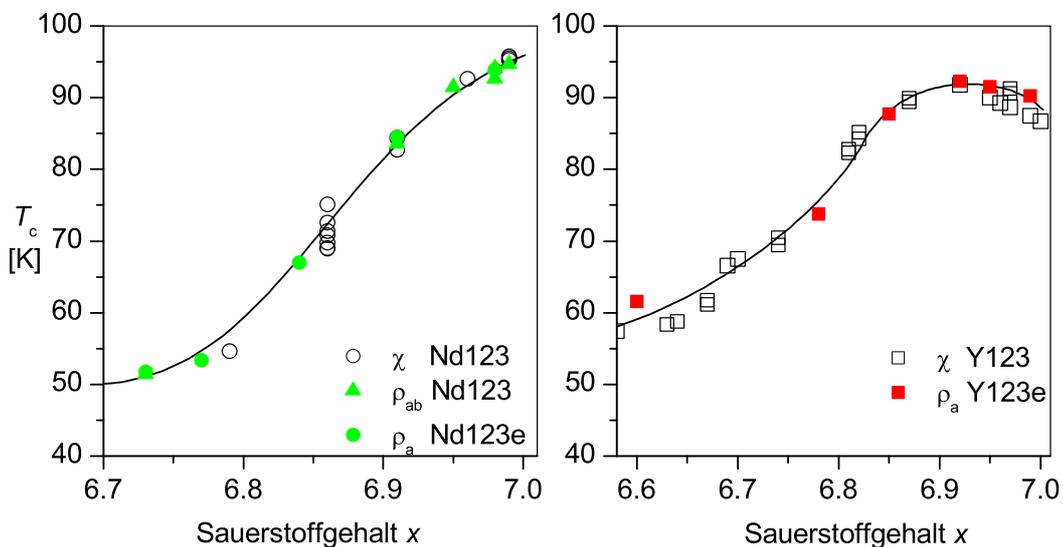


Abbildung 8.1: Übergangstemperatur  $T_c$  bei verschiedenen Sauerstoffgehalten  $x$  bestimmt durch Messungen der ac-Suszeptibilität und des Widerstands (diese Arbeit).

stoffgehalt zu erkennen, wobei  $T_c$  von Y123 bei etwa  $x = 6.92$  ein Maximum durchläuft und wieder absinkt. Dagegen steigt bei Nd123  $T_c$  bis zu einem Sauerstoffgehalt von  $x = 7.0$  kontinuierlich an und lässt ein Maximum knapp oberhalb der höchstmöglichen Dotierung von 7.0 vermuten. Die horizontale Verschiebung der Maxima bezüglich des Sauerstoffgehaltes von Nd123 und Y123 ist, wie bereits in Abschnitt 2.2.2 erläutert, durch die unterschiedliche Ladungsträgerdotierung bei gleichem Sauerstoffgehalt zu verstehen.

Somit wird in Nd123 bis  $x = 7.0$  lediglich der unterdotierte Bereich erschlossen, wohingegen bei Y123 bei  $x = 6.92$  die optimale Dotierung erreicht wird und sich bei  $x > 6.92$  der überdotierte Bereich anschließt.

## 8.2 Änderung von $T_c$ unter Druck ohne Sauerstoffordnung bei $T < T_{Ord}$

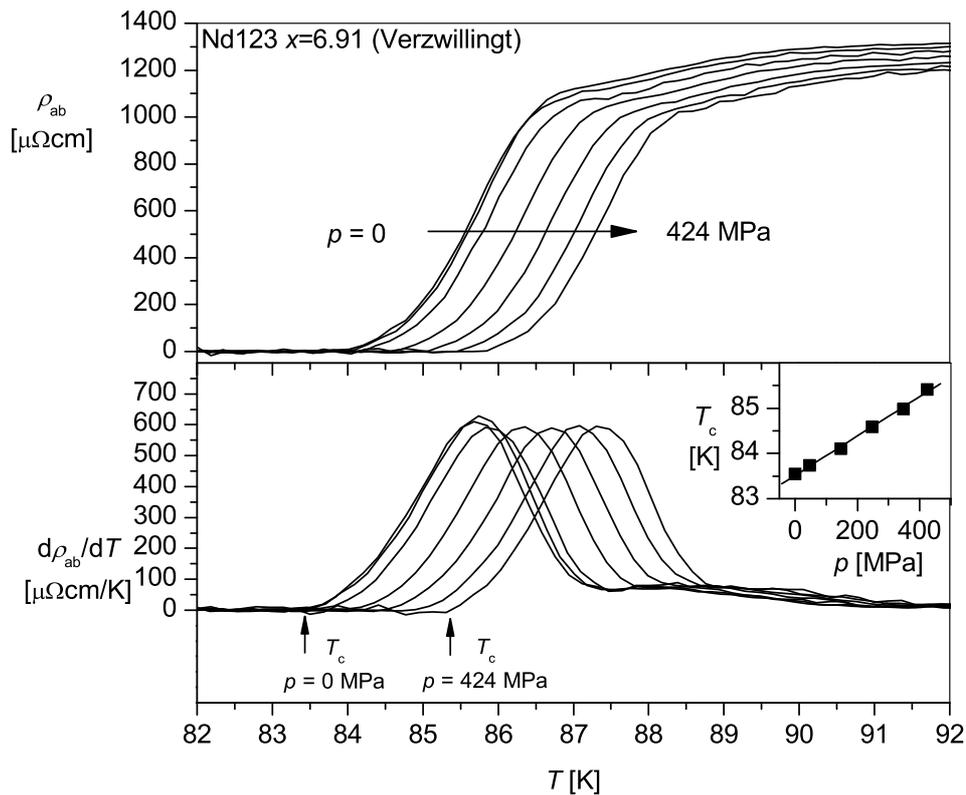


Abbildung 8.2: Beispiel für die Verschiebung von  $T_c$  unter Druck im spezifischen Widerstand bzw. dessen Ableitung. Im eingefügten Bild ist der lineare Zusammenhang von  $T_c(p)$  zu sehen.

Im Folgenden wird nun der Einfluss äußeren hydrostatischen Druckes besprochen, wobei an dieser Stelle zu bemerken ist, dass bei allen durchgeführten Experimenten die Änderung des hydrostatischen Druckes bei tiefen Temperaturen unterhalb von  $T_c$  erfolgte. Wird bei diesen Messungen die Temperatur  $T_{\text{Ord}}$  nicht überschritten, kann eine druckinduzierte Sauerstoffordnung ausgeschlossen werden, und die  $T_c$ -Verschiebung wurde bisher auf eine Verlagerung von Ladungsträgern von den CuO-Basisebenen zu den CuO<sub>2</sub>-Ebenen zurückgeführt (vgl. dazu Abschnitt 2.2.3).

In Abbildung 8.2 ist am Beispiel einer Nd123-Probe die Verschiebung des Widerstandverlaufes  $\rho_{\text{ab}}(T)$  und dessen Ableitung  $d\rho_{\text{ab}}/dT$  mit steigendem Druck bei einem Sauerstoffgehalt von  $x = 6.91$  gezeigt. Die Abnahme des Widerstandes im normalleitenden Bereich wird in Kapitel 9 näher besprochen. Aus dem linearen Zusammenhang von  $T_c(p)$  lässt sich der Kaltdruckeffekt  $dT_c/dp_{\text{kalt}}$  bestimmen. Er ist in Abbildung 8.3 für Nd123 und Y123 bei verschiedenen Sauerstoffgehalten  $x$  aufgetragen. Es zeigt sich erneut die gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der ac-Suszeptibilitäts- und der Widerstandsmessungen. Von niedrigen Sauerstoffgehalt her kommend findet sich bei Nd123 und Y123 ein vergleichbarer Verlauf mit einem zunächst positiven Druckeffekt, der nach Erreichen eines Maximums wieder abfällt und im Falle von Y123 oberhalb von  $x = 6.92$  negative Werte aufweist. Wiederum wird die unterschiedliche Ladungsträgerdotierung in den beiden Verbindungen durch die Verschiebung des Druckeffektverlaufes bei Nd123 zu höheren Sauerstoffgehalten deutlich.

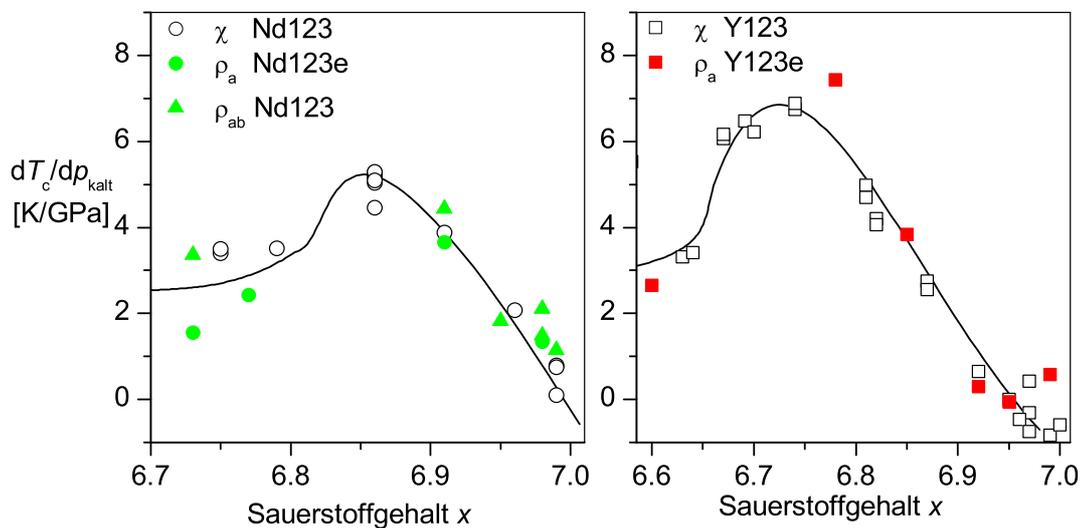


Abbildung 8.3: Vergleich des Kaltdruckeffektes  $dT_c/dp_{\text{kalt}}$  aus ac-Suszeptibilitätsmessungen mit Werten aus Widerstandsmessungen bei verschiedenen Sauerstoffgehalten  $x$ .

### 8.3 Änderung von $T_c$ unter Druck mit Sauerstoffordnung bei $T > T_{\text{Ord}}$

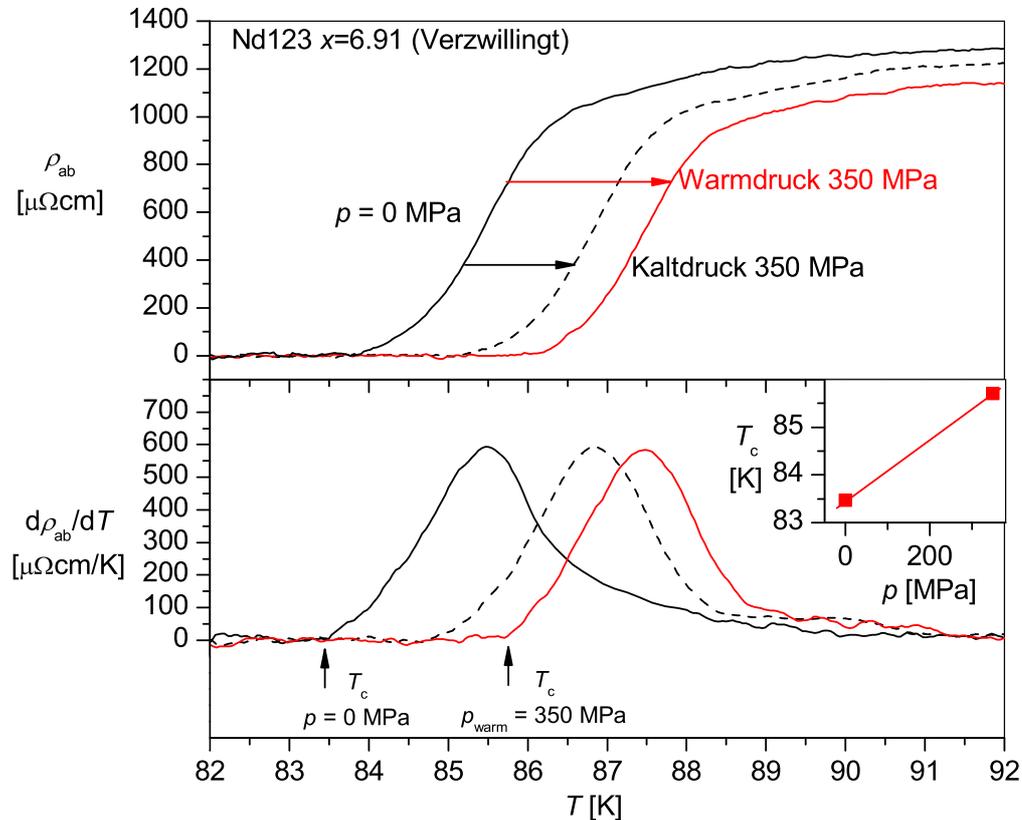


Abbildung 8.4: Bestimmung des Warmdruckeffektes  $dT_c/dp_{\text{warm}}$  am Beispiel einer Widerstandsmessung an Nd123. Die rote Kurve zeigt die Widerstandsverschiebung aufgrund zusätzlicher Sauerstoffordnung unter Druck. Die gestrichelte Linie zeigt den Widerstandsverlauf unter Druck ohne Sauerstoffordnung (entspricht Kaltdruckeffekt  $dT_c/dp_{\text{kalt}}$ ).

Wurde im vorangegangenen Abschnitt bei den Experimenten die Temperatur  $T_{\text{Ord}}$  nicht überschritten, soll hier der Effekt der druckinduzierten Sauerstoffordnung auf  $T_c$  einbezogen werden.

In Abbildung 8.4 ist der Einfluss auf den supraleitenden Übergang unter Druck ohne Sauerstoffordnung durch die gestrichelte Linie gezeigt. Wird nun Sauerstoffumordnung durch Aufwärmen auf 300 K zugelassen, zeigt sich bei einer erneuten  $T_c$ -Messung eine zusätzliche Verschiebung von  $T_c$ , gekennzeichnet durch die rote Kurve. Erwartungsgemäß liegt der Warmdruckeffekt  $dT_c/dp_{\text{warm}}$  über dem entsprechenden

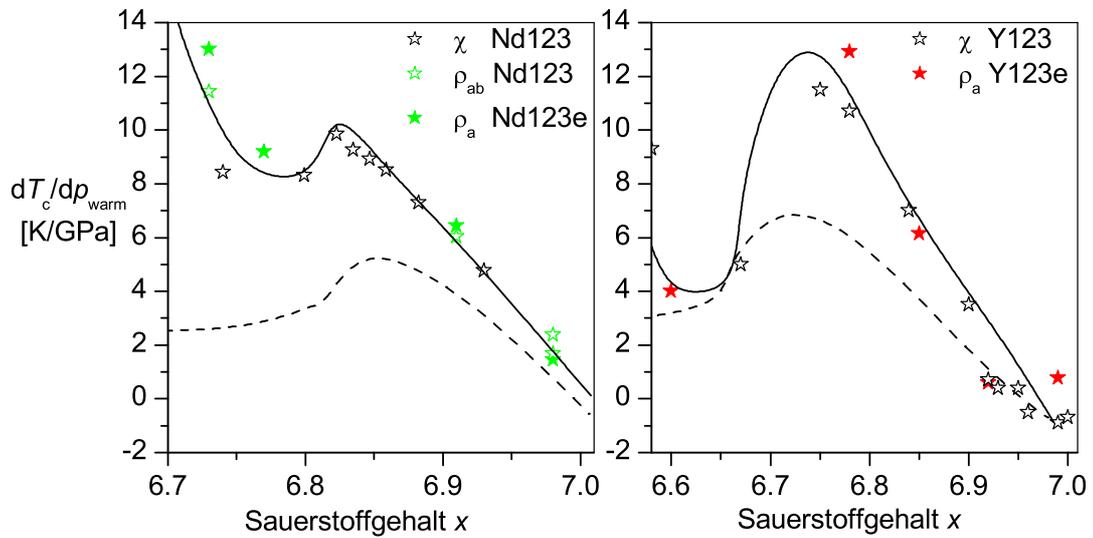


Abbildung 8.5: Warmdruckeffekt  $dT_c/dp_{\text{warm}}$  aus ac-Suszeptibilitätsmessungen mit Werten aus Widerstandsmessung bei verschiedenen Sauerstoffgehalten  $x$ . Zum Vergleich ist gestrichelt der Kaltdruckeffekt  $dT_c/dp_{\text{kalt}}$  eingezeichnet.

