

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
**Technik und Umwelt**  
Wissenschaftliche Berichte  
FZKA 6064

**Ungewöhnliche  
Tieftemperatureigenschaften  
von n-dotiertem Nd-Kuprat**

ERIC MAISER

Institut für Nukleare Festkörperphysik

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
1998

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH**  
**Postfach 36 40, 76021 Karlsruhe**

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

ISSN 0947-8620

# Ungewöhnliche Tieftemperatureigenschaften von n-dotiertem Nd-Kuprat

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

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. ERIC MAISER  
aus Edenkoben

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1997  
Referent: Prof. Dr. H. Rietschel  
Korreferent: Prof. Dr. H. v. Löhneysen

*Für Gaby & Marcel*

# Ungewöhnliche Tieftemperatureigenschaften von n-dotiertem Nd-Kuprat

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Ursache niederenergetischer magnetischer Anregungen im Elektron-dotierten Hochtemperatursupraleiter  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.23$ ) nachgegangen, die sich mit zunehmender Dotierung  $x$  in ungewöhnlich großen elektronischen Beiträgen  $\gamma$  zur spezifischen Wärmekapazität niederschlagen. Dazu wurden, neben Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der spezifischen Wärme bei verschiedenen Cer-Konzentrationen, insbesondere elektrische Transporteigenschaften normalleitender, überdotierter Einkristalle und dünner Filme bis mK-Temperaturen in Magnetfeldern bis 11 T untersucht. Die Qualität der Proben wird ausführlich dokumentiert.

Alle Ce-dotierten Proben ( $x \geq 0.05$ ) zeigen bei Temperaturen unterhalb von 300 mK einen linearen Term  $\gamma T$ . Dieser erreicht für  $0.05 \leq x \leq 0.14$  Werte zwischen 0.3 und 0.6 J/K<sup>2</sup> pro mol Nd, die für höhere Konzentrationen sprunghaft auf 3 bis über 4 J/K<sup>2</sup> pro mol Nd bei  $x = 0.2$  anwachsen. Die magnetische Suszeptibilität von  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  nimmt im gleichen Bereich tiefer Temperaturen Pauli charakter an. Magnetische Felder über 2 T führen bei  $x = 0.2$  zur schnellen Unterdrückung des hohen  $\gamma$ . Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen verhält sich wie die zweidimensionaler Metalle.  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  zeigt einen positiven Hallkoeffizienten, der unterhalb von 1 K temperaturunabhängig ist. Der Magnetowiderstand in Feldern parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen fällt oberhalb von 1 K monoton ab, während er unterhalb von 500 mK bei 2 T ein Maximum erreicht. Im Gegensatz dazu zeigt  $\text{Pr}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  mit unmagnetischem Pr einen um Größenordnungen kleineren linearen Term der spezifischen Wärme und einen monoton negativen Magnetowiderstand. Offenbar ist die Wechselwirkung zwischen Leitungselektronen und Nd-Momenten sowohl für das Auftreten des Maximums im Magnetowiderstand als auch für die großen  $\gamma$  verantwortlich. Magnetowiderstand und spezifische Wärme von überdotiertem  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  wechseln ihr Verhalten signifikant in den gleichen Temperatur- und Feldbereichen, ein ursächlicher Zusammenhang liegt daher nahe.

$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  weist Signaturen auf, wie sie für konventionelle Schwer-Fermionen-Systeme typisch sind, deren Zustandekommen sich vom Mechanismus in klassischen Kondogitern aber unterscheiden muß. Die Interpretation von  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  als Prototyp eines *neuartigen* Schwer-Fermionen-Systems (Fulde *et al.*) ist jedoch nicht unumstritten. Die Experimente werden zusammen mit Daten aus Neutronenstreuung (Loewenhaupt *et al.*) und Myonen-Spin-Relaxation (Hillberg, Litterst *et al.*) im Rahmen der vorgeschlagenen theoretischen Modelle diskutiert. Der auf Spinglasverhalten basierende Ansatz (Thalmeier) erscheint dabei unwahrscheinlich. Weitere Klärung des Einflusses der Nd-Cu-Kopplung auf die Tieftemperatureigenschaften von  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  kann aus zukünftigen Messungen an magnetisch verdünnten Systemen  $(\text{Nd}_{1-y}M_y)_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  mit  $M = \text{La}, \text{Eu}$  erwartet werden.

# Peculiar low-temperature properties of n-doped Nd cuprate

## Abstract

The main topic of this thesis is an inquiry into the origin of low-energy excitations of the electron-doped high-temperature superconductor  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.23$ ) which lead to anomalously high electronic contributions  $\gamma$  to the specific heat. Apart from studies on the temperature and magnetic-field dependence of the specific heat at various cerium concentrations, especially electrical transport properties of normal conducting, overdoped single crystals and thin films have been investigated down to mK temperatures in magnetic fields up to 11 T. Sample quality played a crucial role and is reported in detail.

For all Ce-doped samples ( $x \geq 0.05$ ) a linear term  $\gamma T$  was found at temperatures below 300 mK, with  $0.3 \text{ J/K}^2 \leq \gamma \leq 0.6 \text{ J/K}^2$  per mole Nd for  $0.05 \leq x \leq 0.14$ , steeply rising to giant values for higher Ce concentrations, reaching over  $4 \text{ J/K}^2$  per mol Nd for  $x = 0.2$ . Moreover, the magnetic susceptibility of  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  is Pauli-like in the low-temperature regime. Applied magnetic fields exceeding 2 T cause a rapid suppression of the high  $\gamma$  value in  $x = 0.2$  samples. The temperature dependence of the electrical resistivity parallel to the  $\text{CuO}_2$  planes corresponds to that of two-dimensional metals.  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  shows a positive Hall coefficient, being temperature independent below 1 K. The magnetoresistance in magnetic fields parallel to the  $\text{CuO}_2$  planes is monotonously negative at temperatures above 1 K, whereas it reaches a maximum at 2 T below 500 mK. In contrast,  $\text{Pr}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  with nonmagnetic Pr exhibits a specific-heat  $\gamma$  term orders of magnitude smaller and a negative magnetoresistance. Obviously, the interaction between conduction electrons and Nd moments is responsible for the appearance of the magnetoresistance maximum as well as the high  $\gamma$  values. The significant changes of magnetoresistance and specific heat of overdoped  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  in the same temperature and field ranges strongly suggest a common origin for the observed phenomena.

Thus,  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  shows features typical for conventional heavy-fermion systems, although this must be achieved by a mechanism completely different from the one in classical Kondo systems. However, the interpretation of  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  in terms of a *new type* of heavy-fermion system (Fulde *et al.*) is not undisputed. The measurements presented in this work along with data from neutron scattering (Loewenhaupt *et al.*) and muon-spin relaxation experiments are discussed within the framework of current theoretical models. The ansatz based on spin-glass behavior (Thalmeier) appears rather unlikely. Further clarification of the involvement of the Nd-Cu interaction on the low-temperature properties of  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  is expected from future measurements on magnetically diluted systems  $(\text{Nd}_{1-y}M_y)_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $M = \text{La}, \text{Eu}$ ).

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> . . . . .	1
<b>2. Grundlagen</b> . . . . .	3
2.1 Elektrischer Transport in Festkörpern . . . . .	3
2.1.1 Elektrischer Widerstand und Magnetowiderstand . . . . .	4
2.1.2 Halleffekt . . . . .	6
2.2 Spingläser und Schwer-Fermionen-Systeme: Ein Überblick . . . . .	7
2.2.1 Schwer-Fermionen-Systeme . . . . .	7
2.2.2 Spingläser . . . . .	13
<b>3. Die Elektron-dotierten Hochtemperatursupraleiter</b> . . . . .	17
3.1 Kristallstruktur und Phasendiagramm . . . . .	17
3.2 Besonderheiten . . . . .	20
3.3 Magnetismus . . . . .	21
3.4 Die Sonderrolle des $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	24
<b>4. Präparation und Charakterisierung der Proben</b> . . . . .	29
4.1 Polykristalle . . . . .	31
4.2 Einkristalle . . . . .	33
4.3 Dünne Schichten . . . . .	35

<b>5. Vorbereitung und Durchführung der Experimente</b> . . . . .	43
5.1 Kalorimetrie . . . . .	44
5.2 Magnetische Suszeptibilität . . . . .	45
5.3 Elektrischer Widerstand, Magnetowiderstand und Halleffekt . . . . .	45
<b>6. Ergebnisse und Diskussion</b> . . . . .	51
6.1 Spezifische Wärme und magnetische Suszeptibilität . . . . .	52
6.2 Elektrischer Widerstand . . . . .	59
6.3 Magnetowiderstand und Halleffekt . . . . .	66
6.3.1 Magnetfeld parallel zu den $\text{CuO}_2$ -Ebenen . . . . .	66
6.3.2 Magnetfeld senkrecht zu den $\text{CuO}_2$ -Ebenen . . . . .	72
6.4 Schwere Fermionen vs. Spinglas: Die theoretischen Modelle . . . . .	80
6.4.1 Schwere Fermionen I.: Tornow <i>et al.</i> . . . . .	80
6.4.2 Schwere Fermionen II.: Igarashi <i>et al.</i> . . . . .	83
6.4.3 Spinglas: Thalmeier <i>et al.</i> . . . . .	84
6.5 Spindynamik und magnetische Korrelationen in NCCO . . . . .	86
6.5.1 Neutronenstreuung . . . . .	86
6.5.2 Myonen-Spin-Relaxation . . . . .	87
<b>7. Zusammenfassung</b> . . . . .	91
<b>Anhang</b>	95
<b>A. Erweiterter supraleitender Konzentrationsbereich in <math>\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4</math>?</b> .	97
<b>Literatur</b>	101

# 1

## Einleitung

Seit ihrer Entdeckung durch Bednorz und Müller [1] sind die Hochtemperatursupraleiter auf Kupratbasis Gegenstand intensiver Forschung. Sowohl die Überwindung der Schwierigkeiten der Materialpräparation, als auch die Entwicklung eines umfassenden theoretischen Verständnisses für die Eigenschaften dieser komplexen Systeme ist trotz der vielen Erfolge der letzten zehn Jahre noch nicht in befriedigender Weise geglückt. Grundsätzliche Fragen nach dem Kopplungsmechanismus und der Symmetrie des supraleitenden Ordnungsparameters, die in klassischen Supraleitern unumstritten sind, werden für die Kupratsupraleiter nach wie vor kontrovers diskutiert.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft, die Hochtemperatursupraleiter markant von klassischen Supraleitern unterscheidet, ist, neben kleiner Kohärenzlänge und ausgeprägter Anisotropie, die Anwesenheit fluktuierender, antiferromagnetisch korrelierter Cu-Momente in Koexistenz mit der Supraleitung [2–5]. Im Gegensatz zur Koexistenz von Antiferromagnetismus und Supraleitung in klassischen Supraleitern, in denen die Leitungselektronen, die Supraströme tragen, räumlich getrennt von magnetischen Atomen sind [6], befinden sich in Kupraten die Träger der Supraströme zusammen mit den Cu-Momenten in *denselben* CuO<sub>2</sub>-Ebenen. Daneben können verschiedene supraleitende Kupratsysteme auch magnetische Selten-Erd-Atome enthalten, ohne deren Sprungtemperaturen nennenswert herabzusetzen. Zu diesen Verbindungen zählt die Gruppe der Elektron-dotierten Kuprate  $Ln_{2-x}M_xCuO_4$ , mit  $Ln = Pr, Nd, Sm, Eu$  und  $M = Ce, Th$ . Während im System YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>, bei Ersatz von Y durch magnetische Seltene Erden, die magnetischen Wechselwirkungen zwischen Selten-Erd-Untergitter und Cu-Momenten nur schwach ausgeprägt sind [7, 8], können sich in den Elektron-dotierten Verbindungen ungewöhnliche Effekte durch eine starke Kopplung von Selten-Erd-Momenten und Cu-Spins ergeben.

Ein besonders interessanter Fall ist das System Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>, mit dessen Tieftemperaturverhalten sich die vorliegende Arbeit auseinandersetzt: Unterhalb von 10 K beobachtet man in Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> eine Anomalie in der spezifischen Wärme [9, 10]. Die Interpretation dieser Anomalie als Schottky-Anomalie [11] wurde auf eine Aufspaltung des untersten Nd-Kristallfeld-Dubletts durch die Wechselwirkung von Nd-Momenten und antiferromagnetisch geordneten Cu-Momenten zurückgeführt und konnte durch weitere Untersuchungen bestätigt werden [12–15]. Die Tieftemperaturordnung der Nd-Momente wird demnach durch die Wechselwirkung mit den geordneten Cu-Momenten induziert.

Bei Dotierung des Systems mit Ce wird die Ordnungstemperatur der Cu-Momente sukzessive unterdrückt, um bei  $x \gtrsim 0.14$  ganz zu verschwinden [16, 17]. Untersuchungen der spezifischen Wärme von  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  offenbarten überraschenderweise das Fortbestehen einer Tieftemperaturanomalie über den gesamten Dotierungsbereich, die große Ähnlichkeit mit der Anomalie in  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  hat [9, 10, 18]. Darüberhinaus taucht unterhalb von etwa 300 mK ein linearer Term  $\gamma T$  auf, der für  $x \gtrsim 0.15$  gigantische Werte von  $\gamma \simeq 4 \text{ J/K}^2$  pro mol Nd annimmt. Gleichzeitig wurde ein Abflachen der magnetischen Suszeptibilität von Curie-Weiß- zu temperaturunabhängigem Pauli-Verhalten unterhalb von  $T \simeq 300 \text{ mK}$  in  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  beobachtet [18]. Diese Ergebnisse weisen große Ähnlichkeit zu Schwer-Fermionen-Systemen auf [19]. Eine Erklärung dieses Phänomens wurde im Rahmen einer Theorie unternommen, die auf der Wechselwirkung zwischen Nd-Momenten und *stark korrelierten* Leitungselektronen der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen basiert, ein Mechanismus, der sich von dem klassischer Kondo-Gitter unterscheidet [20, 21]. Ein alternativer Ansatz begründet sich auf die Konkurrenz von Nd-Nd- und Nd-Cu-Wechselwirkung, die zu Unordnung und Spinfrustration, einem Charakteristikum von Spingläsern, führt und die hohen  $\gamma$ -Werte möglicherweise ebenfalls erklären kann [22, 23].

In der vorliegenden Arbeit werden neue experimentelle Fakten zum ungewöhnlichen Tieftemperaturverhalten des  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  vorgestellt. Zusätzliche kalorimetrische Untersuchungen verfolgen die Entwicklung des  $\gamma$ -Terms dotierungsabhängig und unter äußeren magnetischen Feldern. Dazu kamen erstmals Einkristalle zum Einsatz. Der Schwerpunkt der Arbeit widmet sich jedoch der Frage, inwiefern sich Effekte des Ladungstransports im „Schwer-Fermion-artigen“ Tieftemperaturzustand des  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  zeigen. Dazu wurden elektrischer Widerstand und Magnetowiderstand normalleitender Einkristalle und orientierter Dünnschichten untersucht. Überdies wurden Hallmessungen an strukturierteren Filmen durchgeführt. Der quasi-zweidimensionale Charakter, Inhomogenitäten und die daraus resultierende Neigung zu filamentärer Supraleitung sowie die Fluktuation der Cu-Momente im metallischen Regime machen eine Unterscheidung dieser Effekte von den Auswirkungen der Wechselwirkung von Nd und Cu-Momenten auf elektrische Transporteigenschaften schwierig.  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  wurde als Referenzsubstanz eingesetzt, da aufgrund des fehlenden Pr-Momentes in diesem Material keine Wechselwirkung mit den Cu-Momenten auftreten kann, sonst aber gleiches Verhalten erwartet wird.

Kapitel 2 führt, neben Grundlagen zum elektrischen Transport, in die Phänomenologie von Schwer-Fermionen-Systemen und Spingläsern ein, um im Verlauf der Arbeit Parallelen und Gegensätze dieser Systeme zu  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  aufzeigen zu können. Kapitel 3 beschreibt physikalische Eigenschaften der Verbindungsgruppe  $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  und geht auf Besonderheiten von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  ein. Kapitel 4 diskutiert Aspekte der Materialpräparation und stellt die Methoden vor, die zum Erzielen hoher Probenqualität für diese Arbeit eingesetzt wurden. Die Vorbereitung der Proben zur Messung, Kontaktierung und Filmstrukturierung, sowie Versuchsaufbauten sind Thema des Kapitels 5. In Kapitel 6 werden schließlich Resultate der Untersuchungen der spezifischen Wärme, der magnetischen Suszeptibilität und des elektrischen Transports vorgestellt und zusammen mit Messungen inelastischer Neutronenstreuung und  $\mu\text{SR}$  im Rahmen der theoretischen Modelle analysiert. Kapitel 7 faßt die Ergebnisse zusammen.

# 2

## Grundlagen

### 2.1 Elektrischer Transport in Festkörpern

Das Sommerfeldmodell des freien Elektronengases behandelt Elektronen als unabhängige Teilchen, die der Fermi-Statistik unterliegen und, wie Atome eines idealen Gases, nicht in Wechselwirkung miteinander treten („Fermi-Gas“). Die Beschreibung der Dynamik von Kristallelektronen in einem Festkörper wird durch die Erweiterung dieses Modells unter Berücksichtigung des periodischen Gitterpotentials erreicht (Bloch-Elektronen). Dieses Einteilchenbild unabhängiger Elektronen muß im Falle von Korrelationen der Elektronen untereinander modifiziert werden. Landau [24, 25] entwickelte dazu das Konzept der „*Fermiflüssigkeit*“: Die Anregungen eines Systems wechselwirkender Fermionen werden durch die Einführung von *Quasiteilchen* eindeutig auf die Anregungen der Teilchen eines nichtwechselwirkenden Fermigases zurückgeführt. Die makroskopischen Eigenschaften des Systems können dabei mit einigen wenigen Parametern, wie der effektiven Masse  $m^*$  der Quasiteilchen und den sog. Landau-Parametern, modelliert werden. Die Bewegung der Quasiteilchen wird durch eine verallgemeinerte, Boltzmann-artige Transportgleichung beschrieben [26–28].

Der Transport im Festkörper findet unter der entgegengesetzten Wirkung von treibenden äußeren Feldern und hemmenden Stößen auf die Ladungsträger statt. Die Boltzmann-Gleichung beschreibt die Veränderung der Gleichgewichtsverteilung  $f_0(\mathbf{k})$  der Ladungsträger, der Fermiverteilung, durch diese konkurrierenden Einflüsse. Im Relaxationszeitansatz werden die Auswirkungen der Streuprozesse summarisch mit einer Relaxationszeit  $\tau(\mathbf{k})$  erfaßt, mit der das System nach einer äußeren Störung in den Gleichgewichtszustand zurückfindet. Mit einem äußeren elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  ergibt sich die stationäre Nichtgleichgewichtsverteilung

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k}) + \frac{e}{\hbar} \tau(\mathbf{k}) \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0(\mathbf{k}) . \quad (2.1)$$

### 2.1.1 Elektrischer Widerstand und Magnetowiderstand

Bei der Betrachtung des elektrischen Stromes durch einen Festkörper genügt die Lösung von Gl. 2.1 in linearisierter Form, d. h.  $\nabla_{\mathbf{k}}f(\mathbf{k}) \simeq \nabla_{\mathbf{k}}f_0(\mathbf{k})$ . Daraus kann mit der Stromdichte  $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$  ein Ausdruck für die elektrische Leitfähigkeit hergeleitet werden: Für die vereinfachende Annahme einer sphärischen Fermifläche und einer konstanten effektiven Masse  $m^*$  erhält man den Drude-ähnlichen Ausdruck [29]

$$\sigma = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar} \iint_{E=E_F} v(\mathbf{k})\tau(\mathbf{k})dA = \dots = \frac{ne^2\tau(E_F)}{m^*}, \quad (2.2)$$

wobei nur noch Geschwindigkeiten  $v(E_F)$  und Relaxationszeiten  $\tau(E_F)$  von Elektronen auf der Fermifläche auftauchen.  $n$  bezeichnet die Ladungsträgerdichte.<sup>1</sup> Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands eines Metalls folgt aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten. Die Matthiessen-Regel besagt, daß die reziproken Relaxationszeiten voneinander unabhängiger Streumechanismen aufsummiert werden dürfen. Da für den spezifischen elektrischen Widerstand  $\rho = \sigma^{-1} \propto \tau^{-1}$  gilt, bedeutet das die Summation über einzelne Widerstandsbeiträge zum Gesamtwiderstand der Probe.

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{e-p}(T) + \rho_{e-e}(T). \quad (2.3)$$

$\rho_0$  bezeichnet den temperaturunabhängigen Restwiderstandsbeitrag aus der Streuung an Gitterfehlern,  $\rho_{e-p}$  und  $\rho_{e-e}$  die Widerstände aufgrund von Elektron-Phonon- und Elektron-Elektron-Streuung. In einfachen Metallen dominiert bei höheren Temperaturen der phononische Streuanteil, dessen Temperaturabhängigkeit die Bloch-Grüneisen-Formel beschreibt ( $T \gg \Theta_D$ :  $\rho_{e-p} \propto T$ ,  $T \ll \Theta_D$ :  $\rho_{e-p} \propto T^5$ , mit der Debyetemperatur  $\Theta_D$ ). Der elektrische Widerstandsbeitrag aufgrund von Elektron-Elektron-Streuung verläuft quadratisch mit der Temperatur. Erniedrigung der Dimensionalität des elektrischen Transports, Quanteneffekte und magnetische Verunreinigungen (Kondoeffekt) verändern diesen Kurvenverlauf drastisch, insbesondere bei tiefen Temperaturen.

Äußere magnetische Felder ändern die Energie der Ladungsträger nicht direkt, beeinflussen aber deren Verteilungsfunktion und daher mittelbar den elektrischen Widerstand. Im angelegten Magnetfeld  $\mathbf{B}$  umlaufen die Kristallelektronen die Fermifläche mit der Zyklotronresonanzfrequenz  $\omega_c = eB/m^*$ . Man mißt in Abhängigkeit von Betrag und Richtung von  $\mathbf{B}$  einen Zusatzbeitrag

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} = \frac{\rho(\mathbf{B}) - \rho(0)}{\rho(0)}, \quad (2.4)$$

der auf den Widerstand im feldfreien Fall bezogen wird und bezeichnet diesen als Magnetowiderstand. Man unterscheidet zwischen longitudinalem Magnetowiderstand, bei dem Strom- und Feldrichtung parallel verlaufen, und transversalem Magnetowiderstand, wo beide senkrecht zueinander ausgerichtet sind. Übersichtliche theoretische Darstellungen

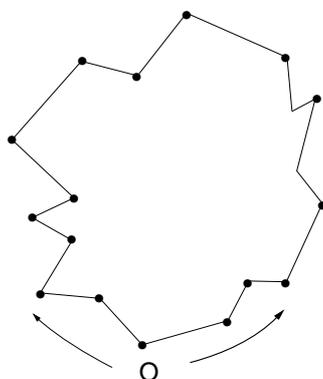
<sup>1</sup> Im allgemeinen Falle variieren  $v(\mathbf{k})$  und  $\tau(\mathbf{k})$  und damit auch  $m^*$  auf der Fermifläche, was die Integration über die Fermifläche erheblich kompliziert. Für anisotrope Materialien ist  $\sigma$  ein Tensor.

erhält man nur für die Grenzfälle schwacher ( $\omega_c\tau \ll 1$ ) und starker ( $\omega_c\tau \gg 1$ ) reduzierter Felder, wobei zur genauen Berechnung sowohl  $E(\mathbf{k})$  als auch  $\tau(\mathbf{k})$  bekannt sein müssen.

Gilt  $\omega_c\tau \ll 1$  (hohe Temperaturen, hohe Defektkonzentration), legen die Ladungsträger zwischen zwei Streuprozessen nur kurze Stücke auf der Fermifläche zurück, so daß Informationen über deren Topologie nicht erwartet werden können. In kleinen Feldern findet man unter der Annahme einer isotropen Relaxationszeit  $\tau(E)$  die Kohler'sche Regel, nach der der Magnetowiderstand nur noch eine Funktion des reduzierten Feldes  $F(B/\rho_0)$  bzw.  $f(\omega_c\tau)$  ist. Für gewöhnliche Metalle ergibt sich in kleinen Feldern sowohl für den longitudinalen als auch den transversalen Magnetowiderstand eine  $B^2$ -Abhängigkeit.

Wenn  $\omega_c\tau \gg 1$  (tiefe Temperaturen, niedrige Defektkonzentration, hohe Felder), legen die Ladungsträger zwischen Streuprozessen mehrere Umläufe im  $\mathbf{k}$ -Raum zurück. Die Ergebnisse sind daher stark von der Struktur der Fermifläche abhängig. Der longitudinale Magnetowiderstand strebt einem Sättigungswert zu. In transversaler Geometrie unterscheidet man generell zwischen offenen und geschlossenen Bahnen (*orbits*), zwischen kompensierten und un kompensierten Metallen<sup>2</sup> und findet für die jeweils zuerst genannten Fälle eine unbeschränkt mit  $B^2$  anwachsende Feldabhängigkeit, ansonsten Sättigung.<sup>3</sup>

Magnetische Wechselwirkungen, Supraleitung, Dimensionalität, Geometriefaktoren und Quanteneffekte führen zu einer Vielzahl von zusätzlichen Beiträgen, die sich in reichen Strukturen des Magnetowiderstandsverlaufs niederschlagen und die vorgenannten Feldabhängigkeiten vollständig überdecken können [30].



**Abb. 2.1:** Schematische Darstellung des Zustandekommens schwacher Lokalisierung: Ein Quanteninterferenzeffekt.

Quanteninterferenzeffekte [31–34] treten auf, sobald die elastische mittlere freie Weglänge  $l$  klein gegenüber den geometrischen Abmessungen der Probe sind. Der Elektronentransport in solchen Systemen folgt nicht mehr klassischen Trajektorien, sondern findet diffus statt, so daß eine Boltzmann-artige Beschreibung nicht mehr ausreicht. In einem quasiklassischen Bild<sup>4</sup> hat ein Elektron eine endliche Wahrscheinlichkeit, wieder zu seinem Ausgangspunkt  $O$  zurückzugelangen: Der geschlossene Pfad in Abb. 2.1 kann in

<sup>2</sup> Sind mehrere Bänder, Elektron- und Loch-artige vorhanden, so bezeichnet man Metalle, für die  $n_e = n_h$  gilt, als kompensiert und solche mit  $n_e \neq n_h$  als un kompensiert.

<sup>3</sup> Das ideale, freie Elektronen-Gas zeigt keinen Magnetowiderstand.

<sup>4</sup> Die Fermiwellenlänge  $\lambda_F \ll l$ . Die Elektronen werden als Wellenpakete beschrieben, deren Schwerpunkte sich auf klassischen Pfaden bewegen.

zwei Richtungen durchlaufen werden. Bezeichnet  $\Psi_1$  die Wahrscheinlichkeitsamplitude im Uhrzeigersinn,  $\Psi_2$  die gegen den Uhrzeigersinn zu  $O$  zurückzukommen, so errechnet sich die totale Rückkehrwahrscheinlichkeit

$$W = |\Psi_1 + \Psi_2|^2 = |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2 + \Psi_1\Psi_2^* + \Psi_2\Psi_1^*,$$

wobei die beiden letzten Terme Interferenzterme sind, die zusätzlich zu den klassischen Termen auftauchen. Im Falle elastischer Streuung, d. h. wenn die Phasenkohärenzlänge<sup>5</sup>  $L_\varphi$  größer als die mittlere freie Weglänge wird  $l$ , ist diese Rückkehrwahrscheinlichkeit um die Interferenzterme erhöht und führt zu einer Reduzierung der Leitfähigkeit. Dieser Effekt wird als *schwache Lokalisierung* bezeichnet. In quasi-zweidimensionalen Systemen<sup>6</sup> findet man logarithmische Korrekturen zur Tieftemperaturleitfähigkeit [31,32]. Jeder Prozeß, der die Phasenkohärenz der Wellenfunktionen zerstört, reduziert diesen Effekt: Magnetischer Fluß, der den geschlossenen Pfad durchdringt, führt z. B. zu einer relativen Phasenverschiebung  $\propto e\Phi/h$  in zwei entgegengesetzt umlaufenden Wellenpaketen und unterdrückt so die schwache Lokalisierung mit zunehmendem Magnetfeld: Man beobachtet einen *negativen* Magnetowiderstand [32].

Ein anderer Quanteninterferenzeffekt wird durch die Coulomb-Wechselwirkung der Ladungsträger hervorgerufen und hat seinen Ursprung in deren verzögertem Abschirmverhalten im diffusen Regime [33]. In quasi-zweidimensionalen Systemen führt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, wie die schwache Lokalisierung, zu einem logarithmischen Anstieg des Widerstandes mit sinkender Temperatur, so daß beide durch Widerstandsmessungen alleine nicht unterschieden werden können. Richtungsabhängige Magnetowiderstandsmessungen lösen dieses Problem: Äußere Magnetfelder bewirken im Falle der 2D Elektron-Elektron-Wechselwirkung einen isotropen, positiven Magnetowiderstand aufgrund der Zeemann-Aufspaltung [31].

### 2.1.2 Halleffekt

Ein elektrisches Feld  $\mathbf{E}_H = R_H(\mathbf{B} \times \mathbf{j})$  kompensiert die Lorentzkraft auf die Ladungsträger einer Probe, die bei transversalen Magnetfeldkonfigurationen senkrecht zur Stromrichtung auftreten. Der Koeffizient  $R_H$  heißt Hallkoeffizient. Im allgemeinen Falle ergibt er sich aus einer komplizierten Mittelung der lokalen Krümmung der Fermifläche. Streng genommen muß auch hier, wie beim Magnetowiderstand, zwischen den Fällen  $\omega_c\tau \ll 1$  und  $\omega_c\tau \gg 1$ , offenen und geschlossenen Orbits, kompensierten und un kompensierten Metallen unterschieden werden. Einen vollständigen Überblick gibt Hurd [35,36]. Für eine Probe mit angelegtem  $\mathbf{B}$ -Feld in  $z$ -Richtung und Strom in  $x$ -Richtung mißt man einen Hallwiderstand  $\rho_{xy} = E_y/j_x = R_H B_z$  in  $y$ -Richtung. Für ein einzelnes Band mit geschlossenen Orbits und  $\omega_c\tau \gg 1$  ergibt sich der klassische Drude-Ausdruck mit  $R_H = -1/n_e e$  für

<sup>5</sup> Die mittlere Strecke, auf der ein Leitungselektron seine Phasenkohärenz verliert, d. h. inelastisch oder durch Umklappen von Spins gestreut wird.

<sup>6</sup> In bezug auf die schwache Lokalisierung sind das Systeme, deren Abmessungen in eine Raumrichtung klein im Vergleich zur Phasenkohärenzlänge  $L_\varphi$  sind.

Elektronen und  $R_H = +1/n_h e$  für Löcher, der nur noch von der Ladungsträgerdichte  $n$  abhängt.

Folgende Erweiterungen sind für die in dieser Arbeit besprochenen Materialien wichtig: In einem Zweiband-Modell, mit einem Elektron- und einem Loch-artigen Band<sup>7</sup> ergibt sich [29]

$$R_H = \frac{R_{He}\rho_h^2 + R_{Hh}\rho_e^2 + R_{He}R_{Hh}(R_{He} + R_{Hh})B^2}{(\rho_e + \rho_h)^2 + (R_{He} + R_{Hh})^2 B^2}. \quad (2.5)$$

In magnetischen Materialien tritt zusätzlich zum normalen Lorentzbeitrag  $R_H^L$  ein anomaler Halleffekt auf, der durch die Asymmetrie der Spin-Orbit-Streuung (*skew scattering*) hervorgerufen wird [35, 37]. Phänomenologisch wird dem durch Hinzusaddieren eines Terms, der von der Magnetisierung abhängt, Rechnung getragen:

$$\rho_{xy} = \tilde{R}_H B = R_H^L B + 4\pi R_S M, \quad (2.6)$$

$R_S$  heißt spontaner Hallkoeffizient.

Anhand dieser Gleichungen wird klar, daß der Hallwiderstand, abweichend vom Drude-Bild, neben einer ausgeprägten Temperaturabhängigkeit auch starke Abweichungen von linearem Verhalten in  $\mathbf{B}$  aufweisen kann.

## 2.2 Spingläser und Schwer-Fermionen-Systeme: Charakteristische Eigenschaften und Modelle

Im folgenden soll kurz auf Phänomenologie und theoretische Ansätze zur Beschreibung von Spingläsern und Schwer-Fermionen-Systemen eingegangen werden. Beide Materialklassen sind seit geraumer Zeit Gegenstand intensiver Forschung. So sind im Laufe der letzten Jahre viele ausgezeichnete Übersichtsartikel erschienen, die umfassend in diese Gebiete einführen. Wir haben die wichtigsten, für diese Arbeit relevanten Aspekte daraus zusammengetragen und verweisen für eine über dieses Kapitel hinausgehende Darstellung auf die Literatur.

### 2.2.1 Schwer-Fermionen-Systeme

Grewe und Steglich [19] geben einen Gesamtüberblick über dieses Gebiet. Steglich *et al.* [38–41], Stewart [42], Fisk *et al.* [43, 44] und v. Löhneysen [27, 45] besprechen hauptsächlich experimentelle Aspekte. Hewson [46], Fulde *et al.* [47, 48] und Zwicknagl [49, 50] behandeln die theoretische Seite.

<sup>7</sup> Es gelten folgende Restriktionen: Jedes Band hat eine charakteristische Mobilität  $\mu = e\tau/m^*$ , Interbandübergänge sind nicht erlaubt und die individuellen Beiträge eines Bandes zur elektrischen Gesamtleitfähigkeit werden als additiv vorausgesetzt:  $\sigma = \sigma_e + \sigma_h$  [35].

Als Schwer-Fermionen-Systeme bezeichnet man eine Klasse meist intermetallischer Verbindungen, deren physikalische Eigenschaften im Vergleich zu gewöhnlichen Metallen markante Anomalien aufweisen. Elemente mit partiell gefüllten f-Schalen (4f: Ce, Yb; 5f: U, Pu, Np) sind der wesentliche Baustein dieser Legierungen. Die Systeme zeichnen sich durch eine Temperaturskala  $T^*$  der Größenordnung 10 K aus, auf der drastische Änderungen, beispielsweise in der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands  $\rho(T)$ , der spezifischen Wärme  $C_p(T)$  und der magnetischen Suszeptibilität  $\chi(T)$ , stattfinden:

In gewöhnlichen Metallen fällt der elektrische Widerstand mit sinkender Temperatur von Werten der Größe  $1 - 10 \mu\Omega\text{cm}$  monoton ab und mündet bei tiefen Temperaturen in den konstanten Restwiderstandsbeitrag  $\rho_0$  ein. In Schwer-Fermionen-Systemen dagegen liegt  $\rho(300\text{ K})$  bei höheren Werten ( $\approx 100 \mu\Omega\text{cm}$ ), bleibt beim Abkühlen nur schwach  $T$ -abhängig oder steigt sogar an, verläuft dann über ein Maximum bei der charakteristischen Temperatur  $T^*$ , um bei tiefen Temperaturen steil abzufallen. Für  $T \ll T^*$  folgt der Widerstand einer quadratischen Temperaturabhängigkeit  $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$  mit einer sehr großen Materialkonstante  $A$ .

Der Sommerfeldkoeffizient  $\gamma$  des linearen elektronischen Terms der spezifischen Wärme von Metallen spiegelt im Einteilchenbild freier Elektronen die Zustandsdichte  $N(E_F)$  an der Fermikante:

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F) = \frac{1}{3} \left( \frac{k_B}{\hbar} \right)^2 k_F m_0, \quad (2.7)$$

wobei  $k_F$  die Fermi-Wellenzahl und  $m_0$  die Elektronenmasse darstellt.<sup>8</sup>  $\gamma$  ist in normalen Metallen temperaturunabhängig und bewegt sich um Werte von  $1 \text{ mJ/molK}^2$  ( $\gamma_{\text{Cu}} = 690 \mu\text{J/molK}^2$ ). Im Gegensatz dazu zeigt  $\gamma$  in Schwer-Fermionen-Systemen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit: Im Bereich der charakteristischen Temperatur  $T^*$  steigt  $\gamma(T) := C_p(T)/T$  stark an, um schließlich für  $T \ll T^*$  auf einem sehr hohen Niveau in der Größenordnung  $\text{J/molK}^2$  Sättigung zu erreichen.<sup>9</sup> Als Schwer-Fermionen-System bezeichnet man, willkürlich festgelegt, eine Verbindung dann, wenn  $\gamma \gtrsim 400 \text{ mJ/mol(f)K}^2$  [42]. Diese übergroßen  $\gamma$ -Werte lassen sich mit Gl. 2.7 als stark erhöhte Zustandsdichte an der Fermikante verstehen, woraus, projiziert auf das Bild unabhängiger Quasiteilchen einer Fermiflüssigkeit, effektive Massen  $m^*$  resultieren, die diejenigen von normalen Metallen um das Hundert- bis Tausendfache übersteigen. Aus diesem Bild leitet sich der Begriff „Schwere Fermionen“ ab.

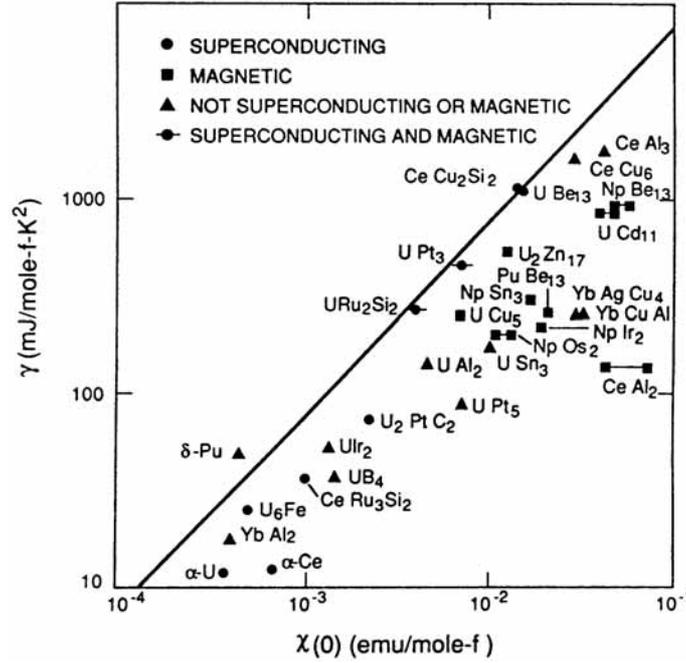
Auch die Spinsuszeptibilität freier Elektronen (Pauliparamagnetismus) hängt von der Zustandsdichte an der Fermikante ab:

$$\chi = \mu_0 \mu_B^2 N(E_F), \quad (2.8)$$

wobei  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante und  $\mu_B$  das Bohr'sche Magneton darstellen. Dieser elektronische Anteil der Suszeptibilität ist nahezu temperaturunabhängig und erreicht in einfachen, unmagnetischen Metallen die Größenordnung  $10^{-6}$  (SI-Einheiten).

<sup>8</sup> Abweichungen von  $N(E_F)$  vom Wert für freie Elektronen werden durch die effektive Masse  $m^*$  berücksichtigt [29].

<sup>9</sup>  $\text{J/K}^2$  pro mol des 4f- oder 5f-Elements.



**Abb. 2.2:** Sommerfeldkoeffizient  $\gamma$  des elektronischen Beitrags zur spezifischen Wärme über der magnetischen Suszeptibilität  $\chi(T \rightarrow 0)$  für Schwer-Fermionen-Systeme (nach [52]). Die eingezeichnete Gerade entspricht dem Sommerfeld-Wilson-Verhältnis  $R_{\text{SW}} = 1$  für unabhängige Fermionen.

Tatsächlich beobachtet man in Schwer-Fermionen-Systemen bei tiefen Temperaturen ein Abflachen von  $\chi(T)$  zu konstanten Werten, die die einfacher Metalle erneut um mehrere Größenordnungen übersteigen. Das stimmt mit der aus der Sommerfeldkonstante der spezifischen Wärme gefolgerten, hohen Zustandsdichte an der Fermikante überein. Der Übergang vom Curie-Weiß-Verhalten lokaler magnetischer Momente bei höheren Temperaturen zur temperaturunabhängigen Pauli charakteristik in der magnetischen Suszeptibilität von Schwer-Fermionen-Systemen findet ebenfalls bei Temperaturen statt, die der charakteristischen Temperatur  $T^*$  aus  $C_p$  entsprechen. Messungen des de Haas-van Alphen-Effekts an sehr reinen Einkristallproben erlaubten den direkten Nachweis der schweren Quasiteilchen in einer Reihe von Schwer-Fermionen-Systemen [19], z. B. CeCu<sub>6</sub> [51].

Die Proportionalität von  $\gamma$  und  $\chi$  wird in einfachen Metallen durch das Sommerfeld-Wilson-Verhältnis

$$R_{\text{SW}} = \frac{\chi}{\gamma} \cdot \frac{\pi^2 k_B^2}{\mu_0 \mu_{\text{eff}}^2} \quad (2.9)$$

ausgedrückt, wobei  $\mu_{\text{eff}}^2 = g^2 \mu_B^2 J(J+1)$ , mit dem Landé-Faktor  $g$  und der Drehimpulsquantenzahl  $J$ , und gilt offenbar analog für Schwer-Fermionen-Systeme. Für freie Elektronen findet man  $R_{\text{SW}} = 1$  (Gerade in Abb. 2.2). Auch für Schwer-Fermionen-Systeme liegt  $R_{\text{SW}}$  in dieser Größenordnung, was das Bild unabhängiger Quasiteilchen stützt. Abweichungen vom Wert für freie Elektronen lassen sich im Rahmen der Fermiflüssigkeitstheorie beschreiben [28].

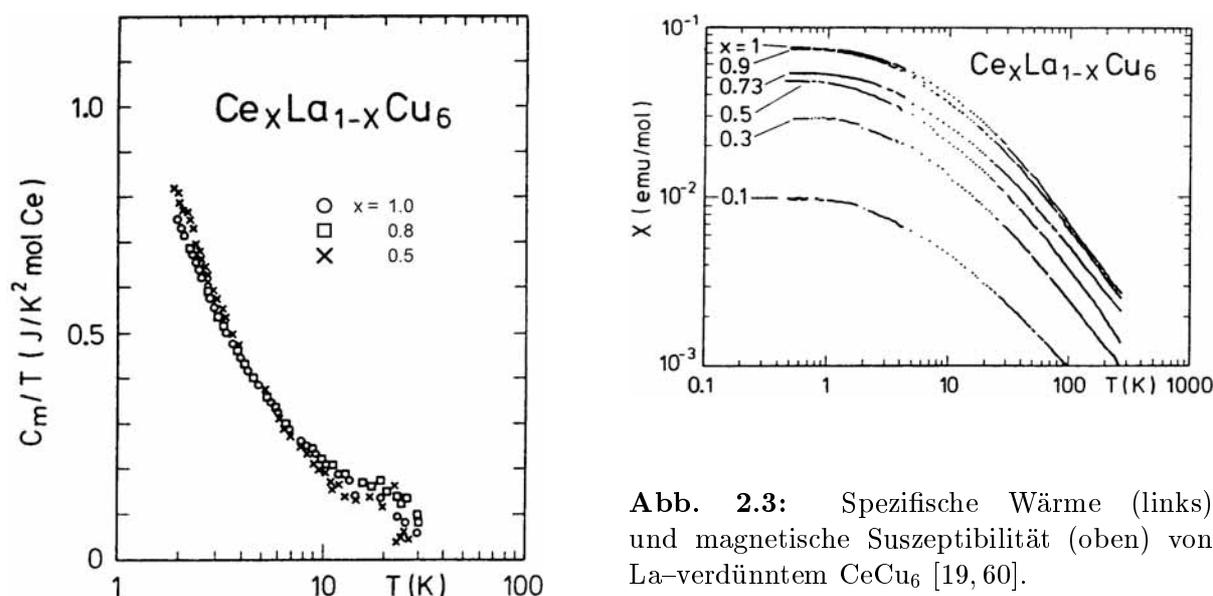
Daneben bilden sich auch in weiteren thermodynamischen Größen und Transportparametern (u. a. Thermokraft, Halleffekt, thermische Ausdehnung, Ultraschallausbreitung) Anomalien um  $T^*$  aus, auf die wir gegebenenfalls später näher eingehen.