Kaltdruckeffekt, wie auch in Abschnitt 2.2.3 erörtert, und ist in Abbildung 8.5 über dem Sauerstoffgehalt  $x$  aufgetragen.

Wie beim Kaltdruckeffekt ist ein Maximum erkennbar mit der gleichen Verschiebung des Druckeffektverlaufes von Nd123 zu höheren Sauerstoffgehalten im Vergleich zu Y123.

## 9 Der normaleitende Bereich

In diesem Kapitel wird nun die Betrachtung auf den normaleitende Bereich des spezifischen Widerstandes oberhalb der supraleitenden Phase erweitert. Dabei wird zunächst das Widerstandsverhalten bei verschiedenen Sauerstoffgehalten besprochen und anschließend der Einfluss hydrostatischen Druckes.

### 9.1 Abhängigkeit des Ebenenwiderstandes von Temperatur und Sauerstoffgehalt

Zu den Transporteigenschaften der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen gibt es diverse Modellansätze, die versuchen, den Temperaturverlauf des spezifischen Widerstandes bei unterschiedlicher Dotierung zu erklären. Jedoch können diese nicht ohne weiteres das Verhalten des spezifischen Widerstandes im gesamten Dotierungsbereich wiedergeben [Ter95].

Allgemein muss bei der Betrachtung der normaleitenden Transporteigenschaften der HTSL der zweidimensionale Charakter der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen berücksichtigt werden. Dieses 2D-Verhalten kommt vor allem in der hohen Anisotropie zwischen dem Widerstand  $\rho_c$  senkrecht zu den Ebenen und dem Ebenenwiderstand  $\rho_a$  senkrecht zu den Ketten der CuO-Basisebene zum Ausdruck [Ito91].

Ein vielversprechender Ansatz ist das sogenannte „resonating-valence-bond“ (RVB) Modell von P.W. Anderson [And88, And95]. Allgemein werden hier in Analogie zur 1D-Luttinger-Flüssigkeit die Freiheitsgrade von Spin und Ladung innerhalb der zweidimensionalen  $\text{CuO}_2$ -Ebenen getrennt und mittels zweier Quasiteilchen, dem Spinon (Ladung=0, Spin=1/2) und dem Holon (Ladung=e, Spin=0), beschrieben. Den Elektronen-Charakter erlangen die Quasiteilchen durch die Verbindung eines Spinons mit einem Holon wieder, wie zum Beispiel an den Kontakten, bei denen ein elektrischer Strom in die Ebenen injiziert wird. Ebenso müssen sich für den Transport senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen zwei Quasiteilchen zu einem Elektron verbinden, um zur nächsten Ebene zu gelangen. Generell wird somit das Widerstandsverhalten der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen durch die speziellen Eigenschaften dieser beiden Quasiteilchen beschrieben.

Für die unterschiedlichen Dotierungsbereiche gemäß dem Phasendiagramm der HTSL nach Abbildung 1.3 ergibt sich für den spezifischen Widerstand  $\rho_a(T)$  folgendes formales Bild. Im überdotierten Bereich dominiert das Fermi-Flüssigkeitsverhalten der Spinonen, was eine quadratische Temperaturabhängigkeit im Ebenenwiderstand zur Folge hat

$$\rho_a(T) \propto T^2. \quad (9.1)$$

Mit abnehmender Dotierung ergibt sich aus dieser Theorie im optimal dotierten

Bereich das vielfach beobachtete lineare Verhalten des Widerstandes.

$$\rho_a(T) \propto T. \quad (9.2)$$

Wird die Dotierung weiter reduziert, treten die Eigenschaften der Holonen zunehmend in den Vordergrund. Beeinflusst wird hier die Situation durch eine sich öffnende Lücke in den Spinanregungen („Spingap“) der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen bei einer Temperatur  $T^*$  oberhalb der supraleitenden Phase [Ros91, Tak91]. Dieses „Ausfrieren“ der Spinanregungen hat zur Folge, dass die Spinonen als mögliche Streuzentren wegfallen und damit die Leitfähigkeit innerhalb der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen zunimmt [Buc93, Tim99]. Dies sollte unterhalb  $T^*$  durch ein Abweichen vom linearen Verlauf des Ebenenwiderstandes erkennbar sein. Im Gegensatz dazu wird der elektrische Transport senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen zunehmend gehemmt und ein isolierendes Verhalten wird sichtbar, da hier die Spinonen als Partner für die Elektron-Bildung mit den Holonen vermehrt ausfallen.

In der Literatur wird üblicherweise zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen  $\rho_a(T)$  im optimal und unterdotierten Bereich eine lineare Funktion oberhalb der vermuteten Temperatur  $T^*$  angepasst [Ito93, Tak94].

$$\rho_{\text{lin}}(T) = \rho_0 + a \cdot T \quad (9.3)$$

Anschließend wird der gemessene spezifische Widerstand mittels der Funktion 9.3 normiert

$$f(T) = \frac{\rho_a(T) - \rho_0}{a \cdot T}. \quad (9.4)$$

Solange der Widerstand dem linearen Verhalten folgt, ist  $f(T) = 1$  und weicht von diesem Wert ab, sobald der Widerstand den linearen Temperaturverlauf verlässt. Die Temperatur, bei dem diese Abweichung auftritt, sollte damit gerade  $T^*$  kennzeichnen.

Ein Problem bei dieser Art der Auswertung ist allerdings, dass der Nullwiderstand  $\rho_0$  und die Steigung  $a$  sehr stark von dem zur Anpassung gewählten Temperaturbereich abhängen. Um diese Problematik zu vermeiden, wird im Folgenden zur Betrachtung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Ebenenwiderstandes  $\rho_a$  die Ableitung  $d\rho_a/dT$  über die Temperatur verwendet. Dabei werden in diesem Abschnitt die Messungen an der verzwilligten Nd123-Probe ausgeklammert, da hier die Ketten der  $\text{CuO}$ -Basisebene einen unerwünschten Beitrag zum Ebenenwiderstand liefern.

### Der überdotierte Bereich

Hier können, wie in Abschnitt 8.1 angesprochen, lediglich Widerstandsmessungen an Y123 zur Betrachtung herangezogen werden, da nur hier der überdotierte Bereich

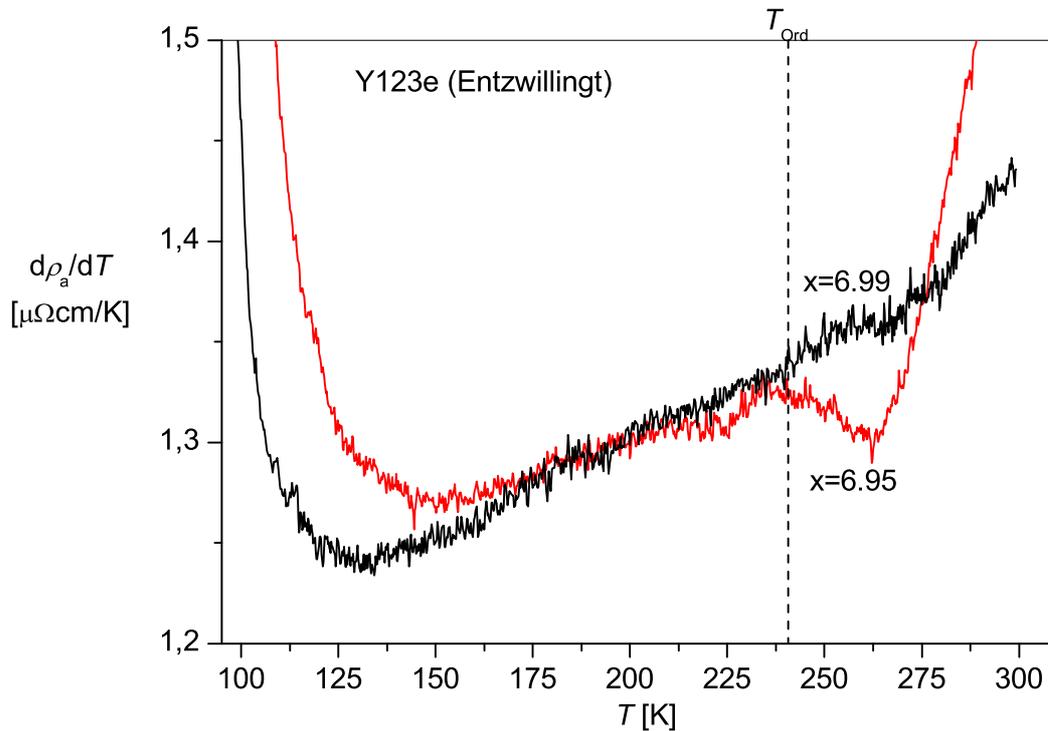


Abbildung 9.1: Die Ableitung des  $\text{CuO}_2$ -Ebenenwiderstandes  $\rho_a(T)$  nach der Temperatur im überdotierten Bereich.

oberhalb von  $x = 6.92$  zugänglich ist. In Abbildung 9.1 sind nun die Ableitungen der Messungen  $d\rho_a/dT$  mit einem Sauerstoffgehalt von  $x = 6.99$  und  $x = 6.95$  gezeigt.

Die allgemein erwartete quadratische Temperaturabhängigkeit des Widerstandes sollte durch ein lineares Anwachsen der Ableitung  $d\rho_a/dT$  wiedergegeben werden. Tatsächlich wird dieses Verhalten in der Abbildung bestätigt.

Weiterhin ist hier der typisch glasartige Effekt der Sauerstoffordnung oberhalb  $T_{\text{Ord}}$  sichtbar. Bei vollständiger Sauerstoffbeladung ist dieser Effekt aufgrund nahezu vollständig besetzter Ketten in der  $\text{CuO}$ -Basisebene sehr gering. Mit abnehmendem Sauerstoffgehalt wird dieser Effekt im Widerstandsverhalten jedoch zunehmend deutlicher.

### Bereich der optimalen Dotierung

Der optimale Bereich wird am besten durch Y123 mit einem Sauerstoffgehalt von  $x = 6.92$  wiedergegeben, bei dem die maximale Übergangstemperatur  $T_c$  erreicht wird. In Abbildung 9.2 ist sowohl die Ableitung des Ebenenwiderstandes dieser Probe

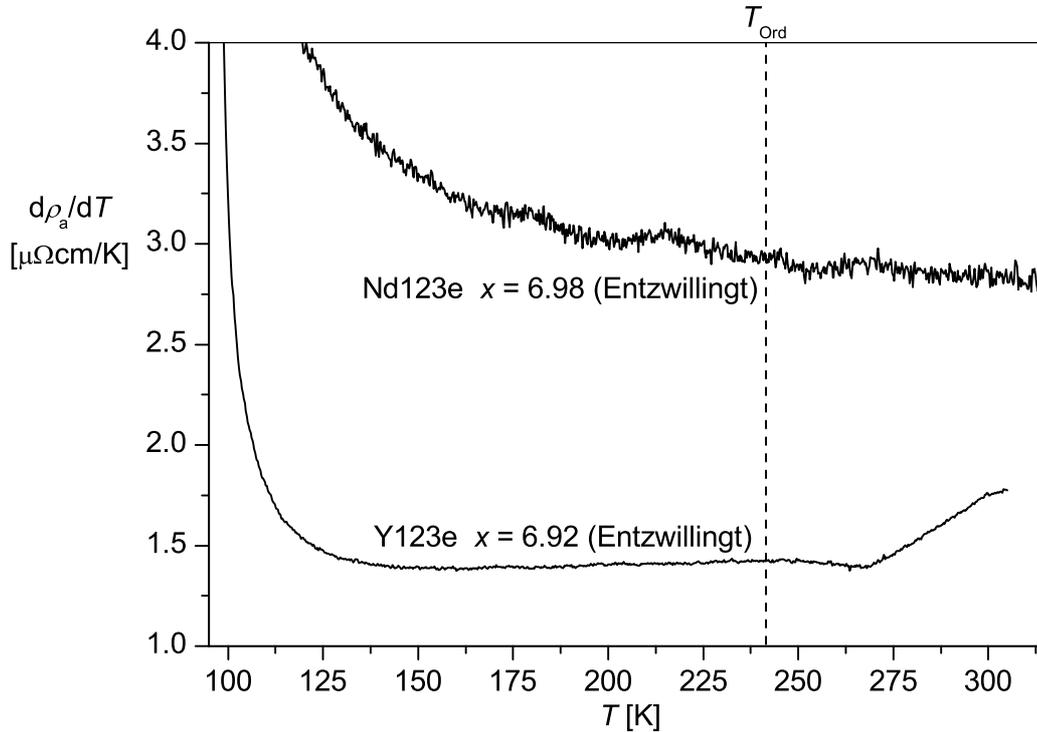


Abbildung 9.2: Die Ableitung des  $\text{CuO}_2$ -Ebenenwiderstandes  $\rho_a(T)$  nach der Temperatur von Y123 im optimal dotierten Bereich. Zum Vergleich ist ebenfalls die Ableitung der Nd123-Probe gezeigt, die mit ihrem Sauerstoffgehalt nur etwas unterhalb der optimalen Dotierung liegt.

gezeigt als auch die der entzwilligten Nd123-Probe. Mit einem Sauerstoffgehalt von  $x = 6.98$  sollte sie knapp unterhalb der optimalen Dotierung liegen.

Aus dem oben erwähnten linearen Verhalten bei optimaler Dotierung sollte erwartungsgemäß  $d\rho_a/dT = \text{konst}$  folgen. Für die Y123-Probe trifft dieses, wie in der Abbildung zu sehen, auch zu. Der leicht unterdotierte Charakter der Nd123-Probe wird durch eine kontinuierliche Abnahme der Steigung von  $\rho_a(T)$  wiedergegeben.

Der Effekt der Sauerstoffordnung oberhalb von  $T_{\text{Ord}}$  ist wiederum deutlich in der Y123-Probe mit unvollständig besetzten Sauerstoffketten sichtbar, wohingegen bei der Nd123-Probe mit einem nahezu maximalen Sauerstoffgehalt der Effekt nicht erkennbar ist.

An dieser Stelle wird auch gerade anhand der Y123-Probe klar, wodurch die oben erwähnte Auswertemethode mittels linearer Anpassung eingeschränkt wird. Genaugenommen sollte in diesem Fall nur im Temperaturintervall von etwa 150 K bis maximal  $T_{\text{Ord}}$  eine solche Anpassung erfolgen. Zusätzlich wird im unterdotierten Bereich

das Abweichen des Widerstandes vom linearen Verhalten zu immer höheren Temperaturen verschoben und schränkt dieses erlaubte Temperaturintervall weiter ein. In der Literatur jedoch erfolgt die lineare Anpassung über  $T_{\text{Ord}}$  hinweg zu höheren Temperaturen und führt so zu nicht unerheblichen Fehlern.

### Der unterdotierte Bereich

In Abbildung 9.3 sind schließlich die Ableitungen der entzwilligten Nd123- und Y123-Proben im unterdotierten Bereich gezeigt. Mit abnehmendem Sauerstoffgehalt wird ein zunehmend s-förmiger Verlauf von  $d\rho_a/dT$  sichtbar. In Y123 kann, vergleichbar mit der optimal dotierten Y123-Probe, bei  $x = 6.85$  gerade noch ein Temperaturbereich mit  $d\rho_a/dT = \text{konst.}$  ausgemacht werden. Die Proben mit kleinerem Sauerstoffgehalt bzw. die Nd123-Proben zeigen zwar auch noch Temperaturbereiche, in denen eine Anpassung nach  $d\rho_a/dT = \text{konst.}$  möglich wäre, jedoch müsste hier die Anpassung bis zu Temperaturen von etwa 280 K erfolgen. Hier dominiert aber die Sauerstoffordnung das Widerstandsverhalten und verfälscht daher die Auswertung.

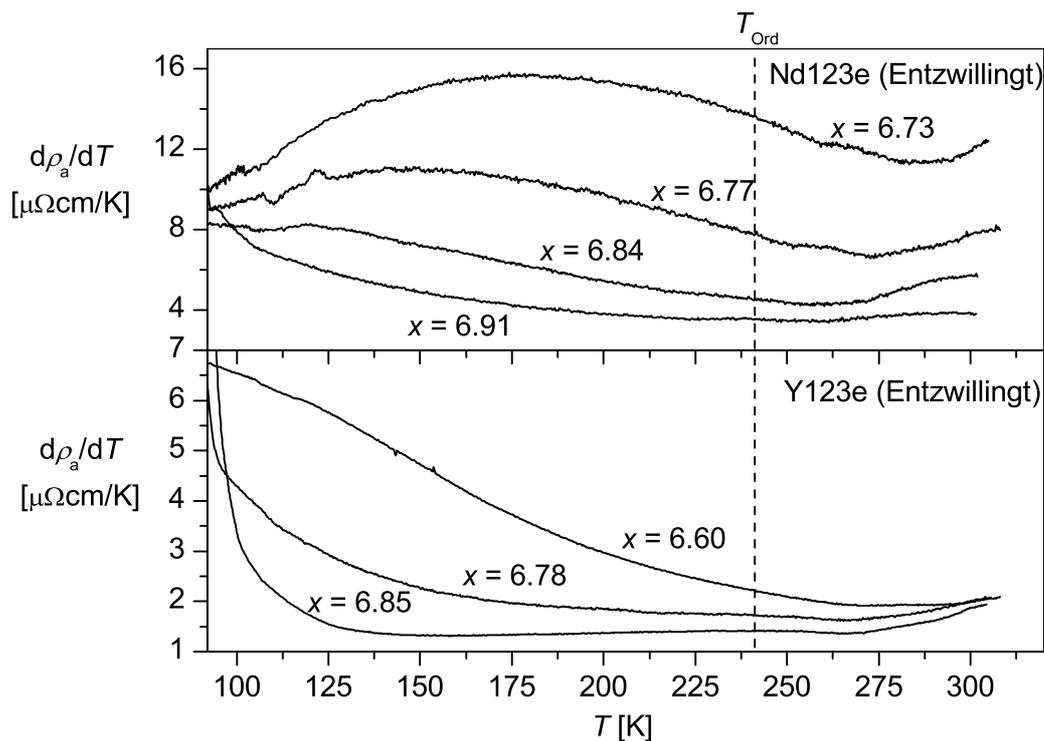


Abbildung 9.3: Die Ableitung des  $\text{CuO}_2$ -Ebenenwiderstandes  $\rho_a(T)$  nach der Temperatur von Y123 und Nd123 im unterdotierten Bereich.

Insgesamt ist somit eine lineare Anpassung unterhalb  $T_{\text{Ord}}$  so gut wie unmöglich und diese Methode zur Bestimmung von  $T^*$  dürfte deswegen bei der R123-Familie nicht angewendet werden. Lediglich bei Verbindungen, wie zum Beispiel  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ , bei denen der Widerstandsverlauf nicht durch Sauerstoffordnungsprozesse beeinflusst wird, kann dieses Verfahren ohne weiteres angewandt werden [Buc93].

## 9.2 Einfluss von hydrostatischem Druck auf den Ebenenwiderstand

Nachdem das allgemeine Widerstandsverhalten bei Nulldruck betrachtet worden ist, wird hier nun der Einfluss hydrostatischen Druckes auf den spezifischen Widerstand  $\rho(T)$  untersucht.

Hierzu wurde der Widerstand lediglich bis zu einer Temperatur von etwa 190 K gemessen und somit die druckinduzierte Sauerstoffordnung oberhalb von  $T_{\text{Ord}}$  vermieden.

In Abbildung 9.4 kann ein Abnehmen des spezifischen Widerstandes mit wachsen-

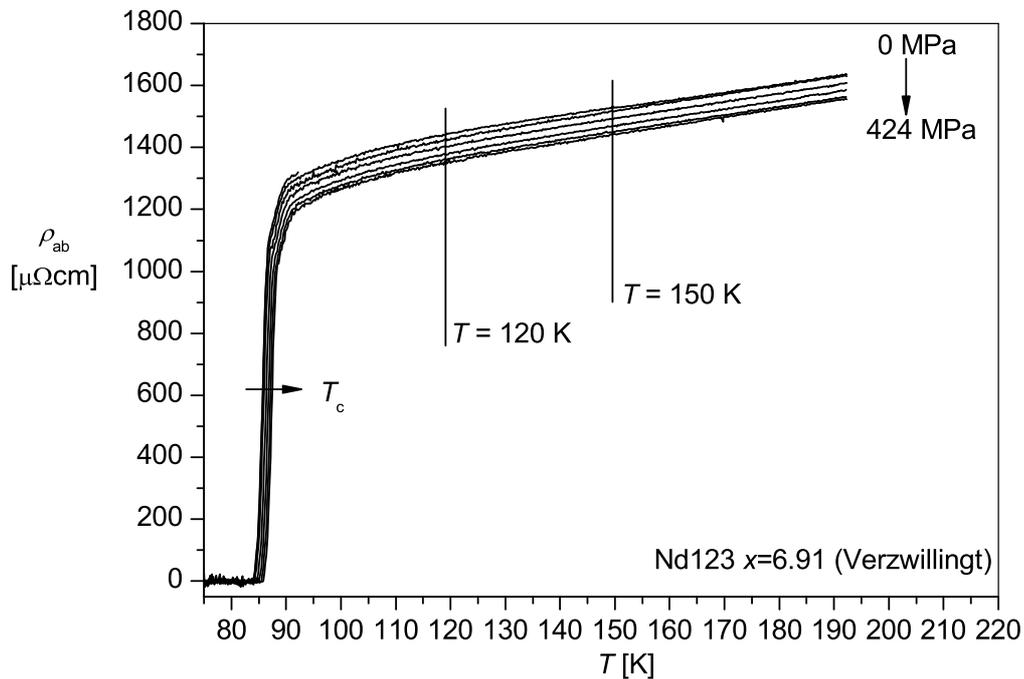


Abbildung 9.4: Einfluss hydrostatischen Druckes auf den spezifischen Widerstand für  $T < T_{\text{Ord}}$ , am Beispiel einer verzwillingten Nd123-Probe mit einem Sauerstoffgehalt von  $x = 6.91$ .

dem Druck beobachtet werden. Bei dem hier maximal angewandten hydrostatischen Druck von 500 MPa wird die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes nicht geändert, sondern nur parallel zu niedrigeren Werten verschoben. In Abbildung 9.5 ist diese Abnahme von  $\rho_{ab}(p)$  für die in Abbildung 9.4 gekennzeichneten Temperaturen von 120 K und 150 K gezeigt. Wiederum kann hier ein Transfer von Ladungsträgern von den CuO-Ketten zu den CuO<sub>2</sub>-Ebenen als Hauptursache für diese Verschiebung angenommen werden. In der Auftragung  $\rho_{ab}$  über den zugehörigen  $T_c(p)$ -Wert, ergibt sich ein zu  $\rho_{ab}(p)$  vergleichbarer linearer Verlauf  $\rho_{ab}(T_c)$ . Bevor hier jedoch weitere Schlüsse gezogen werden, soll im nächsten Schritt der Effekt der druckinduzierten Sauerstoffordnung auf den spezifischen Widerstand berücksichtigt werden.

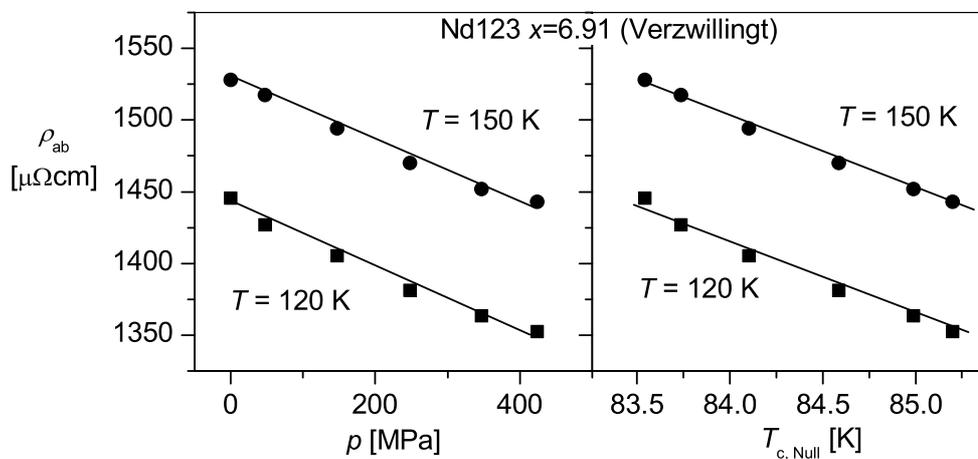


Abbildung 9.5: Ebenenwiderstand  $\rho_{ab}$  in Abhängigkeit von dem hydrostatischen Kaltdruck  $p$  und rechts in Abhängigkeit von dem zugehörigen  $T_c$ -Wert aus Abbildung 9.4.

### 9.3 Einfluss der Sauerstoffordnung auf den Ebenenwiderstand

In Ergänzung zum vorherigen Abschnitt wird hier speziell der Widerstand oberhalb von  $T_{\text{Ord}}$  diskutiert. In Abbildung 9.6 ist gerade dieser Temperatureausschnitt gezeigt. Betrachtet man zunächst die schwarze Messkurve bei Nulldruck, ist oberhalb von  $T_{\text{Ord}}$  ein Abweichen des spezifischen Widerstandes zu höheren Werten zu beobachten. Hier werden die Sauerstoffatome innerhalb der CuO-Basisebene zunehmend beweglich. Mit steigender Temperatur werden die CuO-Ketten immer stärker fragmentiert, so dass die Ladungsträgerkonzentration abnimmt (vgl. Abschnitt 2.2.1) und der spezifische Widerstand ansteigt.

Geht man nun zu tiefen Temperaturen und übt hydrostatischen Druck auf die

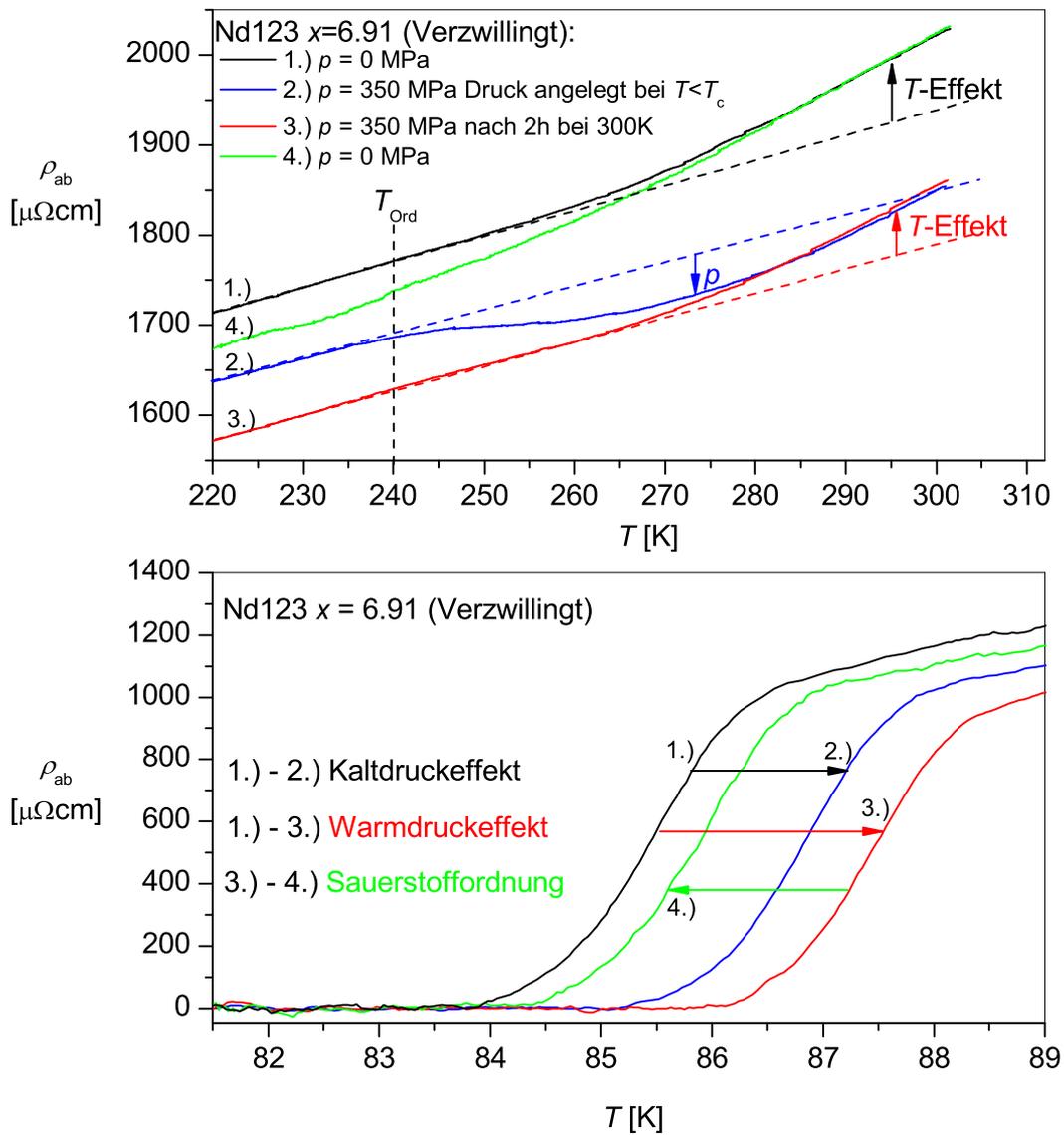


Abbildung 9.6: oberes Bild: Ebenenwiderstand  $\rho_{ab}(T)$  einer Nd123-Probe bei Nulldruck und nach Ausüben hydrostatischen Druckes für  $T > T_{\text{Ord}}$ . unteres Bild: supraleitender Übergang für die verschiedenen im oberen Bild eingestellten Zustände 1.) - 4.).

Probe aus, wird mit steigender Temperatur die blaue Kurve gemessen. Zunächst ist die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Absenkung des Widerstandes durch

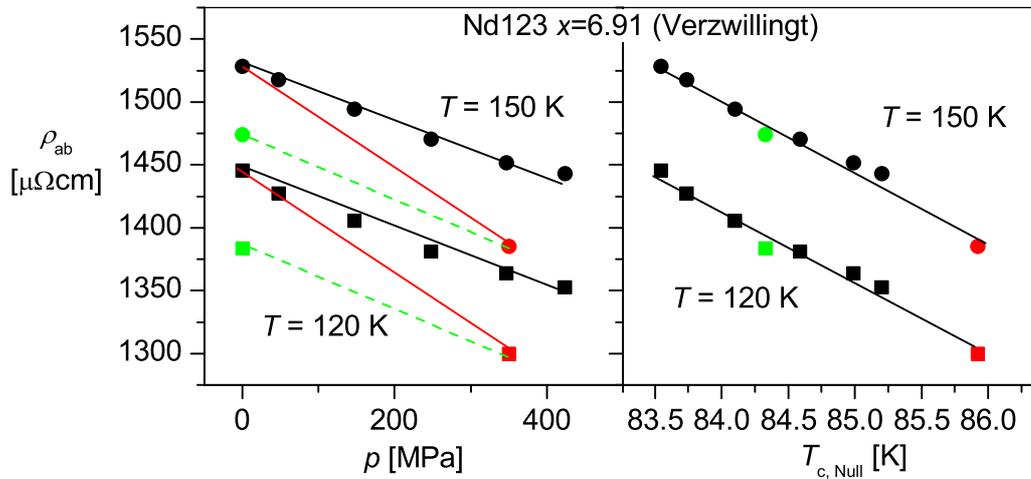


Abbildung 9.7: Vergleich des Kaltdruckeffektes aus Abbildung 9.5 mit der zusätzlichen Absenkung des Widerstandes durch druckinduzierte Sauerstoffordnung. Die Farben entsprechen dabei denjenigen in Abbildung 9.6.

den Ladungstransfer bei Kaltdruck zu sehen. Beim Überschreiten von  $T_{\text{Ord}}$  wird hier jedoch im Vergleich zur Kurve unter Nulldruck ein umgekehrter Effekt beobachtet, der Widerstand weicht zu kleineren Werten ab. Dies kann durch eine druckinduzierte Sauerstoffordnung verstanden werden, bei der sich in der CuO-Basisebene zunehmend längere Ketten bilden. Dies hat zur Folge, dass zusätzliche Ladungsträger erzeugt werden und damit der Widerstand abnimmt. Mit zunehmender Temperatur überwiegt jedoch wieder der Effekt der Kettenfragmentierung und das vorherige Anwachsen des Widerstandes ist zu beobachten.