Während also im Hochtemperaturbereich  $T \gg T^*$  die Eigenschaften eines Schwer-Fermionen-Systems durch die Existenz lokaler magnetischer Momente in einer metallischen Matrix geprägt sind, verhält es sich für  $T \ll T^*$  wie eine Fermiflüssigkeit unterhalb der Fermitemperatur  $T_F$ , in der den Quasiteilchen extrem große Massen zugeordnet werden. Als mikroskopische Ursache für die hohen Massen gilt der Kondoeffekt:

Das Kondomodell beschreibt die Eigenschaften einer isolierten magnetischen Störstelle mit Spin  $\mathbf{S}$  in einem unmagnetischen Metall. Eine Hybridisierung der Wellenfunktionen der lokalisierten Elektronen der Störstelle mit denen der Leitungselektronen und großer Coulombabstoßung am Ort der Störstelle kann zu einer effektiven antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung  $J$  zwischen magnetischem Fremdion und Leitungselektronen führen und resultiert in einer resonanzartigen Überhöhung der Zustandsdichte an der Fermikante mit Breite  $k_B T_K$  (Abrikosov-Suhl-Resonanz [53, 54]). Das System wird durch die Kondotemperatur  $T_K$  charakterisiert. Für  $T \ll T_K$  wird das magnetische Moment der Störstelle durch eine dynamisch fluktuierende Polarisierung der umgebenden Leitungselektronenspins vollständig<sup>10</sup> kompensiert. Dieser komplexe Vielteilcheneffekt bewirkt die Ausbildung eines Singulettzustandes, des Kondo-Grundzustandes. Mit der Abschirmung ist das Abflachen der magnetischen Suszeptibilität gegenüber dem Curie-Weiß-Verhalten eines stabilen lokalen Moments verbunden. Wegen der niedrigen Temperaturskala  $T_K \ll T_F$  des Kondomodells ergibt sich ein großer Beitrag der elektronischen spezifischen Wärme beim Aufbrechen des Kondo-Singulett:  $C = (\pi/3) \cdot (k_B T)/T_K$ . Im elektrischen Widerstand macht sich im Bereich um  $T_K$  eine starke, resonanzartige Streuung der Leitungselektronen an den lokalisierten Momenten durch einen logarithmischen Anstieg mit sinkender Temperatur bemerkbar. Die Thermodynamik einer Kondo-Störstelle wurde exakt im Rahmen des s-d-Austauschmodells mit Hilfe des Bethe-Ansatzes berechnet [46, 55–58] und kann im Bild einer lokalen Fermiflüssigkeit verstanden werden [59].

Wesentliche physikalische Eigenschaften von Schwer-Fermionen-Systemen lassen sich also bereits im einfachen Kondomodell einer einzelnen magnetischen Störstelle (*single-impurity Kondo model*) beschreiben. Bezieht man die spezifische Wärme bei typischen  $T_K$  von 10 K auf die Zahl der Störstellen in mol, ergeben sich  $\gamma$ -Werte in der Größenordnung J/molK<sup>2</sup>. Generell sind die thermodynamischen Eigenschaften von Schwer-Fermionen-Systemen von den Einzelionen-Effekten geprägt: Bei Verdünnung der Verbindungen mit unmagnetischen Atomen wie La werden *weder in  $\gamma(T)$  noch in  $\chi(T)$  wesentliche Änderungen* beobachtet [19, 60]: Die charakteristischen Eigenschaften, überhöhte spezifische Wärme und große, Pauli-ähnliche Suszeptibilität unterhalb von  $T^*$  (z. B.  $T^* \simeq 10$  K für CeCu<sub>6</sub> in Abb. 2.3) bleiben erhalten. Das trifft nicht für die Transporteigenschaften zu: So kommt im Kondomodell einer isolierten Störstelle *kein* Widerstandsabfall zu tiefen

<sup>10</sup> Vollständige Abschirmung des Störstellenspins  $\mathbf{S}$  durch  $N$  Leitungselektronen (und Bildung einer lokalen Fermiflüssigkeit) ist gerade dann gegeben, wenn  $S = N/2$ . Abweichungen davon (Mehrkanal-Kondoeffekt) führen zu lokalem „Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten“ mit charakteristischen, veränderten Signaturen in  $C_p(T)/T$  und  $\chi(T)$ .



**Abb. 2.3:** Spezifische Wärme (links) und magnetische Suszeptibilität (oben) von La-verdünntem  $\text{CeCu}_6$  [19, 60].

Temperaturen zustande. Auch die hohe Konzentration der Störstellen allein führt nicht zu diesem Effekt. Ausschlaggebend ist *die periodische Anordnung der f-Atome* bei tiefen Temperaturen zu einem *Kondogitter*, in dem Kohärenzeffekte zu einem wichtigen Faktor werden.

Die vielen magnetischen Störstellen beeinflussen sich gegenseitig über die RKKY-Wechselwirkung.<sup>11</sup> Dadurch wird die Energieskala, die für eine isolierte Störstelle durch  $T_K$  bestimmt wird, modifiziert: Man nennt die charakteristische Temperatur von Schwer-Fermionen-Systemen  $T^*$ . Obwohl man i. a. von einer Proportionalität ausgeht [61], wurde bisher kein analytischer Zusammenhang zwischen  $T_K$  und  $T^*$  gefunden.

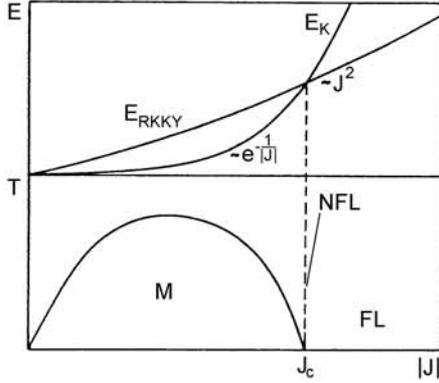
Die Wechselwirkung zwischen den Quasiteilchen kann zu kooperativen Phänomenen führen: Die Palette der möglichen Grundzustände reicht von antiferromagnetischer Ordnung (z. B.  $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$ ) über Systeme mit komplizierten magnetische Strukturen ( $\text{CeAl}_2$ ) und mehreren nacheinander auftretenden Phasenübergängen ( $\text{CeB}_6$ ) zu unkonventioneller Supraleitung ( $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ). Träger der Supraleitung in Schwer-Fermionen-Systemen sind, wie sich aus dem Sprung  $\Delta C/T_c$  in der spezifischen Wärme ergibt, *die schweren Quasiteilchen*. Es gilt in der Regel<sup>12</sup>  $T_c \ll T^*$ . Daneben tritt in einigen 5f-Systemen ( $\text{UPd}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$ ) eine Koexistenz von Antiferromagnetismus und Supraleitung auf. Abb 2.2 zeigt weitere Beispiele.  $\text{CeAl}_3$  und  $\text{CeCu}_6$  sind Vertreter der Gruppe in denen keine kooperativen Phänomene auftreten.<sup>13</sup>

Die Konkurrenz zwischen Kondo-Effekt und RKKY-Wechselwirkung wird in einem ein-

<sup>11</sup> Der Rudermann-Kittel-Kosuya-Yoshida-Austausch wirkt indirekt über eine langreichweitige, räumlich oszillierende Spinpolarisation der Leitungselektronen, die durch die Momente der magnetischen Fremionen ausgelöst wird.

<sup>12</sup>  $\text{UBe}_{13}$  bildet dabei eine Ausnahme [62, 63].

<sup>13</sup> Neuere Messungen an  $\text{CeAl}_3$ -Einkristallen zeigten allerdings einen magnetischen Phasenübergang, der in Polykristallen bisher nicht beobachtet werden konnte [64, 65]. In  $\text{CeCu}_6$  wurde keine magnetische Ordnung nachgewiesen [66].



**Abb. 2.4:** Unterschiedliche Abhängigkeit der Koppelungsstärke von RKKY-Wechselwirkung und Kondoeffekt vom Absolutwert des Austauschintegrals  $|J|$  (oben). Darunter resultierendes Phasendiagramm für das Kondogitter: Bereiche Magnetische Ordnung (M), Fermiflüssigkeitsverhalten (FL) und Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten (NFL). Nach [61, 67, 68].

fachen Modell einer eindimensionalen Kondokette beschrieben [69]: Vergleicht man die Bindungsenergie des Kondosingulettts

$$E_K \propto \frac{1}{N(E_F)} \exp\left(-\frac{1}{N(E_f)|J|}\right) \quad (2.10)$$

mit der RKKY-Wechselwirkungsenergie

$$E_{\text{RKKY}} \propto N(E_f)J^2, \quad (2.11)$$

findet man unterschiedliche Abhängigkeiten vom Austauschintegral  $|J|$  zwischen Leitungselektronen und f-Elektronen. In drei Bereichen herrscht jeweils unterschiedliches magnetisches Verhalten vor (Abb. 2.4): Für kleine  $|J|$  überwiegt der Einfluß der RKKY-Wechselwirkung und resultiert in magnetischer Ordnung des Systems (M) unterhalb der Übergangstemperatur  $T_N$ . Im Grenzfall großer  $|J|$  wird die magnetische Ordnung durch den Kondoeffekt unterdrückt und das System befindet sich in einem Fermiflüssigkeitsregime (FL). Kurzreichweitige und kurzlebige Korrelationen zwischen den Momenten können aber noch vorkommen. Im Zwischenbereich  $E_{\text{RKKY}} \approx E_K$  liegt kritisches Verhalten vor. Man kann starke Änderungen der Eigenschaften schon bei kleinen  $|J|$ -Variationen erwarten. Beim kritischen Wert  $J_c$ , an der Schwelle zu magnetischer Ordnung, kommt es zu starken Abweichungen vom Fermiflüssigkeitsverhalten. Diese „Nicht-Fermiflüssigkeiten“ (NFL) zeichnen sich unterhalb einer kritischen Temperatur durch lineare Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes  $\rho \sim (1 - \alpha T)$ , eine logarithmische Divergenz der Sommerfeldkonstante  $C_p/T \sim -\ln T$  und einem wurzelförmigen Verlauf der magnetischen Suszeptibilität  $\chi \sim (1 - \alpha\sqrt{T})$  aus. Prominenter Vertreter für diesen Bereich ist das Legierungssystem  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  bei dem durch Zulegieren von Gold eine Abnahme der Hybridisierung (und damit  $J$ ) erreicht wird, so daß das Material vom Bereich kurzreichweitiger Korrelationen zu magnetischer Ordnung den quantenkritischen Punkt  $J_c$  bei etwa  $x = 0.1$  passiert. Es existieren eine Reihe anderer Ursachen für Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten (z. B. den Mehrkanal-Kondoeffekt<sup>10</sup>), die alle zu signifikanten Änderungen der Temperaturabhängigkeiten von  $C_p$ ,  $\chi$  und  $\rho$  führen. Einen Überblick gibt v. Löhneysen [45].

## 2.2.2 Spingläser

Mydosh [70], Maletta und Zinn [71] und Moorjani und Coey [72] führen in die Experimente ein. Binder und Young [73] und Fischer und Hertz [74, 75] besprechen theoretische Modelle.

Spinglas ist die Bezeichnung für den magnetischen Zustand eines Systems, bei dem die Wechselwirkungen der magnetischen Momente aufgrund von Unordnung in Konflikt miteinander stehen („Frustration“ der Spineinstellungen), so daß es zu einer nicht-periodischen Anordnung der Spinstruktur kommt [71]. Es wird keine bestimmte Spinkonfiguration bevorzugt, das „Einfrieren“ (*freezing*) der Spins erfolgt zufällig.<sup>14</sup> Spingläser weisen demnach im thermodynamischen Gleichgewicht keine spontane Magnetisierung auf. Spinglasverhalten ist nicht auf bestimmte magnetische Elemente oder Verbindungsklassen beschränkt, es kann in Metallen, Halbleitern und Isolatoren, kristallinem wie amorphem Material auftreten. Man kann grob zwei Arten von Spinglassystemen unterscheiden:

*Verdünnte Systeme* sind solche, in denen magnetische Fremdionen in ein unmagnetisches Wirtsgitter legiert werden. Prominente Vertreter sind die klassischen binären Legierungen  $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$  und  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$  mit Konzentrationen  $x$  von etwa 0.5 bis 10% . Die vorherrschende Austauschkopplung in diesen Systemen ist die langreichweitige RKKY-Wechselwirkung.<sup>15</sup> In metallischen Legierungssystemen, bei sehr hoher Verdünnung der magnetischen Atomsorte, *konkurriert der Kondoeffekt mit Spinglasverhalten*: Das Abschirmverhalten der Leitungselektronen bewirkt eine Schwächung bis zur Auslöschung der magnetischen Momente und zerstört so den Spinglaszustand. Erhöhung der Konzentration des magnetischen Elements führt zur Bildung von Nahordnungsbereichen (*cluster*) bis zum Überschreiten der Perkolationschwelle magnetischer Fernordnung.

In *konzentrierten Systemen* wie beispielsweise  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  werden magnetische Materialien mit unmagnetischen Fremdatomen verunreinigt. In diesen Fällen dominieren kurzreichweitige Wechselwirkungen.

Eine eindeutige Identifizierung eines Materials als Spinglas ist nur mit Hilfe unterschiedlicher Meßverfahren möglich, da die Charakteristika oft nur schwach ausgeprägt sind oder von anderen Effekten überlagert werden. Folgende Meßgrößen zeigen ein für Spingläser typisches Verhalten:

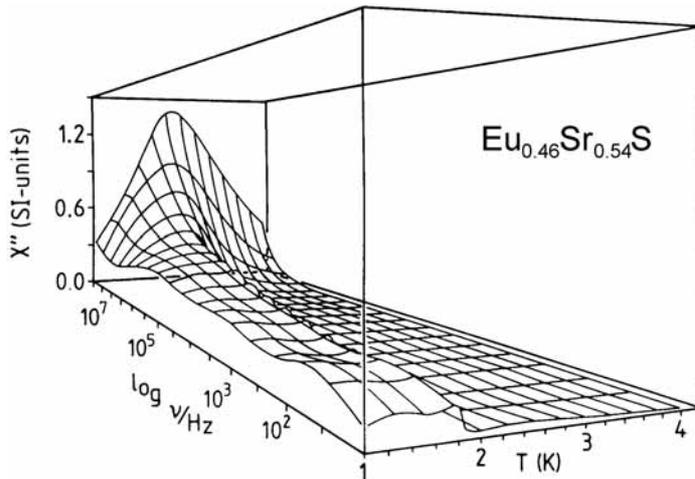
Ein wesentliches Merkmal aller Spingläser ist ein scharfes, schwach frequenzabhängiges Maximum in der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität  $\chi_{\text{AC}}$  in kleinen Feldern.<sup>16</sup> Die Lage des Maximums definiert die charakteristische Spinglastemperatur  $T_f$ .  $T_f(\omega)$  sinkt mit sinkender Meßfrequenz.<sup>17</sup> Der Spinglasübergang ist ein kollektiver Prozeß mit einer breiten Frequenzverteilung der Spinrelaxationsraten bis

<sup>14</sup> Die Frage, ob ein thermodynamischer Phasenübergang stattfindet, ist allerdings noch nicht endgültig geklärt.

<sup>15</sup> Das gilt für Atome mit unvollständig besetzter 3d-Schale dann, wenn deren Abstand groß genug ist, um einen Überlapp der d-Wellenfunktionen zu verhindern, d. h. bei entsprechender Verdünnung.

<sup>16</sup> Magnetfelder von wenigen 100 G führen bereits zu einer Auswaschung des Maximums [77].

<sup>17</sup> Eine quantitative Erfassung der Frequenzabhängigkeit wird über die Normierung  $\Delta T_f/T_f$  pro Fre-



**Abb. 2.5:** Absorptionssignal  $\chi''_{AC}(T, \omega)$  von  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}$  in Abhängigkeit von der Meßfrequenz (10 Hz – 50 MHz) und der Temperatur [76].

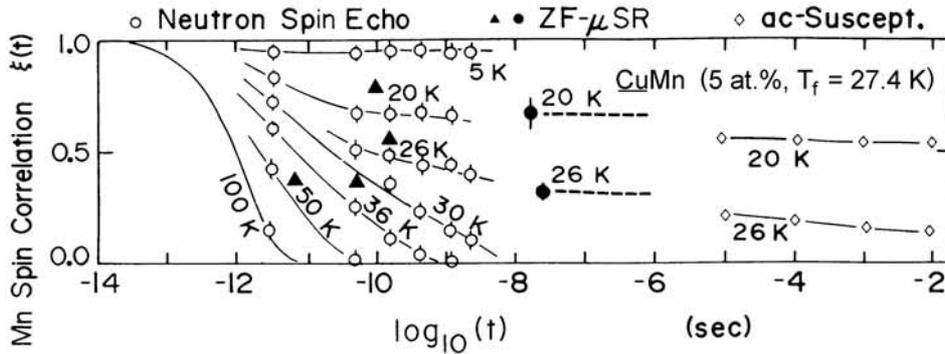
hin zu extrem langsamen Relaxationen [78]. Betrachtungen der Veränderung der Spindynamik beim Übergang in den Spinglaszustand und der Entwicklung des Relaxationszeitspektrums sind daher von großem Interesse. Abb. 2.5 stellt die spektrale Verteilung der Relaxationsraten in  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}$  durch den Absorptionsanteil der Wechselfeldsuszeptibilität  $\chi''_{AC}(T, \omega)$  in Abhängigkeit von der Meßfrequenz (10 Hz – 50 MHz) und der Temperatur dar [76]. Beim Abkühlen des Spinglases verbreitert sich das Relaxationszeitspektrum in der Nähe von  $T_f$  drastisch. Damit unterscheidet sich der Einfriervorgang erheblich vom Verhalten, das sonst bei Phasenübergängen beobachtet wird.

Messungen der statischen Magnetisierung hängen unterhalb von  $T_f$  stark von der magnetischen Vorgeschichte der Probe ab. Nach Abkühlung der Probe unterhalb  $T_f$  ohne angelegtes Magnetfeld (*zero field cooled, ZFC*) und anschließender Untersuchung in hinreichend kleinen Feldern durchläuft  $\chi_{DC}(T)$  ein Maximum bei  $T_f$ , während nach Abkühlen im Feld (*field cooled, FC*) ein Plateau unterhalb von  $T_f$  beobachtet wird. Im FC-Modus sind die Kurven bei Temperaturänderung reversibel, nicht aber im ZFC Modus. Dabei ist die magnetische Antwort des Systems zeitabhängig. Die remanente Magnetisierung<sup>18</sup> zerfällt unterhalb von  $T_f$  extrem langsam ( $\approx$  Minuten), unterliegt keinem Exponentialgesetz und ist ebenfalls abhängig von der magnetischen Vorbehandlung. Durch Unordnung und Frustration entsteht eine enorme Anzahl metastabiler Zustände unterhalb von  $T_f$ , die für diese Phänomene verantwortlich ist.

Die magnetische spezifische Wärme zeigt im Temperaturverlauf *keine* Spitze bei  $T_f$ , die für einen Phasenübergang sprechen würde. Bei höheren Temperaturen ( $\approx 1.3 T_f$ ) existiert jedoch ein breites Maximum, das sich mit angelegten, äußeren Magnetfeldern verkleinert und zu höheren Temperaturen verschiebt. Ein großer Teil der magnetischen Entropie

quenzdekade  $\Delta(\log \omega)$  erreicht. Die Verschiebungen für metallische Spingläser liegen z. B. für  $\text{CuMn}$  bei  $5 \cdot 10^{-3}$  oder für  $(\text{LaGd})\text{Al}_2$  bei  $6 \cdot 10^{-2}$ , d. h. eine Frequenzänderung von zwei Größenordnungen führt zu einer Variation von  $T_f$  im Promillebereich. Eine befriedigende formale Beschreibung der Frequenzabhängigkeit wird aber weder mit einem Arrhenius- noch mit einem Vogel-Fulcher-Gesetz erreicht.

<sup>18</sup> Die Magnetisierung, die nach Abschalten des externen Feldes gemessen wird, heißt, je nach Vorgeschichte, isotherme remanente Magnetisierung (ZFC) bzw. thermoremanente Magnetisierung (FC).



**Abb. 2.6:** Zeitabhängigkeit der Spin-Spin-Korrelationsfunktion von  $\text{Cu}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}$  bei verschiedenen Temperaturen, ermittelt aus Daten des Neutronenspinechos (NSE), Nullfeld- $\mu\text{SR}$  (ZF- $\mu\text{SR}$ ) und Wechselfeldsuszeptibilität  $\chi_{\text{AC}}$  [79].

friert schon weit oberhalb der Spinglastemperatur aus.<sup>19</sup> Man kann dies als Nachweis der Existenz korrelierter Spins bereits oberhalb von  $T_f$  anführen. Es wurde sogar von erhöhten linearen Termen in der spezifischen Wärme einiger Spingläser berichtet [72]. Die beobachteten Maximalwerte von  $\gamma$  lagen allerdings unter  $200 \text{ mJ/molK}^2$ .

Die Neutronenspektroskopie ist ein weiteres wichtiges Instrument zur Erforschung von Spinglaseigenschaften: Der totale Streuquerschnitt für magnetische Neutronenstreuung ist proportional zum Strukturfaktor  $S(\mathbf{q}, \omega)$ , der wiederum in einen statischen  $S_s(\mathbf{q}, \omega)$  und einen dynamischen Anteil  $S_d(\mathbf{q}, \omega)$  zerlegt werden kann. Der statische Anteil repräsentiert die elastische Bragg-Streuung an Netzebenen des Kristallgitters, in der bei magnetischer Ordnung Überstrukturreflexe zu finden sind. Die nicht-periodische Spinstruktur von Spingläsern manifestiert sich im Fehlen dieser magnetischen Bragg-Reflexe. Der dynamische Anteil setzt sich aus einem inelastischen Signal, das von Spinanregungen verursacht wird und einem quasielastischen Signal, das Spinrelaxationen hervorrufen, zusammen und kann direkt in Zusammenhang mit einer verallgemeinerten Suszeptibilität  $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$  gesetzt werden.<sup>20</sup> Relaxationsprozesse äußern sich in einer Verbreiterung der elastischen Linie. Eine Separation der elastischen und der über  $\omega$  integrierten, quasielastischen Streuung zeigt als Funktion der Temperatur eine Verschiebung der Streuintensität von quasielastischem zu elastischem Anteil beim Überschreiten einer Temperatur  $T \gtrsim T_f$  und bestätigt somit die Verbreiterung der Verteilung der Relaxationszeiten. Eine Variation des Impulsübertrags  $\mathbf{q}$  gibt Auskunft über die räumliche Ausdehnung von Spinkorrelationen. Mit Hilfe der Neutronenspinecho-Methode (NSE) [80] ist es möglich, sehr kleine quasielastische Komponenten bei kleinen  $q$ -Werten und längeren  $\tau$  aufzulösen. Abb. 2.6 stellt die Zeitabhängigkeit der Spin-Spin-Korrelationsfunktion  $\xi(T)$ , der Fouriertransformierten von  $S(q \rightarrow 0, \omega)$ , für verschiedene Meßverfahren für  $\text{CuMn}$  (5 at.% Mn)

<sup>19</sup> In grober Näherung verliert das System auch ohne angelegtes Magnetfeld bereits 70–80% seiner Freiheitsgrade oberhalb von  $T_f$  [70]. Äußere Felder schränken die Zahl der magnetischen Freiheitsgrade bei einer bestimmten Temperatur  $T > T_f$  weiter ein.

<sup>20</sup> Während Messungen der Frequenzabhängigkeit der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität  $\chi''_{\text{AC}}(\omega)$  die Spindynamik global detektieren, hängt der dynamische Anteil der Neutronenstreuung auch vom Impulsübertrag  $\mathbf{q}$  ab. Für  $q \rightarrow 0$  geht  $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$  in  $\chi''_{\text{AC}}(\omega)$  über.

dar. Deutlich ist die Verschiebung spektralen Gewichts zu höheren Zeiten unterhalb von 30 K ( $T_{f,\chi_{AC}} = 27.4$  K) zu erkennen.

Mößbauerspektroskopie und Myonenspin–Relaxation ( $\mu$ SR) sind Techniken, die direkt lokale Informationen über das System zugänglich machen.<sup>21</sup> Die räumliche Verteilung und zeitliche Korrelation lokaler Felder wird damit meßbar. Die charakteristischen Zeitskalen beider Methoden liegen zwischen denen von Neutronenstreuung und Wechselfeldsuszeptibilität. Beide bestätigen das phänomenologische Bild der Entstehung magnetischer Cluster und der Verbreiterung des Relaxationsspektrums in der Nähe von  $T_f$ .

Ziel theoretischer Betrachtungen ist es, den Übergang von reversiblen, paramagnetischen Verhalten bei  $T \gg T_f$  zu irreversiblen Spinglasverhalten bei  $T \ll T_f$  zu beschreiben:

Im Edwards–Anderson–Modell [81] werden *alle* Gitterplätze mit magnetischen Atomen besetzt. Unordnung wird stattdessen über eine statistische Verteilung der Austauschwechselwirkungen zwischen beobachtbaren Spins erreicht. Die Autoren führen einen neuartigen Ordnungsparameter  $q_{EA}$  ein, der Langzeitkorrelationen, anstelle von langreichweitigen *räumlichen* Spinkorrelationen beschreibt:  $q_{EA} = \lim_{t \rightarrow \infty} \xi(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} [\langle \mathbf{S}_i(0) \cdot \mathbf{S}_i(t) \rangle_T]_C$ , wobei  $\xi(t)$  die Spin–Autokorrelationsfunktion,  $\langle \dots \rangle_T$  die thermische Mittelung und  $[\dots]_C$  die Mittelung über mögliche Konfigurationszustände darstellt. Der Spinglaszustand wird somit von der paramagnetischen Phase durch den von Null verschiedenen Wert der lokalen Autokorrelationsfunktion mit der Zeit abgegrenzt. Analytisch läßt sich dieses Modell jedoch nicht berechnen. Ausgedehnte Studien eines zweidimensionalen Edwards–Anderson–Modells mit Ising–Spins und Gauß–verteilten nächste–Nachbar–Kopplungen durch numerische Monte–Carlo–Simulationen konnten zeigen, daß einige experimentelle Charakteristiken von Spingläsern, u. a. die Spitze in  $\chi_{AC}(T, \omega)$  wiedergegeben werden können [73].

Im Rahmen einer Molekularfeldnäherung ist eine analytische Behandlung des Edwards–Anderson–Modells möglich. Dazu werden im Sherrington–Kirkpatrick–Modell [82] Wechselwirkungen mit (unphysikalischer) unendlicher Reichweite eingeführt. Die Instabilität der Lösungen dieses Modells unterhalb einer Linie  $T_f(B_{appl})$  (de Almeida–Thouless–Linie [83]) konnte durch Einführung eines sich *kontinuierlich verändernden* Ordnungsparameters  $q(x)$  („Brechen der Replika–Symmetrie“, [84–86]) behoben werden, der die metastabilen Zustände der eingefrorenen Spins berücksichtigt.

Eine Verallgemeinerung von Ising–Spins auf ein mehrdimensionales Vektormodell im magnetischen Feld wurde von Gabay und Toulouse [87] diskutiert, wobei eine Mischphase im Übergangsbereich zwischen Ferromagnetismus und Spinglasverhalten vorhergesagt wird.

Die vereinfachenden theoretischen Modelle geben die beobachteten physikalischen Eigenschaften teilweise nur unzureichend wieder. Die Frage nach der Existenz eines Phasenübergangs zweiter Ordnung ist dabei ein zentrales Problem. Andererseits existieren nur wenige „ideale“ Spingläser, die den Einschränkungen der Theorie genügen.

<sup>21</sup> Während die Mößbauerspektroskopie die  $\gamma$ –Resonanzabsorption von chemisch in die Probe gebrachten, radioaktiven Kernen (z. B.  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{155}\text{Gd}$  usw.) ausnutzt, werden bei der  $\mu$ SR Spin–polarisierte, positiv geladene Myonen eines Beschleunigerstrahls in die Probe implantiert.

# 3

## Die Elektron-dotierten Hochtemperatursupraleiter

$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  zählt zur Familie der ternären Oxokuprate („214-Kuprate“), die Stoffklasse, die durch die Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung in Ba-dotiertem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  großes Aufsehen erregte [1]. In dieser Klasse bilden die Elektron-dotierten Kupratsupraleiter eine besondere Gruppe. Dieses Kapitel faßt deren aus zahlreichen Untersuchungen mit verschiedenen Meßmethoden bereits bekannte physikalische Eigenschaften zusammen und unterstreicht die Unterschiede zu den übrigen Hochtemperatursupraleitern. Ein Vergleich mit den anderen Verbindungen dieser Gruppe stellt Eigenheiten in den magnetischen Eigenschaften des  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  heraus, die für die Fragestellung dieser Arbeit wichtig sind.

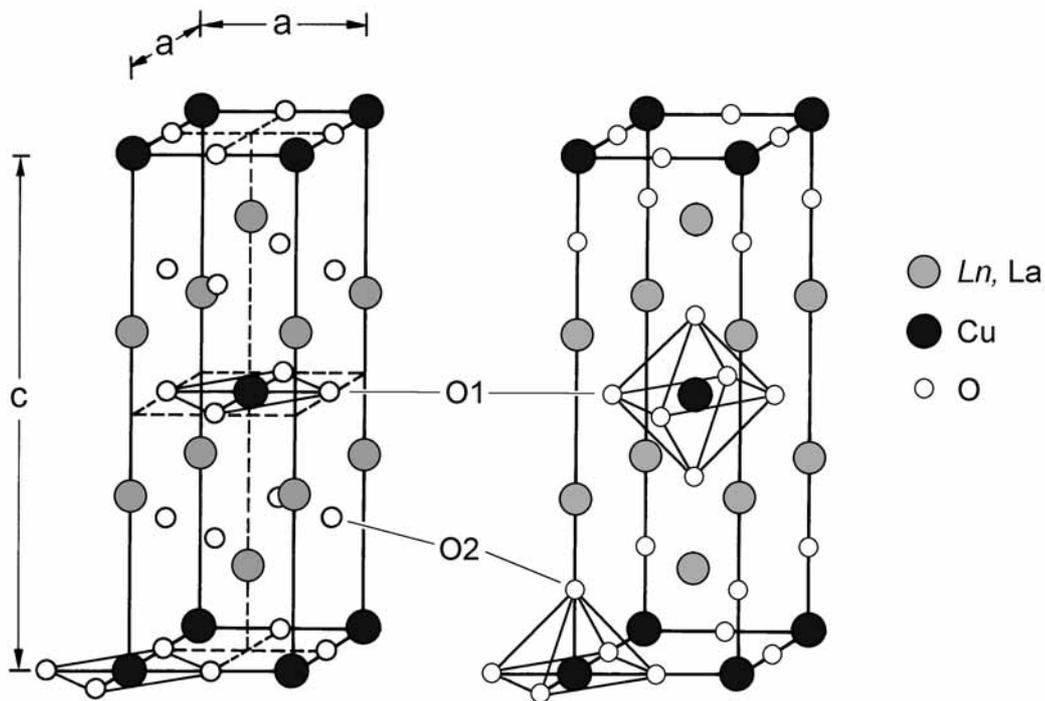
### 3.1 Kristallstruktur und Phasendiagramm

Verbindungen der Reihe  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$ , worin  $\text{Ln}$  die Lanthaniden Pr, Nd, Sm, Eu und Gd bezeichnet, kristallisieren in der tetragonal raumzentrierten  $\text{T}'$ -Struktur [88,89], deren Einheitszelle sich wie in Abb. 3.1 links gezeigt zusammensetzt.<sup>1</sup>  $\text{CuO}_2$ -Ebenen sind, wie auch in den anderen Kupratsupraleitern, charakteristisches Strukturmerkmal. Sie prägen dem System eine starke Anisotropie auf, die sich in vielen physikalischen Eigenschaften niederschlägt. Die  $\text{T}'$ -Struktur ist eng verwandt mit der  $\text{T}$ -Struktur des  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (Abb. 3.1, rechts). Die Positionen der Metall- und der  $\text{O1}$ -Atome sind in beiden Strukturen identisch, nur die  $\text{O2}$ -Atome außerhalb der  $\text{CuO}_2$ -Ebene nehmen verschiedene Plätze ein: Die Sauerstoffatome auf der sog. Apexposition im  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  rücken, wie die Strukturbilder zeigen, im System  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  zu einer  $\text{O2}$ -Ebene zwischen den Seltenerdlagen zusammen. Der Apexplatz bleibt in der  $\text{T}'$ -Reihe demnach nominell unbesetzt.

Bald nach der Entdeckung der Supraleitung in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  gelang durch Dotierung der

---

<sup>1</sup> Die  $\text{T}'$ -Verbindung  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  kann mit  $\text{Ln} = \text{Ce}$  nicht synthetisiert werden. Die Herstellung von  $\text{T}'$ -Kupraten mit schweren Lanthaniden (Tb–Lu, mehr als halbgefüllte f-Schale) sowie Y gelingt nur bedingt unter hohen Drücken. Die Struktur ist dann leicht orthorhombisch verzerrt [90,91].

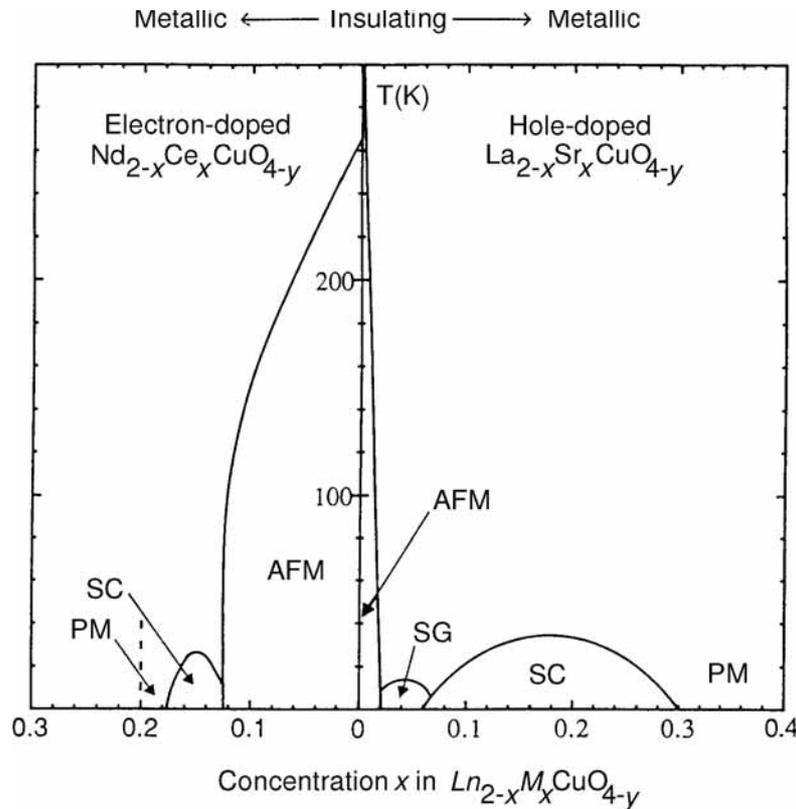


**Abb. 3.1:** Vergleich der Einheitszellen von 214-Kupraten. Links die T'-Struktur der  $Ln_2CuO_4$ , rechts die T-Struktur des  $La_2CuO_4$ . Während im  $La_2CuO_4$  der O2-Sauerstoff den Apexplatz besetzt, ist er in  $Ln_2CuO_4$  in der Ebene zwischen den Seltenen Erden zu finden.

T'-Verbindungen mit Cer ( $Ln = Pr, Nd, Sm$  und  $Eu^2$ ) [93, 94] bzw. Thorium ( $Ln = Pr, Nd$  und  $Sm$ ) [9] die Herstellung einer neuen Gruppe von Kupratsupraleitern. Das große Interesse an diesen Supraleitern begründet sich dabei weniger auf die erreichbaren supraleitenden Übergangstemperaturen ( $T_{cmax} \approx 25$  K), sondern vielmehr darauf, daß durch die tetravalenten<sup>3</sup> Ce- und Th-Ionen zum ersten Mal eine Dotierung mit *Elektronen* realisiert wurde. In allen anderen Hochtemperatursupraleitern sind Elektronenfehlstellen (*Löcher*) Träger des Stromes. Die 214-Kuprate, das p-dotierte  $La_{2-x}(Sr, Ba)_xCuO_4$  einerseits und die n-dotierten  $Ln_{2-x}(Ce, Th)_xCuO_4$  andererseits, bilden damit ein ideales System, um Elektron-Loch-Symmetrien in den Kupratsupraleitern zu studieren [99]. In Abb 3.2 wurden exemplarisch die Phasendiagramme von  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  (LSCO) und  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  (NCCO) gegenübergestellt. Tatsächlich beobachtet man in bezug auf das Auftreten von Antiferromagnetismus, Metall-Isolator-Übergang und Supraleitung ähnliches Verhalten beim Erhöhen der Ladungsträgerkonzentration auf beiden Seiten. Die undotierten Verbindungen sind Isolatoren, in denen die magnetischen Momente des  $Cu^{2+}$  unterhalb von  $T_N^{Cu} \approx 250 - 300$  K antiferromagnetisch ordnen. Dotierung der  $CuO_2$ -Ebenen führt zur Unterdrückung des Antiferromagnetismus, die Systeme werden metallisch und supraleitend und erreichen ihre maximalen supraleitenden Sprungtemperaturen bei Dotierungskonzentrationen von  $x \approx 0.15$ .

<sup>2</sup>  $Gd_2CuO_4$  ist die einzige Verbindung dieser Reihe, bei der Supraleitung weder durch Ce- noch durch Th-Dotierung erreicht werden kann [14, 92].

<sup>3</sup> Cer wird in diesen Verbindungen eigentlich eine gemischte Valenz von +3.84 zugeschrieben [95–98].



**Abb. 3.2:** Vergleich der Phasendiagramme der 214-Kuprate: Links das n-dotierte  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , rechts das p-dotierte  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (nach [100]; AFM: Antiferromagnet, SC: Supraleiter, SG: Spinglas, PM: Paramagnetisches Metall).

Es treten daneben aber markante Unterschiede in den Phasendiagrammen auf: Während alle p-dotierten Supraleiter auf Kupratbasis ein ähnliches generisches Phasendiagramm bezüglich der Ladungsträgerkonzentration im supraleitenden Bereich zeigen [101–103], ist der Konzentrationsbereich, in dem Supraleitung in NCCO auftritt, wesentlich schmaler. Gleichzeitig besteht in NCCO eine antiferromagnetische Ordnung der Cu-Momente bis zu  $x \approx 0.14$ , wobei deren Zusammenbruch direkt mit dem Einsetzen der Supraleitung einhergeht. Diesen Unterschied kann man in einem lokalen Bild mit dem verschiedenartigen Einfluß von Löchern und Elektronen auf ihre Umgebung verstehen: Durch Dotierung des NCCO werden Elektronen mit überwiegend Cu 3d-Charakter zur Verfügung gestellt [98, 104, 105], die einen Teil der magnetischen  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen zu unmagnetischen  $\text{Cu}^{1+}$  reduzieren. Das Spinsystem innerhalb der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen wird lediglich verdünnt, was den antiferromagnetischen Phasenübergang mit steigender Dotierungskonzentration langsam zu tieferen Temperaturen verschiebt. Ein zudotiertes Loch in LSCO hingegen besitzt vorwiegend O 2p-Charakter [106]. Der Spin des Lochs führt für die benachbarten  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen zu Spinfrustration. Das erklärt das Auftauchen einer Spinglasphase, die im NCCO nicht zu finden ist. Das Absinken der Cu-Néel-Temperatur erfolgt schneller als durch bloßes Verdünnen des Spinsystems, wie in NCCO. Oberhalb des supraleitenden Bereichs liegen die Systeme als paramagnetische Metalle vor. Die Löslichkeitsgrenze der Dotierungsatome in den T'-Verbindungen liegt bei Konzentrationen um  $x \approx 0.20$ .

## 3.2 Besonderheiten

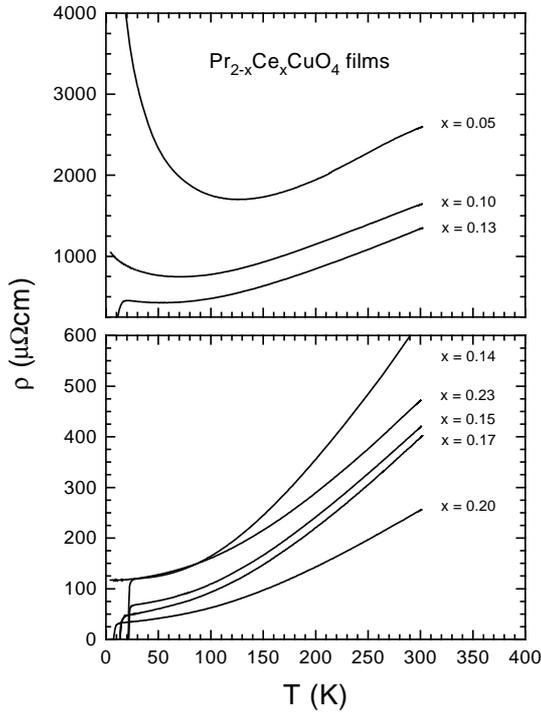
Auch in anderen physikalischen Eigenschaften bestehen grundsätzliche Unterschiede zwischen Elektron- und Loch-dotierten Hochtemperatursupraleitern:

- Supraleitung wird in den T'-Systemen nur beobachtet, nachdem die Proben einer Reduktionsbehandlung unterzogen wurden, ein Prozeß, der recht schwer zu beherrschen ist [107], der sich aber auf die Qualität der Proben entscheidend auswirkt (Kapitel 4). Es wird angenommen, daß die Reduktion bevorzugt überschüssigen Sauerstoff vom nominell unbesetzten Apexplatz entfernt [108, 109]. Der Anteil entfernten Sauerstoffs ist mit Werten zwischen 0.01 und 0.05 pro Formeleinheit [93, 96, 97, 110–115] sehr klein, daher schwer zu quantifizieren und ist zudem abhängig von der Ce-Konzentration [97, 116, 117]
- Die Symmetrie des supraleitenden Ordnungsparameters scheint sich in n-dotierten Kupraten durch konventionelles BCS s-Wellen Verhalten beschreiben zu lassen, während in p-dotierten Systemen d-Symmetrie favorisiert wird [118, 119].
- Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands für die metallischen, Elektron-dotierten Proben verläuft bis zu hohen Temperaturen annähernd quadratisch, nicht linear, wie für p-dotierte [120]. Abb. 3.3 veranschaulicht diesen Sachverhalt anhand von eigenen  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Filmen unterschiedlicher Ce-Dotierung.
- Während Transportparameter und supraleitende Übergangstemperatur  $T_c$  in den p-dotierten Systemen von äußeren Drücken stark beeinflusst werden, wird in den T'-Kupraten nur eine schwache Druckabhängigkeit beobachtet [121].
- Ein noch nicht vollkommen verstandenes Verhalten zeigen die T'-Systeme in Messungen des Halleffekts [122–132] und der Thermokraft [131, 133–136]. Aufgrund der Elektron-dotierung erwartet man in einem einfachen Drude-Modell einen mit steigender Ladungsträgerkonzentration sinkenden, negativen Hallkoeffizienten  $R_H(T)$ , der für unterdotierte Proben tatsächlich auch beobachtet wird (Abb. 3.4). Im überdotierten Bereich beobachtet man jedoch einen Vorzeichenwechsel hin zu positiven  $R_H$  [124, 127, 128, 130] und ein weiteres Anwachsen des Absolutwertes bis zu hohen Dotierungskonzentrationen, womit eine Interpretation mit einem einzigen, Elektron-artigen Band scheitert. Dasselbe gilt für Thermokraftmessungen [131, 133–136].<sup>4</sup> Auch die Temperaturabhängigkeiten sind gegenüber normalen Metallen ungewöhnlich. Wir erinnern uns jedoch, daß der Hallkoeffizient aus einer komplizierten Mittelung der lokalen Krümmung der Fermifläche resultiert. Hallmessungen an p-dotierten Kupraten zeigen gegenüber den T'-Verbindungen unzweifelhaft positive Werte für Hallwiderstand und Thermokraft [122]. Man interpretiert

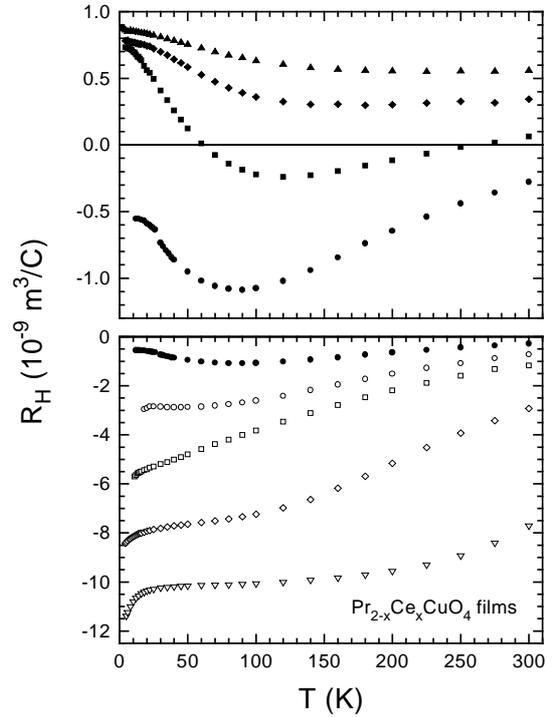
---

<sup>4</sup> Das veranlaßt viele Autoren „Elektron-Dotierung“ nur in Anführungszeichen zu gebrauchen. Wir wollen das nicht tun, behalten aber diese Eigenschaft der T'-Systeme in Erinnerung.