Nach Abkühlen der Probe unter gleichbleibendem Druck wird, bei einer erneuten Messung, die rote Kurve erhalten. Bei tiefer Temperatur ist  $\rho_{\text{ab}}$  infolge der zusätzlich erzeugten Ladungsträger abgesenkt. Mit steigender Temperatur ist erneut der Effekt der Kettenfragmentierung zu beobachten.

Wird nun der Druck bei tiefen Temperaturen wieder auf Null abgesenkt, zeigt der Widerstand den Verlauf der grünen Kurve. Hier fehlt die Reduzierung des Widerstandes durch den Ladungstransfer bei Kaltdruck und lediglich die zusätzlich erzeugten Ladungsträger verursachen den im Vergleich zur schwarzen Kurve abgesenkten Widerstandsverlauf. Oberhalb von  $T_{\text{Ord}}$  fällt die grüne Kurve mit der ursprünglich bei Nulldruck gemessenen schwarzen Kurve zusammen und der Ausgangszustand wird erreicht.

In Abbildung 9.7 ist im linken Bild die Absenkung des Widerstandes durch druckinduzierte Sauerstoffordnung (Warmdruckeffekt) durch die rote Linie gekennzeichnet und im Vergleich zum Kaltdruckeffekt aufgetragen. Von Bedeutung ist dabei das

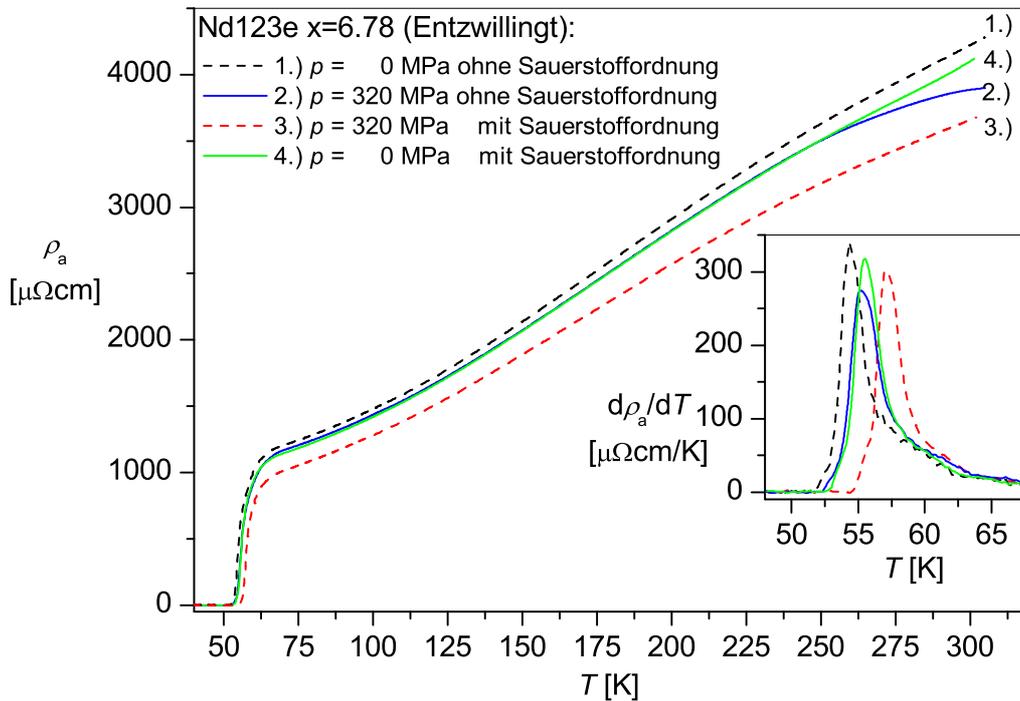


Abbildung 9.8: Vergleich zweier Messungen von  $\rho_a(T)$ , einmal unter Kaltdruck (blaue Kurve) und unter Nulldruck mit zusätzlichen Ladungsträgern nach erfolgter Sauerstoffordnung (grüne Kurve). Zum Vergleich ist die ursprüngliche Nulldruckmessung (schwarz gestrichelt) als auch die unter Warmdruck relaxierte Widerstandsmessung (rot gestrichelt) gezeigt. Der Einsatz demonstriert die gute  $T_c$  Übereinstimmung von Zustand 2.) und 4.).

rechte Bild mit der Auftragung von  $\rho_{ab}(T_c)$ . Es macht deutlich, dass es nicht zu unterscheiden ist, auf welche Weise der jeweilige Widerstand bzw.  $T_c$ -Wert erreicht wurde, sei es durch Kaltdruck (schwarze Punkte), Warmdruck mit Sauerstoffordnung (rote Punkte) oder allein durch Sauerstoffordnung ohne Druck (grüne Punkte). Unabhängig von der angewandten Methode wird lediglich der Ladungsträgergehalt der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen geändert und bestimmt dadurch  $\rho$  und  $T_c$ . Dieser Sachverhalt wird nochmals in Abbildung 9.8 deutlich. Hier wird durch geschickte Wahl des angelegten Drucks dieselbe Widerstandskurve reproduziert, sei es allein durch druckinduzierten **Ladungstransfer** (blaue Kurve) oder sei es ausschließlich durch **Ladungsträgererzeugung** durch Sauerstoffordnung ohne druckinduzierten Ladungsträgertransfer (grüne Kurve).

Diese Ergebnisse zeigen, dass offenbar  $\rho$  und  $T_c$  über eine gemeinsame Größe

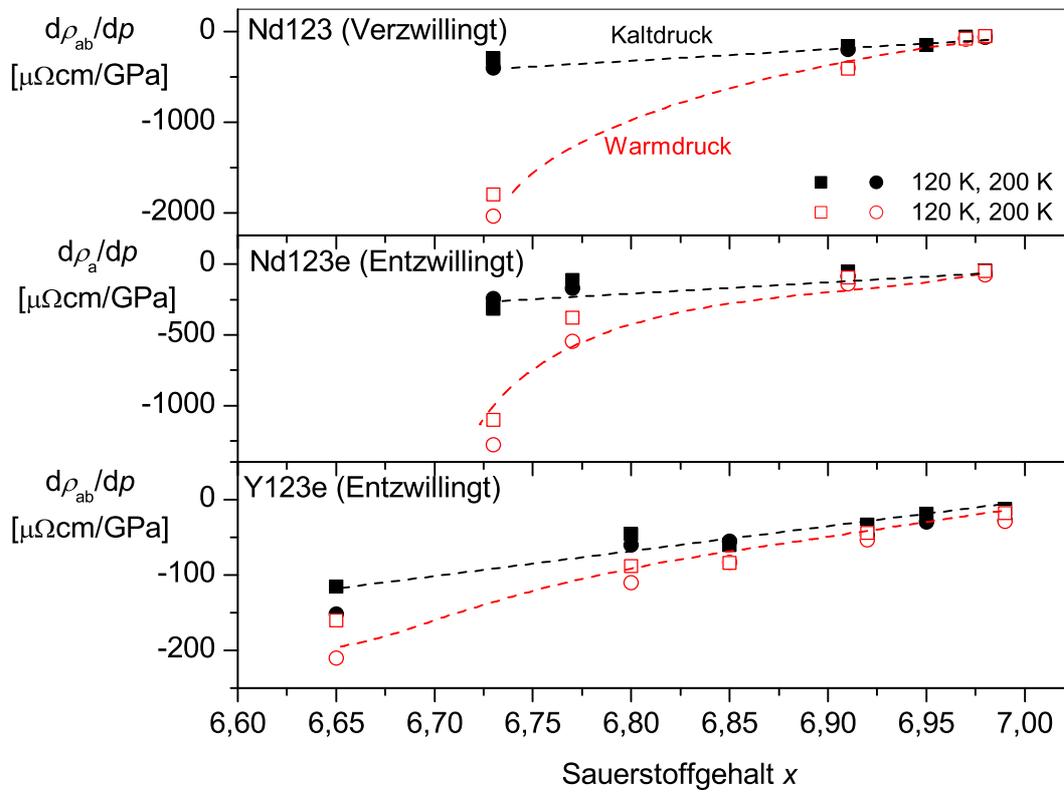


Abbildung 9.9: Auftragung von  $d\rho/d\rho$  über den Sauerstoffgehalt  $x$ .  
 schwarz: Kaltdruckeffekt (aus Abb. 9.5),  
 rot: Warmdruckeffekt mit zusätzlicher Sauerstoffordnung unter Druck (aus Abb. 9.7),  
 jeweils gemessen bei einer konstanten Temperatur von 120 K bzw. 200 K.

verknüpft sind. Die naheliegendste Größe ist die Ladungsträgerkonzentration  $n_h$  der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen. Daher wird im nächsten Kapitel die Diskussion unter Berücksichtigung der Ladungsträger fortgesetzt.

Zusammenfassend ist in Abbildung 9.9 für alle Proben der Druckeffekt  $d\rho/d\rho$  über den Sauerstoffgehalt  $x$  gezeigt. Bei maximalem Sauerstoffgehalt unterscheiden sich Kalt- und Warmdruck kaum voneinander, da die Ketten nahezu vollständig mit Sauerstoffatomen besetzt sind und die druckinduzierte Sauerstoffordnung nicht ins Gewicht fällt. Mit abnehmendem Sauerstoffgehalt sind die  $\text{CuO}$ -Ketten zunehmend fragmentiert und Ladungsträger können effektiver durch Sauerstoffordnung erzeugt werden. Dies spiegelt sich durch einen zunehmenden Warmdruckeffekt wider. In Y123 ist dieser Effekt geringer als in Nd123, da hier die Ketten bei gleichem Sauerstoffgehalt weniger stark fragmentiert sind (vgl. Abbildung 2.5).

## 10 Einfluss der Ladungsträgerkonzentration

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, kann bei der Auftragung von  $\rho(T_c)$  nicht unterschieden werden, ob Kalt- oder Warmdruck angewandt wurde, um den jeweiligen Widerstands- bzw.  $T_c$ -Wert zu erreichen. Diese Tatsache legt nahe, dass der Widerstand mit dem zugrundeliegenden elektronischen Verhalten der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen verknüpft ist, welches auch den Übergang zur Supraleitung bestimmt. Um mehr Klarheit über diesen Sachverhalt zu erlangen und einen besseren Vergleich zwischen den beiden Systemen Y123 bzw. Nd123 zu ermöglichen, wird im Folgenden die Auftragung über die Ladungsträgerkonzentration  $n_h$  als verbindende Größe gewählt.

### 10.1 $\rho$ in Abhängigkeit von $n_h$

Gemäß Gleichung 2.4 kann aus  $T_c$  die entsprechende Ladungsträgerkonzentration bestimmt werden. Der aus  $\rho(T_c)$  auf diese Weise erhaltene  $\rho(n_h)$ -Verlauf ist in Abbildung 10.1 für die Temperaturen von 120 K und 200 K dargestellt. Dabei entsprechen die jeweils eng zusammenliegenden Punkte der Verschiebung unter Kalt- und Warmdruck bei gleichem Sauerstoffgehalt.

Betrachtet man den Verlauf des Ebenenwiderstandes  $\rho$  der jeweiligen Probe bei 200 K von hoher Dotierung bis zu einer kritischen Ladungsträgerkonzentration  $n_{h, \text{krit}} \approx 0.12$ , zeigen alle Widerstandswerte das gleiche lineare Verhalten. Daraus kann man folgern, dass durch Sauerstoffdotierung und hydrostatischen Druck lediglich die Ladungsträgerkonzentration der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen geändert wird.

Verfolgt man den Verlauf der Widerstandes bei 200 K bis unterhalb von  $n_{h, \text{krit}}$ , ändert sich mit einem rapiden Anwachsen des Ebenenwiderstandes abrupt der bisherige lineare Verlauf. Der Widerstand muss somit neben der Ladungsträgerkonzentration  $n_h$  durch weitere Effekte in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen beeinflusst werden. Bei dem verzwilligten Nd123-Kristall ist dieser Effekt offenbar aufgrund der wechselnden a- und b-Richtungen weniger stark ausgebildet.

Der Ebenenwiderstand bei 120 K zeigt nahezu das gleiche Verhalten. Auffällig ist aber, dass mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration der Widerstand unter den linearen Verlauf hoher Dotierungen fällt. Dies ist mit der in Abschnitt 9.1 erwähnten Absenkung des Ebenenwiderstandes im Bereich des „Spingaps“ (SG) zu erklären.

Insgesamt scheint unterhalb  $n_{h, \text{krit}}$  eine drastische Einschränkung des Ladungstransports in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen einzutreten. Welche Konsequenzen diese „Einschränkung“ auf die Übergangstemperatur  $T_c$  hat, soll im nächsten Abschnitt anhand des Druckeffektes  $dT_c/dp$  besprochen werden, bevor abschließend die Ursache eines solch abrupten Anstiegs des Widerstandes der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen erörtert wird.

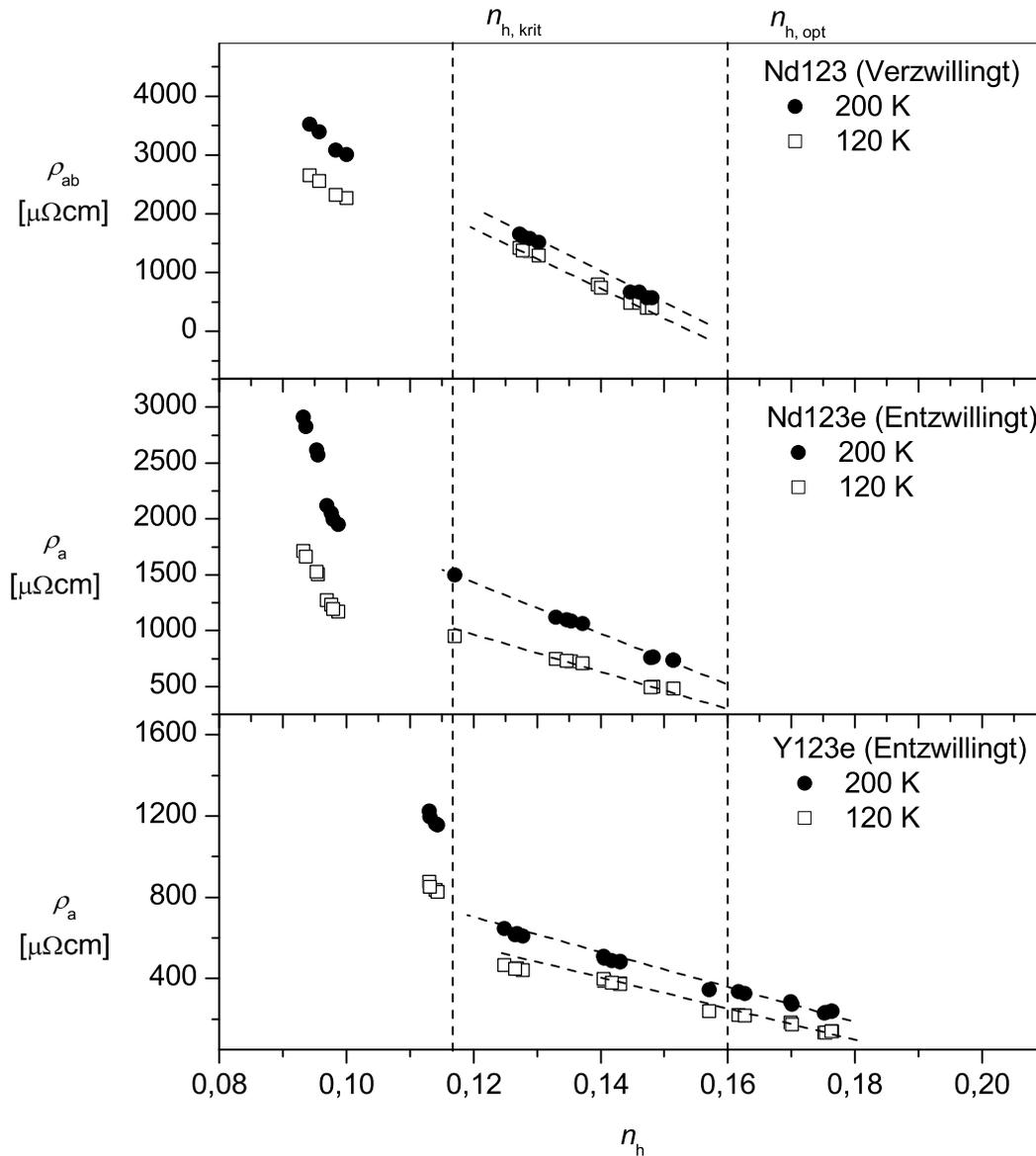


Abbildung 10.1: Auftragung des spezifischen Widerstandes bei einer festen Temperatur (120 K bzw. 200 K) über der Ladungsträgerkonzentration  $n_h$ .

## 10.2 Berechnung des Druckeffektes $dT_c(n_h)/dp$

Wäre lediglich die Ladungsträgerkonzentration für das Verhalten von  $T_c$  verantwortlich, sollte die Ableitung von Gleichung 2.4 nach dem Druck  $p$  gerade den gemessenen

Druckeffekt  $dT_c(n_h)/dp$  nachzeichnen,

$$\frac{dT_c(n_h)}{dp} = \frac{dT_c}{dn_h} \cdot \frac{dn_h}{dp}. \quad (10.1)$$

Ist die Ableitung  $dT_c/dn_h$  noch einfach aus Gleichung 2.4 zu errechnen, gestaltet sich die Bestimmung des druckabhängigen Ladungstransfers  $dn_h/dp$  durchaus als schwierig. Eine ausführliche Betrachtung dieses Problems findet sich in der Arbeit von S. Schlachter [Sch03]. Als Ergebnis findet sich eine der Dotierung  $n_h$  proportionale Ladungstransferrate  $dn_h/dp$  mit

$$\frac{dn_h}{dp} = \frac{3.1 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}}{0.16} \cdot n_h. \quad (10.2)$$

So ist der Ladungstransfer bei  $x = 6.0$  gerade Null, da hier keine Ladungsträger  $n_h$  vorhanden sind und bei optimaler Dotierung  $n_{h, \text{opt}} = 0.16$  erhält man den aus

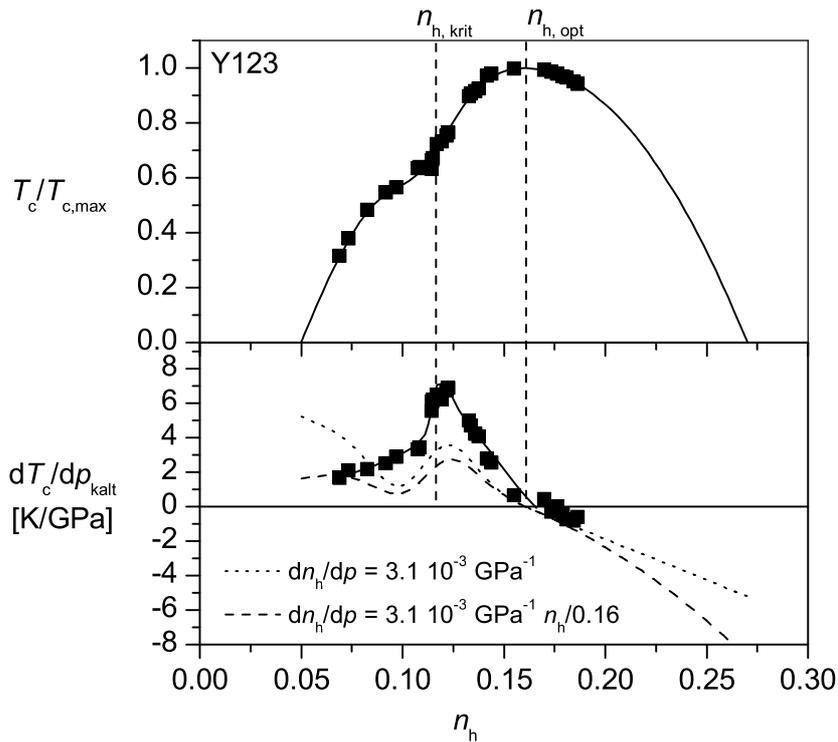


Abbildung 10.2: Vergleich des gemessenen Druckeffektes  $dT_c/dp$  (durchgezogene Linie) mit dem errechneten Druckeffekt nach Gleichung 10.1 unter Annahme einer konstanten Ladungstransferrate  $dn_h/dp$  (gepunktete Linie), sowie einer  $n_h$  proportionalen Ladungstransferrate (gestrichelte Linie).

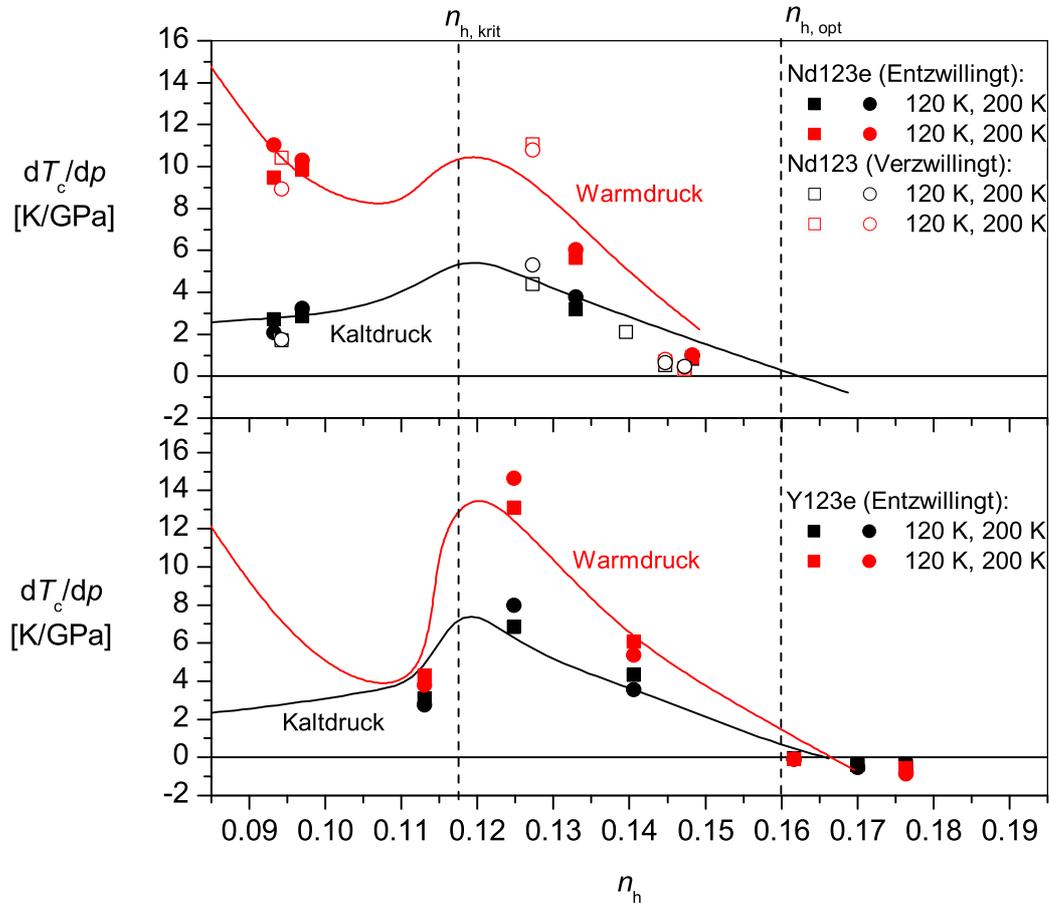


Abbildung 10.3: Errechnete Kalt- und Warmdruckeffekte mittels der Widerstandsdaten bei 120 K und 200 K im Vergleich zu experimentellen Daten unserer Gruppe, repräsentiert durch die durchgezogenen Linien (vgl. Abb. 8.3 und Abb. 8.5).

Experimenten ermittelten Wert von etwa  $3.1 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$  [Kra93, Mei96, Lud98, Pas99].

Setzt man in Gleichung 10.1 dieses Ergebnis für den Ladungstransfer  $dn_h/dp$  ein, erhält man für den Druckeffekt den in Abbildung 10.2 dargestellten Verlauf. Vergleicht man den so ermittelten Druckeffekt mit gemessenen Werten, fällt sofort auf, dass die Werte zu niedrig sind. Selbst mit der Annahme einer konstanten Ladungstransferrate  $dn_h/dp = 3.1 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$  kann der tatsächlich gemessene  $dT_c/dp$ -Verlauf nicht reproduziert werden.

Somit ist der Druckeffekt nicht allein durch druckinduzierten Ladungstransfer zu beschreiben und es ist sinnvoller, stattdessen das Widerstandsverhalten  $\rho(n_h)$  aus

Abbildung 10.1 zu verwenden, da hier das zugrundeliegende elektronische Verhalten der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen besser berücksichtigt wird. Man erhält für die druckabhängige Ladungstransferrate

$$\frac{dn_h(\rho)}{dp} = \frac{dn_h}{d\rho} \cdot \frac{d\rho}{dp}. \quad (10.3)$$

Für  $dn_h/d\rho$  wird der Kehrwert der jeweiligen Steigung oberhalb und unterhalb von  $n_{h, \text{krit}}$  verwendet. Die Änderung des spezifischen Widerstandes unter Druck  $d\rho/dp$  wird aus Abbildung 9.9 abgelesen. Setzt man die Werte in Gleichung 10.3 ein, erhält man nach Gleichung 10.1 den Kalt- und Warmdruckeffekt  $dT_c/dp$  der Abbildung 10.3. Sie sind in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten aus Messungen der ac-Suszeptibilität und des Ebenenwiderstandes, deren mittlerer Verlauf durch die durchgezogenen Linien repräsentiert werden (vgl. Abb. 8.3 und Abb. 8.5).

Im Vergleich zum druckinduzierten Ladungstransfermodell wird mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration der steile Anstieg des Druckeffekts richtig wiedergegeben und das Maximum ist durch die drastische „Einschränkung“ des elektronischen Systems unterhalb von  $n_{h, \text{krit}}$  erklärbar.

Damit wird deutlich, dass das Verhalten von  $T_c$  und des Ebenenwiderstandes nicht wie bisher angenommen allein von der Ladungsträgerkonzentration abhängt. Eine mögliche Erklärung für das elektronische Verhalten der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen soll anhand des Phasendiagramms der HTSL gegeben werden.

### 10.3 Das Phasendiagramm der HTSL

In Abbildung 10.4 sind die Ergebnisse dieser Arbeit in einem Übersichtsbild aufgetragen. Im oberen Bild sind die gemessenen  $T_c$ -Werte mit dem Einbruch um  $n_{h, \text{krit}}$  zu sehen, der durch die gestrichelte Parabel nach Gleichung 2.3 verdeutlicht ist. Darunter ist der gemessene Kaltdruckeffekt  $dT_c/dp$  nach Abbildung 8.3 aus Widerstands- und ac-Suszeptibilitätsmessungen gezeigt. Für die Darstellung des  $\rho(n_h)$ -Verlaufs der Nd123- bzw. Y123-Proben wurden die Widerstandsdaten mit dem linearen Verlauf bei Dotierungen von  $n_h > n_{h, \text{krit}}$  normiert (vgl. gestrichelte Linien in Abbildung 10.1).

Diese Zusammenstellung legt nahe, dass das gemeinsame Auftreten des  $T_c$ -Einbruchs, des Maximums im Druckeffekt und des rapiden Anwachsens des spezifischen Ebenenwiderstandes eine gemeinsame Ursache hat. Wie schon in Abschnitt 2.3 angesprochen, findet sich bei vielen HTSL Substanzen ein vergleichbarer  $T_c$ -Einbruch im unterdotierten Bereich um  $n_{h, \text{krit}} \approx 0.12$ . Als Ursache hierfür wird die Bildung sogenannter Spin-Ladungsstreifen angeführt.

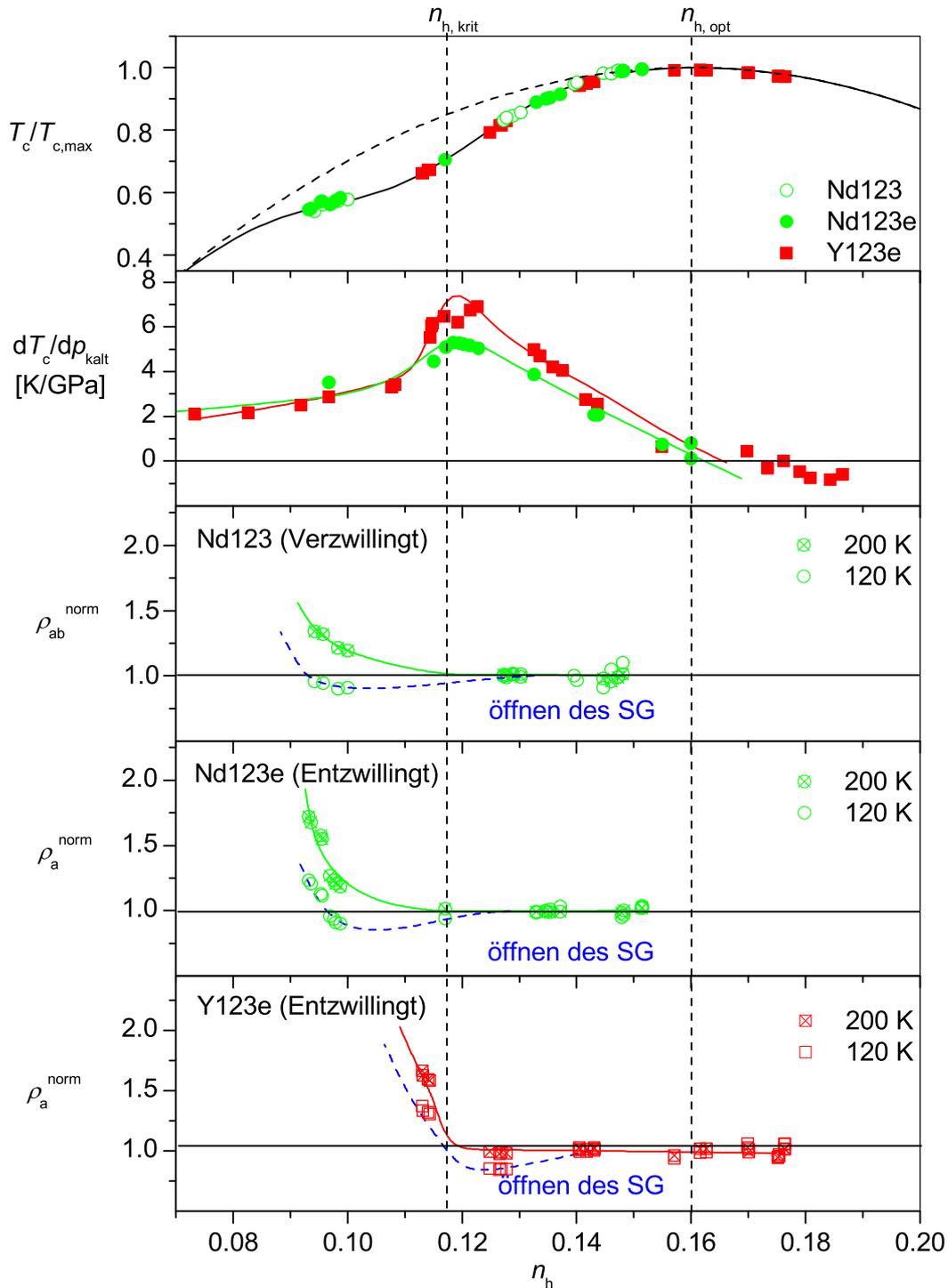


Abbildung 10.4: Übersicht der gemessenen  $T_c$ -Werte gemeinsam mit dem Kaltdruckeffekt für Nd123 und Y123 aus Messungen der ac-Suszeptibilität und des Widerstandes. Darunter der normierte spezifische Ebenenwiderstand  $\rho^{\text{norm}}$  bei 120 K und 200 K.