Es existieren Theorien, die Supraleitung in den Kupraten ohne Anwesenheit von Löchern ohnehin für unmöglich erklären [137].



**Abb. 3.3:**  $T'$ -Kuprate zeigen eine typische, nichtlineare Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands  $\rho(T)$ , hier exemplarisch an  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Dünnschichten verschiedener Ce-Dotierungen gezeigt.



**Abb. 3.4:** Hallkoeffizient  $R_H$  von  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Filmen. Bei  $T'$ -Verbindungen wechselt  $R_H$  im überdotierten Bereich (volle Symbole) das Vorzeichen.  $\nabla$   $x=0.05$ ,  $\diamond$   $x=0.10$ ,  $\square$   $x=0.13$ ,  $\circ$   $x=0.14$ ,  $\bullet$   $x=0.15$ ,  $\blacksquare$   $x=0.17$ ,  $\blacklozenge$   $x=0.20$ ,  $\blacktriangle$   $x=0.23$ .

die Hall- und Thermokraftmessungen der  $T'$ -Kuprate im Rahmen eines Zweibandmodells (Gl. 2.5), in dem ein Elektron- und ein Loch-artiges Band miteinander in Konkurrenz treten [123, 127, 135, 136, 138].

### 3.3 Magnetismus

Die antiferromagnetische Ordnung der  $\text{Cu}^{2+}$  Momente in den 214-Kupraten, mit hohen Néel-Temperaturen<sup>5</sup> um  $T_N^{\text{Cu}} \approx 300$  K in den undotierten Verbindungen, ist eine auffällige Gemeinsamkeit dieser Stoffgruppe. Dabei spielt Anisotropie erneut eine große Rolle: In allen  $T'$ -Kupraten wird eine starke Cu-Cu-Wechselwirkung  $J_{\parallel}$  nächster Nachbarn (NN) in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen beobachtet [140]. Für  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  z. B. beträgt  $J_{\parallel}$  126 meV. Demgegenüber ist der Austausch  $J_{\perp}$  senkrecht zu den Ebenen erheblich kleiner ( $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ :  $J_{\perp} = 5 \cdot 10^{-3}$  meV [141]). Vergleichbare Werte findet man auch für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [142]. Wegen dieser starken intraplanaren Kopplung und des geringen Einflusses von  $J_{\perp}$  ( $J_{\perp}/J_{\parallel} \approx 10^{-4}$ )

<sup>5</sup>  $T_N$  hängt sowohl in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  als auch in  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  vom Sauerstoffgehalt der Proben ab [4, 16, 139].

wird für die theoretische Beschreibung der Systeme bei Temperaturen oberhalb von  $T_N$  ein 2D Spin  $S = 1/2$  Heisenbergmodell mit dem Hamiltonoperator

$$H = J \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (3.1)$$

angenommen [143–145]. Schon weit oberhalb der 3D Übergangstemperatur  $T_N$ , noch vor Erreichen der Fernordnung also, wurden starke Korrelationen der Cu–Momente innerhalb der  $\text{CuO}_2$ –Ebenen nachgewiesen [141, 146]. Die Ausdehnung dieser korrelierten Bereiche in der Ebene werden durch eine Korrelationslänge  $\xi_{2D}$  mit der Temperaturabhängigkeit

$$\xi_{2D}(T) = \frac{1}{8} e \frac{\hbar c}{2\pi\rho_s} e^{\frac{2\pi\rho_s}{k_B T}} \left( 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{k_B T}{2\pi\rho_s} \right) \quad (3.2)$$

beschrieben [144, 145, 147]. Hierin ist  $\hbar c$  die Spinwellengeschwindigkeit und  $2\pi\rho_s$  die Spin–Steifigkeit („*spin stiffness*“), die über die Beziehung  $2\pi\rho_s = \alpha J_{\parallel}$  ( $\alpha \approx 1$ ) mit der NN Kopplungskonstante  $J_{\parallel}$  der  $\text{CuO}_2$ –Ebene verknüpft ist. Messungen der Neutronenstreuung an 214–Systemen [4, 141, 148, 149] bestätigen diese Temperaturabhängigkeit: Die 2D korrelierten Bereiche vergrößern sich sukzessive bei Annäherung an den 3D Phasenübergang. So wächst die Korrelationslänge in  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  von einigen Gitterkonstanten bei  $T = 475$  K auf 80 Gitterkonstanten kurz oberhalb von  $T_N$  an [4].

Kommt die interplanare Kopplung zwischen den korrelierten Bereichen in die Größenordnung von  $k_B T$ , findet der 3D Phasenübergang statt. Im Rahmen der Molekularfeldtheorie formuliert man [144]

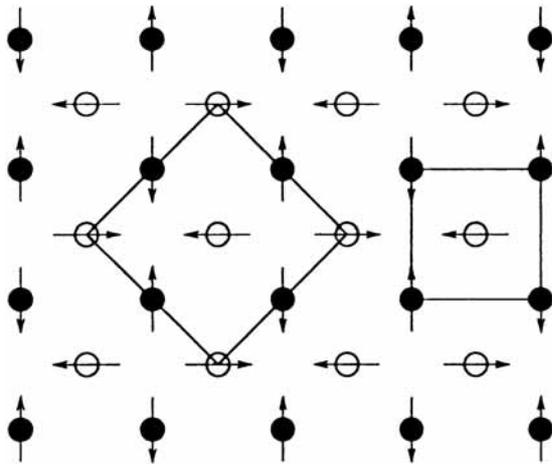
$$J_{\perp} S^2 \left( \frac{M_S}{M_0} \right)^2 \left( \frac{\xi_{2D}(T_N)}{a} \right)^2 \approx k_B T_N, \quad (3.3)$$

wobei  $J_{\perp}$  die schwache interplanare Austauschwechselwirkung und  $\xi_{2D}(T_N)/a$  die 2D Korrelationslänge bei  $T_N$  in Abwesenheit der 3D Kopplung bezeichnet. Der Renormalisierungsfaktor  $M_S/M_0$  berücksichtigt die Verringerung der klassisch zu erwartenden Untergittermagnetisierung  $M_S$  durch 2D Quantenfluktuationen. Matsuda *et al.* [4] konnten zeigen, daß diese Beschreibung auch für die dotierten Verbindungen  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $x < 0.15$ ), im System der durch  $\text{Cu}^{1+}$  verdünnten  $\text{Cu}^{2+}$  Spins gilt.

Nach zwei Reorientierungsphasenübergängen bei 75 und 30 K [13, 16] ordnen die Cu–Momente des  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  bei tieferen Temperaturen in einer nicht–kollinearen Struktur mit orthogonaler Spinstellung benachbarter Ebenen [150, 151].<sup>6</sup> Abb. 3.5 zeigt die Spinstruktur des Cu–Untergitters mit der chemischen (rechts) und der vergrößerten magnetischen Einheitszelle (links).

Aufgrund der starken Korrelationen der Cu–Spins in den  $\text{CuO}_2$ –Ebenen ist in Messungen der magnetischen Suszeptibilität von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  der 3D aniferromagnetische Phasenüber–

<sup>6</sup> Die nicht–kollineare Spinstruktur wurde auch in  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$  [151],  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  [152] und  $\text{Eu}_2\text{CuO}_4$  [153] nachgewiesen.



**Abb. 3.5:** Nichtkollineare Spinstruktur des Cu-Untergitters der T'-Kuprate (Draufsicht der  $ab$ -Ebene) [151]. Volle Symbole bezeichnen die Basalebene, offene Symbole eine um den Betrag einer halben Einheitszelle in  $c$ -Achsenrichtung verschobene Nachbarbene. Rechts wird die chemische, links die um  $45^\circ$  verdrehte,  $\sqrt{2}$  größere magnetische Einheitszelle gezeigt (nach [22]). Vgl. auch Abb. 3.6.

gang bei  $T \approx 270$  K nicht zu beobachten.<sup>7</sup> Die magnetische Suszeptibilität der T'-Kuprate wird vom *Magnetismus der Seltenen Erden* dominiert:

Unterhalb der Ordnungstemperatur des Cu findet man bis etwa 10 K in allen T'-Kupraten paramagnetisches Verhalten vor. Messungen der magnetischen Suszeptibilität lassen sich durch ein Curie-Weiß-Gesetz anpassen [155, 156]. Zu tiefen Temperaturen hin spielen Kristallfeldeffekte zunehmend eine Rolle. In  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  wurden Austauschkopplungen der Selten-Erd-Momente mit den Cu-Momenten nachgewiesen [4, 11, 12, 14, 157]. Die aus Suszeptibilitätsdaten ermittelten effektiven Momente stimmen für  $Ln = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$  etwa mit den Werten freier Ionen überein. Bei  $Ln = \text{Sm}, \text{Eu}$  ist die Spin-Orbit-Aufspaltung der  $J$  Multipletts sehr gering, so daß oberhalb von 100 K auch höhere Niveaus besetzt werden und so höhere effektive Momente auftreten [158]. An Einkristallen beobachtet man anisotrope Suszeptibilitäten, bedingt durch die tetragonale Symmetrie des Kristallfeldes [159–161]. Dem wird durch einen anisotropen Landé-Faktor,  $g_{\parallel}$  parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen und  $g_{\perp}$  senkrecht dazu, Rechnung getragen [159].

Bei Temperaturen unterhalb von 10 K unterscheiden sich die magnetischen Eigenschaften der T'-Verbindungen je nach Konfiguration des Grundzustandes der Seltenen Erde voneinander:

- Die Verbindungen mit Gd und Sm zeigen Übergänge zu einer statischen antiferromagnetischen Ordnung durch SE-SE-Austauschkopplung mit Néel-Temperaturen  $T_N^{\text{Sm}} = 5.95$  K und  $T_N^{\text{Gd}} = 6.6$  K, die in der magnetischen Suszeptibilität [155, 158, 159, 162], spezifischen Wärme [10, 159] und Neutronenstreuung [163] nachgewiesen wurden.
- $\text{Eu}^{3+}$  hat in  $\text{Eu}_2\text{CuO}_4$  einen unmagnetischen  $J = 0$  Grundzustand. Daneben findet man auch für den Grundzustand des  $\text{Pr}^{3+}$  in  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  aufgrund der Kristallfeldauf-

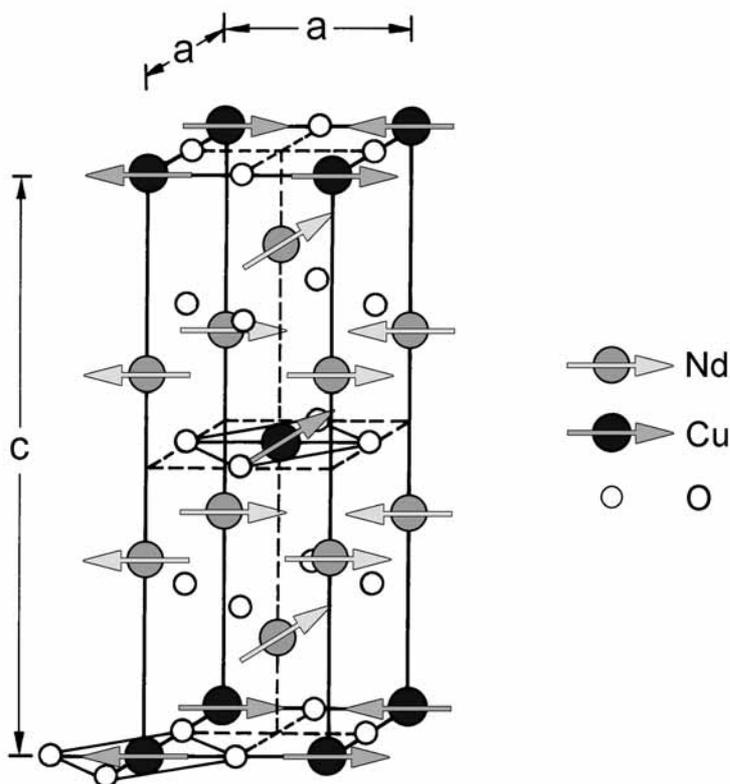
<sup>7</sup> Auch in  $Ln_2\text{CuO}_4$  mit  $Ln = \text{Pr}, \text{Sm}$  taucht der 3D antiferromagnetische Phasenübergang des Cu nicht in  $\chi$  auf. Aufgrund der Verzerrung des T'-Gitters durch den kleineren Ionenradius von  $\text{Eu}^{3+}$  und  $\text{Gd}^{3+}$  („Lanthanidenkontraktion“) zeigt dagegen  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$  eine starke,  $\text{Eu}_2\text{CuO}_4$  eine schwächere, aber meßbare Anomalie in  $\chi_{\parallel\text{CuO}_2}$  [14, 154, 155].

spaltung ein unmagnetisches Singulett.<sup>8</sup> Der erste angeregte Zustand befindet sich erst bei 206 K, gefolgt von mehreren höheren Anregungen um 915 K [157, 164]. Folglich tauchen in beiden Verbindungen weder in  $\chi$  [158] noch in  $C_p$  [10, 159] Anomalien aufgrund magnetischer Übergänge der Seltenen Erde auf.

- In  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  wurde mittels Neutronenstreuung [12],  $C_p$  [10] und  $\chi$  [158] eine antiferromagnetische Ordnung der Nd-Momente bei tiefen Temperaturen beobachtet. Die in den Messungen auftretenden Anomalien wurden als antiferromagnetischer Phasenübergang bei  $T_N^{\text{Nd}} \simeq 1.7 \text{ K}$  aufgrund der Wechselwirkung der Nd-Momente untereinander gedeutet. Diese frühe Interpretation erwies sich, wie wir im folgenden darstellen wollen, als falsch.

### 3.4 Die Sonderrolle des $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$

Der zehnfach entartete Grundzustand des freien  $\text{Nd}^{3+}$  ( $^4\text{I}_{9/2}$ ) wird durch den Einfluß des Kristallfeldes in fünf Kramersdubletts mit Spinartung ( $S = \pm 1/2$ ) aufgespalten.<sup>9</sup> In der  $\text{T}'$ -Struktur sind die Nd-Cu nächsten Nachbarn so angeordnet, daß sich die Nd-Ionen

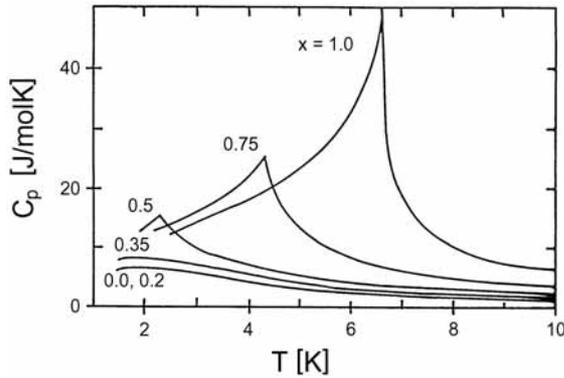


**Abb. 3.6:** Ausrichtung der Cu- und Nd-Momente in einer  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -Einheitszelle. Die Gitterparameter betragen für die undotierte Verbindung  $a = 3.95 \text{ \AA}$  und  $c = 12.17 \text{ \AA}$  [94]. Übernächste Cu-Nd Nachbarn ( $d_{\text{nn}}^{\text{Nd-Cu}} = 4.26 \text{ \AA}$ ) und nächste Nd-Nd Nachbarn ( $d_{\text{nn}}^{\text{Nd-Nd}} = 3.61 \text{ \AA}$ ) befinden sich, entlang der  $c$ -Achse verschoben, untereinander.

<sup>8</sup> Durch das Molekularfeld der Cu-Momente am Selten-Erd-Ort trägt das  $\text{Pr}^{3+}$  ein kleines induziertes Moment von  $\mu_0 = 0.08\mu_B$  [13, 157].

<sup>9</sup> Die fünf Kramersniveaus liegen bei folgenden Energien:  $\Gamma_6^{(1)}$ : 0,  $\Gamma_7^{(1)}$ : 15 meV,  $\Gamma_6^{(2)}$ : 21 meV,  $\Gamma_7^{(2)}$ : 27 meV und  $\Gamma_6^{(3)}$ : 93 meV [165–167].

in symmetrischer Position zu den antiferromagnetisch ausgerichteten Cu-Momenten befinden ( $d_{\text{nn}}^{\text{Nd-Cu}} = 3.32 \text{ \AA}$ , Abb. 3.6). Der Einfluß der nächsten Cu-Nachbarn hebt sich am Nd-Ort also auf. Eine magnetische Kopplung mit den übernächsten Cu-Nachbarn ( $d_{\text{nnn}}^{\text{Nd-Cu}} = 4.26 \text{ \AA}$ ) ist hingegen möglich. Im  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  sind Cu- und Nd-Momente ferromagnetisch ausgerichtet.<sup>10</sup> Die Cu-Nd-Kopplung *induziert* die Tieftemperaturordnung der Nd-Momente. Die antiferromagnetische Nd-Ordnung erfolgt also *nicht spontan*, wie angenommen. Dieser Unterschied offenbart sich sehr deutlich in der Form der  $C_p(T)$ -Anomalien von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$  (Abb. 3.7, aus [14]).



**Abb. 3.7:** Messungen der spezifischen Wärme von Mischverbindungen  $(\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{CuO}_4$ : Während  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$  die scharfe,  $\lambda$ -förmige Struktur eines antiferromagnetischen Phasenüberganges zeigt, beobachtet man bei  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  die runde Form einer Schottky-Anomalie [14].

Das Austauschfeld der Cu-Momente bewirkt eine Aufspaltung der entarteten Kramersdubletts, die für das unterste Niveau  $\Delta_{\text{nnn}}^{\text{Nd-Cu}} \simeq 4 \text{ K}$  beträgt. Boothroyd *et al.* [11] zeigten erstmals, daß die Tieftemperaturanomalie in der spezifischen Wärme von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  durch eine *Schottky-Anomalie*, die thermische Besetzung dieses Grundzustandsdubletts, beschrieben werden kann. Für eine Zwei-Niveau-Schottkyanomalie, die den vorliegenden Fall beschreibt,<sup>11</sup> erhält man folgenden Ausdruck für die spezifische Wärme [168]:

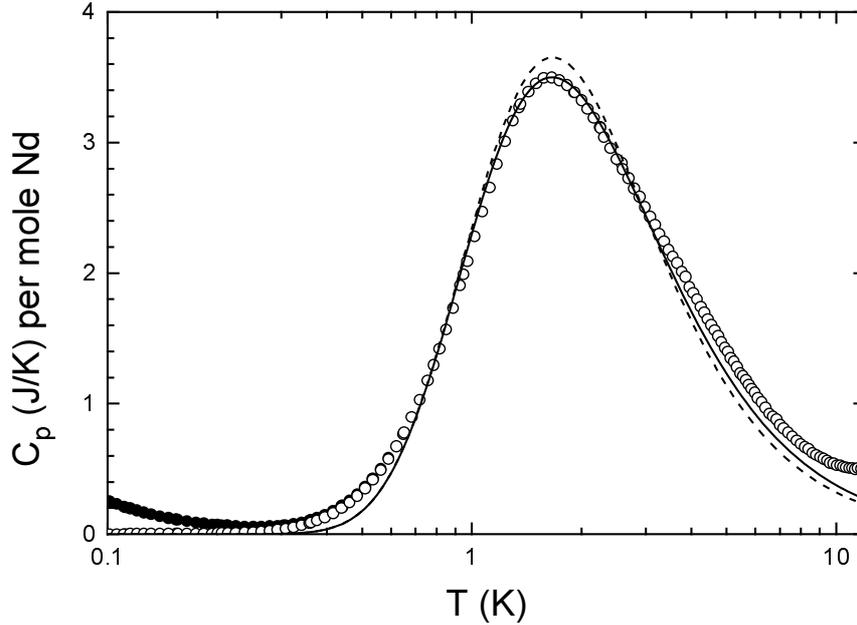
$$C_p = R \left( \frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}}{(1 + e^{-\frac{\Delta}{k_B T}})^2} \quad (3.4)$$

Der beobachtete Effekt entsteht also durch die Dominanz der Nd-Cu-Wechselwirkung über die Wechselwirkung der Nd-Momente untereinander. Die Anpassung der experimentellen  $C_p$ -Daten unter Berücksichtigung der Nd-Cu-Wechselwirkung alleine weist jedoch Abweichungen auf, die von der Nd-Nd-Wechselwirkung herrühren: Der Austausch nächster Nd-Nachbarn ( $d_{\text{nn}}^{\text{Nd-Nd}} = 3.61 \text{ \AA}$ ) ist *antiferromagnetisch* und so der Nd-Cu-Wechselwirkung entgegengerichtet.<sup>12</sup> Während die magnetischen Momente der Cu-Ionen und damit der Beitrag der Nd-Cu-Aufspaltung bei tiefen Temperaturen konstant bleiben,

<sup>10</sup> Abb. 3.6 zeigt die Ordnung der Nd-Gesamtmente. Man beachte, daß der Bahndrehimpuls  $J = L - S$  in 4f-Elementen mit weniger als halbgefüllter Schale dominiert. Die Austauschwechselwirkung von Nd und Cu beruht aber auf der Kopplung der *Spins*. Da der Gesamtspin des Nd dem Gesamtmoment aber entgegengerichtet ist, liegt also ein antiferromagnetischer Austausch von Cu- und Nd-Spins vor.

<sup>11</sup> Die höheren Kramersniveaus werden, wegen der großen Energiedifferenz zum Grundzustand, nicht berücksichtigt.

<sup>12</sup> Die Spins der nächsten Nd-Nachbarn stehen parallel, würden sich aber ohne die vom Cu aufgezwungene Ordnung antiparallel ausrichten.



**Abb. 3.8:** Spezifische Wärme  $C_p$  von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  bei tiefen Temperaturen nach Brugger *et al.* [18]. Die vollen Symbole zeigen unkorrigierte Meßdaten. Bei den offenen Symbolen wurde der Beitrag magnetischer Kerne  $C_p^{\text{nuk}}$  (Gl. 3.7) abgezogen. Die Kurve läßt sich mit einer Schottkyanomalie (gestrichelt) anpassen. Eine Verbesserung wird unter Berücksichtigung der Nd–Nd–Wechselwirkung erreicht (durchgezogene Kurve) [14, 18].

gewinnt die Nd–Nd–Wechselwirkung mit zunehmender Ausbildung der Nd–Momente zu tiefen Temperaturen hin an Bedeutung und modifiziert die Schottkyanomalie [14]. Durch einen Molekularfeldansatz wurde diese Situation, unter Einbeziehung der Wechselwirkung nächster Nd–Nachbarn mit einem mittleren, temperaturabhängigen Nd–Moment  $\langle \mu^{\text{Nd}} \rangle_T$ , befriedigend gelöst [14, 18]:

$$\Delta(T) = \Delta_0^{\text{Cu–Nd}} + 2B^{\text{Nd}} \langle \mu^{\text{Nd}} \rangle_T, \quad (3.5)$$

mit

$$\langle \mu^{\text{Nd}} \rangle_T = \mu_0^{\text{Nd}} \tanh[\Delta(T)/k_B T]. \quad (3.6)$$

$\Delta_0^{\text{Cu–Nd}} = 2B^{\text{Cu}} \mu_0^{\text{Nd}}$  ist hierin die temperaturunabhängige Aufspaltung durch die Cu–Nd Wechselwirkung. Abb. 3.8 zeigt die Anpassung dieser Näherungen an die experimentellen Daten für  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ . Die gestrichelte Linie berücksichtigt ausschließlich Gl. 3.4 mit  $\Delta_0^{\text{Cu–Nd}} = 4\text{ K}$ , das Resultat des Molekularfeldansatzes durch selbstkonsistente Lösungen der Gleichungen 3.5 und 3.6 zeigt die durchgezogene Linie mit den Parametern  $\Delta_0^{\text{Cu–Nd}} = 4.5\text{ K}$  und  $2B^{\text{Nd}} \mu_0^{\text{Nd}} = -0.8\text{ K}$  [14].

Unberücksichtigt blieb die Tatsache, daß die aufgespaltenen Kramersdubletts eine Dispersion aufweisen [169], daß es sich also nicht um scharfe, sondern „verschmierte“ Niveaus handelt. Zusätzlich kommen ab 8 K schon phononische Beiträge zu  $C_p$  zum Tragen. Auf die Vernachlässigung der höheren Kristallfeldzustände wurde bereits hingewiesen. Diese

Vereinfachungen der theoretischen Betrachtung führen notwendigerweise zu Abweichungen der Anpassung zum Experiment, wie Abb. 3.8 verdeutlicht.

Eine entsprechende Anpassung der Kurven mit dem beschriebenen Modell gelingt auch mit angelegten äußeren Magnetfeldern, die sich durch weitere Aufspaltung der Kramersniveaus in einer Verbreiterung und Verschiebung der Schottkyanomalie zu höheren Temperaturen niederschlagen [14, 170].

Für die Anpassung wurden Kernbeiträge zur spezifischen Wärme abgezogen (offene Symbole): Durch das Moment der Elektronenhülle des  $\text{Nd}^{3+}$  werden Niveaus der Kernspins aufgespalten, was seinerseits zu einer *nuklearen* Schottkyanomalie führt. Wegen der niedrigeren charakteristischen Energien liegt das Maximum dieser Kern-Schottkyanomalie um mehr als eine Größenordnung zu tieferen Temperaturen verschoben, so daß in Abb. 3.8 nur der „Hochtemperaturanteil“ zu sehen ist. Dieser Teil der Anomalie läßt sich für  $k_B T \gg \Delta = 2\mu_{\text{eff}}^{\text{nuk}} B_H^{\text{Nd}}$  durch

$$C_p^{\text{nuk}} = \frac{1}{12} R \frac{n+1}{n-1} \left( \frac{2\mu_{\text{eff}}^{\text{nuk}} B_H^{\text{Nd}}}{k_B T} \right)^2 \propto \frac{\alpha_{\text{nuk}}}{T^2} \quad (3.7)$$

annähern. Dabei ist  $n = 2I + 1$  die Anzahl der Kernniveaus mit Kernspin  $I$ , die durch das vom Hüllenmoment induzierte magnetische Feld  $B_H^{\text{Nd}}$  um  $\Delta = 2\mu_{\text{eff}}^{\text{nuk}} B_H^{\text{Nd}}$  äquidistant aufgespalten werden, wobei  $\mu_{\text{eff}}^{\text{nuk}}$  das effektive Kernmoment der magnetischen Isotope im Kern bezeichnet. Im freien  $\text{Nd}^{3+}$ -Ion entspricht  $\mu_0^{\text{Nd}} = 3.27\mu_B$  einem Feld von  $B_H^{\text{Nd}} = 430$  T am Kernort [171]. Eine Anpassung des Hochtemperaturteiles der nuklearen Schottkyanomalie liefert mit bekanntem  $\mu_{\text{eff}}^{\text{nuk}}$  das induzierte Feld  $B_H$  der Hülle, woraus sich, unter Annahme eines linearen Zusammenhangs, das Hüllenmoment des Nd in  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  zu  $\mu_0^{\text{Nd}} = 1.3\mu_B$  abschätzen läßt<sup>13</sup> [14, 170].

Darüberhinaus konnte auch in Neutronenstreuexperimenten die Annahme einer spontanen Ordnung der Nd-Momente widerlegt werden: Man beobachtet ein *allmähliches* Ansteigen der relativen Intensität  $I/I_0 = (\langle \mu^{\text{Nd}} \rangle_T / \mu_0^{\text{Nd}})^2$  der magnetischen Reflexe des Nd, das mit der sukzessiven Ausbildung der Nd-Momente zu tiefen Temperaturen erwartet wird und mit dem Signal eines magnetischen Phasenübergangs unvereinbar ist [12–14]. Die experimentellen Daten lassen sich durch Einsetzen der aus der spezifischen Wärme gewonnenen Parameter beschreiben und liefern ein Nd-Moment von  $\mu_0^{\text{Nd}} = 1.3\mu_B$ , in Übereinstimmung mit dem aus dem nuklearen Term der spezifischen Wärme ermittelten Wert.

Die bisher besprochene Interpretation des Tieftemperaturverhaltens des  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  hat die antiferromagnetische Ordnung des Cu unterhalb von  $T_N^{\text{Cu}} \simeq 270$  K, d.h. die Anwesenheit von *statischen* Cu-Momenten, zur Grundlage. Man erwartet demnach drastische Änderungen für das dotierte System, insbesondere beim Überschreiten des Isolator-Metall-Überganges, sobald also eine statische Cu-Ordnung nicht mehr gegeben ist. Interessanterweise wird die Anomalie in der spezifischen Wärme jedoch auch dann beobachtet,

<sup>13</sup> Das magnetische Moment des Cu bleibt unterhalb von 30 K konstant bei  $0.4\mu_B$  [13] und liefert mit der Bestimmung von  $B_H^{\text{Cu}}$  über das freie  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\mu_0^{\text{Cu}} \simeq 1\mu_B$ ,  $B_H^{\text{Cu}} = 12.2$  T) keinen bedeutenden Beitrag für die nukleare Anomalie.

modifiziert durch Effekte eines neuen elektronischen Zustands, der sich zusätzlich im metallischen Bereich ausbildet [18]. Bevor wir uns mit diesem Phänomen und dessen Interpretation eingehend beschäftigen, wollen wir uns mit Aspekten der Probenpräparation auseinandersetzen, die zum Verständnis der Messungen am System  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  beitragen werden.

# 4

## Präparation und Charakterisierung der Proben

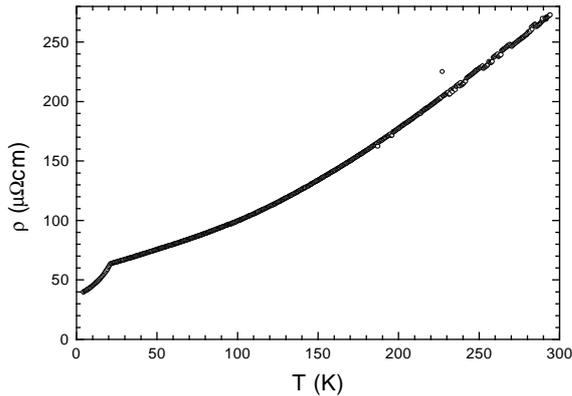
Die in dieser Arbeit vorgestellten Meßgrößen stellen jeweils ganz unterschiedliche Anforderungen an Probengröße und -qualität. Es mußten Präparationsverfahren ausgesucht werden, die auf die jeweiligen experimentellen Erfordernisse zugeschnittene Proben liefern:

- Meßverfahren wie spezifische Wärme, Myonen-Spin Relaxation und Neutronenstreuung müssen ausreichende Probenmengen (Masse bzw. Volumen) vorliegen, um zufriedenstellende Auflösung der Meßdaten zu garantieren. Polykristalline Sinterproben können leicht in großen Mengen hergestellt werden. Volumenbezogen geringfügige Inhomogenitäten schlagen sich im Mittel nicht in der Messung nieder. Anisotrope physikalische Eigenschaften, wie im Falle der keramischen Kupratsupraleiter, lassen sich mit Polykristallen allerdings nicht bestimmen. Dafür müssen Einkristalle zur Verfügung stehen.
- Lokale Inhomogenitäten einer Probe können bei der Untersuchung von Transportgrößen dagegen unter Umständen erheblichen Einfluß haben: Supraleitende Bereiche in einer normalleitenden Matrix beispielsweise, stören die Bestimmung normalleitender Eigenschaften selbst bei extremer Verdünnung. Bei Messung des elektrischen Widerstands und Magnetowiderstands steht daher die Homogenität der Proben im Vordergrund. Nur Einkristalle und orientierte Dünnsfilme hoher Qualität garantieren zuverlässige Ergebnisse, da die Transportparameter von Sinterproben vom Beitrag der Korngrenzen dominiert werden.
- Die Ermittlung des Hallwiderstandes  $R_H$  gestaltet sich für Einkristalle schwierig, da die Geometriebedingungen<sup>1</sup> nur schwer einzuhalten sind. Der Absolutwert der Hallspannung sinkt mit zunehmender Dicke des Kristalls. Hier bieten epitaktische Dünnsfilme, die photolithographisch strukturiert werden können, einen enormen Vorteil.

---

<sup>1</sup> Die Verbindungslinie der Hallkontakte sollte exakt senkrecht sowohl zur Stromrichtung als auch zum angelegten Magnetfeld ausgerichtet sein.

Der schmale Konzentrationsbereich, in dem  $T'$ -Kuprate Supraleitung zeigen (Abb. 3.2), stellt insbesondere in den Übergangsbereichen Isolator–Supraleiter und Supraleiter–Normalleiter sowie bei der Maximierung von  $T_c$  sehr hohe Anforderungen an die Homogenität der Ce–Verteilung einer Probe. Die Herstellung normalleitender Proben wird zusätzlich durch die niedrige Löslichkeit des Ce erschwert. Abb. 4.1 illustriert dieses Problem anhand des elektrischen Widerstands eines inhomogenen  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ –Einkristalls.



**Abb. 4.1:** Auswirkungen von Probeninhomogenitäten auf den elektrischen Widerstand eines  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ –Einkristalls: Der Sprung bei etwa 20 K, die Breite der Anomalie und die Beobachtung endlicher Widerstandswerte bei tiefen Temperaturen deutet auf die Existenz kleiner supraleitender Bereiche unterhalb einer Perkolationschwelle in dem überdotierten Material.

Unglücklicherweise neigt das Material dazu, Ce bereichsweise anzureichern: Mit Hilfe von Neutronenstreuung konnte in PCCO–Kristallen *Clusterbildung* nachgewiesen werden [164]. In Sinterproben kann sich die Ce–Konzentration des Kerns der Körner von der der Randbereiche unterscheiden [162]. Ein gravierendes Problem bei der Präparation von Einkristallen ist die Tendenz zur Ausbildung eines Ce Gradienten entlang der  $c$ –Achse [172, 173]. Verantwortlich dafür ist die Temperaturabhängigkeit der Ce–Diffusion [174]. Die Einkristalle wachsen durch *Abkühlung* in der Schmelze. Mit sinkender Temperatur sinkt aber die Aufnahmefähigkeit des Materials für Ce und die Kristalle verarmen so im Laufe ihres Wachstums [175]. Nur in Einkristallen, die dünner als  $20\ \mu\text{m}$  sind, ist die Ce–Verteilung ausreichend homogen [172, 176, 177]. Epitaktische Filme erfüllen die Forderung geringer Dicke per se. Die im Vergleich zur Einkristallzucht deutlich andere Dynamik beim Wachstum dünner Schichten auf geeigneten Substraten erleichtert überdies die Vermeidung von Inhomogenitäten.

Die Einstellung des Sauerstoffgehalts ist ein weiterer wichtiger Qualitätsfaktor. Supraleitung wird bei  $n$ –dotierten Hochtemperatursupraleitern nur dann erreicht, wenn die Proben einer Reduktionsbehandlung unterzogen wurden. Das stellt nun wiederum hohe Anforderungen an die Homogenität der Sauerstoffverteilung, insbesondere für supraleitende Proben. Die relevanten Parameter sind Reduktionstemperatur  $T_{\text{red}}$ , Reduktionszeit  $t_{\text{red}}$  und der Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}$  der umgebenden Atmosphäre. Überreduktion zersetzt die Probe im Außenbereich in die Metalloxide.<sup>2</sup> Die Morphologie der Proben spielt für das Reduktionsverhalten eine große Rolle:

<sup>2</sup> Dort müssen niederohmige elektrische Kontakte für Transportmessungen aufgebracht werden. Diese Oxide sind Isolatoren!

Polykristalle mit Korngrößen von 10 bis 20  $\mu\text{m}$  und einem großen Volumenanteil von Korngrenzen am Gesamtvolumen lassen sich am leichtesten reduzieren. Sauerstoffaustausch mit der Atmosphäre ist auch im Probeninneren noch gut gewährleistet. Die Reduktion erfolgt rasch vollständig über das gesamte Volumen. Dennoch wurde auch für Polykristalle von Unterschieden zwischen dem Innerem der Kristallite und deren Randbereichen berichtet [178]. Auch die Sauerstoffdiffusion ist in T'-Material eine anisotrope Größe. Der Diffusionskoeffizient senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen ist wesentlich kleiner als parallel dazu. In Einkristallen muß die Sauerstoffdiffusion, je nach lateraler Ausdehnung des Kristalls, unter Umständen über mm-Distanzen erfolgen. Das erschwert die homogene Reduktion von Einkristallen beträchtlich. Dünne Kristalle bieten hier keinen wesentlichen Vorteil. Epitaktisch gewachsene Dünnschichten eröffnen dagegen aufgrund ihrer körnigen Struktur und Gitteranpassungsfehlern zwischen Substrat und Film eine Vielzahl von Diffusionskanälen, die eine sehr schnelle Reduktion der Proben garantieren.

Gezielte Oxidation bzw. Unterlassen des Reduktionsschrittes bietet immerhin die Möglichkeit, störende filamentäre Supraleitung zu unterdrücken. Der Reduktionsprozeß läuft, bei Einhaltung bestimmter Schranken, reversibel ab und kann, wenn nötig, auch wieder rückgängig gemacht werden.

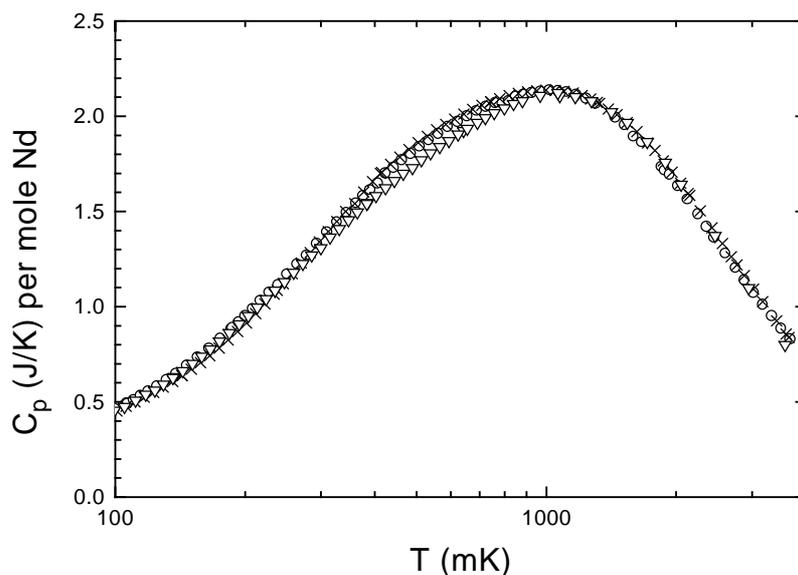
Jüngst wurde von einem supraleitenden Bereich in  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Einkristallen berichtet [107], der sich über wesentlich breitere Ce-Konzentrationen erstreckt ( $0.04 \leq x \leq 0.17$ ), als zuvor in der Literatur dargestellt [100]. Die Autoren schreiben diese Beobachtung ihrer fortgeschrittenen Hochtemperatur-Reduktionstechnik zu, mit der, wie behauptet wird, überschüssiger Sauerstoff auf Apex-Zwischenplätzen zuverlässiger entfernt wird [107]. Anhang A stellt eigene Untersuchungen an  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Filmen vor, die diese Auffassung stark in Frage stellen.

Im folgenden werden die eingesetzten Präparationsverfahren und die Methoden zur Überprüfung der Qualität der Proben vorgestellt.

## 4.1 Polykristalle

Zur Herstellung von polykristallinen Proben wurden drei verschiedene Verfahren angewandt [179]:

Das *Sintern von Pulverproben* aus den Oxiden der Ausgangsmaterialien ist im Rahmen der Präparation von keramischen Hochtemperatursupraleitern weit verbreitet [18, 94, 100, 180]. Zunächst wurden Proben nach diesem Standardverfahren hergestellt. Eine Durchmischung der Ausgangsmaterialien wird mechanisch erreicht. Die Sintertemperatur liegt mit 1000 °C dicht unterhalb der Schmelztemperatur der Keramik. Die Endsubstanz erreicht Korngrößen im Bereich 10  $\mu\text{m}$  und Dichten bis etwa 70% der nominellen Dichte. Wegen der Neigung solcher Proben zu Inhomogenitäten und Fremdphasenbildung wurden frühzeitig Versuche mit anderen Verfahren unternommen.



**Abb. 4.2:** Vergleich von drei  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ -Proben aus verschiedenen Herstellungsverfahren ( $\circ$  Standard Sinterverfahren,  $\times$  Sol-Gel-Methode und  $\nabla$  Einkristall) in der spezifischen Wärme  $C_p$  bei tiefen Temperaturen. Die Unterschiede sind marginal.

Eine verbesserte Homogenität konnte von Proben erwartet werden, die nach dem von Jardim *et al.* vorgeschlagenen *Sol-Gel-Verfahren* hergestellt wurden [181]. Eine homogene Durchmischung der Ausgangsmaterialien wird dabei naßchemisch, nicht mechanisch erreicht. Solche Proben waren aber sehr feinkörnig und erreichten nur etwa 60% der theoretischen Dichte. Deutliche Veränderungen der Meßergebnisse der Myonen-Spin-Relaxation mit Sol-Gel-Proben in einem Zeitraum von wenigen Monaten sind sehr wahrscheinlich auf die Begünstigung von Zersetzungs Vorgängen aufgrund der hohen Granularität zurückzuführen [182]. Dagegen wurden bei Messungen der spezifischen Wärme keine Änderungen gegenüber den mit Sinter-Proben erhaltenen Daten gefunden (Abb. 4.2).

In einer Variante des Standard-Sinterverfahrens wird die Probe im letzten Sinterschritt über die eutektische Temperatur gebracht, was *partielles Schmelzen* zur Folge hat [183]. Wegen der höheren Diffusionsrate des Ce in der Schmelze kann so eine verbesserte Homogenität erzielt werden. Darüberhinaus erhält man erheblich größere Kristallkörner. Das Probenmaterial erreicht dadurch bis zu 90% der theoretischen Dichte. Mit der geringen Zahl von Korngrenzen schwindet allerdings die Zahl der Sauerstoff-Diffusionspfade, was bei der Reduktion der Proben berücksichtigt werden muß. In den mit diesem Verfahren hergestellten Proben wurde über längere Zeit keine Veränderungen der Myonen-Spin-Relaxationsraten beobachtet [182].

Alle polykristallinen Proben wurden nach der Herstellung mit Hilfe von Röntgenbeugung auf Phasenreinheit geprüft. Mit dem verwendeten Pulver-Diffraktometer [184] können Fremdphasen mit einem Volumenanteil von ca. 3% nachgewiesen werden. Es konnte auf die tetragonale  $T'$ -Struktur (Raumgruppe  $I4/mmm$ ) werden. Die Bestimmung der Gitterparameter von NCCO und PCCO durch Strukturverfeinerung<sup>3</sup> brachte gute Überein-

<sup>3</sup> Als Eichnormal wurde Quarz eingesetzt. Rietveldverfeinerung [185,186] mit zum Diffraktometer

stimmung mit den Literaturwerten [94–96, 117, 172, 175, 187]. Messungen des elektrischen Widerstands und der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur wurden zur Überprüfung der Homogenität herangezogen.