Trotz kontroverser Diskussionen scheint der zugrundeliegende Prozess zur Bildung solcher Streifen klar zu sein und ist nicht im Widerspruch zu dem im vorigen Kapitel angeführten RVB-Modell [Eme97, Car02].

Ausgehend von einem zweidimensionalen System, in dem die Freiheitsgrade von Spin und Ladung getrennt sind, wird Ladung aus Bereichen antiferromagnetisch geordneter Momente ausgeschlossen. Durch die langreichweitige Coulombwechselwirkung, die dagegen eine homogene Verteilung der Ladung begünstigt, bilden sich als Kompromiss wechselweise Streifen mit Spins und Ladungen. Die dabei möglichen Streifenphasen sind in Abbildung 10.5 dargestellt. Solange sich diese Streifenphasen frei in den zweidimensionalen  $\text{CuO}_2$ -Ebenen bewegen können, wird das elektronische System nicht weiter eingeschränkt. Werden die Streifen durch ein „Einrasten“ an strukturellen Gegebenheiten statisch, führt dies zu einer Unterdrückung der supraleitenden Übergangstemperatur  $T_c$ , wie es beispielsweise bei  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  oder  $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  zu beobachten ist [Tra95, Ich00, Fuj02].

Aktuelle Arbeiten an Y123-Kristallen deuten ebenfalls auf eine Ausbildung von nahezu statischen Streifen hin [Moo02], die eine Erklärungsmöglichkeit der Ergebnisse dieser Arbeit liefern. Als zugrundeliegende Struktur, die zu einem „Einrasten“ der Streifen führt, dienen die Sauerstoffketten in der CuO-Basisebene. Diese verursachen Gitterverzerrungen [Gry00], welche mit Ladungsinhomogenitäten in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen in Verbindung gebracht werden können [Gut00, Oya00]. Daher liegt es nahe, bei  $n_{h, \text{krit}} \approx 0.12$  eine smektische Streifenordnung entlang der Sauerstoff-

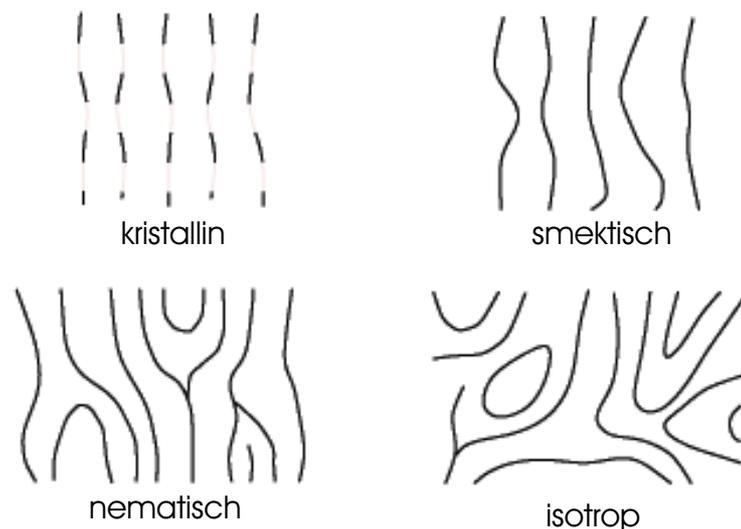


Abbildung 10.5: Bei der Trennung von Ladung und Spin auftretende mögliche Streifenphasen nach Carlson *et al.* [Car02].

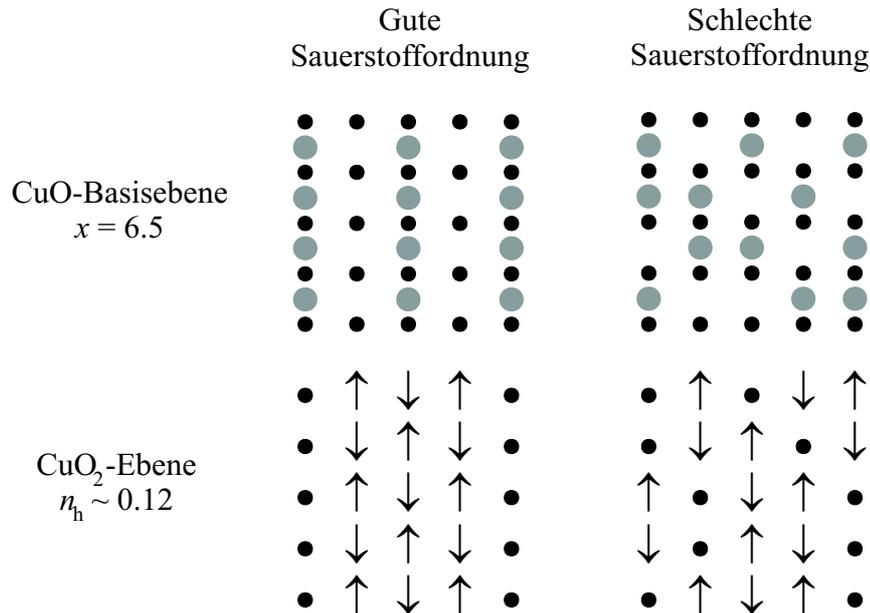


Abbildung 10.6: Anordnung der Streifen entlang der Sauerstoffketten.

ketten gemäß Abbildung 10.6 zu vermuten, womit gleichzeitig aber auch die Einschränkung des elektronischen Systems auf eine Dimension verbunden ist und zu drastischen Änderungen in den elektronischen Eigenschaften führt. Tatsächlich findet sich dieses Verhalten in  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  oder  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , bei denen solch ein 2D- zu 1D-Übergang in den Transporteigenschaften beobachtet werden kann [Nod99, And01].

Wie gut die Streifen einrasten, wird dabei durch die Art der Sauerstoffordnung in den CuO-Basisebenen bestimmt. In entzwillingtem Y123, mit der Tendenz lange Ketten zu bilden, sollte demzufolge dieser „Einrast-Effekt“ am deutlichsten ausgeprägt sein, wohingegen in Nd123, mit einer nur schwach ausgeprägten Sauerstoffordnung, das „Einrasten“ der Streifen weniger gut gelingt. Dies Verhalten kann, nach der Arbeit von S. Schlachter [Sch03], im Druckeffekt beobachtet werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass durch hydrostatischen Druck und den damit verbundenen elektronischen und strukturellen Änderungen die statischen Streifen bei  $n_{h, \text{krit}} \approx 0.12$  gelöst werden. Somit wird die Unterdrückung von  $T_c$  aufgehoben und das eindimensionale Verhalten des elektronischen Systems verschwindet. Folglich ist der Druckeffekt auf  $T_c$  in Y123 stärker als in Nd123 (vgl. Abbildung 10.4).

In Anlehnung an Emery *et al.* und Carlson *et al.* [Eme97, Car02] kann man die Ergebnisse in einem Phasendiagramm nach Abbildung 10.7 zusammentragen. Ver-

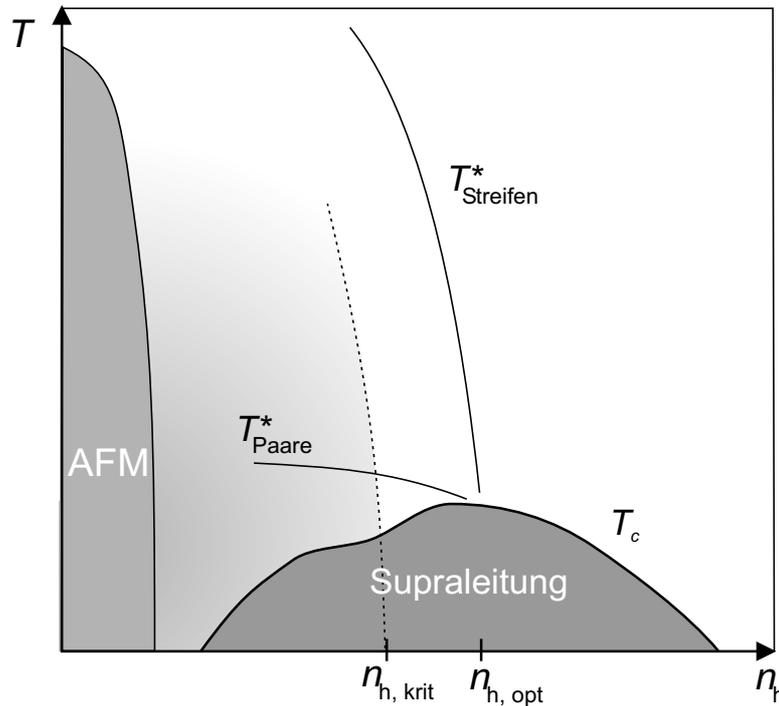


Abbildung 10.7: Das Phasendiagramm der HTSL nach Emery *et al.* und Carlson *et al.* [Eme97, Car02].

gleichet man dieses Bild mit dem zu Anfang gezeigten Phasendiagramm (Abb. 1.3), erkennt man zunächst die Aufteilung des unterdotierten Bereichs durch  $T_{\text{Streifen}}^*$  und  $T_{\text{Paare}}^*$ . Dabei kennzeichnet  $T_{\text{Streifen}}^*$  einen kontinuierlichen Übergangsbereich, bei dem der oben erwähnte Ausschluss von Ladung aus antiferromagnetisch geordneten Bereichen stattfindet. Bei  $T_{\text{Paare}}^*$  findet verknüpft mit dem Auftreten des „Spin-gaps“ erste Paarbildung der Ladungsträger statt, allerdings ohne eine makroskopische Phasenkohärenz auszubilden. Ein zusätzlicher Übergang kann bei der kritischen Ladungsträgerkonzentration  $n_{h, \text{krit}}$  identifiziert werden, unterhalb derer sich eine robuste eindimensionale Streifenphase ausbildet und das elektronische Verhalten der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen bestimmt, das zu der beobachteten Absenkung der Übergangstemperatur  $T_c$  führt.

## 11 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Dotierungs- und Druckabhängigkeit des elektrischen Widerstandes systematisch untersucht und Aussagen zum elektronischen Verhalten der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen in  $R_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen ( $R = \text{Y, Nd}$ ) erhalten.

Um ausschließlich den Widerstand  $\rho_a$  der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen zu erhalten, muss die Messung längs der a-Achse, senkrecht zu den Sauerstoffketten der CuO-Basisebene erfolgen. Hierzu mussten die Einkristalle entzwillingt werden. Zwei Entzwilligungsanlagen wurden konzipiert und aufgebaut. Die erste Anlage war für Temperaturen bis  $400^\circ\text{C}$  ausgelegt und ermöglichte ein direktes Beobachten des Entzwilligungsprozesses. Mit ihr konnte jedoch der gewünschte Entzwilligungsgrad nicht erreicht werden. Die zweite Anlage wurde vollständig aus Quarzglas gefertigt und erlaubte Temperaturen von  $600^\circ\text{C}$ . Mit dieser Anlage konnte erstmals Nd123 nahezu vollständig entzwillingt werden.

Die Widerstandsmessungen erfolgten nach einer erweiterten Vier-Kontakt-Methode. Durch die ausschließliche Verwendung von Gold gelang eine mechanisch robuste, niederohmige Kontaktierung, welche die supraleitenden Eigenschaften nicht beeinflusst. In zwei Schritten wurden Goldschichten der Dicke  $1\ \mu\text{m}$  aufgesputtert, eingebrannt und anschließend mittels der „Wire-Bonding“-Technik die Kontaktierung mit Golddrähten vervollständigt. Diese Kontakte überstanden ohne Qualitätseinbuße wiederholt Sauerstoffbeladungsprozesse bei  $400^\circ\text{C}$  und ermöglichten so die absolute Bestimmung des Ebenenwiderstandes der Einkristalle in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration.

Für die Untersuchungen unter hydrostatischem Druck stand eine Gasdruckapparatur ( $p \leq 1\ \text{GPa}$ ) zur Verfügung, welche für die Widerstandsmessungen modifiziert wurde. In einer neu konstruierten CuBe-Druckzelle können nun mit Hilfe eines elektrischen Steckersystems wahlweise Widerstands- und ac-Suszeptibilitätsmessungen unter Druck durchgeführt werden.

Eine detaillierte Betrachtung des Einflusses der thermischen Ausdehnung und der Kompressibilität auf die Größe des spezifischen Widerstandes zeigt, dass dieser Einfluss in dem hier gewählten Temperaturbereich ( $T < 300\ \text{K}$ ) und dem maximal angewandten Druck ( $p = 0.5\ \text{GPa}$ ) vernachlässigbar ist.

Eine Analyse der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes  $\rho_a$  für verschiedene Ladungsträgerkonzentrationen ergab, dass der  $\rho_a$ -Verlauf stark durch Sauerstoffordnungsprozesse in den CuO-Ketten beeinflusst wird. Die Bestimmung von  $T^*$  der Pseudo-Energielücke anhand einer Abweichung vom linearen  $\rho_a(T)$ -Verlauf ist daher nur eingeschränkt unterhalb einer Temperatur  $T_{\text{Ord}} \approx 240\ \text{K}$  möglich.

Es zeigte sich jedoch, dass die Übergangstemperatur  $T_c$  und der spezifische Widerstand  $\rho_a$ , bei einer festen Temperatur, linear miteinander verknüpft sind, unabhängig davon, ob die Ladungsträgerkonzentration in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen allein durch

druckinduzierten Ladungsträgertransfer oder ausschließlich durch Ladungsträgererzeugung durch Sauerstoffordnung erfolgte. Offenbar ist die verknüpfende Größe von  $T_c$  und  $\rho_a$  die Ladungsträgerkonzentration  $n_h$ .

Unterschreitet die Ladungsträgerkonzentration einen kritischen Wert  $n_{h, \text{krit}} \approx 0.12$ , findet eine abrupte Änderung der Steigung  $d\rho_a/dn_h$  statt. Dies belegt eine drastische Einschränkung des elektronischen Systems in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen. Mit dieser Information kann das Maximum im Druckeffekt  $dT_c/dp$  quantitativ sehr gut beschrieben werden, was bisher allein durch druckinduzierten Ladungstransfer nicht möglich war.

Offenbar ist der Einbruch im  $T_c$ -Verlauf und das Maximum des Druckeffektes  $dT_c/dp$  eng mit dem Verlauf des Ebenenwiderstands  $\rho_a(n_h)$  verknüpft. Vergleiche mit Untersuchungen an  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  lassen die Interpretation zu, dass bei dieser kritischen Ladungsträgerkonzentration das Phasendiagramm von  $R_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ebenfalls durch die Ausbildung nahezu statischer Spin-Ladungsstreifen innerhalb der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen geprägt wird.