Da sich in der Produktion von Pulverproben das Verhältnis der Anteile der Seltenen Erde zum Dotierungsatom Cer nicht ändert, wird die Cer-Konzentration in ausreichender Genauigkeit durch die Einwaage der Ausgangsmaterialien bestimmt.

## 4.2 Einkristalle

Alle Verfahren zur Züchtung von Kuprat-Einkristallen basieren auf dem Wachstum der Kristalle aus bzw. in der Schmelze bei Temperaturen über 1000 °C. Im allgemeinen wird Kupferoxid<sup>4</sup> als System-immanentes Flußmittel zugesetzt, das die Präparationstemperatur senkt. Breite Anwendung finden konventionelle Tiegelmethoden, bei denen Kristallisation durch langsames Kühlen (0.1 – 4 °C/min) der Schmelze erreicht wird [115, 162, 172–175, 188–193]. Dabei ist die Wahl des Tiegelmaterials, die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches<sup>5</sup> und die Beherrschung und Steuerung der Flußmittelmenge<sup>6</sup> während der Zucht von großer Bedeutung. Ein starker Temperaturgradient innerhalb des Tiegels begünstigt den Beginn der Nukleation in einem eng begrenzten Bereich, was zu größeren Kristallen führt und wichtig für die Bildung von Höhlen im nach Abkühlung erhärteten Flußmittel ist. Fehlen diese Höhlen, können die fragilen Einkristalle nicht aus dem Fluß herauspräpariert werden [189].

Überdotierte Einkristalle der Verbindungen  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  und  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.2$ ) wurden uns von Dr. J. L. Peng (University of Maryland) zur Verfügung gestellt. Die Zucht erfolgte mit einem Tiegelverfahren [172]: Als Ausgangsmaterial dienen die Metalloxide, als Flußmittel wird CuO verwendet. Die Abkühlrate ist, neben der Maximaltemperatur und der Zeit, in der das Material aufgeschmolzen wird, wichtigster Parameter. Die Pulver werden in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegeln zuerst calciniert und für die eigentliche Kristallzucht in einem Kastenofen aufgeschmolzen. Ein passender Tiegeldeckel verhindert vorzeitiges Ausfließen des CuO. Der Temperaturgradient innerhalb des Ofens sorgt für einen angemessenen Temperaturgradienten innerhalb des Tiegels. Das Ergebnis sind nahezu freistehende Kristalle, die nach Zerschlagen des Tiegels in großer Zahl leicht herauspräpariert werden können.

---

gelieferter Auswertesoftware.

<sup>4</sup> CuO und  $\text{Cu}_2\text{O}$  sind gebräuchlich.

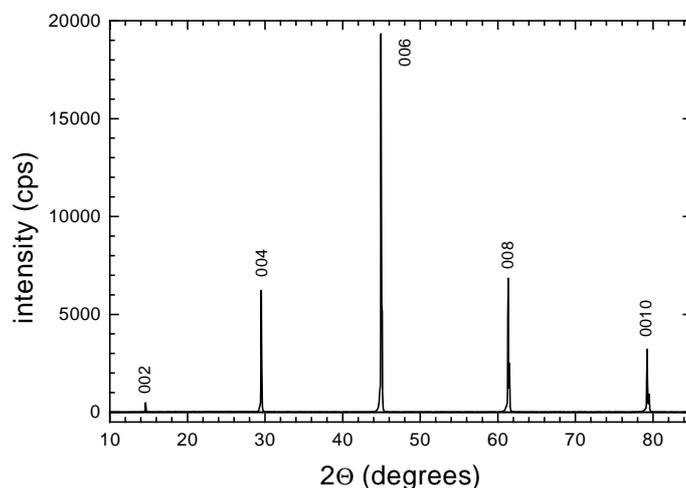
<sup>5</sup> Wegen des Ce-Segregationskoeffizienten  $k_{\text{Ce}} > 1$  wird mit einem Ce-Unteranangebot gearbeitet, d.h. aus einer niedrig dotierten Schmelze wachsen Kristalle mit höherer Dotierung. Das Flußmittel Kupferoxid wird in großen Mengen zugesetzt. Zuchtansätze für Einkristalle sind deshalb in hohem Maße unstöchiometrisch.

<sup>6</sup> Die geringe Viskosität von Kupferoxid bei hohen Temperaturen führt dazu, daß große Mengen des Flußmittels aus dem Tiegel kriechen, wenn keine Gegenmaßnahmen getroffen werden. Das Ausfließen muß in der Kristallisationsphase unbedingt verhindert werden, ist nach deren Abschluß aber erwünscht, um freistehende Kristalle zu erhalten. Ein trickreiches Verfahren [191] nutzt die Abhängigkeit der Kupferoxidviskosität von Partialdruck und Art der Atmosphäre, in der die Zucht stattfindet, zur gezielten Steuerung durch Wechsel der Atmosphäre nach der Kristallisation aus.

Unsere Kristalle hatten laterale Abmessungen von bis zu  $5 \times 2 \text{ mm}^2$  bei einer Dicke von  $20 - 40 \mu\text{m}$ . Die Oberflächen waren, abgesehen von vereinzelt, winzigen Tröpfchen, flußmittelfrei.

Die Reduktion findet im Peng'schen Verfahren bei  $950^\circ\text{C}$  im Ar-Strom statt. Poröses, granulares Ti-Metall („Ti-Schwamm“) [194], ein starkes Reduktionsmittel, verkürzt die Reduktionszeit auf 6 Std [195]. Ansonsten folgt das Procedere der von Brinkmann *et al.* vorgestellten Methode [107]: Die Einkristalle werden, um Überreduktion und Migration von Kupfer an die Kristalloberfläche zu vermeiden, in zwei polykristalline Pellets der gleichen Zusammensetzung gepackt. Die Einkristalle befinden sich damit bis auf den Sauerstoffgradienten in einer ihrer Stöchiometrie vollkommen angepaßten Umgebung. Wegen potentieller Anteile filamentärer supraleitender Bereiche auch in den dünnsten Kristallen wurde bei den überdotierten Proben, die in erster Linie für Transportmessungen bei mK-Temperaturen vorgesehen waren, auf den Reduktionsschritt jedoch völlig verzichtet.

Dr. W. Mexner versuchte daneben in Karlsruhe überdotierte NCCO- und PCCO-Proben mit einer unkonventionellen, tiegelfreien Methode von Markl [196, 197] zu züchten. Die vielversprechende Idee: Ein Sinterpellet wird auf Reinst-Kupferschrot gelegt. Beim Hochheizen oxidiert das Kupfer und liefert ständig frisches  $\text{CuO}$ , worauf der Schmelzpunkt des Pellets *lokal* an der Auflagestelle herabgesetzt wird. Es bilden sich freistehende Kristalle. Leider konnte die von Dr. J. Markl erreichte Kristallgröße nicht reproduziert werden. Es gelangen nur Proben mit lateralen Abmessungen unter 1 mm. Ansonsten war die Qualität dieser Kristalle mit denen von Dr. J. L. Peng vergleichbar.



**Abb. 4.3:** Röntgendiffraktogramm ( $\text{Cu-}k\alpha$ ) eines  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ -Einkristalles.

Die Proben wurden regelmäßig mit  $\Theta - 2\Theta$ -Röntgenaufnahmen auf Inhomogenitäten untersucht: Die Kristalle waren im Rahmen der Auflösung der Diffraktometer [184, 198] phasenrein. Die Gitterkonstanten wurden aus zermörserten Kristallen derselben Serie bestimmt. Individuelle Proben erlauben nur die Bestimmung der Länge der  $c$ -Achse (Abb. 4.3).

### 4.3 Dünne Schichten

Die Herstellung dünner Schichten<sup>7</sup> erfolgte mit gepulster Laserablation (PLD<sup>8</sup>), einem Verfahren, das sehr zuverlässig vor allem bei Stoffen mit komplizierter chemischer Zusammensetzung einer größeren Anzahl unterschiedlicher Elemente arbeitet und sich damit für die Herstellung von Hochtemperatursupraleiter-Filmen ausgezeichnet eignet: Stöchiometrische Sinterpellets, an deren Größe keine besonderen Anforderungen gestellt werden, bilden das Ausgangsmaterial. In Abb. 4.4 ist das Präparationsverfahren mit der zugrundeliegenden Geometrie (*on-axis deposition*) schematisch dargestellt: Der Lichtstrahl eines KrF-Excimerlasers [199] wird mit einer Sammellinse auf ein polykristallines Target fokussiert. Die hohe Energiedichte im Fokus des Lasers verdampft das Material: Es bildet sich eine charakteristische Plasmawolke (*plume*), mit der auf dem gegenüber positionierten, geheizten Substrat der Film abgeschieden wird. Epitaktisches Wachstum ist nur auf bestimmten Substraten mit geeigneten Gitterparametern möglich. Ein reaktives Gas, für die T'-Kuprate hat sich Lachgas (N<sub>2</sub>O) bei Drücken um 200 mTorr bewährt, sorgt für ausreichenden Einbau von Sauerstoff. Der Film wird direkt nach der Deposition *in situ*, d. h. noch in der Kammer reduziert: Die Kammer wird auf 10<sup>-5</sup> Torr evakuiert, wobei das Substrat für die Dauer der Reduktion  $t_a$  auf der Depositionstemperatur  $T_{\text{dep}}$  gehalten wird. Danach wird die Kammer innerhalb von zwei Stunden auf Raumtemperatur gebracht.

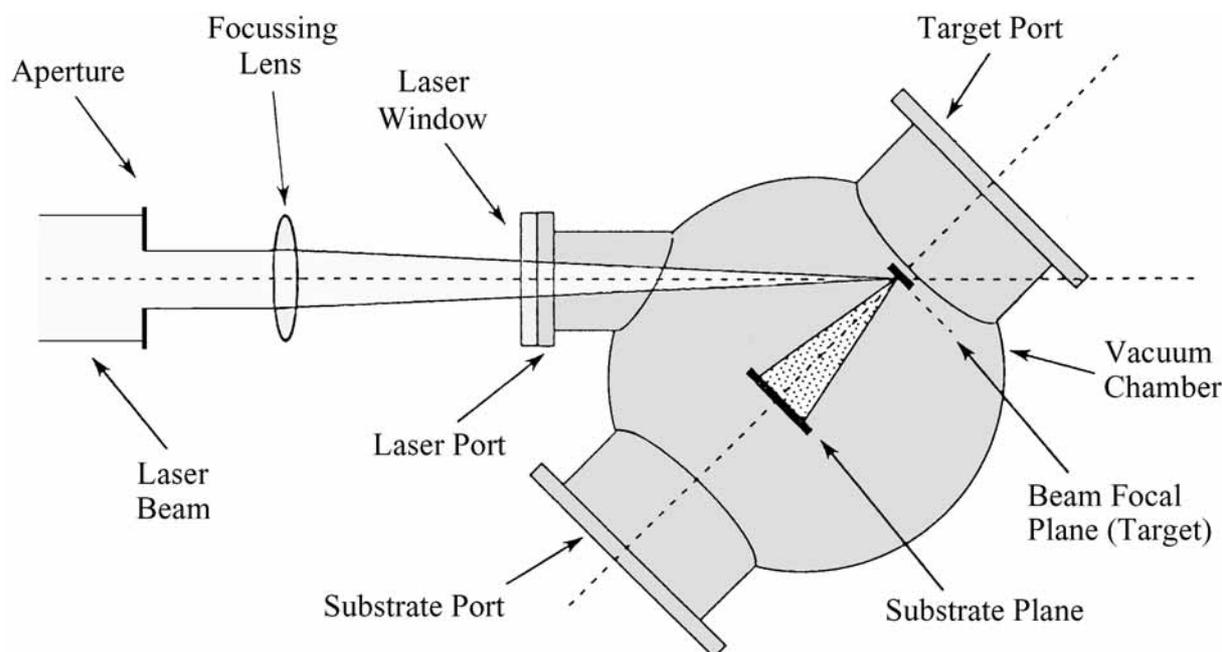
Die PLD-Technik ist ein hochdynamischer Prozeß, der nicht im thermodynamischen Gleichgewicht abläuft. Damit unterscheidet sie sich signifikant von den oben beschriebenen Kristallzuchtverfahren. PLD ist, wie von Gupta *et al.* [201] und Mao *et al.* [202] demonstriert wurde, auch eine geeignete Methode um Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>-Filme herzustellen. Für diese Arbeit wurden überdotierte Nd<sub>1.77</sub>Ce<sub>0.23</sub>CuO<sub>4</sub>-Filme sowie Pr<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>-Proben mit  $0 \leq x \leq 0.23$  produziert. Als Substrate kamen (100) LaAlO<sub>3</sub> (LAO), (100) SrTiO<sub>3</sub> (STO) und Y-stabilisiertes (100) ZrO<sub>2</sub> (YSZ) zum Einsatz.

Eine ganze Reihe von Parametern müssen bei der Filmzucht mit dieser Methode eingestellt werden. Das setzt die Kenntnis über deren Einfluß auf die Filmqualität voraus. Einige der Parameter, die für die Herstellung der Filme entscheidend waren, wurden aus den Arbeiten von Mao abgeleitet [202–205].<sup>9</sup> Der Zuchterfolg hängt hingegen kritisch von Depositionstemperatur  $T_{\text{dep}}$  und Reduktionszeit  $t_a$  ab. Deren Einstellungen können nicht direkt vom System Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> auf Pr<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> übertragen werden. Im folgenden wird nun die Optimierung dieser beiden Parameter anhand von Pr<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>-Filmen aufgezeigt.

<sup>7</sup> Während eines Gastaufenthaltes am Center for Superconductivity Research, University of Maryland, College Park (USA) konnte ich mich eingehend der Optimierung des Wachstums von orientierten Filmen widmen. Dieser Abschnitt stellt deren Präparation und Charakterisierung etwas ausführlicher dar als die der Kristalle in den vorangegangenen Abschnitten.

<sup>8</sup> *Pulsed Laser Deposition*

<sup>9</sup> Ich benutzte am Center for Superconductivity Research dieselbe Präparationskammer wie Dr. S.-N. Mao. Insbesondere die korrekte Einstellung der Geometrien der Apparatur (Abb. 4.4) mußte so nicht eigens aufwendig ermittelt werden.

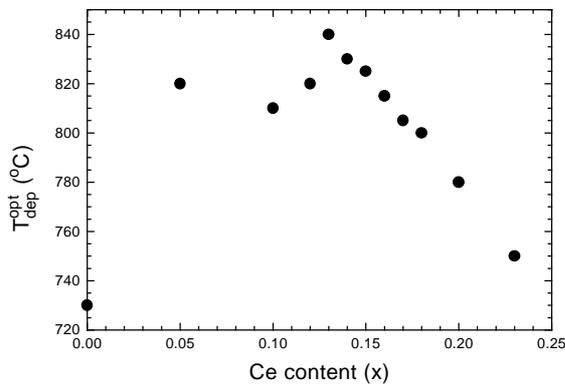
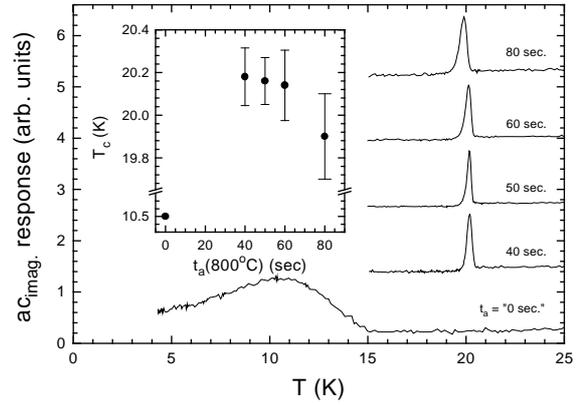
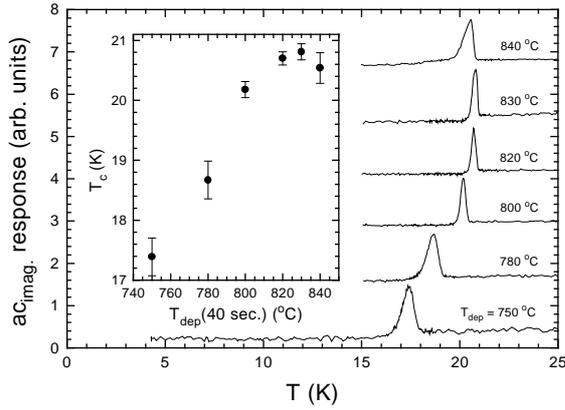


**Abb. 4.4:** Aufbau und Strahlgeometrie (Draufsicht) bei der Herstellung dünner Schichten mit gepulster Laserablation (nach [200]).

Strukturelle und supraleitende Eigenschaften wurden mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie (XRD), magnetischer Wechselfeldsuszeptibilität  $\chi_{AC}(T)$  und elektrischem Widerstand  $\rho(T)$  untersucht. Obwohl von der PLD-Technik bekannt ist, daß sie die Zusammensetzung des Targetmaterials im Film reproduziert [200], wurde dies für die PCCO-Filme sowohl indirekt durch Auswerten des  $c$ -Achsen Gitterparameters aus  $\Theta$ - $2\Theta$ -Röntgenaufnahmen, als auch direkt durch quantitative chemische Analyse mittels wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (WDX) nachgeprüft. Als Optimierungskriterien dienten die supraleitende Übergangstemperatur  $T_c$ , die Breite  $\Delta T_c$  des Übergangs, Phasenreinheit in Röntgendiffraktogrammen und das optische Erscheinungsbild der Oberfläche. Filme, die unter optimalen Bedingungen wuchsen, hatten höchste  $T_c$  und schmalste Übergangsbreiten. Sie hatten keine nachweisbaren Fremdphasen in  $\Theta$ - $2\Theta$ -Aufnahmen und zeigten schwarze, spiegelnde Oberflächen.

Abb. 4.5 zeigt beispielhaft die Optimierung von  $T_{dep}$  (oben links) und  $t_a$  (oben rechts) an  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ -Filmen auf LAO. Die Positionen der  $\chi''_{AC}$  Maxima sind im Inset aufgetragen, wobei als Fehlerbalken  $\Delta T_c$ , bestimmt durch die Halbwertsbreite der Signale, gewählt wurde. Die Optimierung von  $T_{dep}$  fand bei konstanten Reduktionszeiten ( $t_a = 40$  sec.), die der  $t_a$ -Serie bei konstantem  $T_{dep} = 800^\circ\text{C}$  statt. Der Film, der mit „ $t_a = 0$ “ bezeichnet ist, zeigt Supraleitung, obwohl er direkt nach der Deposition in  $\text{N}_2\text{O}$  anstelle von Vakuum gekühlt und damit nicht nachreduziert wurde.<sup>10</sup> Filme, die in Sau-

<sup>10</sup> Die Tatsache, daß hier, obwohl nicht reduziert wurde, Supraleitung in Erscheinung tritt, beruht auf folgender, bewußt ausgenutzter Eigenschaft des Lachsgases: Durch seine hohe Dissoziationsenergie spaltet  $\text{N}_2\text{O}$  nur während eines Laserpulses (20 nsec) in Stickstoff und hochreaktive Sauerstoffradikale auf, wodurch eine ausreichende Menge Sauerstoff zum Einbau in die PCCO-Struktur zur Verfügung steht.



**Abb. 4.5:** Optimierung von Depositionsparametern in der Filmherstellung: Variation der Depositionstemperatur  $T_{\text{dep}}$  (oben links) und der Reduktionsdauer  $t_a$  (oben rechts) für  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ -Filme auf  $\text{LaAlO}_3$ .

Links: Dotierungsabhängigkeit der optimierten Depositionstemperatur  $T_{\text{dep}}^{\text{opt}}$  von  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Filmen.

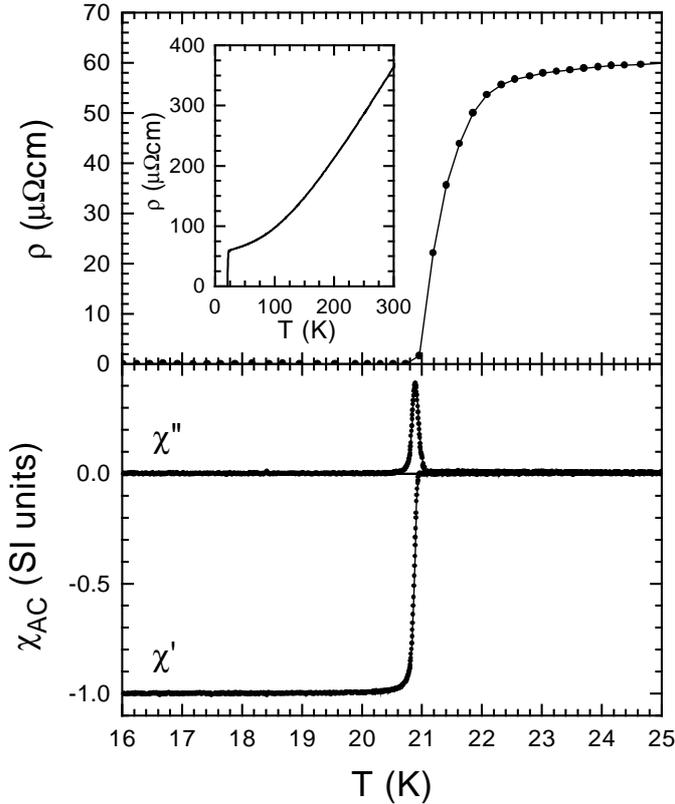
erstoffatmosphäre präpariert wurden, zeigen diesen „Vorreduktionseffekt“ nicht.  $T_c^{\text{max}}$  und  $\Delta T_c^{\text{min}}$  werden für  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ -Filme auf LAO Substraten für  $T_{\text{dep}}^{\text{opt}} = 825^\circ\text{C}$  und  $t_a^{\text{opt}} = 40\text{ sec}$  erreicht. Die Filme zersetzen sich bei  $t_a(T_{\text{dep}} = 800^\circ\text{C}) \geq 2\text{ min}$  und  $T_{\text{dep}}(t_a = 40\text{ sec}) \geq 850^\circ\text{C}$ .

Der Versuchsaufbau läßt nur eine Steuerung der Heizertemperatur anstelle der Oberflächentemperatur des Substrats zu.  $T_{\text{dep}}$  bezeichnet also die Temperatur des Heizers. Da die verschiedenen Substrate unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten aufweisen, muß  $T_{\text{dep}}^{\text{opt}}$  dem verwendeten Substrattyp angepaßt werden. Mit dieser Korrektur kann vergleichbare Filmqualität für alle verwendeten Substrate (Tabelle 4.1) erreicht werden.

**Tab. 4.1:** Optimierte Depositionstemperatur  $T_{\text{dep}}^{\text{opt}}$  für  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ -Filme auf verschiedenen Substrattypen und erreichte  $T_c$  und  $\Delta T_c$ .

Substrat	$T_{\text{dep}}^{\text{opt}}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$T_c$ [K]	$\Delta T_c$ [K]
LAO	825	20.84	0.15
STO	800	20.71	0.14
YSZ	805	19.90	0.23

Zwischen den Pulsen liegt es wieder als reaktionsträges  $\text{N}_2\text{O}$  vor. In dieser Umgebung mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck wird der Film „vorreduziert“. Lachgas eignet sich daher ausgezeichnet für Filme, die ein Sauerstoffdefizit aufweisen sollen.



**Abb. 4.6:** Spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho(T)$  und magnetische Wechselfeldsuszeptibilität  $\chi_{AC}(T)$  [206] eines  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ -Filmes hoher Qualität auf  $\text{LaAlO}_3$ .

Wendet man diese Optimierungsprozedur auf verschiedene Ce-Konzentrationen an, findet man eine klare Abhängigkeit der optimalen Depositionstemperatur  $T_{\text{dep}}^{\text{opt}}$  von  $x$  mit einem Maximum bei  $x = 0.13$ , wie Abb. 4.5 unten zeigt.

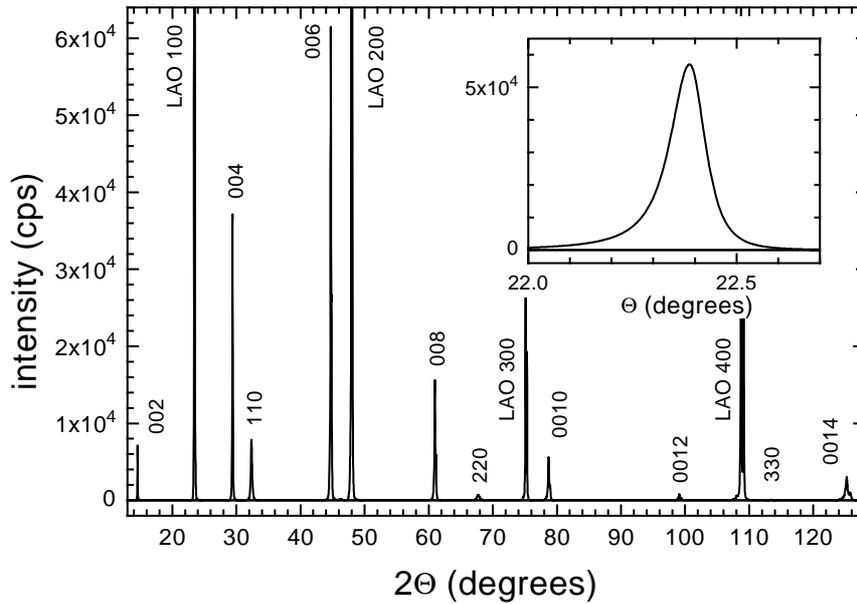
Unter allen Umständen muß eine zuverlässige thermische Kopplung des Substrates zum Heizer gewährleistet sein. Schlechte Klebungen machten sich direkt in einer Verschlechterung der supraleitenden Eigenschaften und Probenhomogenität bemerkbar.

$\rho(T)$  und  $\chi_{AC}(T)$  [206] eines  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ -Films hoher Qualität auf LAO Substrat sind in Abb. 4.6 gezeigt. Der Restwiderstand von  $60 \mu\Omega\text{cm}$  und der bemerkenswert scharfe supraleitende Übergang demonstrieren den Erfolg systematischer Optimierung. Messungen des Mikrowellen-Oberflächenwiderstandes ergaben einen Wert von  $680 \mu\Omega$  für diesen Film [207].

Röntgendiffraktogramme zeigen, daß die Filme hauptsächlich  $c$ -Achsen orientiert<sup>11</sup> wachsen (Abb. 4.7). Die Reflexe konnten nach der  $T'$ -Struktur (Raumgruppe  $I4/mmm$ ) indiziert werden.<sup>12</sup> Wie schon in früheren Arbeiten über NCCO-Filme berichtet [202] tauchen auch bei den PCCO-Filmen zusätzliche Reflexe bei  $2\Theta = 32.5^\circ$  usw. auf. Mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen (TEM) an NCCO wurden diese Reflexe mit kleinen Anteilen des isolierenden Oxids  $\text{CeNdO}_{3.5}$  identifiziert [208]. Eine vergleichbare Verbindung  $\text{CePrO}_{3.5}$  kann allerdings durch Festkörperreaktion nicht syn-

<sup>11</sup> Mit ihrer kristallographischen  $c$ -Achse senkrecht zur Substratoberfläche.

<sup>12</sup> Die Auswahlregeln für I-Gitter lassen nur geradzahlige Reflexe  $l = 2n$  auftreten.

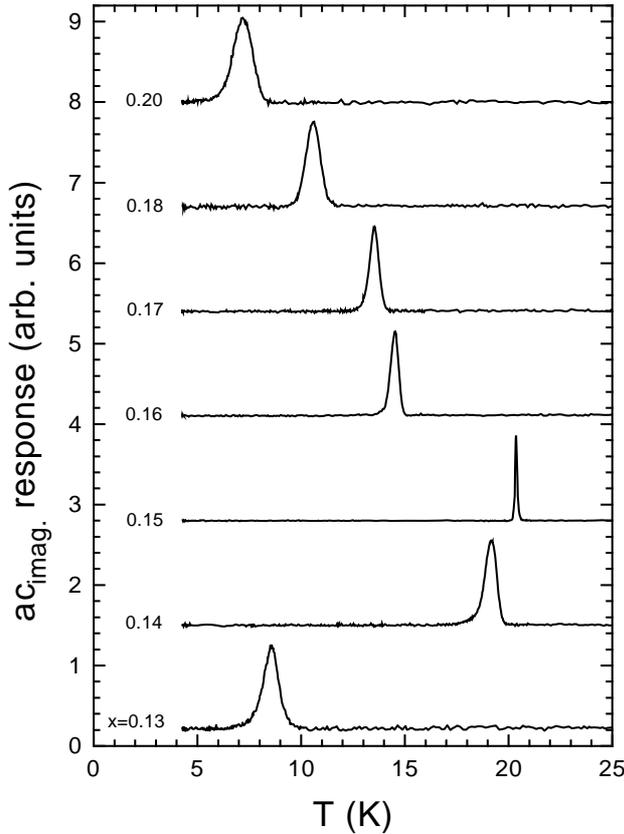


**Abb. 4.7:** Röntgendiffraktogramm und Schwenkkurve durch den (006) Reflex (Inset) eines typischen  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ -Films auf  $\text{LaAlO}_3$ . Zusätzliche (110) Reflexe tauchen bei allen Ce-Konzentrationen auf, unabhängig vom jeweils verwendeten Substrattyp.

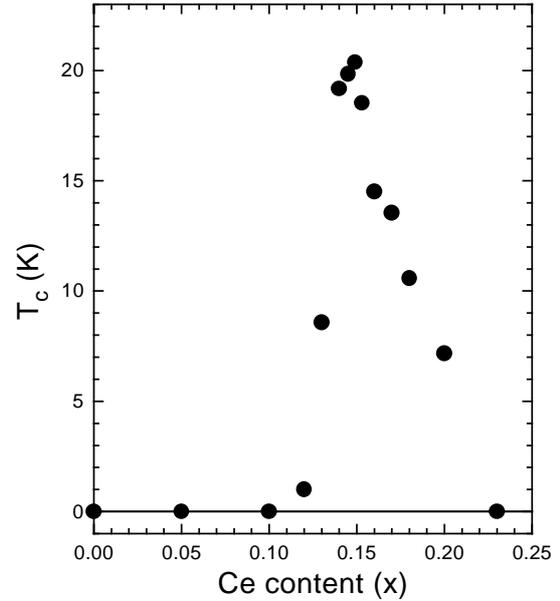
thetisiert werden [195]. Darüberhinaus konnten diese Zusatzreflexe auch in undotiertem  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  nachgewiesen werden, was eher für die Interpretation spricht, daß diese von einem kleinen Anteil (1 bis 4%) fehlorientierter Bereiche mit (110) Orientierung herrühren. TEM-Untersuchungen sind in Arbeit [209]. Es waren keine Fremdphasenreflexe im Rahmen der Auflösung des Diffraktometers [198] festzustellen. Temperaturen oberhalb von  $T_{\text{dep}} = 850^\circ\text{C}$  während der Deposition oder der Nachreduktion führen zu einer Zersetzung des Materials, die sich mit massiv auftauchenden Oxidreflexen in den Diffraktogrammen bemerkbar machte. Schwenkkurven (*rocking curves*) über die (006) und (0014) Reflexe der Filme mit typischen Halbwertsbreiten von  $0.11^\circ$  bzw.  $0.3^\circ$  für alle Ce-Konzentrationen zeigen die hervorragende Orientierung des Materials.

Die  $\chi_{\text{AC}}$ -Daten der PCCO-Filme wurden in Abb. 4.8 zu einem Phasendiagramm der Supraleitung  $T_c(x)$  zusammengefaßt.  $T_c$  wird hierin durch das Maximum der  $\chi_{\text{AC}}''$ -Signale bestimmt. Es fällt auf, daß die Halbwertsbreite der Signale auch für Ce-Konzentrationen jenseits von  $x = 0.15$  außerordentlich scharf ist. Supraleitung tritt auch für unsere Filme nur in dem schmalen, für T'-Kuprate typischen Bereich auf. Im Gegensatz zu Sinterproben und Einkristallen, wo  $x \approx 0.20$  als Löslichkeitsgrenze des Ce gilt, messen wir aber noch bei  $x = 0.20$  ein  $T_c$  von 7 K und sind in der Lage, Filme bis zu Ce-Konzentrationen  $x = 0.23$  ohne meßbaren Fremdphasenanteil herzustellen. Das ist bemerkenswert und unterstreicht die unterschiedliche Kinetik des Filmwachstums, wie auch die hohe Qualität der Filme.

Um festzustellen, ob die nominelle Zusammensetzung des Targets tatsächlich im Film reproduziert wird, wurden zwei unabhängige Verfahren gewählt: das systematische Schrumpfen der  $c$ -Achse unter Ce-Dotierung und quantitative chemische Analyse mittels WDX.

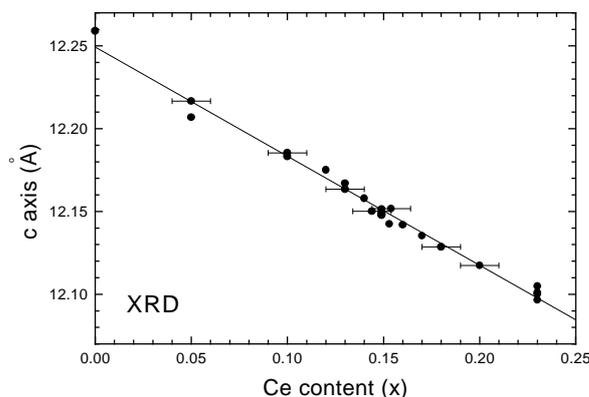


**Abb. 4.8:** Supraleitender Übergang in Messungen der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität  $\chi_{AC}(T)$  und supraleitendes Phasendiagramm  $T_c(x)$  (unten) von  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Filmen.

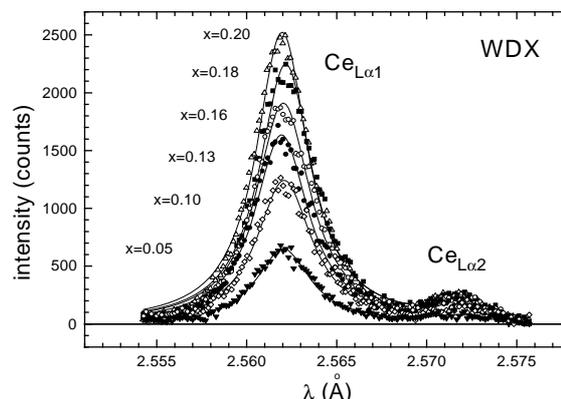


Die sorgfältige Auswertung *aller*  $00l$ -Reflexe eines Diffraktogrammes führte auf die in Abb. 4.9 gezeigte Abhängigkeit des  $c$ -Achsen Gitterparameters von  $x$ . Dazu wurde folgendermaßen verfahren: Zuerst wurden die Braggwinkel  $2\Theta$  der Reflexe zuverlässig durch Anpassung [210, 211] der asymmetrischen Form der Reflexe mit „split Pearson VII“-Funktionen [186, 212] ermittelt. Auch geringste Fehler in der Justierung der Probe in der Einfallsebene des Röntgenstrahls aus dem Zentrum des Goniometerkreises resultieren in falschen Werten für  $2\Theta$ . Die Exzentrizität fehljustierter Proben kann jedoch ausgezeichnet eliminiert werden, wenn man den aus einzelnen  $l$ -Reflexen ermittelten Wert für  $c$  gegen die Funktion  $f(\theta) = \cos^2(\theta)/2 \cdot (1/\sin^2(\theta) + 1/\theta)$  aufträgt und linear auf  $2\Theta = 180^\circ$  (senkrechte Inzidenz) extrapoliert [196, 213–215]. Auch Abweichungen durch Absorptionseinflüsse in der Probe werden damit korrigiert. Diese Methode verbessert die Genauigkeit signifikant und führt zu Fehlerbalken, die kleiner als die Symbolgröße in Abb. 4.9 sind.

Die räumliche Ausdehnung eines  $\text{Ce}^{4+}$ -Ions ist kleiner ( $r = 0.92 \text{ \AA}$ ) als die eines  $\text{Pr}^{3+}$ -Ions ( $1.013 \text{ \AA}$ ). Ersetzen von  $\text{Pr}^{3+}$  durch  $\text{Ce}^{4+}$  beim Dotieren von  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  bewirkt daher eine Verkleinerung der  $c$ -Achse. Wir finden eine lineare Variation von  $c$  in Abhängigkeit von der Ce-Konzentration in Übereinstimmung mit Daten für PCCO-Sinterkeramiken und Einkristalle [107, 175]. Dieses lineare Absinken von  $c$  diente als indirekter Nachweis der graduellen Variation der Ce-Konzentration in den Filmen. Die  $c$ -Achse unserer Filme nimmt auch noch jenseits von  $x = 0.20$  ab ohne Anzeichen von Sättigung zu zeigen. Das beweist, zusammen mit dem Fehlen nachweisbarer Fremdphasen, daß Ce vollständig, auch für  $x = 0.23$ , in die Struktur eingebaut wird.



**Abb. 4.9:** Die Länge der  $c$ -Achse als Funktion der nominellen Ce-Konzentration der Targets. Die Fehlerbalken beziehen sich auf Ce-Konzentrationen, die mit Hilfe von WDX ermittelt wurden (Abb. 4.10, s. Text).



**Abb. 4.10:** Wellenlängendispersive Röntgenspektren ausgesuchter Filme [216]. Die Daten wurden mit Lorentzfunktionen angepaßt.

Die Ce-Konzentration kann auch direkt, mit Hilfe des WDX-Spektrometers eines Elektronenmikroskops (LiF-Detektor), analysiert werden. Energiedispersive Röntgenspektroskopie ist dazu ungeeignet, da die Auflösung der Methode zum Trennen der charakteristischen Pr und Ce- $L\alpha$ -Reflexe zu gering ist ( $\Delta E_{\text{Pr-Ce}} \lesssim 200 \text{ eV}$ ) [217, 218]. Wellenlängendispersive Röntgenspektren von Filmen unterschiedlicher Ce-Konzentration zeigen dagegen deutlich separierte Pr und Ce-Reflexe mit zunehmender Intensität der Ce- $L\alpha$ -Reflexe, wie Abb. 4.10 zeigt. Es wurde ein Selten-Erd-Glasstandard zur Kalibrierung verwendet [219]. Beiträge des Substrates und Einflüsse der Grenzfläche Film-Substrat wurden durch Modellrechnungen [220, 221] berücksichtigt. Die ermittelten Werte für  $x$  stimmen mit den nominellen Ce-Konzentrationen der Targets im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Der abgeschätzte Fehler von  $\Delta x \approx 0.01$  taucht in Abb. 4.9 als Fehlerbalken auf.

WDX- und XRD-Messungen zeigen, daß wir in der Lage sind, Ce homogen verteilt bis zu Konzentrationen von  $x = 0.23$  in die  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  Muttersubstanz einzubauen. Das kann auch durch Auswertungen des Halleffektes an diesen Filmen bestätigt werden [132, 222].



# 5

## Vorbereitung und Durchführung der Experimente

Die große Palette verschiedener Meßmethoden zur Charakterisierung und Dokumentation der Probenqualität wurde bereits im vorhergehenden Kapitel hervorgehoben. Dabei handelte es sich größtenteils um Standardverfahren. Wir nutzten eine Reihe weiterer Verfahren, um tieferen Einblick in das Tieftemperaturverhalten des  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  zu gewinnen:

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf Messungen der spezifischen Wärme, elektrischer Transporteigenschaften und magnetischer Suszeptibilität. Wertvolle zusätzliche Informationen brachten jüngste Untersuchungen anderer Gruppen mit Myonen–Spin–Relaxation ( $\mu^+$ SR) und hochaufgelöster inelastischer Neutronenstreuung in dem für die Fragestellung der Arbeit interessanten Temperaturbereich unterhalb von 300 mK [182, 223–226].

Die Tieftemperaturmessungen am INFP fanden in einem  $\text{He}^3/\text{He}^4$ –Mischkryostaten [227, 228] in *Top-loading*–Konfiguration (Oxford Instruments, Model 400 TLM) statt, der mit einem Hochfeldmagneten ( $B_{\text{max}} = 12 \text{ T}$ ) ausgerüstet ist. Bei dieser Technik wird das Experiment über eine Probenstange direkt in die tiefkalte Mischung gebracht. Der Temperaturbereich, der mit diesem Gerät erschlossen wird, liegt konstruktionsbedingt zwischen ca. 0.02 und 4 K.<sup>1</sup> Die Temperaturerfassung erfolgte mit Hilfe einer Präzisionswiderstandsmeßbrücke (SHE (BTI) Model 1000). Dem Nachteil enger räumlicher Begrenzung des Experimentes<sup>2</sup> und der Notwendigkeit der thermischen Kopplung an die Mischung steht der Vorteil schneller Probenwechsel ohne aufwendige Demontage großer Teile des Kryostaten gegenüber. Um Störsignale weitestgehend zu vermeiden, wurde der Kryostat in einer elektrisch geschirmten Kabine untergebracht. Lichtleiterverbindungen schalteten dabei das Störpotential des Meßrechners bei der Ansteuerung der Experimente in der Ka-

---

<sup>1</sup> Der obere Teil der Probenstange befindet sich auch während des Tieftemperaturbetriebes des Kryostaten auf Raumtemperatur. Eine Minimierung des Wärmeeintrages gelingt stufenweise über thermische Anker bei 4.2 und 0.6 K. Trotzdem bleibt der Wärmeeintrag der *Top-loading*–Konfiguration im Vergleich zum Standardaufbau größer.

<sup>2</sup> Die Dimensionen von Versuchsaufbauten sind auf die Größe der Mischkammer, die in die zentrale Bohrung des Magneten eingepaßt ist, beschränkt. Die Länge eines Probenhalters darf 8 cm, sein Durchmesser 12 mm nicht überschreiten.

bine durch galvanische Trennung aus. Der Aufbau des Kryostaten und die Besonderheiten der elektrischen Ausrüstung können in [229] nachgelesen werden.

Im Center for Superconductivity Research stand für den Temperaturbereich von 1.5 K bis Raumtemperatur ein He<sup>4</sup>-Verdampferkryostat zur Verfügung. Die Probenplattform dieses Kryostaten kann horizontal und vertikal im Magnetfeld ( $B_{\max} = 9$  T) gedreht werden und eignete sich daher sehr gut für Messungen des Halleffektes und des Magnetowiderstands, bei denen eine sorgfältige Ausrichtung der Proben zum Magnetfeld wichtig ist. Der Probeneinsatz erlaubte die Positionierung im Magnetfeld selbst bei laufender Messung, wobei die Winkelkontrolle über zwei um 90° versetzt angeordnete Hallsensoren erfolgte. Als Temperatursensor diente ein Glas-Kohle-Widerstand.

## 5.1 Kalorimetrie

Die spezifische Wärme wurde mit einem semi-adiabatischen Heizpuls kalorimeter im Temperaturbereich  $100 \text{ mK} \lesssim T \lesssim 3 \text{ K}$  in Magnetfeldern bis 4 T gemessen. Der Unterschied zur bekannten adiabatischen Heizpuls methode [230] liegt bei diesem Verfahren in einer schwachen thermischen Kopplung des Probenhalters an das Wärmebad, um die tiefsten Temperaturen überhaupt erreichen zu können. Das Experiment war, entkoppelt von der Mischung, in einem Vakuumbehälter untergebracht. Der volle Temperaturbereich des Kryostaten konnte mit Hilfe eines kleinen, auf den Probenhalter aufgeklebten Heizwiderstandes kontinuierlich variiert werden, ohne die Mischung selbst wesentlich aufzuwärmen. Der Heizpuls wurde über einen auf die Probenplattform aufgedampften Heizmäander übertragen. RuO<sub>2</sub>-Dickfilmchips finden wegen ihrer Insensitivität auf Magnetfelder breite Anwendung als Widerstandsthermometer bei Millikelvin-Temperaturen. Das Kalorimetrieexperiment war mit zwei feldabhängig geeichten RuO<sub>2</sub>-Sensoren, je einer für Probenplattform und Wärmebad, ausgerüstet. Generell müssen bei einem Versuchsaufbau wie diesem viele Effekte, die erst bei sehr tiefen Temperaturen zu Tage treten, sorgfältig bedacht und bei der Konzeption des Experiments einbezogen werden. Der trickreiche Aufbau der Miniatur-Vakuumkammer, die Automatisierung und Auswertung der Messungen, insbesondere die temperaturabhängige sog.  $\tau_2$ -Effekt-Korrektur, in der alle parasitären Effekte wie innere Relaxationen der Probe und Wärmewiderstände zwischen Probe und Probenplattform berücksichtigt werden, werden ausführlich in früheren Arbeiten [170, 229] geschildert. Es sei aber erwähnt, daß wir die Meßdauer bei tiefen Temperaturen, den verlängerten Relaxationszeiten der  $\tau_2$ -Effekte entsprechend, großzügig ausdehnten,<sup>3</sup> um zuverlässige Meßdaten zu erhalten. Ein äußeres Magnetfeld ist mit dem verwendeten Probenhalter immer parallel zur Probenplattform ausgerichtet.

---

<sup>3</sup> Die Aufnahme eines Meßpunktes bei 100 mK konnte bis zu 30 min. dauern.

## 5.2 Magnetische Suszeptibilität

Die Bestimmung der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität im Mischkryostaten erfolgte in einer Anordnung nach dem Gegeninduktionsprinzip, wo durch eine vom Wechselstrom durchflossene Primärspule in einem gegensinnig gewickelten Pickup-Spulenpaar ein Induktionssignal erzeugt wird, das durch den Einbau einer Probe in eine Sekundärspulenseite proportional zur Suszeptibilität des Materials modifiziert wird. Das von der Erreger- spule erzeugte Feld beträgt maximal 220 mG bei einer Meßfrequenz von 106 Hz. Das empfindliche AC-Miniatursuszeptometer ist den Erfordernissen bei Millikelvin-Temperaturen angepaßt [231] und befand sich im Betrieb direkt im He<sup>3</sup>/He<sup>4</sup>-Gemisch. Hintergrundsignale wurden durch Abzug von Leermessungen vom Probensignal eliminiert. In die endgültige Auswertung der Suszeptibilität flossen die Geometrie des Probenhalters und der Probe ein. Ein in die Mischkammer eingebauter Heizwiderstand erlaubt, durch die Regelung der Mischkammertemperatur selbst, temperaturabhängige Messungen. Als Proben- thermometer dienten ein geeichter RuO<sub>2</sub>-Widerstandschip sowie ein gekapselter, kalibrierter Ge-Sensor. Die Untersuchungen der Kristalle im Anschlußbereich fanden mit einem kommerziellen rf-SQUID-Magnetometer [227] (Quantum Design) oberhalb von etwa 3 K statt. Eichung, Versuchsaufbau und Messungen bis zu Raumtemperatur sind ausführlich in [232] beschrieben. Die Bestimmung von Entmagnetisierungsfaktoren zylindrischer oder quaderförmiger Proben (Einkristalle!) folgte den Berechnungen von Joseph [233, 234].

Die Charakterisierung der supraleitenden Filmproben erfolgte mit Hilfe von AC-Suszeptometern bei Temperaturen oberhalb von 4.2 K in He<sup>4</sup>-Badkryostaten. Die meisten Proben wurden in einer Sandwich-Konstruktion in Transmission gemessen, bei der der Film zwischen Primärspule, oberhalb, und Pickup-Spule, unterhalb, plaziert wird. Präzisionsmessungen wurden in einer Gegeninduktionsanordnung ähnlich der des Tieftemperatur- suszeptometers vorgenommen, mit dem Unterschied, daß der Film nicht zwischen, sondern unter eine der Sekundärspulen montiert wurde (Reflexionsgeometrie) [206]. Das Erregerfeld betrug hier 25 mG bei 10 kHz.

## 5.3 Elektrischer Widerstand, Magnetowiderstand und Halleffekt

Die elektrischen Transportmessungen wurden in Standard-Vierpunktgeometrie durchgeführt. Bis auf die Untersuchungen der Filmproben bei Temperaturen oberhalb von 1.5 K, bei denen empfindliche DC-Nanovoltmeter (Keithley 181) verwendet wurden, kamen dazu Lock-In-Techniken zum Einsatz. Die Meßfrequenz wurde netzabhängig<sup>4</sup> zwischen 13 und 16 Hz gewählt. Wir setzten entweder hochauflösende, rauscharme Widerstandsmeßbrücken (Linear Research LR400, LR700) oder Systeme mit separaten AC-

---

<sup>4</sup> 230 V/50 Hz bzw. 110 V/60 Hz.

Stromquellen<sup>5</sup> in Verbindung mit Lock-In-Verstärkern (EG&G Princeton Applied Research 5210, 5302) ein. Messungen an Einkristallen stellten dabei wegen des niedrigen Widerstandes der Proben ( $\approx \text{m}\Omega$ ) höhere Anforderung an Kontaktwiderstände und Auflösung der Geräte als dünne Filme ( $\approx 10 \Omega$ ).

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands wurde in einfachen He<sup>4</sup>-Badkryostaten (*dipper*) mit kalibrierten Si-Dioden als Temperatursensoren ermittelt. Für Messungen im Magnetfeld verwendeten wir die für den entsprechenden Temperaturbereich geeigneten Kryostaten.

Eine Schwierigkeit ergab sich bei Untersuchungen des Magnetowiderstands und des Halleffekts im Mischkryostaten unterhalb von 4 K: Um größtmögliche Feldauflösung zu erreichen und Heizeffekte zu vermeiden war es nötig, das Magnetfeld bei der Aufnahme der Meßpunkte nur sehr langsam (1 bis 2 T pro Stunde) zu ändern. Darüberhinaus nahmen wir Magnetowiderstandskurven sowohl bei anwachsendem als auch bei abnehmendem Feld auf, um das Auftreten von Hystereseeffekten beobachten zu können. Für Halleffektmessungen muß das Magnetfeld, zur Eliminierung von Magnetowiderstandsanteilen wegen unzureichender Einhaltung der Kontaktgeometrie, sowohl in positiver als auch in negativer Richtung durchfahren werden. Eine komplette Meßreihe dauerte demnach bis zu 22 Stunden. Durch die Top-Loading-Konfiguration des Kryostaten muß zur Stabilisierung einer bestimmten Temperatur jedoch *die Temperatur der He<sup>3</sup>/He<sup>4</sup>-Mischung selbst* erhöht werden. Eine Temperaturstabilisierung über diese langen Zeiträume gelang zuverlässig aber nur bis ca. 450 mK. Oberhalb davon wurden die Temperaturgradienten innerhalb der Mischkammer zu groß, ab ca. 600 mK kam erschwerend die Bildung von Dampfblasen hinzu. Nach dem Abschalten des He<sup>3</sup>-Kreislaufs gleicht sich die Temperatur der Mischkammer an die Temperatur des „1K-Topfes“, um 1.5 K, an. Sobald auch dieser stillgelegt wird, bewegt sich die Temperatur in die Nähe der Temperatur des He<sup>4</sup>-Hauptbades. 4.2 K konnten in einem vernünftigen Zeitrahmen allerdings nur durch Brechen des Isoliervakuums, das Mischkammer und Destille vom Hauptbad trennt, erreicht werden.<sup>6</sup> Der Temperaturbereich zwischen ca. 450 mK und 1.5 K blieb also für Langzeitmessungen unzugänglich.<sup>7</sup> Es wurde die gleiche Thermometrie wie beim AC-Suszeptometer des Mischkryostaten verwendet.

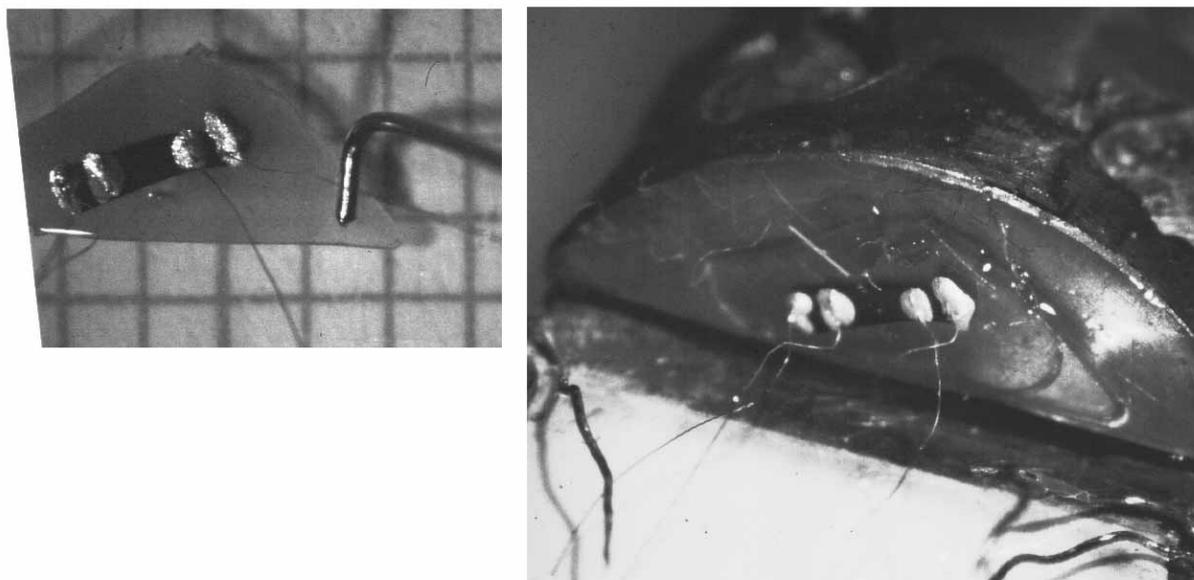
Gute elektrische Kontakte sind entscheidend für verlässliche Transportmessungen, insbesondere an den niederohmigen Einkristallen. Die Kontaktierung der Einkristalle gestaltete sich jedoch, bedingt durch deren kleine Abmessungen,<sup>8</sup> Zerbrechlichkeit und die Glätte ihrer Oberfläche, immer anspruchsvoll: Zunächst wurden metallische Kontaktstellen auf

<sup>5</sup> Keithley 220, Stanford Research Systems DS 360, teilweise auch Selbstbau-Stromquellen, die den Oszillatorausgang des Lock-In-Verstärkers nutzten.

<sup>6</sup> Sorgfältiges Pumpen des Isoliervakuums ist für den Betrieb des Kryostaten im Millikelvin-Bereich unerlässlich und recht zeitaufwendig, weswegen Messungen bei 4.2 K auf das notwendige Maß beschränkt wurden.

<sup>7</sup> Ein He<sup>3</sup>-Kryostat erreicht mit ausreichend dimensionierten Pumpvorrichtungen Basistemperaturen bis 300 mK und hätte eine ideale Ergänzung dargestellt. Das CSR besitzt einen handlichen, mit Aktivkohle sehr effektiv pumpenden He<sup>3</sup>-Kryostaten [235], der während meines Aufenthaltes leider defekt war. Die Herstellerfirma war bis dato nicht in der Lage das Gerät zu reparieren!

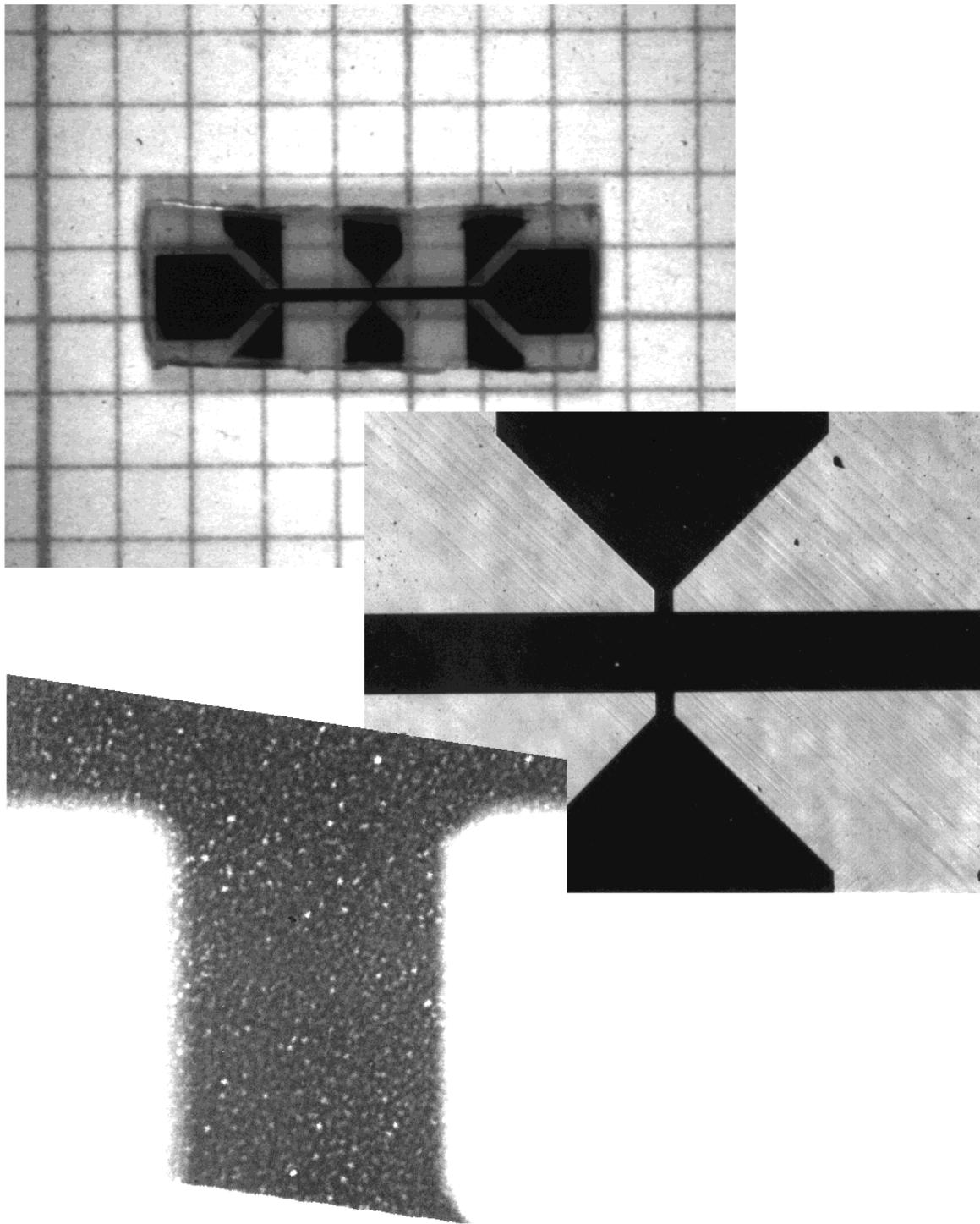
<sup>8</sup> Der kleinste kontaktierte Einkristall hatte eine Ausdehnung von  $0.5 \times 0.3 \times 0.02 \text{ mm}^3$ .



**Abb. 5.1:** Ein verdrahteter NCCO-Einkristall, der zur leichteren Handhabung auf ein Saphirplättchen geklebt wurde, links vor (der dicke Draht dient der Fixierung während der Kontaktierung), rechts nach dem Einbau auf den Probenhalter. Die Orientierung des Magnetfeldes entspricht Geometrie B, s. S. 50. Die Abmessungen dieses Kristalls betragen  $2.0 \times 0.5 \times 0.02$  mm.

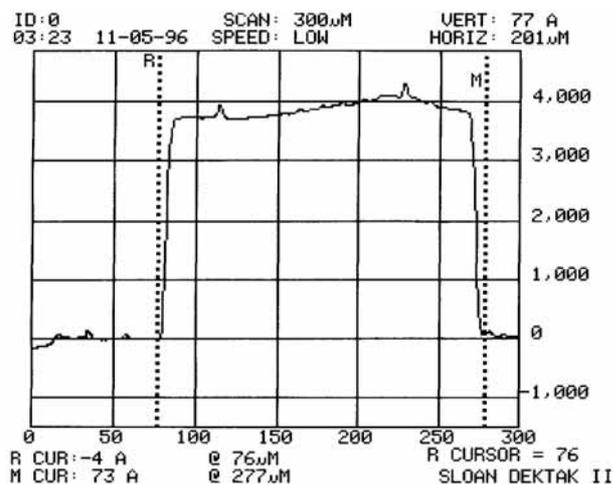
den Kristall aufgebracht. Dazu wurde silberhaltiger Epoxidkleber aufgetragen oder mit Hilfe einer geeigneten Maske Gold aufgedampft. Ein wichtiger Schritt zur Verringerung des Übergangswiderstands war die thermische Behandlung der Kontaktstellen bei  $400^\circ\text{C}$  in Argon-Inertgasatmosphäre. Nur bei hohen Temperaturen wie dieser diffundiert das Metall ausreichend in den Kristall ein und sorgt so für eine befriedigende elektrische Ankopplung. Höhere Temperaturen sind unzumutbar, weil sich sonst die organische Matrix des Epoxidklebers zersetzt und die Gefahr der Diffusion von Sauerstoff aus dem Kristall wächst.  $50\ \mu\text{m}$  dicke Golddrähte, bei sehr kleinen Kristallen auch  $25\ \mu\text{m}$ -Drähte, wurden anschließend mit Silberepoxid- oder Leitsilberkleber auf den Kontaktstellen befestigt. Stromkontakte wurden am äußersten Ende des Kristalls plaziert, um über dessen Seitenfläche einen möglichst homogenen Stromfluß durch die gesamte Probe zu gewährleisten. Die Spannungskontakte befanden sich auf der Oberfläche des Kristalls. Die Handhabung des kontaktierten Kristalls war erheblich leichter, wenn er mit GE-Varnish auf ein dünnes Saphirscheibchen geklebt wurde. Dieses Ensemble wurde dann mit Apiezon-Fett auf den Probenhalter montiert und mit den Zuleitungsdrähten der Probenstange verbunden. Abb. 5.1 zeigt einen zur Messung vorbereiteten, kontaktierten Einkristall, links vor, rechts nach dem Einbau auf den Probenhalter.

Dünne Filme konnten dagegen sehr leicht durch Auflöten der Golddrähte mit einer In/Ag-Legierung (15 atm% Silber) kontaktiert werden. Mit den genannten Techniken wurden stets Kontaktwiderstände unter  $10\ \Omega$  erreicht. Die Handhabung der Filme wird durch die Größe des Substrates (bis zu  $5 \times 3 \times 0.5\ \text{mm}^3$ , begrenzt durch die Abmessungen des Probenhalters) wesentlich erleichtert. Im Gegensatz zur unregelmäßigen Form der Einkristalle eignen sich die rechteckigen Filmsubstrate eher zur zuverlässigen Bestimmung der



**Abb. 5.2:** Ein photolithographisch strukturierter, noch unkontaktierter  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Film zur Bestimmung des Hallwiderstandes. Die Vergrößerungen zeigen die ausgezeichnete Ausrichtung der Hallkontakte und die vernachlässigbare Rundung der Kanten. Die Breite der gezeigten Zuleitungen beträgt  $50\ \mu\text{m}$ . Deutlich ist auch die Zwillingsstruktur des  $\text{LaAlO}_3$ -Substrates im mittleren Bild und die Körnigkeit des Filmes im unteren Bild zu erkennen.

Geometrie der Probe und zum Errechnen des spezifischen Widerstandes. Für Hallmessungen wurden ausgewählte Filme mit Hilfe eines photolithographischen Verfahrens durch geeignete Masken zu langgestreckten *Hallbars* (s. Abb. 5.2) mit großen Kontaktflächen und optimierter Kontaktgeometrie strukturiert:



**Abb. 5.3:** Ein mit dem Dickenmeßgerät aufgenommenes Höhenprofil einer Ionenstrahl-geätzten Probe. Die Abtastnadel bewegte sich senkrecht zur  $200\ \mu\text{m}$  breiten Hallbar.

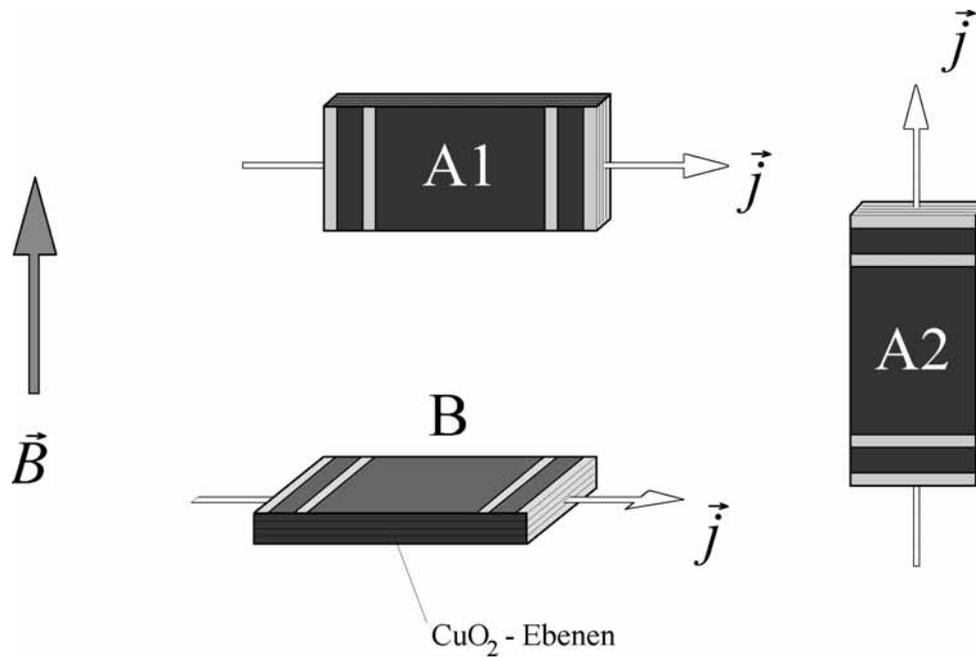
Auf die Filme wurde gleichmäßig ein photoempfindlicher Lack (Shipley 1813 photore-sist) aufgeschleudert und nach entsprechender Justierung unter der Maske mit Hilfe eines *mask aligners* (Karl Süss) mit UV-Licht belichtet. Der belichtete Teil des Lacks wird dabei chemisch so verändert, daß er mit einer Entwicklerlösung (Microposit CD30) entfernt werden kann. Danach befand sich eine ca.  $1.4\ \mu\text{m}$  dicke Lackschablone in der gewünschten Hallbar-Form auf dem Film, die durch Brennen bei  $120\ ^\circ\text{C}$  und Behandlung mit Chlorbenzol<sup>9</sup> gehärtet wurde. Alle vorgenannten Schritte fanden in einem Reinraum statt. Der unbedeckte Teil des Films wurde anschließend durch Kathodenzerstäubung (*sputtering*) im Ar-Ionenstrahl entfernt.<sup>10</sup> Naßätzen mit verschiedenen anorganischen Säuren<sup>11</sup> führte zu keinem befriedigendem Ergebnis, da dieser Ätzvorgang weitgehend isotrop abläuft und somit auch Teile des Films *unter* der Photoresistschablone angegriffen wurden. Zur Bestimmung der Filmdicke waren Säuren jedoch sehr hilfreich, da sie, im Gegensatz zum Ionenstrahl, das Substrat nicht abtragen. Die Dicke der Filme wurde mit einem Sloan Dektak II ermittelt. Eine kapazitiv gekoppelte Nadel fährt dabei das Höhenprofil der abgeätzten Kante ab und läßt Dickenbestimmungen im  $100\ \text{Å}$ -Bereich zu. Auf diese Weise konnten alle Dimensionen der Hallbar genau ausgemessen werden. Abb. 5.3 zeigt einen Querschnitt durch das mit dem Ionenstrahl geätzte Profil nach Entfernen des Photoresists. Seiten- und Oberfläche weisen nur geringfügige Abweichungen zu einem idealen rechteckigen Querschnitt auf. Die Breite der Hallmaske betrug  $200\ \mu\text{m}$ , der Abstand der Spannungskontakte  $2.175\ \text{mm}$  und die Breite der Zuleitungen  $50\ \mu\text{m}$ . Abb. 5.2 zeigt die erfolgreiche Strukturierung eines Filmes: Die Vergrößerungen deuten auf die hervorragende

<sup>9</sup> Die Chlorbenzollhärtung war für eine höhere Standzeit des Photoresists unter Argonionenbeschuß unverzichtbar.

<sup>10</sup> Die  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ - und  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Filme fielen durch außergewöhnliche Härte auf. Die vollständige Entfernung der ungeschützten Filmteile dauerte, je nach Filmdicke, so lange, daß auch der Photoresist unter Umständen komplett abgetragen wurde.

<sup>11</sup> Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, jeweils in unterschiedlichen, hohen Konzentrationen.

Ausrichtung der Hallkontakte und die vernachlässigbare Rundung der Kanten hin. Versuche, ähnlich gute Ergebnisse durch weniger aufwendige Strukturierungsverfahren wie Abtragen des Films unter einer Drahtmaske oder Ritzen zu erzielen, scheiterten.



**Abb. 5.4:** Verschiedene Orientierungen der Kristalle im Magnetfeld  $\vec{B}$  für Magnetowiderstandsmessungen.

Der elektrische Strom wurde bei allen Transportmessungen parallel zu den CuO<sub>2</sub>-Ebenen der Kuprate geführt. Der Magnetowiderstand wurde mit drei verschiedenen Feldorientierungen untersucht (Abb. 5.4):

- A. Feldvektor  $\vec{B}$  parallel zu den CuO<sub>2</sub>-Ebenen und
  - A.1 senkrecht zur Stromrichtung  $\vec{j}$  (transversale Geometrie) bzw.
  - A.2 parallel zur Stromrichtung (longitudinale Geometrie);
- B. Senkrecht zu den CuO<sub>2</sub>-Ebenen und senkrecht zur Stromrichtung.

# 6

## Ergebnisse und Diskussion

Wir kommen zu der in Abschnitt 3.4 angesprochenen Sonderrolle des  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  in bezug auf den Magnetismus der Seltenen Erde zurück und wollen die aus der Wechselwirkung der Nd-Momente mit den Momenten der Cu-Atome resultierenden Effekte näher betrachten: Bei Temperaturen unterhalb von 10 K kommt eine antiferromagnetische Ordnung der Nd-Momente zustande, die durch die Kopplung an die Cu-Spins *induziert* wird. Es wurde gezeigt, daß die in spezifischer Wärme  $C_p$  und Neutronenstreuung beobachteten Tieftemperatureigenschaften, die Anomalie in der spezifischen Wärme und das graduelle Anwachsen der relativen Streuintensität der magnetischen Neutronenreflexe, mit dem Bild der thermischen Besetzung des durch die Nd-Cu-Wechselwirkung aufgespaltenen Kramers-Grundzustandsdoublets des Nd konform sind [14, 18]. Diese Interpretation als Schottky-Anomalie basierte auf der Annahme *statisch geordneter* Cu-Momente. Bei Dotierung der Verbindung mit Ce sinkt die Ordnungstemperatur des Antiferromagnetismus des Cu, um beim Isolator-Metall-Übergang, an dem die Verbindung gleichzeitig in die supraleitende Phase wechselt, ganz zu verschwinden. Man erwartete damit auch einen Rückgang der Schottky-Anomalie.

Brugger *et al.* [18] beobachteten aber erstaunlicherweise trotz fehlender Ordnung der Cu-Momente eine modifizierte, Schottky-ähnliche Anomalie in der spezifischen Wärme über den gesamten Konzentrationsbereich der Ce-Dotierung. Darüberhinaus konnten die Autoren einen mit zunehmender Ce-Dotierung anwachsenden, der Schottky-ähnlichen Anomalie überlagerten linearen Term  $\gamma T$  bei Temperaturen unterhalb von 300 mK nachweisen, in der der Sommerfeld-Koeffizient  $\gamma$  bei der höchsten Ce-Konzentration  $x = 0.2$  den gigantischen Wert von  $\gamma \simeq 4.4 \text{ J/K}^2$  pro mol Nd annahm. Im gleichen Temperaturbereich ging die magnetische Wechselfeldsuszeptibilität  $\chi_{AC}$  von einem paramagnetischen Curie-Weiß- in ein temperaturunabhängiges Pauliverhalten über. Aus den Werten für  $\gamma$  und  $\chi_{AC}$  errechnete man für  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  ein Sommerfeld-Wilson-Verhältnis von  $R_{\text{SW}} \simeq 1.6$ . Diese Ergebnisse, übergroßer linearer Term, metallische Suszeptibilität und  $1 \leq R_{\text{SW}} \leq 2$  erinnern stark an vergleichbares Verhalten von Schwer-Fermionen-Systemen, wenngleich der hier beobachtete Zustand mit dem Mechanismus „klassischer“ Kondogitter nicht in Übereinstimmung zu bringen war.

Fulde *et al.* [20, 21] schrieben dieses Verhalten dem Zustandekommen eines *neuartigen Schwer-Fermion-Zustandes* zu, der sich auf die Wechselwirkung der Nd-Momente mit

den im Unterschied zu klassischen Kondo-Systemen *stark korrelierten* Leitungselektronen begründet. Nach dieser Interpretation bleibt der Zustand, in Übereinstimmung mit der Beobachtung großer  $\gamma$  für  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ , unbeeinflusst vom Einsetzen der Supraleitung, da wegen der starken Korrelationen nicht nur Elektronen mit Energien in der Nähe der Fermienergie  $E_F$  beitragen.

Eine alternative Erklärung [22, 23, 169, 226] stützt sich auf die in Abschnitt 3.4 vorgestellte Konkurrenz der Nd–Nd- und Nd–Cu-Wechselwirkung, wonach die starke Dispersion des Grundzustandes neben der Verschiebung der  $C_p$ -Anomalie auch für deren *Verbreiterung* zu tiefen Temperaturen verantwortlich ist und so die hohen  $\gamma$ -Werte hervorruft. Die Ce-Dotierung reduziert durch Verdünnung des Cu-Spinsystems die Stärke der Nd–Cu-Wechselwirkung, während die Nd–Nd-Wechselwirkung unverändert bleibt und führt ab einer kritischen Konzentration von  $x \simeq 0.1$  zu *magnetischer Instabilität*, einem Charakteristikum von *Spingläsern*.

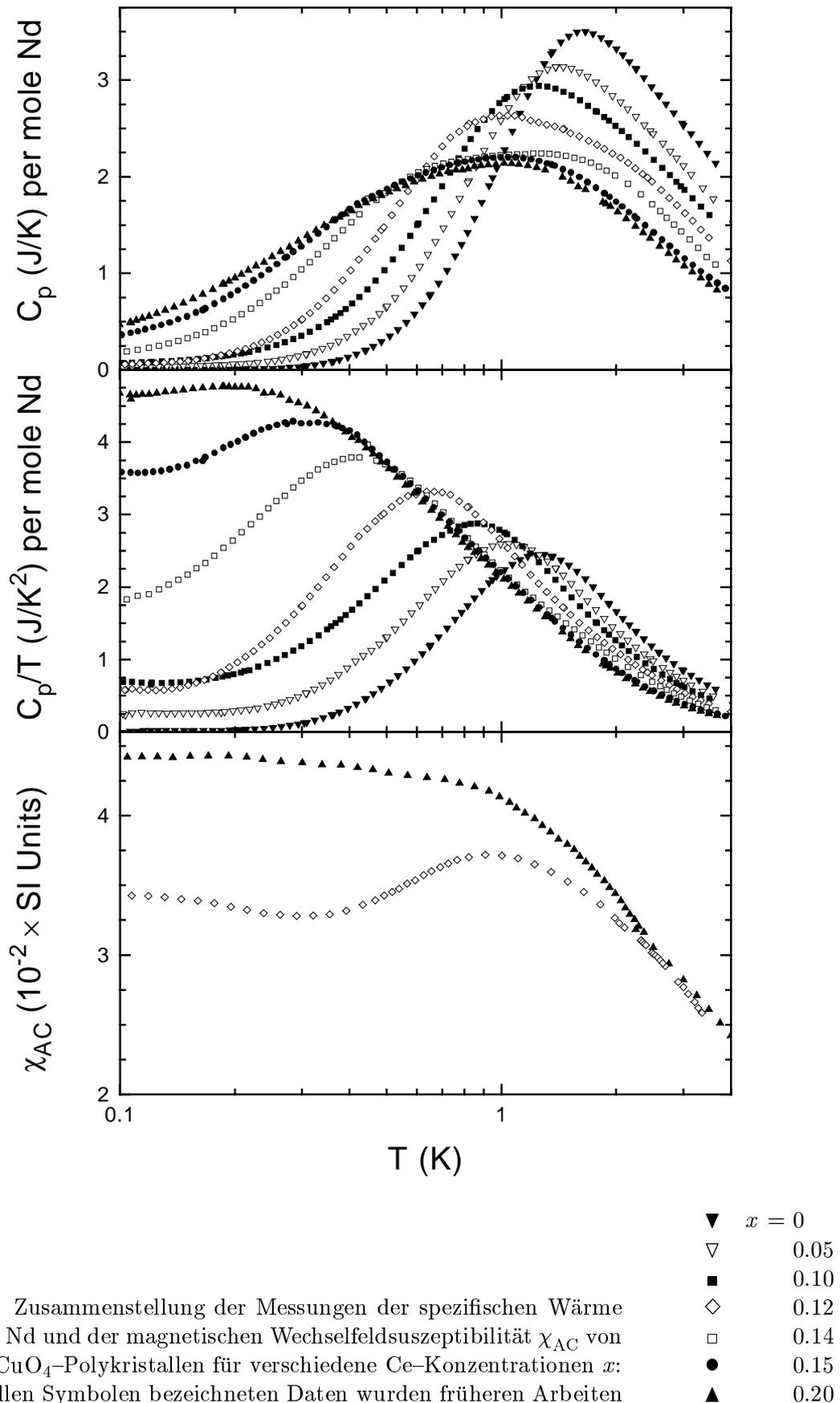
Wir werden in diesem Kapitel die Beobachtungen der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität durch weitere Messungen untermauern, neue Untersuchungen zu den elektrischen Transporteigenschaften vorstellen und versuchen, die Daten, zusammen mit den Ergebnissen aus  $\mu^+$ SR und Neutronenstreuung, im Rahmen der theoretischen Ansätze zu verstehen.

## 6.1 Spezifische Wärme und magnetische Suszeptibilität

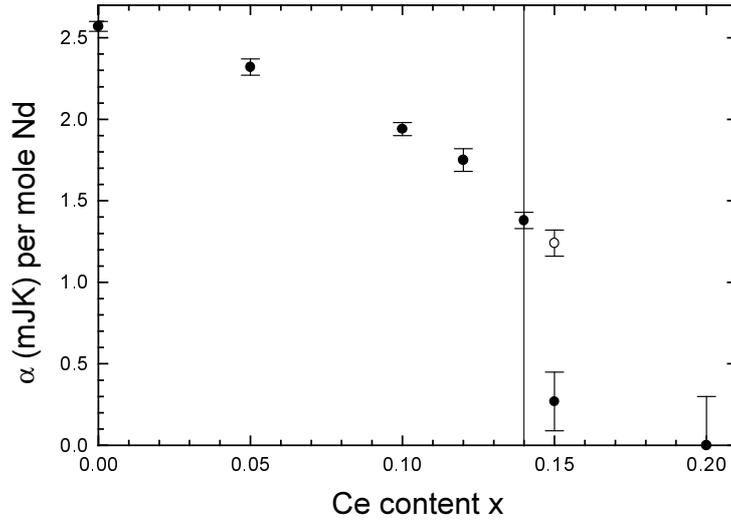
Bei der Untersuchung polykristalliner Proben stand der Bereich niedriger Ce-Dotierungen bis nahe an den Isolator–Metall–Übergang,<sup>1</sup> der durch den Zusammenbruch der antiferromagnetischen Cu-Ordnung für die Interpretation der Messungen von großer Wichtigkeit ist, im Vordergrund. Wir ergänzten die Reihe der Daten der spezifischen Wärme um die Ce-Konzentrationen  $x = 0.05, 0.12$  und  $0.14$  und die der Wechselfeldsuszeptibilität um  $x = 0.12$ . Abb. 6.1 stellt die Ergebnisse in Zusammenhang mit früheren Messungen dar [18, 170, 232]. Im oberen Teil ist die spezifische Wärme  $C_p$  und der Sommerfeldkoeffizient  $\gamma$  mit  $\gamma(T) := C_p(T)/T$ , jeweils normiert auf ein mol der Nd-Atome, im unteren Bild die magnetische Wechselfeldsuszeptibilität  $\chi_{AC}$  über der Temperatur aufgetragen. Die nuklearen Beiträge zu  $C_p$  wurden durch Anpassung eines  $1/T^2$ -Gesetzes abgezogen (Gl. 3.7, S. 27).

Die neuen Ergebnisse fügen sich ausgezeichnet in das Gesamtbild: Mit steigender Ce-Dotierung beobachten wir eine Verzerrung der Schottky-Anomalie zu einer zunehmend breiteren Kurve, deren Maximum sich zu tieferen Temperaturen bei gleichzeitiger Reduktion des Maximalwertes verschiebt. Die Verschiebung des Maximums kann mit der

<sup>1</sup> Wir folgen hier der allgemein gebräuchlichen Bezeichnungsweise. Wir fanden jedoch Signaturen in der spezifischen Wärme und dem elektrischen Widerstand unterdotierter Proben, die metallischen Charakter aufweisen (S. 56).



**Abb. 6.1:** Zusammenstellung der Messungen der spezifischen Wärme  $C_p$  pro mol Nd und der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität  $\chi_{AC}$  von  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Polykristallen für verschiedene Ce-Konzentrationen  $x$ : Die mit vollen Symbolen bezeichneten Daten wurden früheren Arbeiten entnommen [18, 170, 232].

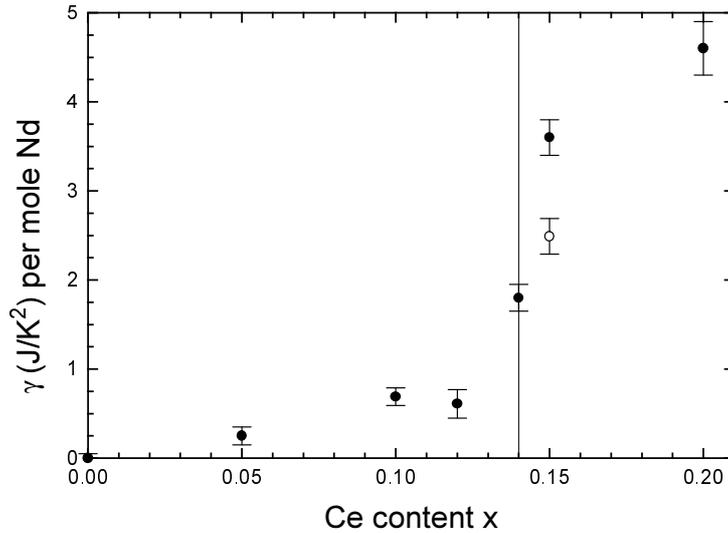


**Abb. 6.2:** Variation der nuklearen Beiträge zur spezifischen Wärme von  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Polykristallen in Abhängigkeit von  $x$ . Das offene Symbol markiert eine Messung an einer unreduzierten Probe.

Verdünnung des Cu-Spinsystems durch die zudotierten Elektronen verstanden werden, die *im Mittel* eine Reduktion der Nd-Cu-Kopplungskonstante bewirkt. Ein gutes Indiz, daß alle Nd-Atome zur Anomalie beitragen, ist die Tatsache, daß die durch numerische Integration von  $C_p(T)/T$  ermittelte Entropie  $S$  für *alle*  $x$  den Wert  $R \ln 2$  bei 8 K erreicht. Das ist der Wert, den man für ein Zwei-Niveau-System (Gl. 3.4) errechnet. Die der Schottky-Anomalie in  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  zugrunde gelegte Nd-Cu-Wechselwirkung, die für die graduelle Ausrichtung der Nd-Momente auf die geordneten Cu-Momente verantwortlich ist, besteht also offenbar auch für fluktuierende Cu-Momente bei höheren Ce-Konzentrationen. Die Fluktuationsrate der Cu-Momente muß dabei so klein sein, daß die Nd-Spins den Einfluß des Cu-Molekularfeldes noch spüren und adiabatisch folgen können.  $\mu\text{SR}$ -Messungen ergaben für  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  eine Fluktuationsrate von  $1/\tau_c \simeq 10^9 \text{ sec}^{-1}$  [223]. Mit der aus der Neutronenstreuung ermittelten Aufspaltung der Kramersniveaus in undotiertem  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  [165] kann man  $8.5 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$  als obere Schranke abschätzen. Wir werden auf die Bedeutung der Tieftemperatur-Fluktuationsraten bei der Einordnung der Messungen in die alternativen theoretischen Modelle noch zurückkommen.

Die Fluktuation des magnetischen Moments der Nd-Hülle könnte auch die wachsenden Abweichungen, die wir im  $1/T^2$ -Verhalten der nuklearen Terme für  $x > 0.14$  erhalten, erklären. Die magnetischen Nd-Kerne<sup>2</sup> sondieren mit Relaxationszeiten in der Größenordnung  $\tau_c = 10^{-5} \text{ sec}$  nur den quasistatischen Anteil des Hüllenmomentes, so daß der nukleare Anteil der spezifischen Wärme einen Hinweis auf die Dynamik der Nd-Momente gibt. Bei Anpassung des  $1/T^2$ -Gesetzes (Gl. 3.7), in Ermangelung sinnvoller alternativer Beschreibungen des Hochtemperaturendes der Nuklearbeiträge, erhält man mit zunehmender Ce-Dotierung den in Abb. 6.2 dargestellten, qualitativen Verlauf des Proportio-

<sup>2</sup> Das sind Nd-Kerne mit ungerader Nukleonenzahl. Natürliche Isotopengemische enthalten im wesentlichen  $^{143}\text{Nd}$  ( $I = 7/2$ ,  $\mu_{\text{nuk}} = -1.077\mu_K$ ) zu 12.2% und  $^{145}\text{Nd}$  ( $I = 7/2$ ,  $\mu_{\text{nuk}} = -0.667\mu_K$ ) zu 8.3% als magnetische Kerne [236].



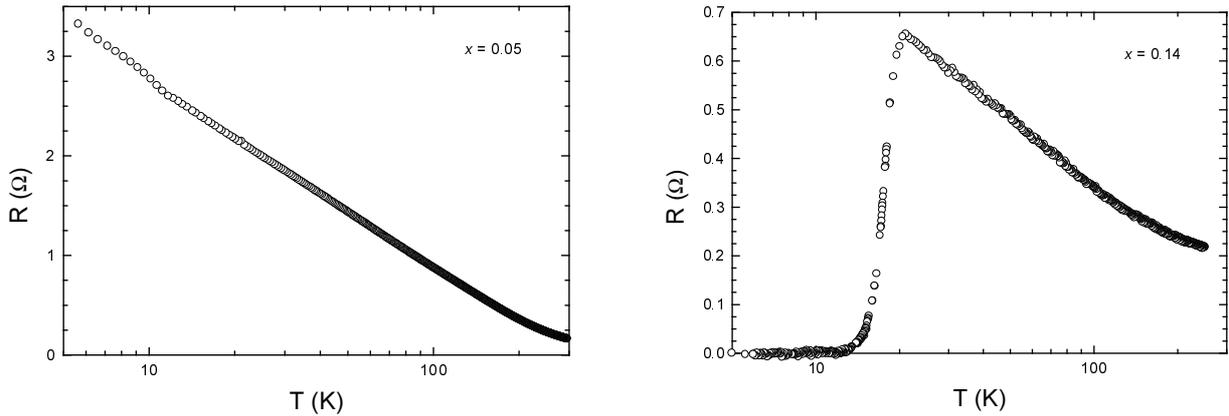
**Abb. 6.3:** Variation des Sommerfeldkoeffizienten  $\gamma$  im linearen Term der spezifischen Wärme von  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Polykristallen in Abhängigkeit von  $x$ . Das offene Symbol markiert eine Messung an einer unreduzierten Probe.

nalitätsfaktors  $\alpha$ : Unterhalb von  $x \approx 0.14$  bleiben die Nd-Momente im Temperaturbereich wirksamer Nd-Cu-Wechselwirkung im wesentlichen statisch, da die Ordnungstemperatur der Cu-Momente vergleichsweise hoch ist. Im metallischen Regime schließlich erfahren die Nd-Kerne den Einfluß stark fluktuierender Hyperfeinfelder der Hülle, wodurch  $\alpha$  sprunghaft zu kleinen Werten absinkt. Man ermittelte mit den Annahmen aus Abschnitt 3.4 ein stark reduziertes Hüllenmoment von  $0.25 \mu_B$  [170]. Unvollständige Reduktion führt offenbar, wie schon aus NMR-Daten bekannt war [17, 237], zu lokal antiferromagnetisch geordneten Regionen. Das schlägt sich hier in einem überhöhten  $\alpha$ -Term nieder, wie sich am Beispiel einer unreduzierten Probe  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  (offenes Symbol in Abb. 6.2) zeigte [18, 170].