## Literatur

- [Alt85] D. Altermatt, I.D. Brown; *Acta Crystallogr. B* **41**, 240 (1985).
- [And88] P.W. Anderson, Z. Zou; *Phys. Rev. Lett.* **60**, 132 (1988).
- [And95] P.W. Anderson, *The Theory of Superconductivity in the High  $T_c$  Cuprates*; Princeton University Press (1995).
- [And01] Y. Ando, A.N. Lavrov, S. Komiya, K. Segawa, X.F. Sun; *Phys. Rev. Lett.* **87**, 17001 (2001).
- [Bar87] R.L. Barns, R.A. Laudise; *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1373 (1987).
- [Bat00] B. Batlogg, C. Varma; *Physics World* **2**, 33 (2000).
- [Bau92] G. Baumgärtel, K.H. Bennemann; *Zeitschr. für Kristallogr.* **199**, 217 (1992).
- [Bel91] A.I. Belyaeva, B.I. Khamdamov, V.P. Yurev; *Sov. Tech. Phys. Lett.* **17**, 330 (1991).
- [Ben92] R. Benischke; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1992).
- [Bor91] H.A. Borges, M.A. Continentino; *Solid State Comm.* **80**, 197 (1991).
- [Bri97] M. Brinkmann, H. Bach, K. Westerholt; *Physica C* **292**, 104 (1997).
- [Bro91] R.P. Brodeur, A.S. Bhalla, R.E. Newnham; *Phase Transitions B* **34**, 215 (1991).
- [Bro85] I.D. Brown, D. Altermatt; *Acta Crystallogr. B* **41**, 244 (1985).
- [Bro88] I.D. Brown, D. Altermatt; *Acta Crystallogr. B* **44**, 545 (1988).
- [Buc93] B. Bucher, P. Steiner, J. Karpinski, E. Kaldis, P. Wachter; *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2012 (1993).
- [Buc96] B. Bucher, J. Karpinski, E. Kaldis, P. Wachter; *Phys. Rev. B* **53**, 94 (1996).
- [Buc90] M. Buchgeister, W. Hiller, S.M. Hosseini, K. Kopitzki, D. Wagener; *Proceedings of the ICTPS*, 511 (1990).
- [Car02] E.W. Carlson, V.J. Emery, S.A. Kivelson, D. Orgad; cond-mat/0206217 (2002).

- [Cas96] H. Casalta, P. Schleger, P. Harris, B. Lebech, N.H. Andersen, R. Liang, P. Dosanjh, W.N. Hardy; *Physica C* **258**, 321 (1996).
- [Ced91] G. Ceder, M. Asta, D. de Fontaine; *Physica C* **177**, 106 (1991).
- [Cha91] M. Charalambous, J. Chaussy, P. Lejay; *Physica B* **169**, 637 (1991).
- [Che98] X.H. Chen, M. Yu, K.Q. Ruan, S.Y. Li, Z. Gui, G.C. Zhang, L.Z. Cao; *Phys. Rev. B* **58**, 14219 (1998).
- [Chm01] O. Chmaissem, Y. Eckstein, C.G. Kuper; *Phys. Rev. B* **63**, 174510 (2001).
- [Cie90] M-Z. Cieplak, G. Xiao, C.L. Chien, A. Bakhshai; *Phys. Rev. B* **42**, 6200 (1990).
- [Cla90] H. Claus, S. Yang, A.P. Paulikas, J.W. Downey, B.W. Veal; *Physica C* **171**, 205 (1990).
- [Cla93] H. Claus, S. Yang, H.K. Viswanathan, G.W. Crabtree, J.W. Downey, B.W. Veal; *Physica C* **213**, 185 (1993).
- [Coo02] J.R. Cooper, Department of Physics, Cambridge University (UK); persönliche Mitteilung (2002).
- [Cor94] B. Corraze, M. Ribault; *J. Phys. III France* **4**, 741 (1994).
- [Cuc92] A.M. Cucolo, R. Di Leo, F. Licci; *Physica C* **192**, 279 (1992).
- [Dal97] G.M. Daly, J.M. Pond, M.S. Osofsky, J.S. Horwitz, R.J. Soulen, D.B. Chrisey, R.C.Y. Auyeung; *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **7**, 2153 (1997).
- [Eki88a] J.W. Ekin, A.J. Panson, B.A. Blankenship; *Appl. Phys. Lett.* **52**, 331 (1988).
- [Eki88b] J.W. Ekin, T.M. Larson, N.F. Begren, A.J. Nelson, A.B. Swartzlander, L.L. Kazmerski, A.J. Panson, B.A. Blankenship; *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1819 (1988).
- [Eki88c] J.W. Ekin, A.J. Panson, B.A. Blankenship; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **99**, 283 (1988).
- [Eme97] V.J. Emery, S.A. Kivelson, O. Zachar; *Phys. Rev. B* **56**, 6120 (1997).
- [Fie96] W.H. Fietz, R. Quenzel, H.A. Ludwig, K. Grube, S.I. Schlachter, F.W. Hornung, T. Wolf, A. Erb, M. Kläser, G. Müller-Vogt; *Physica C* **270**, 258 (1996).

- 
- [Fis97] B. Fisher, J. Genossar, P. Pattlagan, G.M. Reisner, A. Knizhnik; *J. Matter. Res.* **12**, 2907 (1997).
- [Fon87] D. de Fontaine, L.T. Wille, S.C. Moss; *Phys. Rev. B* **36**, 5709 (1987).
- [For92] L. Forro, V. Ilakovac, J.R. Cooper, C. Ayache, J.Y. Henry; *Phys. Rev. B* **46**, 6626 (1992).
- [Fuj02] M. Fujita, H. Goka, K. Yamada, M. Matsuda; *Phys. Rev. Lett.* **88**, 167008 (2002).
- [Gia89] J. Giapintzakis, D.M. Ginsberg, P.D. Han; *J. of Low Temp. Phys.* **77**, 155 (1989).
- [Gin93] D.M. Ginsberg, W.C. Lee, S.E. Stupp; *Phys. Rev. B* **47**, 12167 (1993).
- [Gon00] R.S. Gonnelli, V.A. Stepanov, A. Morello, G.A. Ummarino, D. Daghero, F. Licci, G. Ubertalli; *Physica C* **341**, 1779 (2000).
- [Gon99] J.L. Gonzalez, J.S. Espinoza Ortiz, E. Baggio-Saitovitch; *Physica C* **315**, 271 (1999).
- [Gry00] J. Grybos, M. Wabia, F. Kubanek, N. Guskos; *Physica C* **320**, 51 (1999).
- [Gui02] H. Guillou, J. Chaussy, M. Charalambous, M. Pissas; *Physica C* **382**, 291 (2002).
- [Gur87] M. Gurvitch, A.T. Fiory; *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1337 (1987).
- [Gut00] M. Gutmann, S.J.L. Billinge, E.L. Brosha, G.H. Kwei; *Phys. Rev. B* **62**, 11762 (2000).
- [Har97] G.G. Harman, *Wire Bonding in Microelectronics*, 2.Ausgabe, ISBN 0-07-032619-3; McGraw-Hill (1997).
- [Hen99] P. Henzi; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1999).
- [Hil88] D.M. Hill, H.M. Meyer III, J.H. Weaver, D.L. Nelson; *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1657 (1988).
- [Hon94] T. Honma, K. Yamaya, N. Mori, M. Tanimoto; *Physica C* **235-240**, 1457 (1994).
- [Hon97] T. Honma, N. Mori, M. Tanimoto; *Physica C* **282-287**, 791 (1997).
- [Hsi91] C.S. Hsi, G.H. Haertling, M.D. Sherrill; *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 1317 (1991).

- [Ich00] N. Ichikawa, S. Uchida, J.M. Tranquada, T. Niemoller, P.M. Gehring, S.H. Lee, J.R. Schneider; *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1738 (2000).
- [Ido96] M. Ido, T. Kudo, N. Yamada, N. Momono, N. Abe, T. Nakano, C. Manabe, M. Oda; *J. of Low Temp. Phys.* **105**, 311 (1996).
- [Ito91] T. Ito, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido, S. Uchida; *Nature* **350**, 596 (1991).
- [Ito93] T. Ito, K. Takenaka, S. Uchida; *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3995 (1993).
- [Jor90a] J.D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, D.G. Hinks, B.W. Veal, D. Dabrowski, P. Paulikas, R. Kleb, I.D. Brown; *Physica C* **171**, 93 (1990).
- [Jor90b] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus, W.K. Kwok; *Phys. Rev. B* **41**, 1863 (1990).
- [Kai89] D.L. Kaiser, F.W. Gayle, R.S. Roth, L.J. Swartzendruber; *J. Mater. Res* **4**, 745 (1989).
- [Ker92] H.R. Kerchner, D.K. Christen, C.E. Klabunde, J.O. Thomson, Y.R. Sun, J.R. Thomson; *Physica C* **198**, 75 (1992).
- [Kol92] B.A. Kolesov, N.F. Zakharchuk, I.G. Vasilyeva, L.I. Yudanov, L.P. Kozeeva, S.A. Gromilov, M.A. Starikov; *Sol. State Comm.* **84**, 645 (1992).
- [Kop89] Y.V. Kopelevich, V.V. Lemanov, P.P. Syrnikov; *Sov. Phys. Solid State* **30**, 1835 (1989).
- [Kra94] M.J. Kramer, S.I. Yoo, R.W. McCallum, W.B. Yelon, H. Xie, P. Allenspach; *Physica C* **219**, 145 (1994).
- [Kra93] O. Kraut, C. Meingast, G. Bräuchle, H. Claus, A. Erb, G. Müller-Vogt, H. Wühl; *Physica C* **205**, 139 (1993).
- [Krü97] Ch. Krüger, K. Conder, H. Schwer, E. Kaldis; *J. Sol. State Chem.* **134**, 356 (1997).
- [Kup90] M.Y. Kupriyanov, K.K. Likharev; *Sov. Phys. Usp.* **33**, 340 (1990).
- [Lei03] H. Leibrock, Dissertation, Universität Karlsruhe; *Wissenschaftliche Berichte FZKA* 6819, Forschungszentrum Karlsruhe (2003).
- [Lin89] 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).
- [Lin95] T.B. Lindemer, E.D. Specht, P.M. Martin, M.L. Flitcroft; *Physica C* **255**, 65 (1995).

- 
- [Liu90] J.Z. Liu, M.D. Lan, P. Klavinns, R.N. Shelton; *Phys. Lett. A* **144**, 265 (1990).
- [Lor02] R. Lortz, Dissertation, Universität Karlsruhe; *Wissenschaftliche Berichte FZKA* 6750, Forschungszentrum Karlsruhe (2002).
- [Lud92] H.A. Ludwig, W.H. Fietz, H. Wühl; *Physica C* **197**, 113 (1992).
- [Lud98] H.A. Ludwig, Dissertation, Universität Karlsruhe; *Wissenschaftliche Berichte FZKA* 6117, Forschungszentrum Karlsruhe (1998).
- [Lüt96] H. Lütgemeier, S. Schmenn, P. Meuffels, O. Storz, R. Schöllhorn, Ch. Niedermayer, I. Heinmaa, Y. Baikov; *Physica C* **267**, 191 (1996).
- [Ma91] Q.Y. Ma, M.T. Schmidt, L.S. Weinman, E.S. Yang, S.M. Sampere, S.W. Chan; *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 390 (1991).
- [Maa87] J. van der Maas, V.A. Gasparov, D. Pavuna; *Nature* **328**, 603 (1987).
- [Mak94] V.I. Makarov, V.Z. Kleiner, O.N. Ovcharenko, N.S. Tereshina, V.A. Finkel, V.N. Golovin, V.V. Derevyanko; *Physica C* **219**, 273 (1994).
- [Mar90] S. Martin, A.T. Fiory, R.M. Fleming, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak; *Phys. Rev. B* **41**, 846 (1990).
- [Mar96] M.K. Marhas, K. Balakrishnan, V. Ganesan, R. Srinivasan; *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 2867 (1996).
- [Met94] J. Metzger; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1994).
- [Mey88a] H.M. Meyer III, D.M. Hill, J.H. Weaver, D.L. Nelson, K.C. Goretta; *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1004 (1988).
- [Mey88b] H.M. Meyer III, D.M. Hill, T.J. Wagener, Y. Gao, J.H. Weaver, D.W. Capone II, K.C. Goretta; *Phys. Rev. B* **38**, 6500 (1988).
- [Mey89] H.M. Meyer III, D.M. Hill, T.J. Wagener, J.H. Weaver, C.F. Gallo, K.C. Goretta; *J. Appl. Phys.* **65**, 3130 (1989).
- [Mei91] C. Meingast, O. Kraut, Th. Wolf, H. Wühl, A. Erb, G. Müller-Vogt; *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1634 (1991).
- [Mei96] C. Meingast; *J. of Low Temp. Phys.* **105**, 1391 (1996).
- [Mil93] A.J. Millis, H. Monien; *Phys. Rev. B* **50**, 16606 (1993).
- [Mon99] D. Monster, P.A. Lindgard, N.H. Andersen; *Phys. Rev. B* **60**, 110 (1999).

- [Mon71] H.C. Montgomery; *J. App. Phys.* **42**, 2971 (1971).
- [Moo88] A.R. Moodenbaugh, Y. Xu, M. Suenaga, T.J. Folkerts, R.N. Shelton; *Phys. Rev. B* **38**, 4569 (1988).
- [Moo02] H.A. Mook, P. Dai, F. Dogan; *Phys. Rev. Lett.* **88**, 97004 (2002).
- [Mos94] J. Mosqueira, A. Diaz, A. Pomar, O. Cabeza, J.A. Veira, J. Maza, F. Vidal; *Physica C* **235**, 1397 (1994).
- [Nad01] A. Nader; *Physica C* **356**, 261 (2001).
- [Nag01] P. Nagel, Dissertation, Universität Karlsruhe; *Wissenschaftliche Berichte FZKA* 6661, Forschungszentrum Karlsruhe (2001).
- [Nir91] A.M. Niraimathi, M.V. Anasuya, T.S. Natarajan, G. Rangarajan; *Ind. J. Pure App. Phys.* **29**, 307 (1991).
- [Nod99] T. Noda, H. Eisaki, S. Uchida; *Science* **286**, 265 (1999).
- [Obs99] B. Obst, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Physik; persönliche Mitteilung (1999).
- [Oya00] H. Oyanagi, N.L. Saini, A. Bianconi; *Int. J. of Mod. Phys. Ind. B* **14**, 3623 (2000).
- [Pas99] V. Pasler, Dissertation, Universität Karlsruhe; *Wissenschaftliche Berichte FZKA* 6415, Forschungszentrum Karlsruhe (1999).
- [Pre94] E. Preisler, J. Bayersdörfer, M. Brunner, J. Bock, S. Elschner; *Supercond. Sci. Technol.* **7**, 389 (1994).
- [Pre91] M.R. Presland, J.L. Tallon, R.G. Buckley, R.S. Liu, N.E. Flower; *Physica C* **176**, 95 (1991).
- [Prad98] A.K. Pradhan, B. Chen, W. Ting, K. Kuroda, K. Nakao, N. Koshizuka; *Supercond. Sci. Technol.* **11**, 441 (1998).
- [Pyk93] N. Pyka, W. Reichardt, L. Pintschovius, S.L. Chaplot, P. Schweiss, A. Erb, G. Müller-Vogt; *Phys. Rev. B* **48**, 7746 (1993).
- [Que95] R. Quenzel; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1995).
- [Ren90] H. Renevier, J.L. Hodeau, T. Fournier, P. Bordet, M. Marezio; *Physica C* **172**, 183 (1990).