Die Auftragung  $C_p(T)/T$  in Abb. 6.1 stellt bei den tiefsten Temperaturen anschaulich das Anwachsen des Sommerfeldkoeffizienten  $\gamma$  für steigende Ce-Dotierung  $x$  dar: Wir beobachten stets endliche, positive Werte  $\gamma$  für  $x > 0$ . Sie bewegen sich, wie auch Abb. 6.3 zeigt, zwischen  $0.3$  und  $0.6 \text{ J/K}^2$  pro mol Nd für die unterdotierten Proben, um beim Isolator-Metall-Übergang abrupt zu großen Werten bis über  $4 \text{ J/K}^2$  pro mol Nd anzuwachsen. Bedingt durch die Toleranzen in der Anpassung des nuklearen Terms sind auch die Fehler in  $\gamma$ , insbesondere bei  $x = 0.2$  nicht unerheblich.<sup>3</sup>

Immer wieder werden die unterdotierten  $\text{T}'$ -Kuprate als Halbleiter klassifiziert. Wir möchten an dieser Stelle eigene Messungen des elektrischen Widerstands der Polykristalle mit den limitierenden Konzentrationen  $x = 0.05$  und  $x = 0.14$  präsentieren (Abb. 6.4), die dieser Auffassung widersprechen. Beide zeigen einen zu tiefen Temperaturen hin anwachsenden Widerstand, der sich jedoch nicht mit einer thermischen Anregung von Ladungsträgern, wie für Halbleiter erwartet, beschreiben läßt. Der Widerstandsverlauf gehorcht

<sup>3</sup> Die Fehlerabschätzung erfolgte durch Anpassung der Daten in unterschiedlichen Auftragungen:  $C_p(T) = \alpha/T^2 + \gamma T$  über  $T$  und  $1/T^2$  sowie  $C_p(T) \cdot T^2 = \alpha + \gamma T^3$  über  $T^3$ .

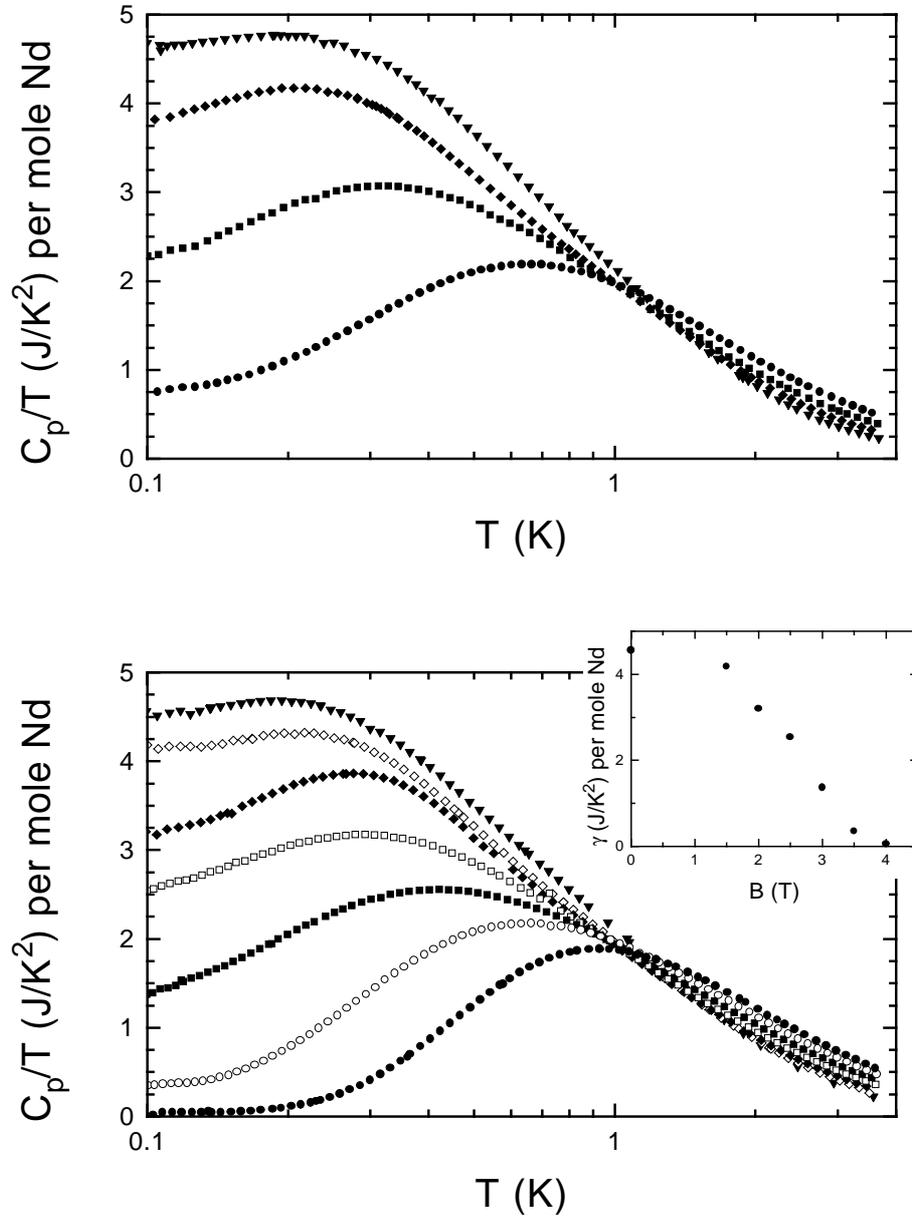


**Abb. 6.4:** Widerstandsverlauf von  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Polykristallen (links:  $x = 0.05$ , rechts:  $x = 0.14$ ) in logarithmischer Auftragung über der Temperatur.

vielmehr in einem weiten Temperaturbereich, wie die Linearität in der logarithmischen Auftragung beweist, einem  $\ln T$ -Gesetz. Dieses Verhalten kann auch in  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Dünnschichten gleicher Dotierung beobachtet werden [132, 222]. Der negative Magnetowiderstand, der für diese Filme bei tiefen Temperaturen gemessen wird [222], legt nahe, daß schwache Lokalisierung von Ladungsträgern im zweidimensionalen *metallischen* Regime dafür verantwortlich ist, wie bereits für  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  mehrfach vorgeschlagen wurde [125, 238, 239]. Die recht hohen  $\gamma$ -Werte im unterdotierten Bereich stehen dazu nicht im Widerspruch.

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität (Abb. 6.1, S. 53 unten) wurden für die überdotierte Verbindung  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  bis auf Raumtemperatur ausgedehnt [232]. Man beobachtet paramagnetisches Curie-Weiß-Verhalten mit im Vergleich zur undotierten Substanz reduziertem Moment oberhalb von 10 K, das durch den Einfluß des Kristallfeldes leicht modifiziert wird. Während die Temperaturabhängigkeit der beiden dargestellten Proben mit  $x = 0.2$  und  $x = 0.12$  oberhalb von 3 K nahezu übereinstimmt, zeigt das unterdotierte  $\text{Nd}_{1.88}\text{Ce}_{0.12}\text{CuO}_4$ , im Gegensatz zum überdotierten Material, erwartungsgemäß kein temperaturunabhängiges, metallisches  $\chi_{\text{AC}}(T)$  unterhalb der charakteristischen Temperatur  $T^* \approx 1$  K und bleibt mit seinem Absolutwert unter dem für  $x = 0.2$ . Zu tiefen Temperaturen hin werden die Freiheitsgrade der Nd-Momente in der Ebene immer weiter eingeschränkt, das obere Niveau des aufgespaltenen Kramersdoublets wird entvölkert, bis, bei vollständiger Kopplung an die Cu-Momente, nur noch die Freiheitsgrade senkrecht zur Ebene beitragen. Die Dominanz des Landé-Faktors  $g_{\parallel}$  bewirkt, mit der Proportionalität  $\chi \propto g^2$ , das Absinken des gemittelten Gesamtsignals der Suszeptibilität des Polykristalls unterhalb von 1 K, in Übereinstimmung zum Temperaturverlauf der  $C_p$ -Anomalie. Den Wiederanstieg von  $\chi_{\text{AC}}$  unterhalb von 0.3 K führen wir auf Verunreinigungen mit einer paramagnetischen Fremdphase zurück, deren Volumenanteil wir auf 0.01% des Nd abschätzten. Man erwartet wegen  $g_{\parallel}/g_{\perp} \simeq 2$  ein weiteres Absinken von  $\chi_{\text{AC}}$ .

Äußere Magnetfelder modifizieren die  $C_p$ -Anomalie des  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  drastisch, wie bereits in [18, 170] für Sinterproben demonstriert. Der lineare Term der spezifischen Wärme



**Abb. 6.5:** Spezifische Wärme  $C_p/T$  pro mol Nd eines Polykristalls (oben, nach [18]) und von Einkristallen (unten) der Zusammensetzung  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  in äußeren Magnetfeldern  $B_{\text{appl}}$ . Der vollständige Zusammenbruch des linearen Terms wird im Einkristall bei paralleler Ausrichtung der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen zum Magnetfeld schon bei  $B_{\text{appl}} = 4\text{ T}$  beobachtet, wie auch im Inset für  $\gamma(B)$  zu sehen.

- ▼  $B_{\text{appl}} = 0\text{ T}$
- ◇ 1.5 T
- ◆ 2 T
- 2.5 T
- 3 T
- 3.5 T
- 4 T

erfährt eine beträchtliche Reduktion von  $\gamma \gtrsim 4 \text{ J/K}^2$  ohne angelegtes Feld auf  $\gamma \simeq 1 \text{ J/K}^2$  pro mol Nd in Feldern von 4 T. Da polykristallines Material jedoch die Beiträge der spezifischen Wärme im Magnetfeld parallel und senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen mittelt, wiederholten wir die Messungen in äußeren Feldern mit  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ -Einkristallen,<sup>4</sup> wobei das magnetische Feld parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen ausgerichtet war.

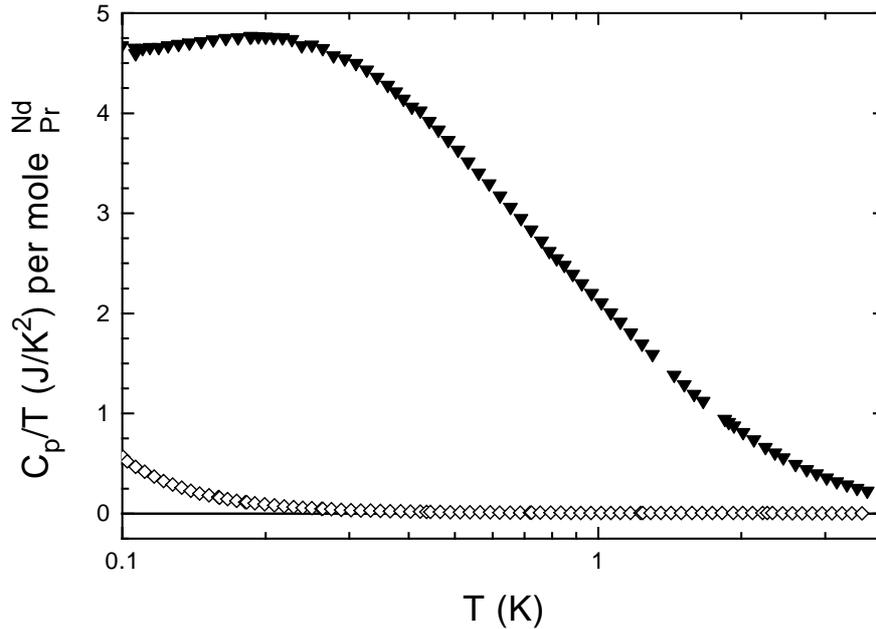
Abb. 6.5 stellt die Ergebnisse den früheren Messungen an der Sinterkeramik [18] gegenüber: Felder bis 1.5 T verkleinern den linearen Term nur unwesentlich. Größere Felder führen hingegen, wie schon in Polykristallen, zum raschen Zusammenbruch von  $\gamma$ . Dieselben Felder wirken in Einkristallen offenbar effektiver als im Polykristall: Ein Feld von 4 T ist hier in der Lage, den linearen Term vollständig zu unterdrücken.<sup>5</sup> Die  $C_p$ -Anomalie nimmt die Form einer Schottky-Anomalie ähnlich der im *undotierten*  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  an. Die Beobachtungen entsprechen unseren Erwartungen im Hinblick auf die Anisotropie des Nd-Landé-Faktors. Im Einkristall genügen 4 T, bei paralleler Orientierung der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen zur Feldrichtung, um alle Nd-Momente vollständig von den Cu-Momenten zu entkoppeln und zum äußeren Feld auszurichten. Bei Orientierung des Feldes senkrecht zu den Ebenen wird etwa die doppelte Feldstärke benötigt, so daß in den zufällig orientierten Kristalliten des Polykristalls bei 4 T stets Nd-Momente vorliegen, die nicht vollständig im äußeren Feld ausgerichtet werden. Diese Messung gibt uns einen wertvollen Hinweis auf die Stärke der Nd-Cu-Wechselwirkung: Felder  $B_{\text{appl}} \gtrsim 1.5 \text{ T}$  reichen aus, um das Nd-Cu Spinensemble zu entkoppeln und den Schwer-Fermion-artigen Zustand, bis zur Zerstörung bei  $B_{\text{appl}} \gtrsim 4 \text{ T}$ , zu unterdrücken.

Da uns Messungen der spezifischen Wärme von PCCO nur für  $x = 0$  und 0.15 und nur bis 500 mK bekannt waren [10, 159, 242], untersuchten wir, um einen adäquaten Datensatz zum Vergleich mit NCCO zu erhalten, eine polykristalline  $\text{Pr}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ -Probe mit Hilfe unseres Tieftemperatur-Kalorimeters. Da  $\text{Pr}^{3+}$  in PCCO einen unmagnetischen Kristallfeld-Grundzustand bildet, treten erwartungsgemäß weder Schottky-Anomalie noch ein vergleichbar überhöhter  $\gamma$ -Term auf. Abb. 6.6<sup>6</sup> veranschaulicht die immensen Unterschiede zwischen überdotiertem NCCO (volles Symbol) und PCCO (offenes Symbol) in  $C_p/T$ . Dieses Ergebnis zeigt, daß sich PCCO hervorragend als Referenzmaterial für NCCO eignet. Bis auf den Magnetismus der Seltenen Erden sind beide Substanzen identisch. In den nächsten beiden Kapiteln werden wir untersuchen, inwieweit sich die Beobachtungen in  $C_p$  und  $\chi$  auch in elektrischen Transportmessungen widerspiegeln.

<sup>4</sup> Wegen der geringen Dicke und damit geringen Masse eines einzelnen Einkristalles ( $m \approx 1 \text{ mg}$ ) mußten wir, obwohl das Kalorimeter eigens für kleine Massen ausgelegt war, *zwei* Einkristalle zur Messung der spezifischen Wärme verwenden. Glücklicherweise ist eine Ausrichtung der Kristallachsen der *ab*-Ebene wegen der tetragonalen Symmetrie des Materials nicht erforderlich.

<sup>5</sup> Brugger *et al.* [18] wiesen auf die Ähnlichkeit mit der Magnetfeldabhängigkeit des linearen Terms in klassischen Schwer-Fermionen-Systemen hin.  $\gamma(B)$  in Abb. 6.5 zeigt tatsächlich eine quadratische Abhängigkeit, wie sie z. B. auch für  $\text{CeCu}_6$  berichtet wurde [240]. Allerdings mißt man in Schwer-Fermionen-Systemen bei hohen Feldern recht hohe Sättigungswerte des linearen Terms [42, 240, 241].

<sup>6</sup> Ghamaty *et al.* [10] schreiben den Wiederanstieg der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen erneut nuklearen Ursachen zu. Neben der nuklearen elektrischen Quadrupolaufspaltung von Pr und Cu werden nukleare magnetische Hyperfeinbeiträge des Cu, wie auch für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [243], vorgeschlagen.



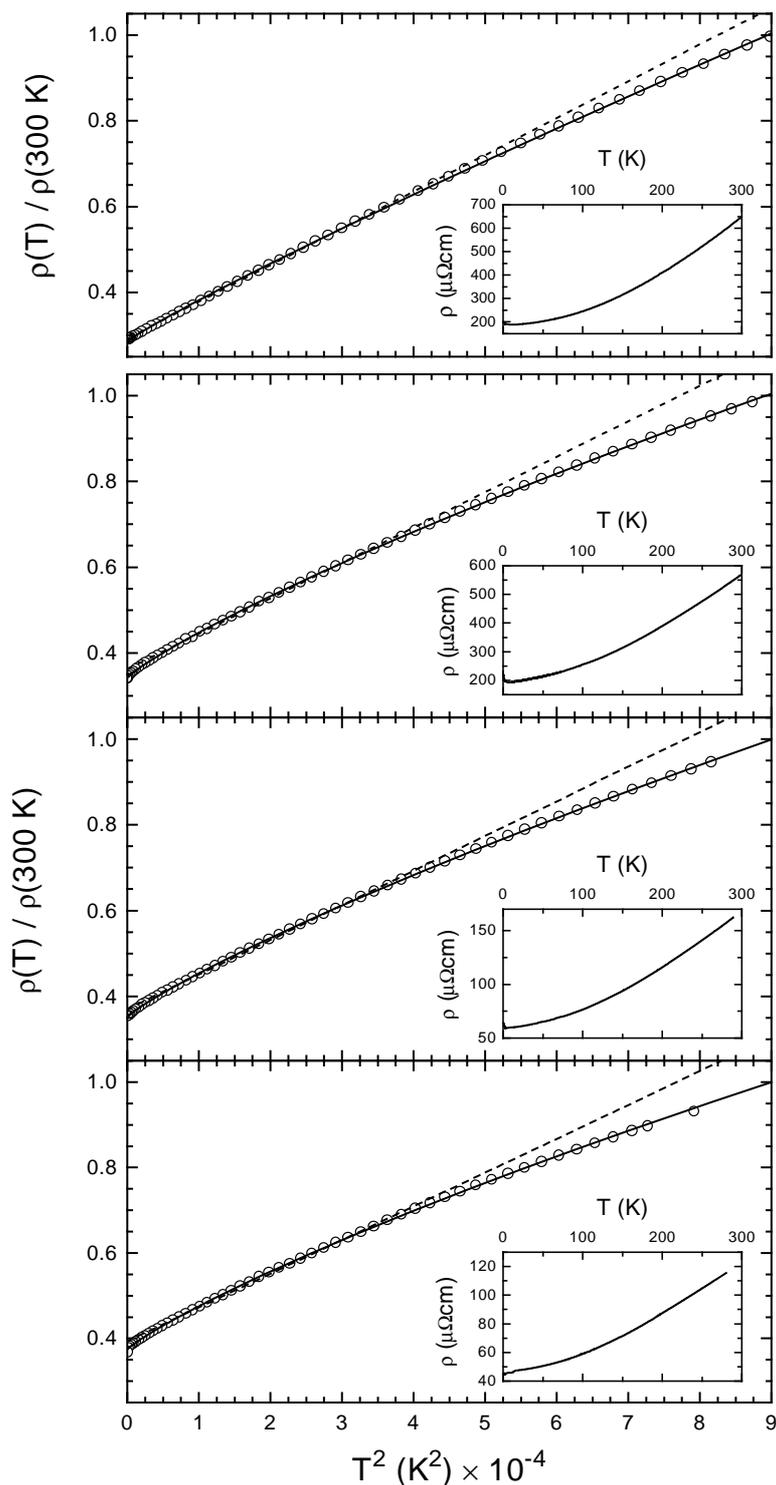
**Abb. 6.6:** Vergleich der spezifischen Wärme dividiert durch die Temperatur von  $\blacktriangledown$  NCCO und  $\diamond$  PCCO ( $x = 0.2$ ) Polykristallen bei tiefen Temperaturen. Nukleare Beiträge wurden nicht abgezogen. Diese PCCO–Probe wurde freundlicherweise von Dr. J. Markl (Universität Erlangen) zur Verfügung gestellt.

## 6.2 Elektrischer Widerstand

Die erreichbaren supraleitenden Übergangstemperaturen im System  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  liegen weit oberhalb der Temperaturen, bei denen wir die vorgenannten Effekte beobachten. Supraleitende Proben kommen daher zur Erforschung des neuen Zustands mit Hilfe von Transportmessungen nicht in Frage. Im nichtmetallischen, unterdotierten Bereich werden elektrische Transportmessungen bei Temperaturen unterhalb von 1 K durch hohe Widerstände erschwert. Wir beschränkten uns daher auf die Untersuchung normalleitender, metallischer Proben  $x \gtrsim 0.2$ , auch im Hinblick auf die zu erwartenden Effekte, die für überdotiertes Material in  $C_p$  und  $\chi$  am weitesten ausgeprägt waren.<sup>7</sup>

Wir wollen zunächst auf die typische, nichtlineare Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes der n-dotierten Kuprate bis zu Raumtemperatur, auf die wir in Abschnitt 3.2 bereits aufmerksam gemacht haben, näher eingehen. Abb. 6.7 stellt exemplarisch Ergebnisse eines  $\text{Nd}_{1.77}\text{Ce}_{0.23}\text{CuO}_4$ -Filmes (oben) und dreier  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ -Einkristalle dar. Die Daten wurden auf die Raumtemperaturwerte normiert, um die Unsicherheiten in der Bestimmung der Geometriefaktoren der Kristalle auszuklammern. Wir finden so einen nahezu übereinstimmenden Kurvenverlauf für alle vier Proben. Die Insets zeigen die jeweils ermittelten spezifischen Widerstände  $\rho(T)$ . Wie die quadratische Auftragung der Kurven verdeutlicht, verläuft der Widerstand der Proben bis zu Tempe-

<sup>7</sup> Zur Erinnerung: Wir untersuchten ausschließlich den Widerstand  $\rho_{ab}$  mit Stromrichtung parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen.



**Abb. 6.7:** Auf den Raumtemperaturwert normierte Widerstände von vier überdotierten Proben, aufgetragen über das Quadrat der Temperatur:  $\text{Nd}_{1.77}\text{Ce}_{0.23}\text{CuO}_4$ -Dünnsfilm (oben), darunter drei  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ -Einkristalle. In den Insets sind die entsprechenden spezifischen Widerstände über der Temperatur dargestellt. Die Anpassungen der Kurven werden im Text erläutert.

raturen von ca. 200 K proportional zu  $T^2$ . 3D Elektron–Elektron–Streuung bewirkt einen quadratischen Widerstandsbeitrag

$$\rho(T) = \rho_0 + A_{ee}T^2, \quad (6.1)$$

der allerdings in gewöhnlichen Metallen mit  $A_{ee} = 2m^2k_B/e^2\hbar T_F \sim 10^{-7}$  bis  $10^{-6} \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$  nur bei sehr reinen Proben bei sehr tiefen Temperaturen beobachtbar ist. Wir messen dagegen nach einer Anpassung mit Gl. 6.1 (gestrichelte Linie) die für NCCO typischen, deutlich überhöhten Werte für  $A_{ee}$  (Tab. 6.1).

**Tab. 6.1:** Anpassung des spezifischen Widerstands  $\rho(T)$  der in Abb. 6.7 dargestellten überdotierten  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Proben an eine quadratische (Gl. 6.1) bzw. logarithmisch korrigierte Temperaturabhängigkeiten (Gl. 6.2). Die Reihenfolge entspricht der Anordnung in Abb. 6.7.

Probe	$\rho_0$	$A_{ee}$	$T_F$ [K]	$T_F$ [K]
	[ $\mu\Omega\text{cm}$ ]	[ $10^{-3} \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ ]	$T_x = 200$ K	Gl. 6.2 $\forall T > 10$ K
Film	190	5.6	5 700	85 000
Einkristall A	206	4.7	2 300	4 200
Einkristall B	63	1.4	2 500	4 500
Einkristall C	50	1.0	1 400	3 400

Oberhalb von 200 K weichen die Kurven signifikant zu kleineren Widerständen ab. Dieses Verhalten wird auch von anderen Gruppen für NCCO–Einkristalle und Filme berichtet [130, 244, 245], wobei  $T_x \simeq 200$  K übereinstimmend als charakteristische Temperatur genannt wird. Mit einer von Tsuei *et al.* [244] für  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  vorgeschlagenen logarithmischen Korrektur des  $T^2$ -Verlaufes oberhalb von  $T_x$

$$\rho(T) = \rho_0 + K \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \ln \left( \frac{T_F}{T} \right), \quad (6.2)$$

wobei  $K = A_{ee}T_F^2[\ln(T_F/T_x)]^{-1}$ , können die Kurven hervorragend angepaßt werden (vorletzte Spalte in Tab. 6.1). In 2D Metallen wird Elektron–Elektron–Streuung durch eine Gleichung dieser Form beschrieben [246]. Tsuei *et al.* [244] deuten nun  $T_x$  mit Hinweis auf die starke Anisotropie der Leitfähigkeit in n-dotierten Kupraten als Temperatur, bei der ein Übergang von 3D zu 2D–Verhalten des elektrischen Transports stattfindet, was allerdings angesichts der Interpretation des Widerstandsanstiegs bei tiefen Temperaturen durch 2D schwache Lokalisierung, ein Merkmal, das in 3D nicht auftaucht, unwahrscheinlich scheint.<sup>8</sup> Die ermittelten Fermitemperaturen unserer Proben schwanken um den von [244] bestimmten Wert  $T_F = 3000$  K.

<sup>8</sup> Crusellas *et al.* [245] stießen bei Messungen des Widerstandes  $\rho_c(T)$  mit Stromrichtung senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen auf dasselbe  $T^2 \ln T$ -Verhalten wie in  $\rho_{ab}$  und schlossen daher eine Interpretation im Rahmen der Zweidimensionalität des Transports im Material aus. Dabei ist jedoch zu bedenken, daß wegen des großen Widerstandsverhältnisses  $\rho_c/\rho_{ab}$  mit entsprechender Defektverteilung Strompfade längs der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen selbst bei optimaler Kontaktkonfiguration nicht auszuschließen sind und so mit großer Wahrscheinlichkeit Anteile von  $\rho_{ab}$  zu  $\rho_c$  beitragen.

Im Vergleich zur Fermitemperatur von Alkali- und Edelmetallen ( $T_F \gtrsim 10^4$  K) erscheinen diese Ergebnisse sehr niedrig, sie sind aber im Hinblick auf die für Kupratsupraleiter typischen, geringen Ladungsträgerdichten ( $n \approx 10^{21}/\text{cm}^3$ ) durchaus gerechtfertigt.<sup>9</sup> Alternativ finden wir bemerkenswert gute Übereinstimmung der Widerstandskurven mit der  $T^2 \ln T$ -Beschreibung aus Gl. 6.2 über den *gesamten* Temperaturbereich von 300 K bis 10 K (durchgezogene Kurven in Abb. 6.7), die der 2D Natur des Transports in Kupraten für alle Temperaturen Rechnung trägt. Wir erhalten einen stark überhöhten Wert für die Fermitemperatur des Films, während die der Einkristalle nur eine geringfügige Änderung gegenüber der Anpassung ab 200 K erfahren.<sup>10</sup> Einen ähnlich hohen Wert ( $T_F = 29\,000$  K) berichten Seng *et al.* [130] für eine solche Anpassung ihrer Filmdaten.

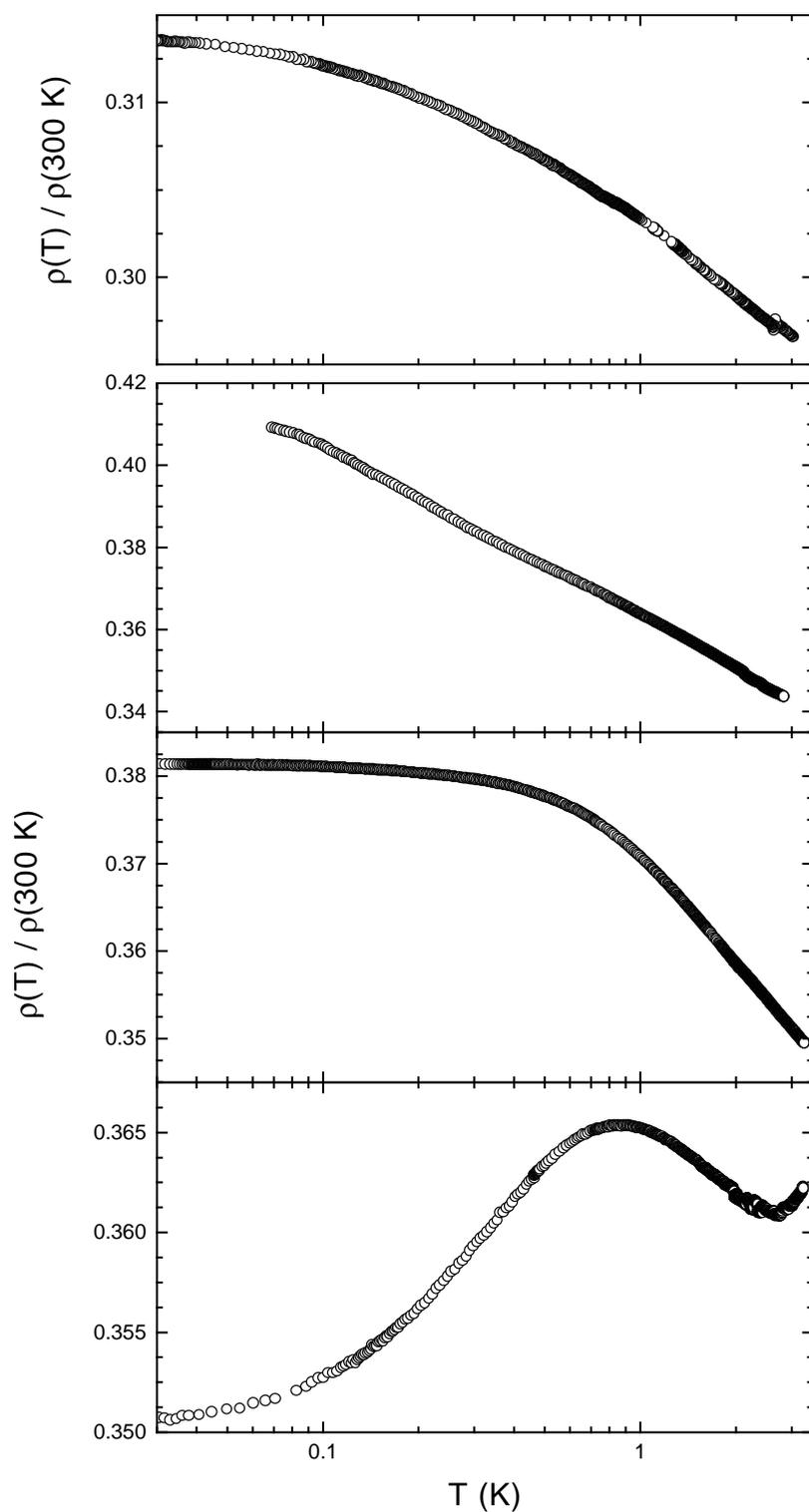
Der Ursprung des im Vergleich zu gewöhnlichen Metallen stark überhöhten Wertes von  $A_{ee}$ , der zum ausgeprägten nichtlinearen Temperaturverhalten des elektrischen Widerstands in n-dotierten Kupraten führt, bleibt indes unklar. Die schwache Druckabhängigkeit des elektrischen Widerstands in  $Ln_{2-x}Ce_xCuO_4$  ( $Ln = \text{Nd, Pr, Sm}$ ) stützt die Deutung des  $T^2$ -Verhaltens im Zusammenhang mit Elektron-Elektron-Wechselwirkung [121]. Crusellas *et al.* [121] schlagen mit dieser Vorgabe verschiedene Modelle zur Herkunft des  $T^2$ -Verhaltens vor, deren eingehende Besprechung hier aber zu weit führen würde. Wir halten fest, daß sich das Widerstandsverhalten von NCCO oberhalb von 4 K im Rahmen der Fermi-Liquid-Theorie beschreiben läßt. Wir wollen überprüfen, ob das auch für den Tieftemperaturbereich zutrifft.

Alle untersuchten NCCO-Proben mit  $x \geq 0.2$  wiesen ein Minimum im Widerstandsverlauf zwischen 2 und 10 K auf. In Abb. 6.8 ist  $\rho(T)$  für die Proben, für die in Abb. 6.7 der  $T^2$ -Verlauf bei höheren Temperaturen gezeigt wurde, im Tieftemperaturbereich dargestellt, hier in  $\log T$ -Auftragung. Es zeigt sich ein logarithmischer Wiederanstieg des Widerstandes zu tiefen Temperaturen (In Abb. 6.4 fanden wir in Kristallen niedrigerer Ce-Dotierung vergleichbares logarithmisches Verhalten über einen großen Temperaturbereich). Die Temperaturabhängigkeit der überdotierten PCCO-Proben hat qualitativ denselben Verlauf wie die der NCCO-Proben, mit dem Unterschied, daß das Widerstandsminimum der Einkristalle zwischen 50 und 150 K, also bei wesentlich höheren Temperaturen liegt. Der logarithmische Term ist in diesen Proben viel stärker ausgeprägt, so daß der Widerstand bei 30 mK den Raumtemperaturwert übersteigt. Das Minimum der PCCO-Filme liegt im gleichen Temperaturbereich wie das der NCCO-Proben.

Mit Hilfe der Magnetowiderstandsmessungen, die wir im folgenden Kapitel vorstellen, kann 2D Elektron-Elektron-Wechselwirkung [31, 33] als Ursache für den  $\log T$ -Anstieg ausgeschlossen werden. Da die T'-Kuprate diesen Effekt offenbar mit magnetischen und unmagnetischen Seltenen Erden gleichermaßen aufweisen, kommt eine Interpretation im Rahmen des Kondo-Effekts, auch für NCCO, sicher nicht ausschließlich in Betracht. Schwache 2D Lokalisierung der Ladungsträger spielt im Hinblick auf den star-

<sup>9</sup> Die Ce-Konzentration des Films betrug  $x = 0.23$ , die der Kristalle  $x = 0.2$ . Es geht aber möglicherweise zu weit, die im Vergleich zu den Kristallen höhere Fermitemperatur des Films mit der erhöhten Ladungsträgerkonzentration zu begründen.

<sup>10</sup> Es sei allerdings darauf hingewiesen, daß Anpassungen mit logarithmischen Termen wie in Gl. 6.2 äußerst insensitiv auf Änderungen von Parametern im Argument des  $\ln$ , in diesem Falle  $T_F$ , reagieren.



**Abb. 6.8:** Tieftemperaturende des Widerstandes der in Abb. 6.7 gezeigten Proben ( $\text{Nd}_{1.77}\text{Ce}_{0.23}\text{CuO}_4$ -Dünnschicht (oben), darunter drei  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ -Einkristalle). Die Werte sind ebenfalls auf den Raumtemperaturwert normiert.

ken  $\log T$ -Beitrag in den PCCO-Einkristallen in diesem Zusammenhang offensichtlich die überragende Rolle. Diese Auffassung wird von vielen Gruppen geteilt. Überzählige Apex-Sauerstoffatome sollten in unserem System als potentielle Streuer von Bedeutung sein. Eine größere Anzahl von Streuzentren wiederum sollte den Effekt schwacher 2D Lokalisierung verstärken. Tatsächlich beobachteten wir einen verstärkten Widerstandsanstieg bei sukzessiver Sauerstoffbeladung von  $\text{Pr}_{1.77}\text{Ce}_{0.23}\text{CuO}_4$ -Filmen. Vermutlich liegt daher lediglich ein präparativ bedingt höherer Sauerstoffgehalt der Verschiebung des Widerstandsminimums der PCCO-Einkristalle zu höheren Temperaturen zugrunde.

Unterhalb von 1 K werden ganz unterschiedliche Abweichungen vom  $\log T$ -Verhalten beobachtet. Der Abfall der Kurve im unteren Graphen von Abb. 6.8 ist mutmaßlich die Signatur filamentärer Supraleitung, ausgelöst durch Inhomogenitäten des Kristalls.<sup>11</sup> Der gleiche Kristall weist auch bei  $T \approx 20$  K eine plötzliche Reduktion des Widerstandes auf. Wir müssen feststellen, daß die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes unserer NCCO-Proben unterhalb von 1 K keine klaren Gemeinsamkeiten erkennen läßt. Bevor wir nach der Ursache dieses Verhaltens suchen, wollen wir kurz wichtige Merkmale des elektrischen Widerstandes von Spingläsern und klassischen Schwer-Fermionen-Systemen zusammenfassen:

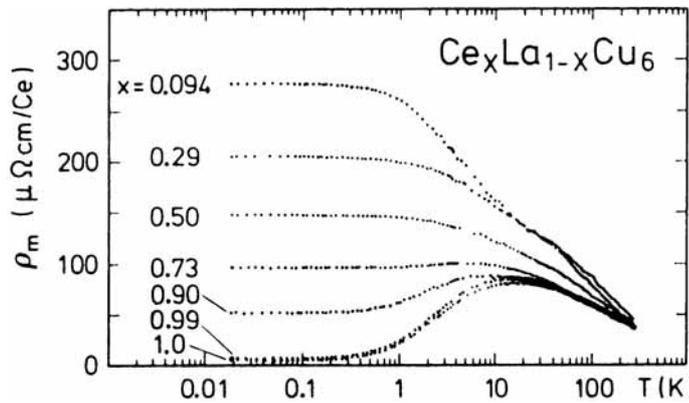
In der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes metallischer Spingläser existiert *keine* Anomalie bei der Glastemperatur  $T_g$ . Meßdaten zeigen ein breites Maximum ähnlich dem Maximum in  $C_p(T)$  bei einer Temperatur  $T_m > T_g$ , die aber nicht mit der Temperatur des  $C_p$ -Maximums korreliert ist [75]. Bei tieferen Temperaturen, unterhalb von  $T_g$  kann ein  $T^{3/2}$ -Verlauf beobachtet werden. Das Widerstandsmaximum resultiert aus der Konkurrenz von single-impurity Kondoeffekt, der eine Resonanzstreuung bewirkt und RKKY-Wechselwirkung, die versucht, die Spins zu koppeln und so die Spinstreuung reduziert. Diese Situation tritt schon weit oberhalb  $T_g$  ein [70]. Der elektrische Widerstand in Spinglassystemen gehört damit neben spezifischer Wärme und Thermokraft, zu den „weichen“ Größen, aus denen  $T_g$  nicht abgeleitet werden kann. In Spingläsern zeigt die magnetische Suszeptibilität die auffälligste Charakteristik bei  $T_g$ .

In konventionellen Schwer-Fermionen-Systemen fällt der Widerstand im Bereich der Übergangstemperatur  $T^*$  steil zu tieferen Temperaturen ab, eine Folge der Reduktion der Streurrate der Ladungsträger durch die Ausbildung eines periodischen Gitters magnetischer Störstellen („Kondo-Gitter“). Man spricht in diesem Zusammenhang von einsetzender „Kohärenz“ des Systems. Das Maximum in  $\rho(T)$  markiert  $T^*$ . Bei Temperaturen *weit unterhalb* von  $T^*$  beobachtet man  $\rho \sim AT^2$ , was als Streuung der schweren Quasiteilchen untereinander, in Analogie zur Elektron-Elektron-Streuung, verstanden wird. Der Vorfaktor  $A$  ist, entsprechend der übergroßen effektiven Massen und der niedrigen charakteristischen Temperatur  $T^*$ , die bei der Quasiteilchenstreuung an die Stelle von  $T_F$  tritt, um mehrere Größenordnungen erhöht. Man findet im Experiment die universelle Kadowaki-Woods-Beziehung  $A \propto \gamma^2$  [247], die als wichtiges Kriterium für das Vorliegen einer Fermiflüssigkeit in Schwer-Fermionen-Systemen angesehen wird. Wir beobachten kein vergleichbares Verhalten in NCCO. Ohnehin bietet NCCO weit ungünstigere Rah-

<sup>11</sup> Der Kurvenverlauf in diesem Temperaturbereich folgt keiner quadratischen  $T$ -Abhängigkeit!

menbedingungen für die Beobachtung eines  $T^2$ -Terms im elektrischen Transport bei tiefen Temperaturen:

- Die konventionellen Schwer-Fermionen-Systeme weisen nicht annähernd mit NCCO vergleichbare Anisotropien im Widerstand auf. Dadurch treten Effekte wie die schwache Lokalisierung von Ladungsträgern, die erst durch niedrigere Dimensionalität verursacht werden, nicht auf. Der Einfluß des 2D Charakters der Leitfähigkeit könnte einen Widerstandsabfall unterhalb von 1 K maskieren.
- Die Beziehung  $\rho(T) \simeq AT^2$  gilt in konventionellen Schwer-Fermionen-Systemen für  $T \ll T^*$ . Das ungewöhnliche Tieftemperaturverhalten von NCCO wird aber bei Temperaturen beobachtet, die um eine Größenordnung niedriger liegen als  $T^*$  für die meisten Schwer-Fermionen-Systeme. Eine zuverlässige thermische Kopplung von Probe und Probenhalter wird zu tieferen  $T$  aber immer schwieriger. Insbesondere Widerstandsmessungen bergen daher die Gefahr der lokalen Heizung der Probe durch den Meßstrom.
- NCCO ist kein reines System. Sowohl die Dotierung mit Ce als auch die Sauerstoffreduktion haben großen Einfluß auf die Defektverteilung im System. Auch konventionelle Schwer-Fermionen-Systeme reagieren sehr empfindlich auf den Eintrag von Fremdatomen. Die Verdünnung von  $\text{CeCu}_6$  mit unmagnetischem La z. B. zerstört die Kohärenz des Kondogitters sehr schnell [60, 248]. Eine Dotierungskonzentration von 10% schwächt dessen Widerstandsabfall unterhalb von  $T^* \simeq 10$  K erheblich (Abb. 6.9).



**Abb. 6.9:** Variation des elektrischen Widerstandes der Schwer-Fermion-Verbindung  $\text{CeCu}_6$  bei Dotierung mit unmagnetischem La [248].

- Supraleitung und Schwer-Fermion-artiger Zustand sind voneinander unabhängige Phänomene in NCCO. Die Schwierigkeiten der homogenen Verteilung der Dotierungsatome machen eine Unterscheidung von potentiellen Kohärenzeffekten und filamentärer Supraleitung, insbesondere bei einer breiten  $T_c$ -Verteilung bis zu tiefen Temperaturen, unmöglich. In konventionellen Schwer-Fermionen-Systemen sind hingegen die schweren Quasiteilchen Träger der Supraleitung. Damit können die Charakteristika des Schwer-Fermion-Zustandes auch in Transportmessungen supraleitender Verbindungen, zwischen  $T_c$  und  $T^*$ , nachgewiesen werden. Supraleitendes NCCO bietet diese Möglichkeit nicht.

Das Tieftemperaturverhalten des Widerstandes von NCCO unterhalb von 1 K ist also das Resultat verschiedener konkurrierender Mechanismen, bei dem probenabhängig unterschiedliches Verhalten in den Vordergrund treten kann. Der als wichtig angesehene Nachweis von Fermi-Liquid-Verhalten unterhalb von  $T^*$  bleibt uns in Messungen des elektrischen Widerstandes von NCCO verschlossen.

### 6.3 Magnetowiderstand und Halleffekt

Auch Magnetowiderstandskurven können sich aus einer schwer differenzierbaren Vielfalt von Einflüssen zusammensetzen, was ihre Deutung auf den ersten Blick nicht einfacher macht als die des elektrischen Widerstandes ohne Magnetfeld. Im Gegenteil, durch die Wirkung des magnetischen Feldes wird die Palette möglicher parasitärer Effekte größer. Dennoch können wir zumindest eine eindeutige Signatur supraleitender Domänen in inhomogenen Proben erwarten: Eine Identifizierung sollte durch das Auftreten stark positiver Magnetowiderstände leicht fallen. Weiterhin konnten wir in  $C_p(B)$  den überhöhten linearen Term nur in einem begrenzten Feldbereich beobachten. Wir erhoffen uns im Magnetowiderstand entsprechende Hinweise darauf.

Daneben zeigt der Hallkoeffizient  $R_H$  sowohl in Spingläsern als auch in konventionellen Schwer-Fermionen-Systemen jeweils typische Merkmale. Wir werden Hallmessungen an NCCO im zweiten Teil dieses Abschnitts vorstellen.

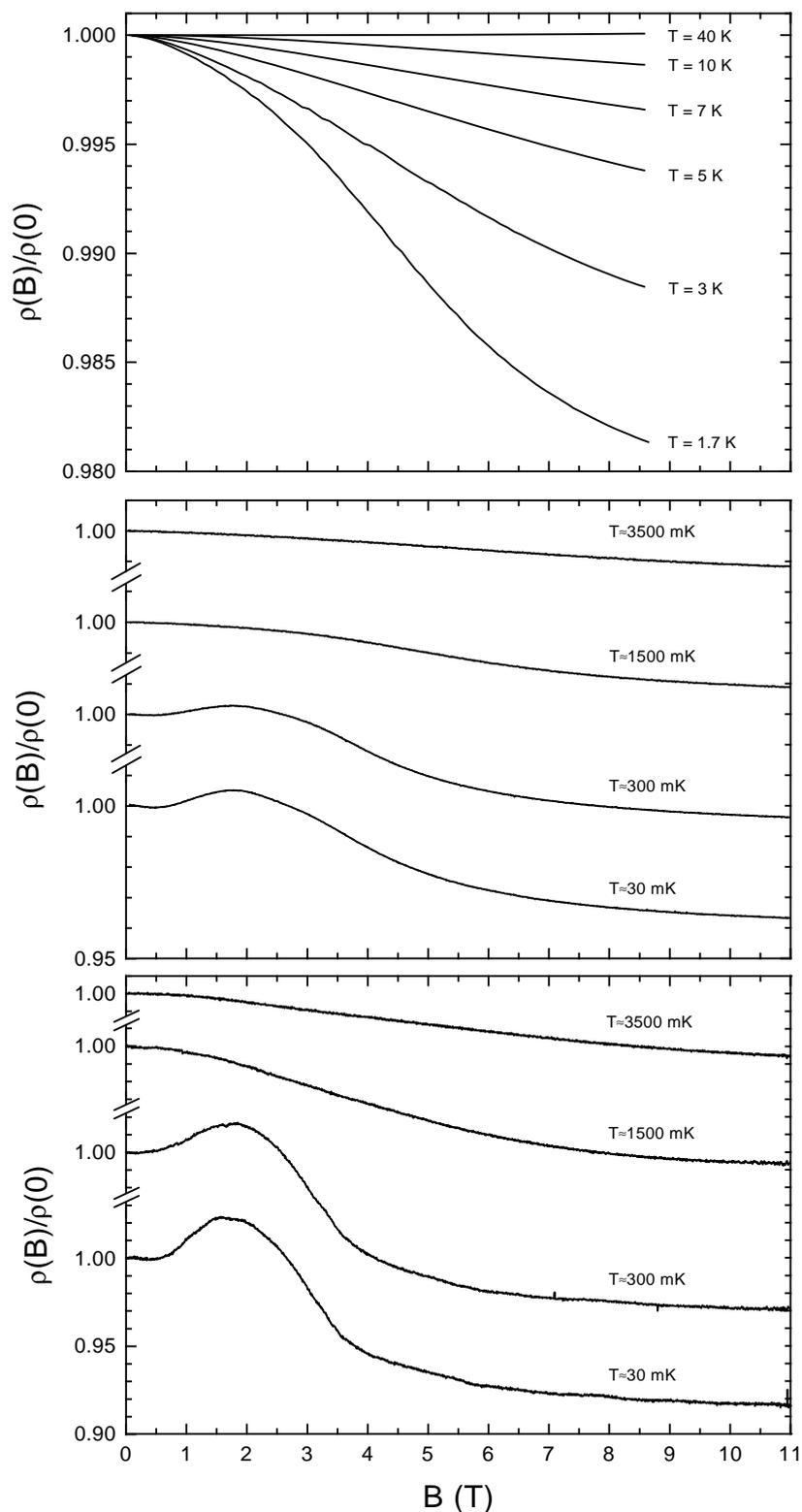
#### 6.3.1 Magnetfeld parallel zu den $\text{CuO}_2$ -Ebenen

Wir erhielten für alle überdotierten, nicht supraleitenden NCCO-Proben, Einkristalle wie orientierte dünne Filme, den in Abb. 6.10 dargestellten, charakteristischen Verlauf des Widerstandes in Abhängigkeit vom angelegten äußeren Magnetfeld.<sup>12</sup> Sofort lassen sich zwei Temperaturbereiche trennen, in denen sich die Kurven signifikant unterscheiden:

1. Oberhalb von 1 K beobachten wir zu höheren Feldern monoton abfallende, negative Magnetowiderstände.<sup>13</sup>
2. Unterhalb von 500 mK steigen die Magnetowiderstände bei kleinen Feldern zunächst, formieren ein Maximum in der Nähe von 2 T, um zu höheren Feldern wieder abzusinken.

<sup>12</sup> Die in den Abbildungen mit „ $T \approx \dots$  mK“ angegebenen Temperaturen beziehen sich auf bestimmte Betriebszustände des Karlsruher Mischkryostaten (s. Kap. 5.3, S. 46) und können bis zu 20% vom tatsächlichen Wert abweichen. Für unsere weiteren Betrachtungen ist die Kenntnis der exakten Temperatur ohnehin nicht nötig. Um Gemeinsamkeiten in den Magnetowiderstandsverläufen herauszustellen, gaben wir hier einer einheitlichen Kennzeichnung den Vorzug.

<sup>13</sup> Wir entschieden uns für die Normierung  $\rho(B)/\rho(0)$ . Die Sprechweise „negativer“ bzw. „positiver“ Magnetowiderstand hat sich eingebürgert, rührt aber von der Normierung  $\Delta\rho(B)/\rho(0) = (\rho(B) - \rho(0))/\rho(0) = \rho(B)/\rho(0) - 1$  her.



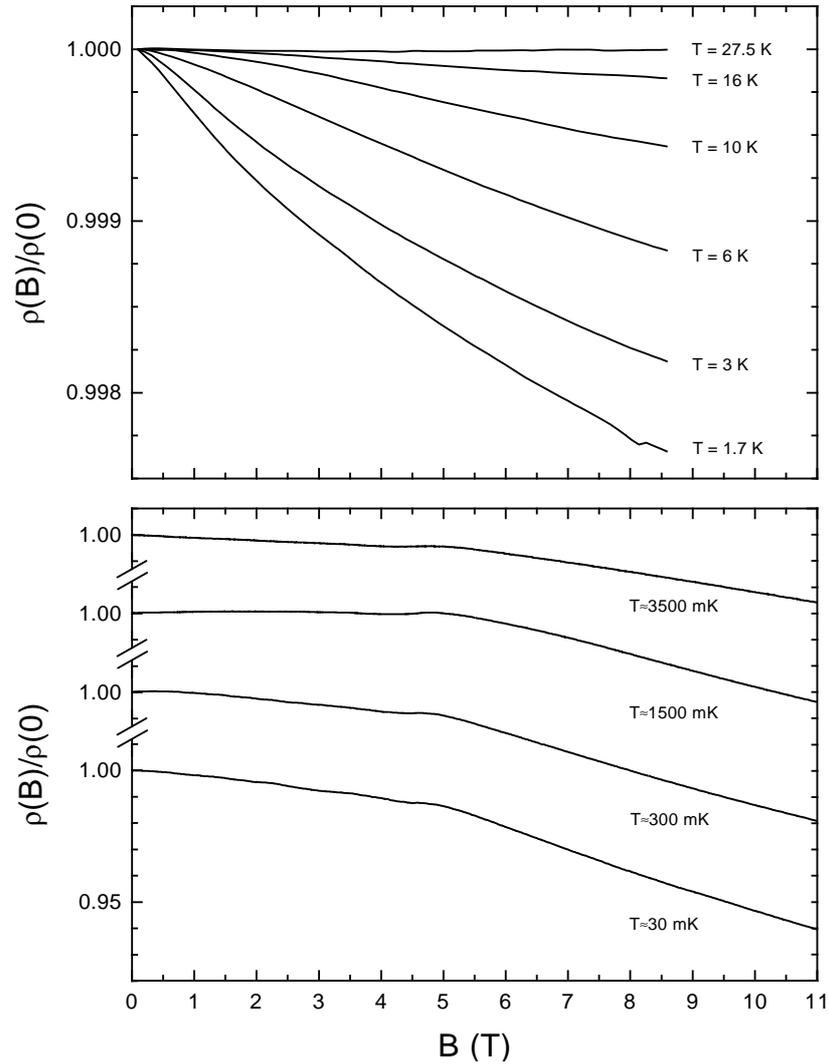
**Abb. 6.10:** Transversaler Magnetowiderstand von überdotiertem NCCO mit Magnetfeld  $B_{\text{appl}} \parallel \text{CuO}_2$ -Ebenen (Geometrie A1, vgl. S. 50). Oben:  $\text{Nd}_{1.77}\text{Ce}_{0.23}\text{CuO}_4$ -Film im Temperaturbereich  $T > 1$  K, Mitte:  $\text{Nd}_{1.77}\text{Ce}_{0.23}\text{CuO}_4$ -Film für  $T < 4$  K, unten:  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ -Einkristall.

Dabei war es unerheblich, ob die Richtung des Stromes parallel (longitudinale Geometrie, s. S. 50) oder senkrecht (transversale Geometrie) zum angelegten Magnetfeld verlief. Offensichtlich hängt der Magnetowiderstand nicht vom Winkel zwischen Strom- und Magnetfeldrichtung ab, solange beide parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen ausgerichtet sind. Dieses Verhalten deutet auf einen magnetischen Streumechanismus der Ladungsträger hin.

Kristalle mit einem deutlichen Abfall von  $\rho(T)$  unterhalb von 20 K zeigten hingegen steil ansteigende Magnetowiderstände in Feldern bis  $B \approx 0.2 \text{ T}$ , teilweise wurden auch Stufen beobachtet. In größeren Magnetfeldern verlief der Widerstand wieder ähnlich dem oben beschriebenen. Einen solchen Magnetowiderstand kann man für Proben erwarten, in der sich durch Ce-Inhomogenitäten lokale, supraleitende Regionen formierten. Die kleinen Bereiche niedrigeren Ce-Gehalts weisen außer unterschiedlichen  $T_c$  auch eine Verteilung verschiedener kritischer Feldstärken  $B_c$  auf. Sie dominieren das Magnetowiderstandssignal, obwohl ihr Volumenanteil sicher verschwindend ist. Ein Beispiel für dieses Verhalten war die Probe im untersten Graphen von Abb. 6.8, bei der wir aufgrund des Widerstandsverlaufes über der Temperatur schon filamentäre Supraleitung vermuteten.

Wir erinnern uns an PCCO als für unsere Zwecke ausgezeichnetes Referenzmaterial: Der einzige Unterschied zu NCCO, der für Magnetowiderstandsmessungen von Bedeutung ist, liegt im unterschiedlichen Magnetismus der Seltenen Erden:  $\text{Pr}^{3+}$  ist unmagnetisch in PCCO, während das  $\text{Nd}^{3+}$  ein magnetisches Moment trägt. Im Gegensatz zum deutlich unterschiedlichen Magnetowiderstand des NCCO, je nachdem ob ober- oder unterhalb von  $T = 1 \text{ K}$  gemessen wurde, blieben Magnetowiderstandskurven von  $\text{Pr}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  monoton negativ im *gesamten* der Messung zugänglichen Temperaturbereich. Abb. 6.11 stellt Einkristalldaten (unten) bei tiefen und Messungen an einem Dünnsfilm (oben) bei höheren Temperaturen dar. Ein auffallendes Merkmal der Kristallkurven ist ein Wechsel der Steigung  $dR/dB$  in der Nähe von 5 T, die zu tieferen Temperaturen ausgeprägter wird. In Filmen (oben) konnten wir solche Steigungswechsel nicht nachweisen. Wie bei NCCO stellten wir keine Unterschiede zwischen Messungen in longitudinaler und transversaler Geometrie für Felder parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen fest.

Die Magnetowiderstände von NCCO- und PCCO Filmen bei Temperaturen oberhalb von 1 K, in Abb. 6.10 und 6.11 jeweils oben abgebildet, zeigen keine qualitativen Unterschiede. Der Abfall zu höheren Feldern, in NCCO etwas ausgeprägter als in PCCO, wird mit steigender Temperatur immer geringer, in beiden Materialien ist jedoch bis zu hohen Temperaturen kein positiver Magnetowiderstand zu verzeichnen. Der in longitudinaler und transversaler Geometrie für NCCO *und* PCCO gleichermaßen monoton fallende, negative Magnetowiderstand bei  $T > 1 \text{ K}$  spricht für einen magnetischen Streumechanismus, der nicht nur von den Seltenen Erden herrühren kann. Xu *et al.* [131, 249] stellten fest, daß der Abfall der Magnetowiderstandskurven von NCCO-Filmen bei sukzessiver Oxidation zunimmt und machten dafür den mutmaßlich als  $\text{O}^-$  vorliegenden Apexsauerstoff auf Zwischengitterplätzen verantwortlich. Sicher spielen auch die fluktuierenden magnetischen Momente des  $\text{Cu}^{2+}$  in diesem Zusammenhang eine Rolle. Wir wollen die Ursachen für den negativen Magnetowiderstand, ebenso wie die Unterschiede zwischen Einkristall-

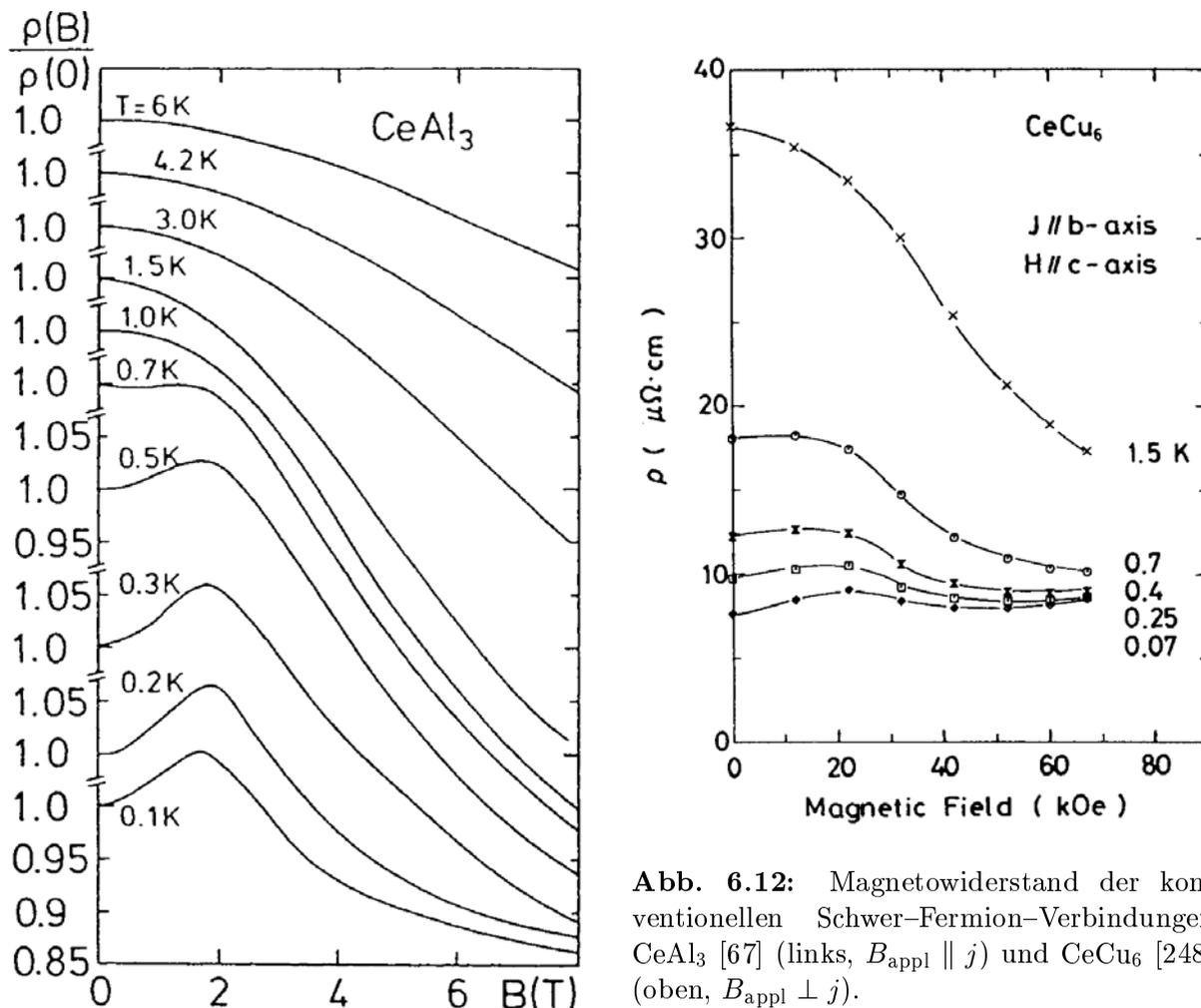


**Abb. 6.11:** Transversaler Magnetowiderstand von überdotiertem PCCO mit Magnetfeld  $B_{\text{appl}} \parallel \text{CuO}_2$ -Ebenen (Geometrie A1). Oben:  $\text{Pr}_{1.77}\text{Ce}_{0.23}\text{CuO}_4$ -Film ab  $T = 1.7\text{ K}$ , unten  $\text{Pr}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ -Einkristall bis  $T \approx 3.5\text{ K}$ .

und Filmdaten<sup>14</sup> nicht eingehender diskutieren.

Das wichtige Ergebnis dieser Messungen ist die Temperaturabhängigkeit der Magnetowiderstandscharakteristik des NCCO. Wir können auf der Grundlage der Ergebnisse für die unmagnetische Referenzsubstanz PCCO davon ausgehen, daß die beobachteten Magnetowiderstandsmaxima des NCCO in der Nähe von 2 T für Temperaturen unterhalb von 500 mK ein Resultat der Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den Momenten des Nd ist.

<sup>14</sup> In dünnen Filmen tritt in transversaler Geometrie ein drastischer Abfall des Magnetowiderstandes in kleinen Feldern ( $B < 400\text{ G}$ , in den Abbildungen nicht dargestellt) auf, der sich jedoch leicht auf *size effects* [30], Effekte der Streuung an der Oberfläche des Films, die aufgrund seiner geringen Dicke maßgeblich werden, zurückführen läßt.



**Abb. 6.12:** Magnetowiderstand der konventionellen Schwer-Fermion-Verbindungen  $\text{CeAl}_3$  [67] (links,  $B_{\text{appl}} \parallel j$ ) und  $\text{CeCu}_6$  [248] (oben,  $B_{\text{appl}} \perp j$ ).

Werfen wir einen Blick auf entsprechende Messungen an konventionellen Schwer-Fermionen Systemen:  $\text{CeAl}_3$  und  $\text{CeCu}_6$  sind seit langem bekannte, intensiv untersuchte Verbindungen mit hohen  $\gamma$ -Werten um  $1.6 \text{ J/K}^2$  pro mol Ce. In beiden Verbindungen wurde kein Übergang zur Supraleitung beobachtet [19]. Die in Abb. 6.12 dargestellten Ergebnisse [67, 248] weisen bemerkenswerte Übereinstimmung<sup>15</sup> mit unseren Messungen auf: Unterhalb einer charakteristischen Temperatur  $T_{\text{coh}}$  ( $T_{\text{coh}}(\text{CeAl}_3) \approx 1 \text{ K}$ ,  $T_{\text{coh}}(\text{CeCu}_6) \approx 0.7 \text{ K}$ ) taucht bei etwa 2 T ein markantes Maximum auf, wohingegen man bei höheren Feldern oder höheren Temperaturen einen monoton abfallenden Kurvenverlauf registriert.<sup>16</sup>

<sup>15</sup>  $\text{CeAl}_3$  und  $\text{CeCu}_6$  boten sich wegen der Nähe von  $T_{\text{coh}}$  und  $B^*$  zu den Werten unseres Systems an. In anderen Verbindungen beobachtet man äquivalentes Verhalten mit anderen typischen Werten: In  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  liegt das Magnetowiderstandsmaximum z. B. bei 20 T [67, 250].

<sup>16</sup> Die  $\text{CeAl}_3$ -Messungen [250] wurden in longitudinaler, die  $\text{CeCu}_6$ -Messungen [248] jedoch in transversaler Geometrie durchgeführt. Sobald  $B_{\text{appl}}$  senkrecht zur Stromrichtung steht, treten Lorentzkräfte auf. Die Autoren schreiben den Wiederanstieg des Magnetowiderstandes des  $\text{CeCu}_6$  oberhalb von 5 T bei den tiefsten Temperaturen einer Beimischung des quadratischen, positiven Magnetowiderstandsbeitrages des normalen Metalls zu. Ohne diesen Beitrag fiel die Kurve ab.

Der negative Magnetowiderstand in hohen Feldern wird in Schwer-Fermionen-Systemen generell beobachtet und durch die Streuung der Leitungselektronen an isolierten magnetischen Störstellen (*Kondo-impurities*) beschrieben. Er ist die Entsprechung des  $\rho(T) \propto \ln T$ -Verhaltens des Kondo-Effekts im magnetischen Feld. In diesem Temperatur- und Feldbereich unterscheidet sich die Betrachtung der Materialien nicht von der verdünnter Systeme wie  $(\text{La,Ce})\text{B}_6$  [251] oder  $(\text{La,Ce})\text{Cu}_6$  [60], sog. Kondo-Legierungen, in denen keine Kohärenzeffekte auftreten. Dieser Teil der Kurven findet seine theoretische Beschreibung in der Bethe-Ansatz-Lösung des Coqblin-Schrieffer-Modells [58, 252]. Der Feldparameter  $B^*$ , der in diese Rechnungen eingeht, hängt direkt mit den klassischen Werten für Kondofeld  $B_k$  und Kondotemperatur  $T_k$  zusammen [253].

Das Zustandekommen des Maximums unterhalb von 2 T wird wiederum der Kohärenz des Kondo-Gitters zugeschrieben: Die Streurate unterhalb eines kritischen Feldes  $B^* > B_{\max}$  ist gegenüber dem reinen Störstellenbeitrag reduziert. Der positive Magnetowiderstand in kleinen Feldern markiert die sukzessive Zerstörung dieser Kohärenz durch das äußere magnetische Feld.  $T_{\text{coh}}$  liegt in der Regel eine Größenordnung unterhalb von  $T^*$ , der modifizierten Kondotemperatur von Kondogittern. Der Temperaturbereich positiver Magnetowiderstände entspricht etwa dem Bereich, in dem  $\rho(T) \propto T^2$  [60].

Eine numerische Betrachtung der Transporteigenschaften im Rahmen einer Störungsrechnung (*Lattice Non-Crossing Approximation*) [254, 255] reproduziert qualitativ dieses typische Verhalten von Schwer-Fermionen-Systemen auch im kohärenten Zustand unterhalb von  $T_{\text{coh}}$  und  $B^*$ .

In Spingläsern wurde von ähnlichem Verhalten, das sich in Zusammenhang mit charakteristischen Größen wie der Temperatur des Glasübergangs  $T_g$  bringen läßt, bisher nicht berichtet. Der Magnetowiderstand von Vertretern der kanonischen Spingläser, wie z. B.  $\text{AuFe}$  und  $\text{CuMn}$ , verläuft generell monoton negativ zu hohen Feldern [256].<sup>17</sup> In kleinen Feldern kann  $\Delta\rho/\rho_0 = -AB^2$  angepaßt werden. Oberhalb von  $T_g$  verringert sich der Magnetowiderstand und verschwindet nach Überschreiten des Widerstandsmaximums bei  $T_m$ . Der Kurvenverlauf für diese Systeme wird befriedigend im Rahmen des Edwards-Anderson-Modells für Spingläser erklärt [260, 261]. Darüberhinaus konnten auch Relaxations- und Hystereseffekte im Magnetowiderstand von Spingläsern festgestellt werden [75, 259, 262], auf die es in unserem System keine Hinweise gibt.

Aufgrund der Einhaltung derselben Feldgeometrie, parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen, lassen sich nun die vorgestellten NCCO-Magnetowiderstandsmessungen mit der Wirkung des magnetischen Feldes auf die spezifische Wärme  $C_p(B)$  der NCCO-Einkristalle (S. 57, Abb. 6.5, unten) vergleichen. Wir stellen fest, daß die Temperatur- und Feldskalen, in denen der überhöhte lineare Term  $\gamma T$  zu beobachten ist, unterhalb von etwa 500 mK

<sup>17</sup> In kleinen Feldern und bei tiefen Temperaturen wurden teilweise auch positive Magnetowiderstände gefunden [257, 258]. Die typischen Feld- und Temperaturbereiche, in denen solches Verhalten auftrat, schwankten allerdings in unterschiedlichen Meßläufen und es stellte sich heraus, daß dieser Effekt bei Änderung des Kontaktierungsverfahrens verschwand [259]. Damit war klar, daß es sich hierbei um ein Artefakt handelte [256]. Ein solches Versehen ist in unseren Messungen ausgeschlossen. Wir finden das vorgestellte Kurvenverhalten im Magnetowiderstand der NCCO-Proben unabhängig von der Art der Kontaktierung (Ag-Epoxy-Kleber, InAg-Lot oder Gold-sputtering) in Filmen und Einkristallen.

und 3.5 T, augenfällig den Bereichen entspricht, in denen ein Maximum im Magnetowiderstand zustande kommt. Zusammen mit den Ergebnissen der PCCO-Messungen legt diese Übereinstimmung nahe, daß beide Signaturen denselben Ursprung haben und die ungewöhnlichen Tieftemperatureigenschaften von NCCO tatsächlich durch die Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den Nd-Momenten verursacht werden.

### 6.3.2 Magnetfeld senkrecht zu den $\text{CuO}_2$ -Ebenen

#### Magnetowiderstand

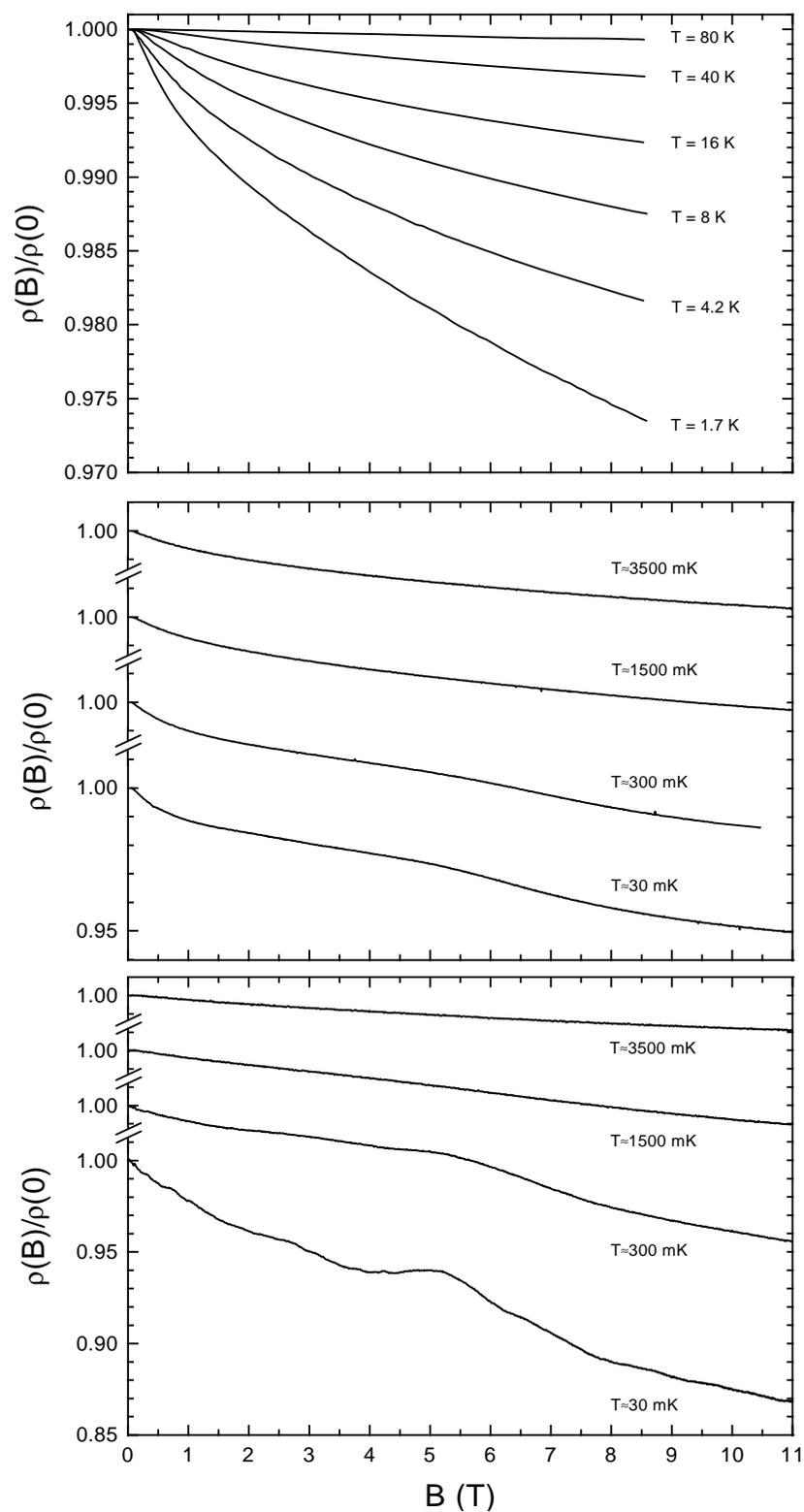
Man muß in dieser Geometrie mit ungleich vielschichtigeren Resultaten im Magnetowiderstand rechnen als im vorhergehenden Kapitel, da orbitale Effekte, aufgrund der Lorentzkraft auf die Ladungsträger, hier zur vollen Entfaltung kommen. Streng genommen wirken Lorentzkräfte natürlich auch in der transversalen Geometrie bei  $B_{\text{appl}} \parallel \text{CuO}_2$ -Ebenen.<sup>18</sup> Die den T'-Kupraten eigene, große Anisotropie der Leitfähigkeit,  $\rho_c/\rho_{ab} \approx 10^4$ , unterdrückt Orbitalbeiträge dort jedoch sehr effektiv, was sich in der Übereinstimmung der Ergebnisse mit den longitudinalen Messungen widerspiegelt.

Die in Abb. 6.13 vorgestellten Magnetowiderstandskurven mit Feldorientierung senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen weisen erwartungsgemäß deutliche Abweichungen zu den im vorigen Kapitel gezeigten Verläufen derselben Proben mit Magnetfeld parallel zu den Ebenen auf: Der gemeinsame Trend für *alle* Temperaturen ist ein Absinken der Kurven zu höheren Feldern. Bei gleichen Feldern werden tiefere Werte erreicht.

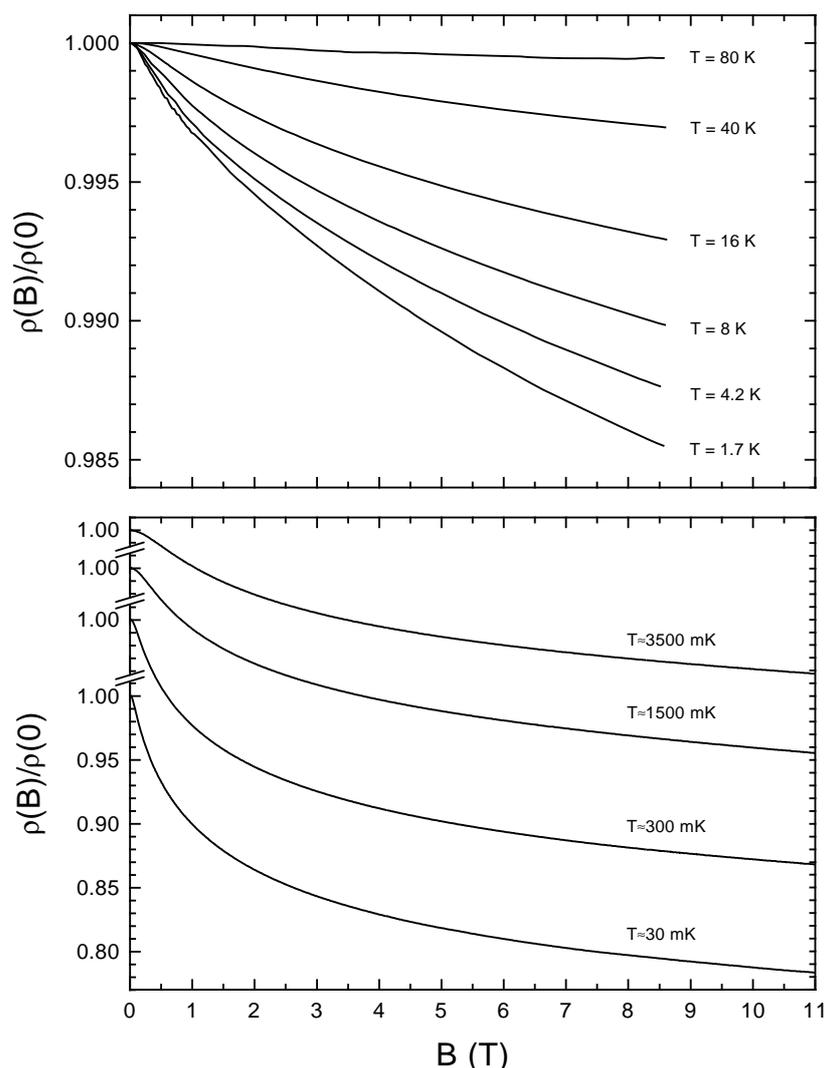
Bei der Betrachtung des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur behaupteten wir, im Vorgriff auf die Magnetowiderstandsmessungen, daß der logarithmische Wiederanstieg zu tiefen Temperaturen von der schwachen 2D Lokalisierung der Ladungsträger, in NCCO neben dem möglichen Auftreten des Kondoeffekts, verursacht wird: Der charakteristische Magnetowiderstand im Falle schwacher 2D Lokalisierung ist negativ, wenn  $B_{\text{appl}}$  senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen ausgerichtet ist, da die Phasenkohärenz der Ladungsträger zerstört wird und so den zusätzlichen Widerstandsbeitrag reduziert. In der Geometrie  $B_{\text{appl}} \parallel \text{CuO}_2$  bleibt der Beitrag unbeeinflusst vom Feld. Im Gegensatz dazu produziert 2D Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die ebenfalls für einen logarithmischen Anstieg in Frage kommt, einen isotropen *positiven* Magnetowiderstand [31, 33] und kann daher keinen wesentlichen Anteil am Widerstand unseres Systems bei tiefen Temperaturen haben.

Im Magnetowiderstand des NCCO fällt wiederum auf, daß sowohl bei den Messungen am Einkristall als auch, reduziert aber sichtbar, in den Filmdaten ein Unterschied zwischen Temperaturen oberhalb und unterhalb 1 K besteht: Bei etwa 5 T bildet sich eine Anomalie in Form einer Schulter in den Kurven aus, die sehr wahrscheinlich das Gegenstück des Maximums in  $B_{\text{appl}} \parallel \text{CuO}_2$  darstellt. Das Maximum muß aufgrund des kleineren  $g$ -

<sup>18</sup> Die size effects, die wir für Filmproben erwähnten, sind ein Beispiel dafür.



**Abb. 6.13:** Magnetowiderstand von überdotiertem NCCO mit Magnetfeld  $B_{\text{appl}} \perp \text{CuO}_2$ -Ebenen (Geometrie B, vgl. S. 50). Oben:  $\text{Nd}_{1.77}\text{Ce}_{0.23}\text{CuO}_4$ -Film im Temperaturbereich  $T > 1\text{ K}$ , Mitte:  $\text{Nd}_{1.77}\text{Ce}_{0.23}\text{CuO}_4$ -Film für  $T < 4\text{ K}$ , unten:  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ -Einkristall.

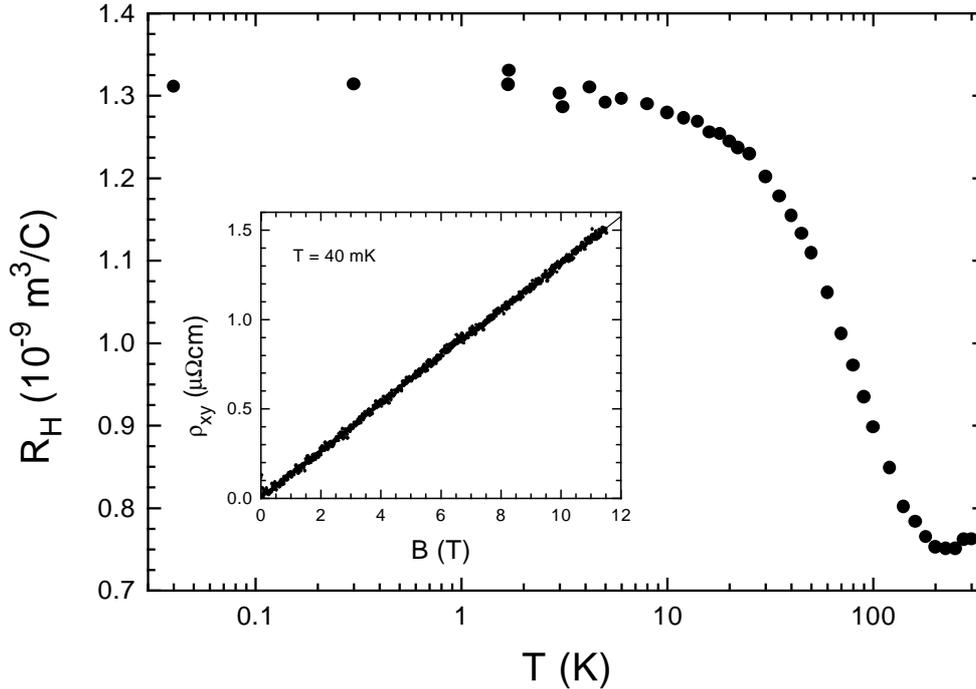


**Abb. 6.14:** Magnetowiderstand von überdotiertem PCCO mit Magnetfeld  $B_{\text{appl}} \perp \text{CuO}_2$ -Ebenen (Geometrie B). Oben:  $\text{Pr}_{1.77}\text{Ce}_{0.23}\text{CuO}_4$ -Film ab  $T = 1.7\text{ K}$ , unten  $\text{Pr}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ -Einkristall bis  $T \approx 3.5\text{ K}$ .

Faktors des Nd senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen in der Tat beim etwa doppelten Feldwert auftauchen.

In der Pr-Verbindung wird ein monoton negativer Magnetowiderstand ohne auffällige Strukturen beobachtet (Abb. 6.14), der zu höheren Temperaturen schwächer wird. Auch hier ist der Abfall zu höheren Feldern ausgeprägter als in der Geometrie  $B_{\text{appl}} \parallel \text{CuO}_2$ . Die Effekte schwacher Lokalisierung sollten den PCCO-Kurvenverlauf dominieren, da Beiträge magnetischer Selten-Erd-Atome fehlen. Die Filmdaten (oben) zeigen erneut einen schwächeren Effekt als die Ergebnisse des Einkristalls (unten). Der kleine, aber unvermeidliche Volumenanteil (110)-fehlorientierter Körner im Film sowie die Körnigkeit des Films als solche könnten dafür verantwortlich sein.

Wir versuchten, unter dem Vorbehalt, daß der Lokalisierungsbeitrag möglicherweise nicht



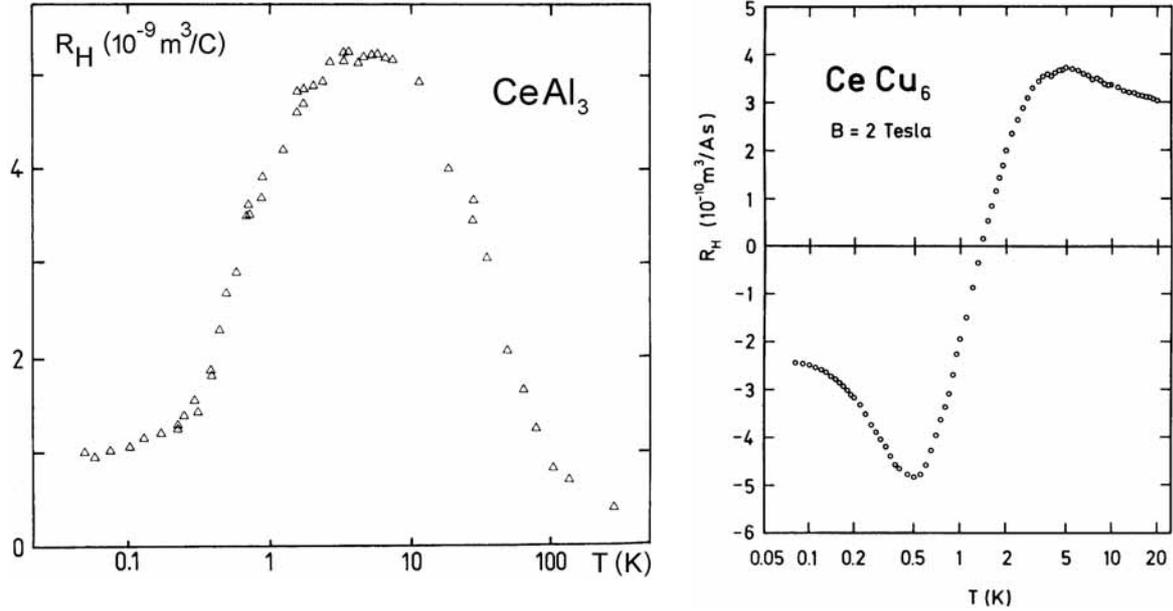
**Abb. 6.15:** Temperaturabhängigkeit der Hallkoeffizienten  $R_H$  und Magnetfeldabhängigkeit des Hallwiderstandes  $\rho_{xy}$  (Inset) eines  $\text{Nd}_{1.77}\text{Ce}_{0.23}\text{CuO}_4$ -Films.

allein für den negativen Magnetowiderstand verantwortlich ist,<sup>19</sup> die PCCO-Einkristalldaten an die Theorie schwacher Lokalisierung [32] anzupassen und kamen zu folgendem Ergebnis: Ein Kurvenfit gelingt nur, wenn  $e^2/\pi h$  mit einem Vorfaktor multipliziert werden darf, der hohe Werte in der Größenordnung 10 000 annehmen kann. Eine Rechtfertigung dieses Faktors ergibt sich aus einer Parallelschaltung einer entsprechenden Anzahl von 2D Ebenen [32]. Eine solche Situation ist für unser System durchaus vorstellbar: Ein T'-Kuprat-Kristall von 10  $\mu\text{m}$  Dicke besteht aus etwa 17 000  $\text{CuO}_2$ -Lagen. Eine quantitative Ausbeute der Anpaßparameter ist jedoch angesichts ihrer starken Korrelation und den erwähnten Vorbehalten unmöglich. Die Tatsache, daß eine Anpassung gelingt, darf als Bestätigung der Auffassung gelten, daß schwache Lokalisierung hier eine Rolle spielt.

## Halleffekt

Zuverlässige Halldaten waren mit befriedigender Auflösung über alle Temperaturen nur mit strukturierten dünnen Filmen zu gewinnen. Die Dicke und unregelmäßige Form der Kristalle sowie die schwierige Einhaltung der Kontaktgeometrie waren dafür ausschlaggebend. Alle Messungen wurden bei konstanter Temperatur und Variation des Magnetfeldes in beide Richtungen durchgeführt. Subtraktion der entsprechenden Datensätze für entgegengesetzte Feldrichtungen diente der Eliminierung des symmetrischen Magnetowiderstandsbeitrages  $\rho_{xx}(B)$ . Abb. 6.15 zeigt Resultate des Hallkoeffizienten  $R_H$  für einen  $\text{Nd}_{1.77}\text{Ce}_{0.23}\text{CuO}_4$ -Film von Raumtemperatur bis in den mK-Bereich in logarithmischer

<sup>19</sup> Wir erinnern an die Rolle des Apexsauerstoffs.