- 
- [Ric91] J.P. Rice, J. Giapintzakis, D.M. Ginsberg, J.M. Mochel; *Phys. Rev. B* **44**, 10158 (1991).
- [Röm95] Römpp CD Chemielexikon; Georg Thieme Verlag (1995).
- [Ros91] J. Rossat-Mignod, L.P. Regnault, C. Vettier, P. Bourges, P. Burlet, J. Bossy, J.Y. Henry, G. Lapertot; *Physica C* **185**, 86 (1991).
- [Ryk96] A.I. Rykov, W.J. Jang, H. Unoki, S. Tajima; *Adv. in Supercond.* **VIII**, 341 (1996).
- [Rzc00] M.S. Rzchowski, X.W. Wu; *Phys. Rev. B* **61**, 5884 (2000).
- [Sal98] A.M. Saleh, G. Schindler, C. Sarma, D.G. Haase, C.C. Koch, A.I. Kingon; *Physica C* **295**, 225 (1998).
- [San96] S.C. Sanders, J.W. Ekin, B. Jeanneret; *Adv. in Cryog. Eng.* **42**, 877 (1996).
- [Sal91] B.C. Sales, D.C. Chakoumakos; *Phys. Rev. B* **43**, 12994 (1991).
- [Sch97] S. Schlachter; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1997).
- [Sch03] S. Schlachter, Dissertation, Universität Karlsruhe; *Wissenschaftliche Berichte FZKA* 6821, Forschungszentrum Karlsruhe (2003).
- [Sch89] H. Schmid, E. Burkhardt, B.N. Sun, J.P. Rivera; *Physica C* **157**, 555 (1989).
- [Sch99] P. Schweiss, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Festkörperphysik; persönliche Mitteilung (1999).
- [Sin94] K.K. Singh, D.E. Morris, A.P.B. Sinha; *Physica C* **224**, 231 (1994).
- [Sta94] J. Stanek, A. Szytula, Z. Tomkowicz, A. Bajorek, M. Balanda, M. Guillot; *Physica C* **235**, 383 (1994).
- [Sun90] B. Sundqvist, B.M. Andersson; *Solid State Comm.* **76**, 1019 (1990).
- [Sun94] B. Sundqvist, E.M.C. Nilsson; *Physica C* **235**, 1407 (1994).
- [Sun95] B. Sundqvist, E.M.C. Nilsson; *Phys. Rev. B* **51**, 6111 (1995).
- [Suz89] Y. Suzuki, T. Kusaka, T. Aoyama, T. Yotsuya, S. Ogawa; *Appl. Phys. Lett.* **54**, 666 (1989).
- [Tak89] H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Uchida; *Phys. Rev. B* **40**, 2254 (1989).

- [Tak92] H. Takagi, B. Batlogg, H.L. Kao, J. Kwo, R.J. Cava, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr.; *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2975 (1992).
- [Tak87] K. Takeuchi, Y. Okabe, M. Kawasaki, H. Koinuma; *Jap. J. Appl. Phys.* **26**, 1017 (1987).
- [Tak94] K. Takenaka, K. Mizuhashi, H. Takagi, S. Uchida; *Phys. Rev. B* **50**, 6534 (1994).
- [Tak91] M. Takigawa, A.P. Reyes, P.C. Hammel, J.D. Thompson, R.H. Heffner, Z. Fisk, K.C. Ott; *Phys. Rev. B* **43**, 247 (1991).
- [Tal93] J.L. Tallon, N.E. Flower; *Physica C* **204**, 237 (1993).
- [Tal95] J.L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R.L. Hitterman, J.D. Jorgensen; *Phys. Rev. B* **51**, 12911 (1995).
- [Tal97] J.T. Tallon, G.V.M. Williams, N.E. Flower, C. Bernhard; *Physica C* **287**, 236 (1997).
- [Tar87] J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, L.H. Greene, G.W. Hull, E.M. Vogel; *Phys. Rev. B* **36**, 226 (1987).
- [Ter95] I. Terasaki, Y. Sato, S. Miyamoto, S. Tajima, S. Tanaka; *Phys. Rev. B* **52**, 16246 (1995).
- [Tim99] T. Timusk, B. Statt; *Rep. Prog. Phys.* **62**, 61 (1999).
- [Tom95] Z. Tomkowicz, J. Stanek, A. Szytula, A. Bajorek, M. Balanda, E. Sciesinska, J. Sciesinski, M. Guillot; *J. All. Comp.* **224**, 274 (1995).
- [Tra95] J.M. Tranquada, B.J. Sternlieb, J.D. Axe, N. Ichikawa, A.R. Moodenbaugh, Y. Nakamura, S. Uchida; *Nature* **375**, 561 (1995).
- [Tra97] J.M. Tranquada, J.D. Axe, N. Ichikawa, A.R. Moodenbaugh, Y. Nakamura, S. Uchida; *Phys. Rev. Lett.* **78**, 338 (1997).
- [Tsu00] C.C. Tsuei, J.R. Kirtley; *Rev. Mod. Phys.* **72**, 969 (2000).
- [Tsu93] K. Tsukada, S. Yamasaki, N. Mizutani, G. Uehara, H. Kado, H. Akimoto, T. Ogashiwa; *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **3**, 2965 (1993).
- [Tut99] U. Tutsch, P. Schweiss, R. Hauff, B. Obst, Th. Wolf, H. Wühl; *J. of Low Temp. Phys.* **117**, 951 (1999).
- [Tut02] U. Tutsch, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Physik; persönliche Mitteilung (2002).

- 
- [Vag93] R. Vaglio, C. Attanasio, L. Maritato, A. Ruosi; *Phys. Rev. B* **47**, 15302 (1993).
- [Pau58] L.J. Van der Pauw; *Philips Res. Rep.* **13**, 1 (1958).
- [Vea91] B.W. Veal, A.P. Paulikas; *Physica C* **184**, 321 (1991).
- [Ver94] D. Veretnik, S. Reich; *Physica C* **223**, 227 (1994).
- [Vol66] A.E. Vol, Handbook of binary metallic systems; Editor N.V. Ageev Jerusalem (1966).
- [Vor93] V. Voronkova, Th. Wolf; *Physica C* **218**, 175 (1993).
- [Wan00] H.B. Wang, J. Chen, K. Nakajima, T. Yamahita, P.H. Wu, T. Nishizaki, K. Shibata, N. Kobayashi; *Phys. Rev. B* **61**, 14948 (2000).
- [Web94] T. Weber; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1994).
- [Wei99] K.P. Weiss; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1999).
- [Wel89] U. Welp, M. Grimsditch, H. You, W.K. Kwok, M.M. Fang, G.W. Crabtree, J.Z. Liu; *Physica C* **161**, 1 (1989).
- [Wel90] U. Welp, S. Fleshler, W.K. Kwok, J. Downey, Y. Fang, G.W. Crabtree, J.Z. Liu; *Phys. Rev. B* **42**, 10189 (1990).
- [Wid95] K. Widder, D. Berner, H.P. Geserich, W. Widder, H.F. Braun; *Physica C* **251**, 274 (1995).
- [Wie88] A.D. Wieck; *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1017 (1988).
- [Wil96] G.V.M. Williams, J.L. Tallon; *Physica C* **258**, 41 (1996).
- [Wol97] T. Wolf, A.C. Bornarel, H. K upfer, R. Meier-Hirmer, B. Obst; *Phys. Rev. B* **56**, 6308 (1997).
- [Yam93] Y. Yamada und Y. Shiohara; *Physica C* **217**, 182 (1993).
- [Yam98] K. Yamada, C.H. Lee, K. Kurahashi, J. Wada, S. Wakimoto, S. Ueki, H. Kimura, Y. Endoh, S. Hosoya, G. Shirane, R.J. Birgeneau, M. Greven, M.A. Kastner, Y.J. Kim; *Phys. Rev. B* **57**, 6165 (1998).
- [Yan87] M.F. Yan, R.L. Barns, H.M. O'Bryan Jr., P.K. Gallagher, R.C. Sherwood, S. Jin; *Appl. Phys. Lett.* **51**, 532 (1987).

- [Yao96] X. Yao, K. Ohtsu, S. Tajima, H. Zama, F. Wang und Y. Shiohara; *J. Mater. Res.* **11**, 1120 (1996).
- [Zan88] H.W. Zandbergen, R. Gronsky, G. Thomas; *Phys. Stat. Sol. A* **105**, 207 (1988).
- [Zen97] T. Zenner, Dissertation, Universität Karlsruhe; *Wissenschaftliche Berichte FZKA* 5907, Forschungszentrum Karlsruhe (1997).
- [Zha94] R. Zhao, S. Myhra; *Physica C* **230**, 75 (1994).
- [Zho94] J.P. Zhou, S.M. Savoy, J. Zhao, D.R. Riley, Y.T. Zhu, A. Manthiram, R.K. Lo, D. Borich, J.T. McDevitt; *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 9389 (1994).
- [Zho95] J.P. Zhou, S.M. Savoy, R.K. Lo, J. Zhao, M. Arendt, Y.T. Zhu, A. Manthiram, J.T. McDevitt; *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2900 (1995).
- [Zho97] J.P. Zhou, R.K. Lo, S.M. Savoy, M. Arendt, J. Armstrong, D.Y. Yang, J. Talvacchio, J.T. McDevitt; *Physica C* **273**, 223 (1997).
- [Zib90] A. Zibold, M. Dürbler, H.P. Gesserich, A. Erb, G. Müller-Vogt; *Physica C* **171**, 151 (1990).

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Symmetrie des Ordnungsparameters. . . . .	3
1.2	Lineares Widerstandsverhalten von $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ und $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . . . . .	4
1.3	Allgemeines Phasendiagramm der lochdotierten Hochtemperatursupraleiter. . . . .	5
2.1	Die Einheitszelle von $R_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . . . . .	7
2.2	Gitterparameter und supraleitende Übergangstemperatur $T_c$ in Abhängigkeit der Sauerstoffdotierung $x$ von $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . . . . .	9
2.3	Die für die Sauerstoffordnung maßgeblichen Wechselwirkungen $V_1$ , $V_2$ und $V_3$ . . . . .	10
2.4	Die Erzeugung von Ladungsträgern durch Sauerstoffdotierung nach Veal <i>et al.</i> [Vea91] . . . . .	11
2.5	Mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$ und Ladungsträger in Abhängigkeit von dem Sauerstoffgehalt $x$ . . . . .	12
2.6	$T_c$ -Änderung von $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.58}$ unter Druck. . . . .	13
2.7	Vergleich des Kalt- und Warmdruckeffektes von $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nach Fietz <i>et al.</i> [Fie96]. . . . .	14
2.8	Korrigierte $T_c/T_{c,\max}(n_h)$ -Abhängigkeit mit $T_c$ -Einbruch im unterdotierten Bereich mit aktuellen Daten für Y123 bzw. Nd123 . . . . .	16
3.1	Verschiedene Kontaktgeometrien, wie sie häufig in der Literatur zu finden sind. . . . .	18
3.2	Konfiguration und Ersatzschaltbild der Vier-Punkt-Methode. . . . .	19
4.1	Vereinfachte Darstellung des Prinzips der Entzwilligung von R123-Einkristallen. . . . .	23
4.2	Ein Beispiel für einen Kristall der für eine Entzwilligung vorbereitet wurde. . . . .	24
4.3	Entzwilligungsanlage für Temperaturen bis $400^\circ\text{C}$ . . . . .	25
4.4	Anlage zur Entzwilligung und anschließenden Sauerstoffbeladung von Einkristallen bis zu Temperaturen von $600^\circ\text{C}$ . . . . .	25
4.5	Schematische Darstellung der Verkipfung der Sauerstoffdomänen und der Aufspaltung der Intensitätsmaxima bei Neutronenbeugung. . . . .	26
4.6	Prinzip des Maskenverfahrens zum Aufbringen definierter Kontaktflächen auf der Probenoberfläche. . . . .	28
4.7	Darstellung der Sputteranlage zum Aufbringen der Goldkontaktschichten . . . . .	29
4.8	Ansicht der ab-Flächen mit aufgesputterten Goldkontaktflächen. . . . .	30

4.9	Ablauf des „Wedge-Wedge-Bonding“-Verfahrens. . . . .	31
4.10	Versuch zur Herstellung von "Wire-Bonding"-Kontakten. . . . .	33
4.11	Ansicht einer mit "Wire-Bonding" kontaktierten Probe. . . . .	33
4.12	Geometrische Variablen bei einem „Wire-Bond“-Zugtest in der Ebene des Kontaktdrahtes. . . . .	34
4.13	Beladungsisobaren für Y123 und Nd123 nach Arbeiten von Lindemer <i>et al.</i> [Lin89, Lin95]. . . . .	36
4.14	Sauerstoffgehalt ermittelt anhand von Neutronenbeugungsexperimen- ten. . . . .	36
5.1	Schematische Darstellung der Anlage zur Druckerzeugung bis 1 GPa. . . . .	38
5.2	Ansicht der geklebten Drahtdurchführung, mittels derer die Messdräh- te aus dem Hochdruckbereich geführt werden. . . . .	39
5.3	Zeichnung der Druckzelle mit Anschlussadapter an den Hochdruckbe- reich. . . . .	40
5.4	Detailansicht des Kegelstopfens. . . . .	41
5.5	Gemessener Spannungsabfall im Bereich des Übergangs zur Supra- leitung in Abhängigkeit unterschiedlicher Ströme. . . . .	43
5.6	Vergleich der ac-Suszeptibilitätsmessung und der elektrischen Wider- standsmessung. . . . .	44
6.1	Thermische Ausdehnung längs der drei Achsenrichtungen von Y123 mit einem Sauerstoffgehalt von $x=6.99$ [Nag01, Lor02]. . . . .	46
6.2	Errechneter Korrekturfaktor und der Einfluss auf den spezifischen Wi- derstand bzw. dessen Ableitung. . . . .	48
7.1	Übersicht der Widerstandsmessungen bei Nulldruck an Nd123 und Y123 bei verschiedenen Sauerstoffgehalten $x$ . . . . .	52
8.1	Übergangstemperatur $T_c$ bei verschiedenen Sauerstoffgehalten $x$ . . . . .	54
8.2	Beispiel für die Verschiebung von $T_c$ unter Druck im spezifischen Wi- derstand bzw. dessen Ableitung. . . . .	55
8.3	Vergleich des Kaltdruckeffektes $dT_c/dp_{\text{kalt}}$ . . . . .	56
8.4	Bestimmung des Warmdruckeffektes $dT_c/dp_{\text{warm}}$ . . . . .	57
8.5	Vergleich des Warmdruckeffektes $dT_c/dp_{\text{warm}}$ . . . . .	58
9.1	Die Ableitung des $\text{CuO}_2$ -Ebenenwiderstandes $\rho_a(T)$ nach der Tempe- ratur im überdotierten Bereich. . . . .	61
9.2	Die Ableitung des $\text{CuO}_2$ -Ebenenwiderstandes von Y123 im optimal dotierten Bereich. . . . .	62

---

9.3	Die Ableitung des $\text{CuO}_2$ -Ebenenwiderstandes $\rho_a(T)$ nach der Temperatur von Y123 und Nd123 im unterdotierten Bereich. . . . .	63
9.4	Einfluss hydrostatischen Druckes auf den Spezifischen Widerstand bei $T < T_{Ord}$ . . . . .	64
9.5	Auftragung von $\rho_{ab}$ über $p$ und $T_c$ . . . . .	65
9.6	Einfluss von hydrostatischen Druck auf den spezifischen Widerstand bei $T > T_{Ord}$ . . . . .	66
9.7	Vergleich des Kaltdruck- mit dem Warmdruckeffektes auf den spezifischen Widerstand. . . . .	67
9.8	Vergleich zweier Messungen mit Ladungstransfer bzw. Ladungsträgererzeugung. . . . .	68
9.9	Auftragung von $d\rho/dp$ über den Sauerstoffgehalt. . . . .	69
10.1	Auftragung des spezifischen Widerstandes bei einer festen Temperatur (120 K bzw. 200 K) über der Ladungsträgerkonzentration $n_h$ . . . . .	71
10.2	Vergleich des gemessenen Druckeffektes mit dem errechneten Druckeffekt. . . . .	72
10.3	Errechneter Kalt- bzw. Warmdruckeffekt mittels spezifischer Widerstandsdaten. . . . .	73
10.4	Übersicht der gemessenen $T_c$ -Werte, gemeinsam mit dem Kaltdruckeffekt und dem normierten spezifische Ebenenwiderstand. . . . .	75
10.5	Bei der Trennung von Ladung und Spin auftretende mögliche Streifenphasen nach Carlson <i>et al.</i> [Car02]. . . . .	76
10.6	Anordnung der Streifen entlang der Sauerstoffketten. . . . .	77
10.7	Das Phasendiagramm der HTSL nach Emery <i>et al.</i> und Carlson <i>et al.</i> [Eme97, Car02]. . . . .	78