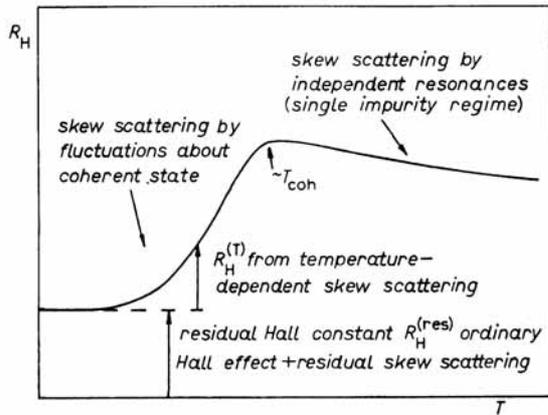


**Abb. 6.16:** Hallkoeffizient  $R_H$  der konventionellen Schwer-Fermion-Verbindungen  $\text{CeAl}_3$  (links, nach [263]) und  $\text{CeCu}_6$  (rechts, [264]).

Auftragung über der Temperatur, die jeweils durch lineare Regression des Hallwiderstandes  $\rho_{xy}(B) = R_H \cdot B$  gewonnen wurden. Das Inset stellt den linearen Verlauf des Hallwiderstandes  $\rho_{xy}$  im Magnetfeld bei  $T = 40$  mK dar.

Wir wiesen bereits im einleitenden Kapitel 3 auf die Eigenheit der  $T'$ -Kuprate hin, trotz nomineller Elektron-Dotierung *positive* Hallkoeffizienten bei hohen Dotierungskonzentrationen auszubilden. Die in Abb. 6.15 gezeigten Daten oberhalb von 4 K bestätigen den Kurvenverlauf, der von  $\text{Nd}_{1.77}\text{Ce}_{0.22}\text{CuO}_4$ -Einkristallen berichtet wurde [124, 131]. Man beschreibt die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Halleffektes in den *n*-dotierten Kupraten im Rahmen eines Zweibandmodells mit elektronischem *und* Loch-artigem Charakter [123, 124, 127, 135]. Das Minimum bei höheren Temperaturen ist ein typisches Merkmal und wurde, zu tieferen Temperaturen verschoben, ebenfalls in NCCO-Proben niedrigerer Ce-Dotierung beobachtet [127, 128, 130]. Der Hallkoeffizient für  $\text{Pr}_{1.77}\text{Ce}_{0.23}\text{CuO}_4$  (Abb. 3.4) verläuft bis 1 K qualitativ gleich mit dem hier gezeigten. Vergleichswerte für PCCO unterhalb davon liegen allerdings noch nicht vor.

Wir interessieren uns für Änderungen von  $R_H(T)$  und  $\rho_{xy}(B)$  im Bereich tiefer Temperaturen, insbesondere unterhalb von 1 K bzw. um 5 T, wo die Anomalie im Magnetwiderstand  $B_{\text{appl}} \perp \text{CuO}_2$  zu sehen war. Überraschenderweise können wir in den Daten des NCCO Films keinerlei Auffälligkeiten entdecken.  $R_H(T)$  bleibt zwischen 40 mK und 4 K nahezu *konstant*. Die Verläufe von  $\rho_{xy}(B)$  bei verschiedenen Temperaturen zeigen *ausschließlich* den linearen Lorentzbeitrag  $R_H^L$  und unterscheiden sich darüberhinaus nur in der Steigung. Der in magnetischen Materialien beobachtete anomale Halleffekt (Gl. 2.6) tritt nicht auf.

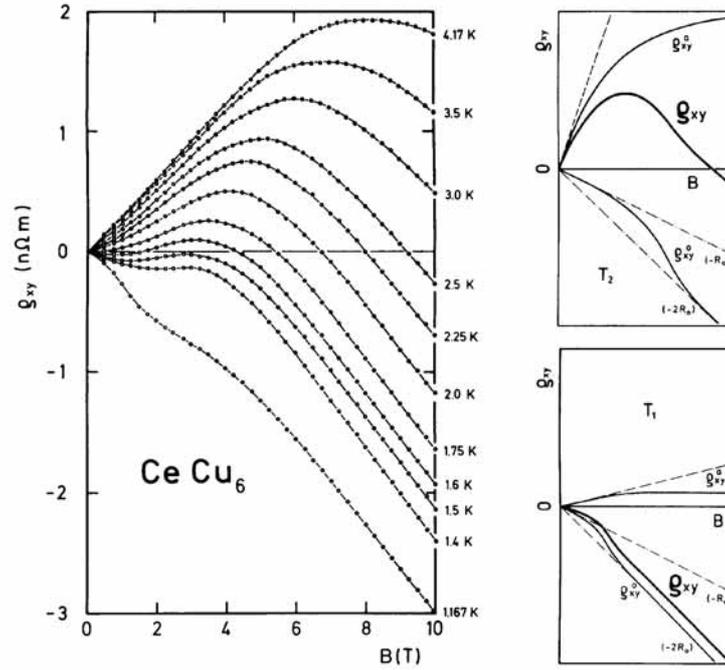


**Abb. 6.17:** Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Hallkonstanten  $R_H$  von Schwer-Fermionen-Systemen [265, 266].

Spingläser und klassische Schwer-Fermionen-Systeme weisen eine sehr reiche Struktur sowohl in  $R_H(T)$  als auch in  $\rho_{xy}(B)$  auf. In beiden Materialgruppen ist der anomale Halleffekt der bestimmende Faktor für Feld- und Temperaturabhängigkeit:

Im Gegensatz zum Magnetowiderstand kann im Hallkoeffizienten von Spingläsern, vorausgesetzt die asymmetrische Komponente ist ausreichend stark, sogar eine Signatur des Glasübergangs nachgewiesen werden. U. a. zeigt AuFe bei  $T_g$  ein deutliches Maximum in  $R_H(T)$  [267]. Das Auftreten eines Maximums ist aber keineswegs so universell, wie Nigam *et al.* [256] behaupten, McAlister *et al.* [268] zeigen prominente Vertreter der kanonischen Spingläser, wie CuMn, für die das nicht gilt. Trotzdem wird der Halleffekt in diesen Verbindungen von asymmetrischer Streuung dominiert und bewirkt, da er mit der Magnetisierung zusammenhängt [72, 269], in Spingläsern eine ausgeprägte, nichtlineare Komponente im Hallwiderstand.

Konventionelle Schwer-Fermionen-Systeme bauen, bedingt durch die aus dem Kondoefekt resultierenden hohen Werte für elektrischen Widerstand und magnetische Suszeptibilität, eine große, positive anomale Hallkomponente auf. Sowohl bei Ce- [270, 271] als auch bei U-Verbindungen [272] beobachtet man einen drastischen Abfall der Hallkonstante bei  $T^*$ , der teilweise sogar zu einem Vorzeichenwechsel führt. Abb. 6.16 zeigt CeCu<sub>6</sub>, einen Vertreter dieser Gruppe, im Temperaturbereich um  $T^* \simeq 5$  K [264]. Die Ausbildung des Maximums bei  $T^*$  legt nahe, den Ursprung für den Abfall von  $R_H(T)$ , wie bei  $\rho(T)$  in der Kohärenz des Grundzustandes zu suchen. Folgendes Bild hat sich etabliert [263, 265] (Abb. 6.17): Der Halleffekt in Schwer-Fermionen-Systemen setzt sich aus zwei Termen zusammen, einem als im wesentlichen temperaturunabhängig und negativ angenommenen Restbeitrag  $R_H^{(\text{res})}$  und einem temperaturabhängigen intrinsischen Term  $R_H^{(T)}$ . Dem Restbeitrag werden sowohl der normale Lorentzterm  $R_H^L$  als auch ein *skew-scattering*-Restterm, der durch Streuung an Defekten und Verunreinigungen hervorgerufen wird, zugeordnet. Der Hallkoeffizient von LaCu<sub>6</sub> wird als Referenz des Restbeitrages in CeCu<sub>6</sub> angeführt [60, 264]. Bei tiefen Temperaturen wächst, sobald sich Fluktuationen um den kohärenten Zustand entwickeln, der intrinsische Term wie der elektrische Widerstand an. Das Absinken bei hohen Temperaturen, im inkohärenten Regime, resultiert aus der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität. Theoretische Überlegungen zur asymmetrischen Streuung im anomalen Halleffekt von Ce-Systemen basieren auf dem Kondomodell ei-



**Abb. 6.18:** Abhängigkeit des Hallwiderstandes  $\rho_{xy}$  von  $\text{CeCu}_6$  vom magnetischen Feld (links). Rechts wird angedeutet, wie anomaler Halleffekt ( $\rho_{xy}^a$ ) und Restbeitrag ( $\rho_{xy}^0$ ) durch ihren unterschiedlichen Feldverlauf bei verschiedenen Temperaturen den Gesamtwiderstand beeinflussen [264]: Bei höheren Temperaturen  $T_2$  dominiert der anomale Halleffekt, während dieser bei tiefen Temperaturen ( $T_1$ ) fast verschwindet (vgl. Abb. 6.17).

ner isolierten magnetischen Störstelle [266, 273] und sind daher streng nur für  $T > T^*$  gültig, wenngleich eine Anpassung unterhalb von  $T^*$  den qualitativen Verlauf meist<sup>20</sup> gut wiedergibt [263, 265, 266] (vgl. Gl. 2.6):

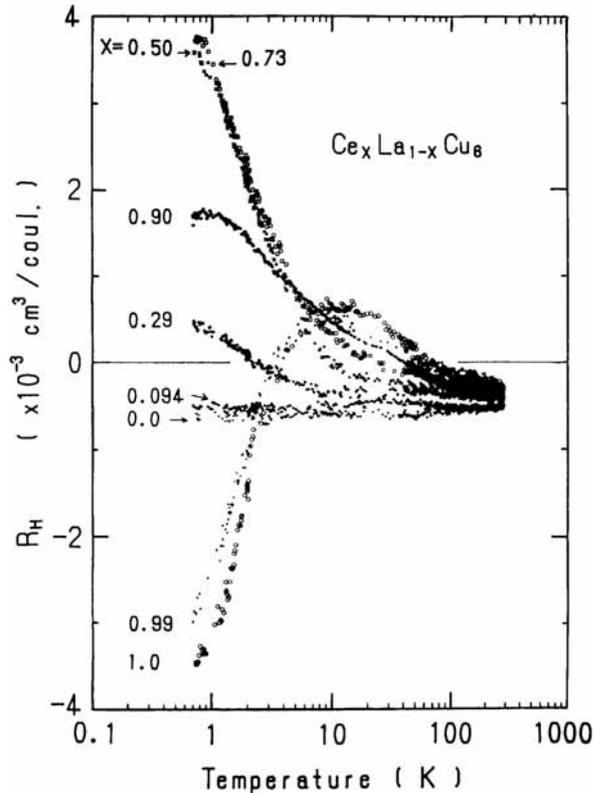
$$\tilde{R}_H = R_H^L + \gamma \tilde{\chi} \rho_m, \quad (6.3)$$

wobei  $\tilde{\chi} = \chi/C$  die auf die Curiekonstante normierte magnetische Suszeptibilität und  $\rho_m$  den Widerstandsanteil der Resonanzstreuung des Kondoeffekts darstellt.<sup>21</sup> Der Koeffizient  $\gamma$  nimmt verschiedene Werte oberhalb ( $T \gg T_K$ ) und unterhalb ( $T^* < T \ll T_K$ ) der single-impurity Kondotemperatur  $T_K$  an. Abb. 6.18 verdeutlicht am Beispiel von  $\text{CeCu}_6$  die Effekte, die der anomale Hallbeitrag auf die Feldabhängigkeit von  $\rho_{xy}(B)$  hat. Winzer [264] schlägt die rechts schematisch gezeigte Überlagerung der einzelnen Beiträge vor.

Im wesentlichen spiegelt sich in der Temperaturabhängigkeit des Hallkoeffizienten  $R_H(T)$  in klassischen Schwer-Fermionen-Systemen, durch den konstanten, Pauli-artigen Beitrag der Suszeptibilität unterhalb von  $T^*$ , der Verlauf des Widerstandes  $\rho(T)$ . In bezug auf Anomalien stimmt das prinzipiell auch für NCCO: Wir finden weder in  $R_H(T)$  noch in  $\rho(T)$  signifikante Änderungen unterhalb von 1 K. Ong [122] schließt magnetisches skew

<sup>20</sup> In  $\text{CeCu}_6$  und  $\text{UPt}_3$  tauchen Strukturen unterhalb von  $T^*$  auf, die durch dieses Modell nicht beschrieben werden [263].

<sup>21</sup> Die Variation des magnetischen Hallbeitrages mit  $\rho$  ist gleichzusetzen mit einer Proportionalität der Hall-Mobilität  $\mu_H = R_H B / \rho$  mit der Magnetisierung.



**Abb. 6.19:** Variation des Hallkoeffizienten  $R_H(T)$  von  $\text{CeCu}_6$  bei Verdünnung mit unmagnetischen La [60].

*scattering* u. a. mit dem Hinweis aus, daß  $R_H$  nicht mit dem beobachteten  $\rho_{ab}$  bei tiefen Temperaturen skaliert (vgl. Gl. 6.3). Wir erinnern uns an die vielfältigen Ursachen, die den Transport in NCCO und konventionellen Schwer-Fermionen-Systemen unterscheiden. Die ausgeprägte Anisotropie und insbesondere die Tatsache, daß NCCO ein dotiertes System darstellt, sind einflußreiche Faktoren. Ein Vergleich mit  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_6$  verdeutlicht erneut, wie empfindlich auch Schwer-Fermionen-Systeme auf den Eintrag von unmagnetischen Fremdatomen, die die Kohärenz unterdrücken, reagieren: Bereits 10% La-Dotierung verschieben das Maximum in  $R_H(T)$  zu um eine Größenordnung tieferen Temperaturen (Abb. 6.19, [60, 272]). In  $\text{CeAl}_3$  wird der Abfall ebenfalls stark reduziert [271].

Allerdings erstaunt die Linearität des Hallwiderstandes von NCCO angesichts der vielfältigen Einflüsse, die in diesem Material eine Rolle spielen. Aufgrund des Magnetismus des Nd wären durchaus Strukturen, wie sie Schwer-Fermionen-Systeme und Spingläser zeigen, zu erwarten gewesen. Ong [122] wies ebenfalls auf das Fehlen einer Sättigung in  $\rho_{xy}$  hin, die bei Polarisierung der magnetischen Momente in hohen Feldern eintreten sollte: Sättigung wird bei 1.2 K bis 20 T nicht beobachtet [123]. Das Modell des anomalen Halleffekts durch magnetische Streuung ist hier offenbar nicht anwendbar. Ein Vergleich mit Messungen von PCCO unterhalb von 1 K wäre trotzdem wertvoll.

Bevor wir mit den wichtigen experimentellen Resultaten zur Spindynamik in NCCO fortfahren, werden wir die verschiedenen theoretischen Modelle, die eingangs kurz vorgestellt wurden, im folgenden näher beleuchten.

## 6.4 Schwere Fermionen vs. Spinglas: Die theoretischen Modelle

Das Kondomodell, mit dem klassische Schwer-Fermionen-Verbindungen beschrieben werden, versagt im Falle des  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  [18, 21]: In Kondogitter-Systemen ist ein Gitter stark korrelierter 4f- oder 5f-Elektronen in einem Meer von Leitungselektronen eingebettet, deren Wechselwirkung untereinander nur schwach ausgeprägt ist und deshalb vernachlässigt wird. Die f-Ionen bilden mit den Leitungselektronen Singulettzustände der charakteristischen Energie  $k_B T^*$  aus, wobei  $T^*$  in der Größenordnung 10 K liegt. Demgegenüber sind die Nd Spins im System  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  nur schwach mit den Cu d-Elektronen gekoppelt, was eine verschwindende Kondotemperatur  $T^*$  im konventionellen Bild zur Folge hat [21]. Im Gegensatz zu klassischen Schwer-Fermionen-Systemen weisen die Leitungselektronen in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  aber *starke antiferromagnetische Korrelationen* auf, die in der Muttersubstanz zu statischer antiferromagnetischer Ordnung führen. Dennoch wird „Schwer-Fermion-artiges“ Verhalten in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , sogar im supraleitenden Zustand, beobachtet.

Die theoretischen Ansätze zur Beschreibung der Ergebnisse der Experimente gründen sich entweder auf das Bild eines zweidimensionalen, korrelierten Elektronensystems (neuartiges Schwer-Fermionen-System) oder auf Spinglasverhalten aufgrund der Konkurrenz von Nd-Cu- und Nd-Nd-Wechselwirkung:

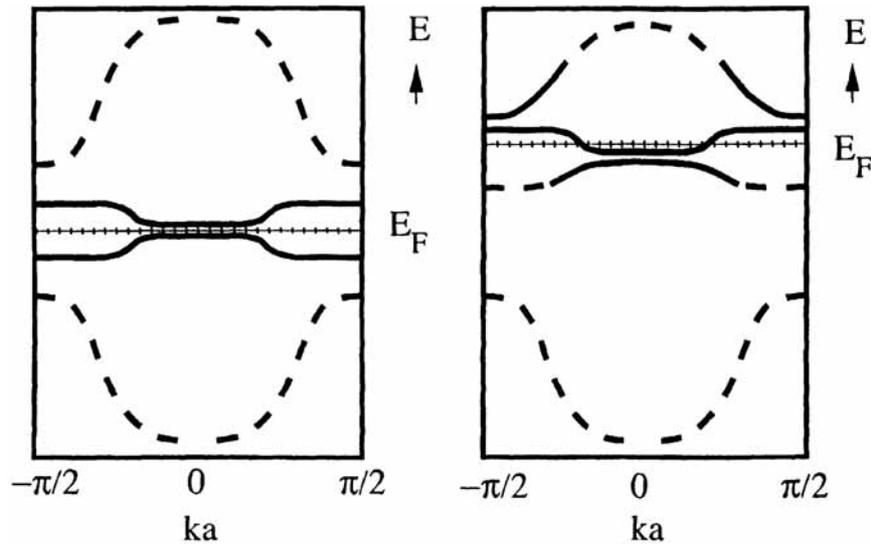
### 6.4.1 Schwere Fermionen I.: Tornow *et al.*

Tornow, Fulde, Zevin und Zwicknagl [20, 21, 274] beginnen ihre Betrachtung mit einem verallgemeinerten, periodischen Anderson-Hamiltonian

$$H = H_f + H_{\text{hyb}} + H_{\text{cond}} ,$$

zusammengesetzt aus einem Anteil  $H_f$  der f-Elektronen auf regulären Gitterplätzen, die über  $H_{\text{hyb}}$  schwach mit den Leitungselektronen hybridisieren und  $H_{\text{cond}}$ , das den Beitrag der Leitungselektronen im Rahmen eines zweidimensionalen Hubbard-Ansatzes im Grenzfall starker Coulomb-Abstoßung modelliert.<sup>22</sup> Den Cu-3d-Bändern wird eine renormierte Bandbreite von der Größenordnung der Austauschkonstante nächster Nachbarn  $W \simeq 2J \simeq 0.2 \text{ eV}$  zugeschrieben. Die antiferromagnetischen Korrelationen der Leitungselektronen werden durch *Brechen der Spinsymmetrie* mit Einführung eines Molekularfeldes  $\mathbf{h}$  (*staggered field*) simuliert, dessen Betrag ebenfalls als  $h \simeq J$  angenommen wird. Da der Kristallfeldgrundzustand des Nd ein Kramersdublett ist, beschränken sich die Autoren auf die Betrachtung *eines* f-Orbitals pro Nd-Ion. Die starke Coulombabstoßung der f-Elektronen untereinander verbietet eine doppelte Besetzung des f-Orbitals, d. h.  $n_f = 1$ .

<sup>22</sup> Im Falle starker Coulomb-Abstoßung kann aus dem Hubbard-Modell mit halbgefülltem Band ein Spin- $\frac{1}{2}$  Heisenberg-Modell abgeleitet werden [48], das bereits zur Beschreibung des Antiferromagnetismus der Muttersubstanz  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  herangezogen wurde.

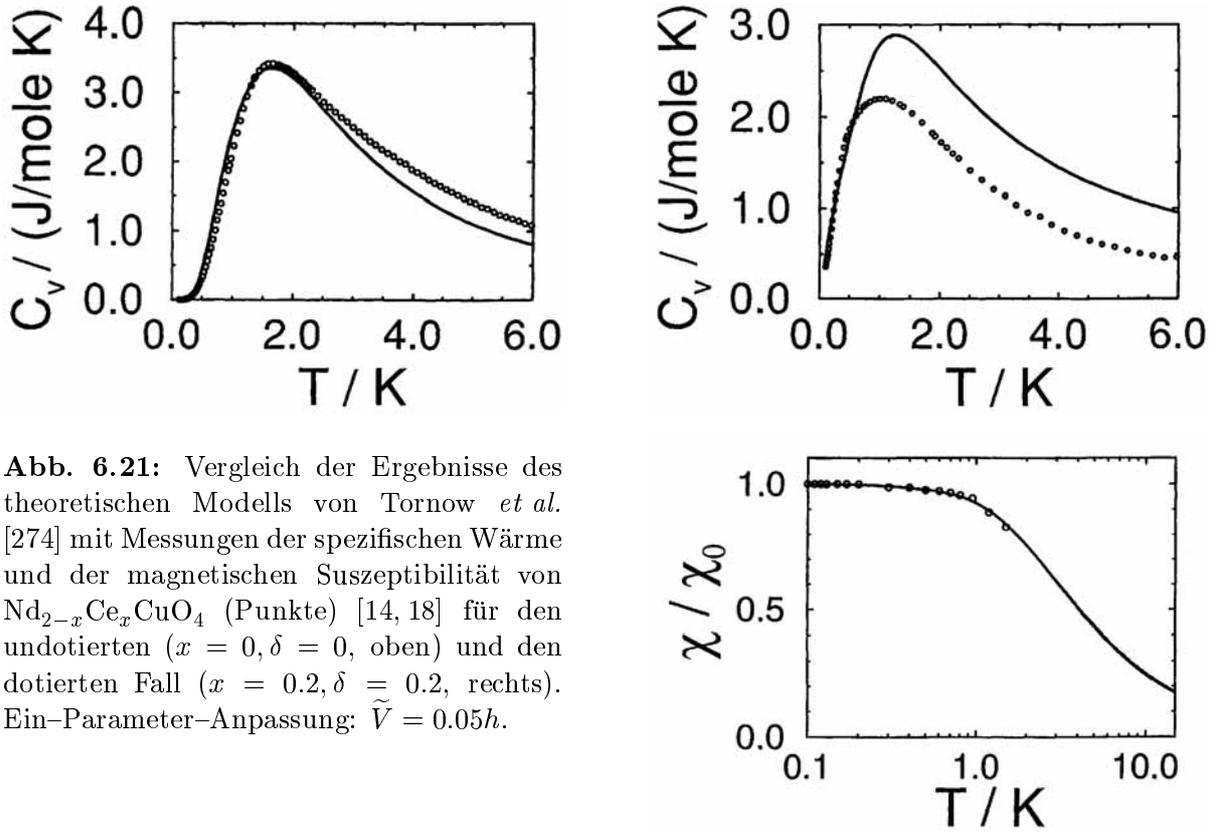


**Abb. 6.20:** Schematische Darstellung der aus dem Modell von Tornow *et al.* [274] resultierenden Bandstruktur. Links der undotierte ( $n_c = 1$ ,  $\delta = 0$ ), rechts der Elektron-dotierte Fall ( $n_c = 1 + \delta$ ,  $\delta > 0$ ). Bänder mit Leitungselektronencharakter sind gestrichelt, solche mit f-Charakter durchgezogen gezeichnet. Man beachte, daß unteres f-Band und oberes Leitungsband im dotierten Falle aufgrund der Hybridisierung einen gemischten Zustand aufweisen.

Die f-Freiheitsgrade werden durch Fermionen mit renormierten, zunächst dispersionslosen Bändern beschrieben, in Anlehnung an die *renormalized band theory*, die auch in klassischen Schwer-Fermionen-Systemen Anwendung findet [49, 50]. Eine schwache Dispersion dieser Bänder kommt durch die Hybridisierung mit den korrelierten Leitungselektronen zustande. Das Hybridisierungs-Matrixelement  $\tilde{V}$  wird in den Rechnungen durch eine Konstante approximiert und dient als Anpaßparameter.

Abb. 6.20 zeigt die Bandstruktur für dieses Modell. Im undotierten Fall (links,  $\delta = 0$ ), bei halber Füllung, ist das System ein antiferromagnetischer Isolator: Mittlere Aufspaltung und Dispersion der f-Bänder sind von der Größenordnung  $\tilde{V}^2/h$ . Niedrigliegende Anregungen ergeben sich als Interbandübergänge zwischen den renormierten f-Bändern und führen zu einer Schottky-Anomalie in der spezifischen Wärme. Zusätzlich eingebrachte Elektronen  $\delta > 0$  bevölkern das obere Leitungsband, das mit dem *unteren* f-Band hybridisiert. Somit erhält dieses partiell Leitungselektronen-Charakter. Das obere f-Band hybridisiert hingegen mit dem unteren Leitungselektronenband, behält dabei aber vollen f-Charakter. Die Voraussetzung  $n_f = 1$  impliziert, daß das obere f-Band partiell besetzt werden muß: Die Fermi-Energie  $E_F$  schneidet das schmale Band. Es entsteht ein Spektrum niederenergetischer Anregungen, schwere Quasiteilchen mit effektiven Massen, die durch die Bandbreite  $\tilde{V}^2/J$  festgelegt werden.

Ein wichtiges Ergebnis der Rechnungen ist die Feststellung, daß Supraleitung die schweren Quasiteilchen nicht beeinflusst. Supraleitung und Schwer-Fermion-Verhalten koexistieren: Im Gegensatz zu konventionellen Schwer-Fermionen-Systemen sind die schweren Quasiteilchen *nicht* Träger der Supraleitung.



**Abb. 6.21:** Vergleich der Ergebnisse des theoretischen Modells von Tornow *et al.* [274] mit Messungen der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität von  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (Punkte) [14, 18] für den undotierten ( $x = 0, \delta = 0$ , oben) und den dotierten Fall ( $x = 0.2, \delta = 0.2$ , rechts). Ein-Parameter-Anpassung:  $\tilde{V} = 0.05h$ .

Es gelingt den Autoren, ihr Modell an die mit  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  erzielten experimentellen Resultate allein durch Variation der Stärke der Hybridisierung  $\tilde{V}$  anzupassen.<sup>23</sup> Die Annahme eines quasistatischen Molekularfeldes auch im dotierten Falle, in dem antiferromagnetische Ordnung nicht mehr gegeben ist, wird mit der langsamen Fluktuation der Momente gerechtfertigt. Anpassung des Maximums der spezifischen Wärme an die Daten der Schottky-Anomalie des undotierten  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  liefert  $\tilde{V} = 0.05h$ . Abb. 6.21 zeigt einen Vergleich mit den Meßergebnissen [18]. Die Abweichung des theoretischen Modells von den Daten des undotierten Materials (links) bei höheren Temperaturen wird auf die fehlende Berücksichtigung der Nd–Nd–Wechselwirkung zurückgeführt. Während die temperaturunabhängige Pauli-Suszeptibilität des überdotierten  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  (rechts) ausgezeichnet wiedergegeben wird, wird für die spezifischen Wärme nur eine qualitative Übereinstimmung erreicht. Das wird zum einen auf die summarische Beschreibung des Dotierungsvorganges zurückgeführt: Die  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen werden ausschließlich als Elektronendonatoren betrachtet, die Verdünnung des Spinsystems durch die unmagnetischen  $\text{Ce}^{4+}$  bleibt unberücksichtigt. Eine weitere Vereinfachung ist die *Vernachlässigung der Fluktuation* der magnetischen Momente durch die Einführung des quasistatischen Molekularfeldes.

<sup>23</sup> Allerdings erlaubt das Modell ausschließlich die Beschreibung gemittelter Größen, wie sie in Polykristallen gemessen werden. Die Anisotropien, die Einkristalldaten aufzeigen, werden nicht erfaßt.

### 6.4.2 Schwere Fermionen II.: Igarashi *et al.*

Igarashi und Murayama [275] machen gerade die Spindynamik zur Grundlage ihres theoretischen Modells. Ausgangspunkt ist, wie im vorhergehenden Modell, ein 2D Hubbard-Modell im Grenzfall starker Wechselwirkung, das bei halber Bandfüllung einen Heisenberg-Antiferromagneten beschreibt. Abweichung von halber Füllung resultiert in Leitfähigkeit des Systems. Der Hamiltonian

$$H = H_c + H_{\text{inter}}$$

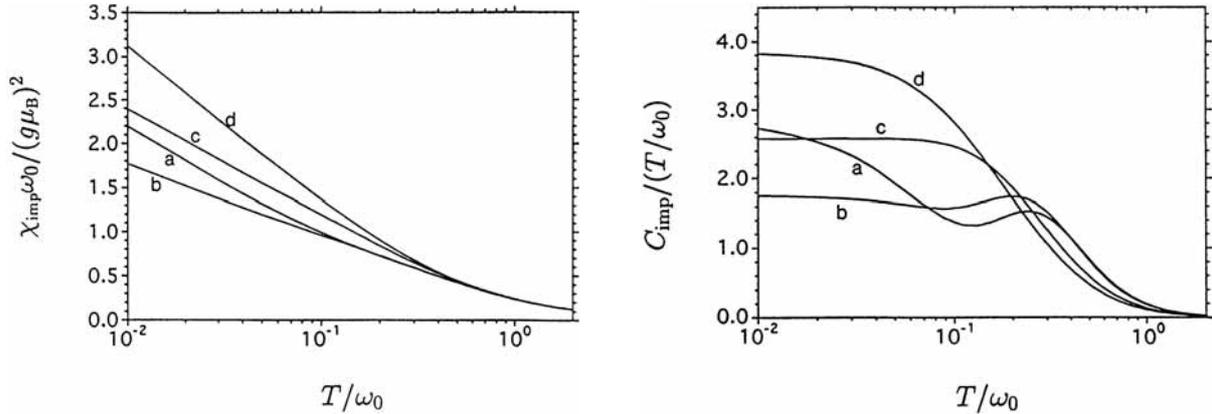
setzt sich aus dem Term  $H_c$  intraplanarer antiferromagnetischer Cu-Kopplung der Stärke  $J$  und der Wechselwirkung  $H_{\text{inter}}$  des 2D Spinsystems mit *einer* magnetischen Störstelle ( $J'$ ) zusammen, wobei  $J' \ll J$ , angelehnt an die Anforderungen von  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ .

Das Wechselwirkungsfeld auf den f-Spin, bei  $T = 0$  als statisch angenommen, wird bei endlichen Temperaturen zur fluktuierenden Größe. Bei ausreichend niedrigen Temperaturen ist die Bewegung des Wechselwirkungsfeldes so langsam, daß der Störstellenspin mit einer wohldefinierten Präzessionsfrequenz folgt. Mit steigenden Temperaturen wird die Modulationsfrequenz schneller. Dieses Szenario wird von den Autoren semiklassisch durch einen Gauss-Markov-artigen, stochastischen Prozeß beschrieben.<sup>24</sup> Die Berechnung einer Korrelationsfunktion basiert auf der stochastischen Liouville-Gleichung. Für die quantenmechanische Behandlung wird diese Korrelationsfunktion als symmetrisierte Korrelationsfunktion interpretiert. Mit Hilfe des Fluktuations-Dissipations-Theorems [277, 278] kann eine retardierte Greensche Funktion ermittelt werden, aus der wiederum der Beitrag des Störstellenspins zur spezifischen Wärme und magnetischen Suszeptibilität errechnet werden kann.

Man findet im Falle halber Bandfüllung (antiferromagnetisch geordneter Isolator) eine Schottky-Anomalie in der spezifischen Wärme und eine Curie-Weiß-Divergenz der Spinsuszeptibilität bei tiefen Temperaturen. Bei Abweichungen von halber Füllung kann keine langreichweitige Ordnung mehr eintreten, die Spinkorrelationszeit wird daher auch für  $T \rightarrow 0$  als endlich angenommen. Die Lösung der stochastischen Gleichung (Abb. 6.22) zeigt in der spezifischen Wärme zusätzlich zum Schottky-Beitrag einen linearen Term und gibt damit die experimentelle Situation in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  richtig wieder. Auch der quantitative Vergleich mit den  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ -Daten zeigt hinreichende Übereinstimmung. Supraleitung ändert die Spinfluktuationsrate nur geringfügig [279] und hat keinen Einfluß auf den linearen Term. Die Rechnungen liefern für die Suszeptibilität des dotierten Materials allerdings eine  $\ln T$ -Abhängigkeit, ein Charakteristikum von Nicht-Fermiflüssigkeiten, die im Widerspruch zu dem experimentell gefundenen Pauli-artigen Verhalten steht. Die Autoren führen dies auf die Vernachlässigung der Rückwirkung des Störstellenspins auf das System der Leitungselektronen zurück.

In Erweiterung der oben skizzierten, eher phänomenologischen stochastischen Methode wird in [280] ein Ansatz zu einer mikroskopischen Theorie unter Verwendung einer

<sup>24</sup> Das Problem der Wirkung langsamer und schneller Modulationen eines externen Feldes auf einen Spin taucht auch bei der Interpretation der Linienform von NMR-Spektren auf und wurde im Rahmen einer entsprechenden Theorie behandelt [276].



**Abb. 6.22:** Magnetische Suszeptibilität (links) und spezifische Wärme durch Temperatur (rechts) im stochastischen Ansatz von Igarashi *et al.* [275] bei Abweichung von halber Bandfüllung für verschiedene Relaxationsraten (a–d) in normierten Einheiten. Kurve (c), rechts, entspricht näherungsweise der experimentell ermittelten  $C_p/T$ -Kurve von  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ . Die logarithmische Divergenz von  $\chi$  hingegen widerspricht dem Experiment.

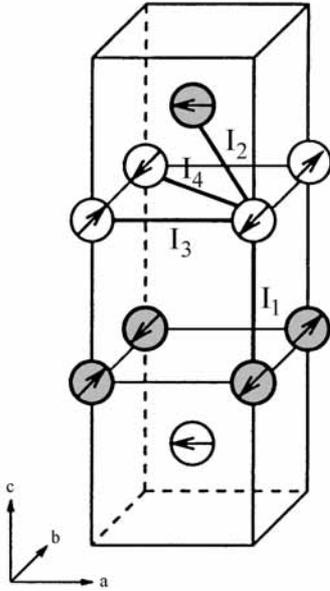
Pseudofermion–Darstellung des Störstellenspins [53] vorgestellt: Zur Behandlung der antiferromagnetischen Phase wird ein Molekularfeld  $\mathbf{h}$  eingeführt. Die Autoren berechnen die Selbstenergie im Rahmen der selbstkonsistenten Born–Näherung und können sowohl die Ergebnisse der stochastischen Theorie als auch die der Experimente reproduzieren. Das dotierte System wird mit Hilfe der Schwinger–Boson Molekularfeldtheorie [281] unter Vernachlässigung der interplanaren Kopplung behandelt, wie bereits von Fulde *et al.* [21] vorgeschlagen. In diesem verfeinerten Modell wird nun Sättigung der magnetischen Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen erreicht. Die spezifische Wärme wurde jedoch bisher nicht abgeleitet. Es sei daran erinnert, daß das Modell auf einem *einzelnen*, an einen 2D Heisenberg–Antiferromagneten gekoppelten Störstellenspin basiert und daher eine Einbeziehung der Nd–Nd–Wechselwirkung nicht zuläßt.

### 6.4.3 Spinglas: Thalmeier *et al.*

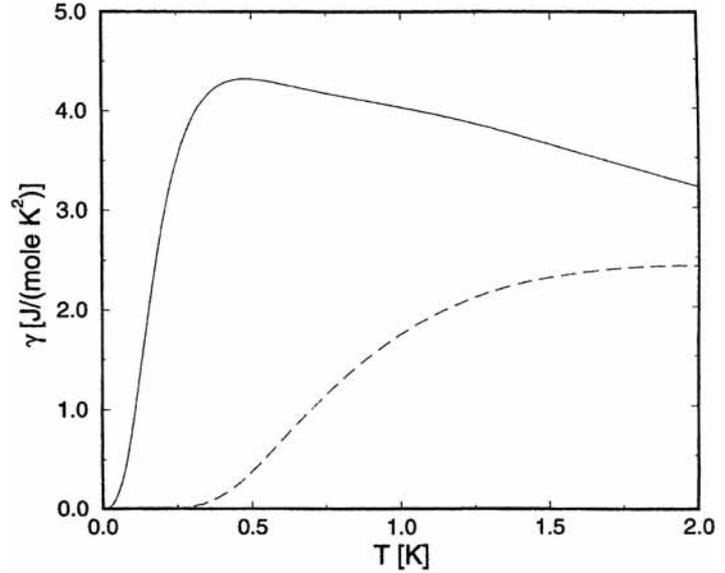
Während die vorhergehenden Modelle die Nd–Nd–Wechselwirkung vollständig außer Acht lassen, ist die Konkurrenz von Nd–Nd– und Nd–Cu–Wechselwirkung zentraler Bestandteil des Modells von Thalmeier [22, 23]. Die Berechnungen stützen sich größtenteils auf Ergebnisse, die mit Neutronenstreuung erzielt wurden:

In  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  wurden niederenergetische Spinwellenanregungen des Nd–Subsystems gefunden, deren Schwerpunkt durch die Cu–Nd–Wechselwirkung festgelegt wird. Die entgegengerichtete Nd–Nd–Wechselwirkung führt zur Dispersion der Nd–Spinwellen von gleicher Größenordnung.<sup>25</sup> Thalmeier kann die beobachteten Spinwellenmoden im Rahmen seines Modells befriedigend beschreiben. Auch hier wird ein Molekularfeldansatz gewählt:  $\mathbf{h}_{\text{mf}}$

<sup>25</sup> In der Anpassung der Schottky–Anomalie der spezifischen Wärme von Adelman *et al.* [14] blieb Dispersion unberücksichtigt (Abschnitt 3.4).



**Abb. 6.23:** Spinstruktur von Nd in  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ : Untergitter A (weiß) und B (grau). Nd–Nd Nachbarn mit Austauschparametern  $I_{1-4}$ . Wachsende Entfernung mit aufsteigender Nummerierung [22].



**Abb. 6.24:** Spezifische Wärme über Temperatur  $\gamma(T) = C_p(T)/T$  für undotiertes  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  (gestrichelt) und kritisch dotiertes  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ,  $x \simeq 0.1$  (durchgezogene Linie), im Modell von Thalmeier [23]: Konstantes  $\gamma$  bei tiefen Temperaturen, wie im Experiment beobachtet, wird nicht erreicht.

wirkt auf jeweils acht Untergitterspins mit  $S = 1/2$ <sup>26</sup> und setzt sich in diesem Modell aus *zwei* Beiträgen zusammen:

$$\mathbf{h}_{\text{mf}} = \mathbf{h}_{\text{Nd}} + \mathbf{h}_{\text{Cu}} ,$$

wobei der erste Teil von der Nd–Nd–Wechselwirkung, der zweite von der Nd–Cu–Wechselwirkung herrührt. Ein Selbstkonsistenzansatz, in den die Kopplungen  $I_{1-4}$  (Abb. 6.23) eines Nd–Ions mit seinen vier nächsten Nd–Nachbarn eingehen, führt auf die Temperaturabhängigkeit der relevanten Größen. Die Spinwellenmoden werden aus Singularitäten der dynamischen Suszeptibilität  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$  des Nd–Untergitter–Systems mit Hilfe der *random-phase approximation* (RPA) Technik [48, 282] errechnet. Durch Anpassung an  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ –Einkristalldaten der Neutronenstreuung [169, 226, 283] können die Nd–Nd–Austauschparameter  $I_{1-4}$ , deren Anisotropie, sowie das Cu–Molekularfeld  $h_{\text{Cu}}$  bestimmt werden. Alle Nd–Nd–Austauschparameter ergeben antiferromagnetische Kopplungen.

<sup>26</sup> In  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  werden zwei Nd–Untergitter A und B getrennt, deren Basen als ineinandergeschobene „Pyramiden“ in Abb. 6.23 erkennbar sind. Die magnetische Einheitszelle ist in der Ebene der  $\text{CuO}_2$  um  $\sqrt{2}$  größer als die chemische Einheitszelle und um  $45^\circ$  gedreht (Abb. 3.5, S. 23 gilt auch für ein Nd–Untergitter). In der magnetischen Einheitszelle findet man nun für Untergitter A und B jeweils vier verschiedene Spinanordnungen. Mit entsprechenden Basen kann man die magnetische Struktur in acht Untergitter einteilen, die sich in der Anzahl der Spinwellenmoden widerspiegeln.

$S = 1/2$  bedeutet die Beschränkung auf das Grundzustandsdublett, d. h. Vernachlässigung der oberen Kristallfeldanregungen.

Die Ce-Dotierung führt zu einer Verdünnung des magnetischen Nd-Untergitters und zum anderen zu einer Verringerung des Gesamtmoments der Cu-Spins, die wiederum das Cu-Molekularfeld schwächt. Thalmeier erweitert nun das Modell mit Hilfe eines *virtual crystal* Bildes [284], bei dem nur das *gemittelte* Molekularfeld berücksichtigt wird: Es ergibt sich insgesamt eine Verschiebung des Schwerpunktes der Spinwellenmoden zu niedrigeren Energien, wobei ein optischer<sup>27</sup> Zweig bei einer kritischen Ce-Konzentration von  $x \simeq 0.1$  ( $h_{\text{Cu}}/h_{\text{Cu}}^0 \simeq 0.7$ ) auf  $\omega = 0$  absinkt<sup>28</sup> und damit zu einer völligen Auslöschung der Spinwellenlücke beiträgt. Es wird weiter argumentiert, daß dieses *softening* die Instabilität des Nd-Spinsystems ab einer kritischen Konzentration nach sich ziehen muß. Mit dem geringeren Einfluß von  $\mathbf{h}_{\text{Cu}}$  zeigen die Nd-Momente dann die Tendenz, sich, entgegen der aufgezwungenen Ordnung, *antiferromagnetisch* auszurichten. Thalmeier ermittelt eine Spinwellen-Zustandsdichte, die bei niedrigen Energien proportional zu  $\omega^2$  verläuft und zu einer  $T^3$ -Abhängigkeit der spezifischen Wärme führt (durchgezogene Linie in Abb. 6.24:  $Cp/T \propto T^2$ ).

Es wird angenommen, daß sich mit Einbeziehung der Unordnungseffekte, die mit der Ce-Dotierung einhergehen, *softening* in einer endlichen  $\mathbf{q}$ -Region einstellt und zu der experimentell beobachteten *linearen* spezifischen Wärme führt. Eine korrekte Behandlung dieses Problems erfordert eine Kombination der RPA-Spinwellentheorie mit der Mittelung der Spinkonfiguration im Rahmen einer *coherent-potential approximation* [48, 285]. Neben der erfolgreichen Anpassung der Neutronenstreudaten wertet Thalmeier die Tatsache, daß im Experiment erhöhte  $\gamma$ -Werte ab einer Konzentration von  $x \simeq 0.10$  einsetzen, als Bestätigung dieses Modells.

## 6.5 Spindynamik und magnetische Korrelationen in NCCO

### 6.5.1 Neutronenstreuung

Neutronenstreudaten können direkte, detaillierte Informationen über magnetische Korrelationen und Anregungen liefern. Während in frühen Untersuchungen der Korrelationslängen und der Dynamik von Cu-Momenten der Energieübertrag mit mehr als 3 meV [4] die Größenordnung der Aufspaltung des Grundzustandsdubletts weit überragte, wurden inzwischen Messungen mit hochauflösender inelastischer Neutronenstreuung bei sehr niedrigen Energien und tiefen Temperaturen durchgeführt:

Undotiertes, polykristallines  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  zeigt inelastische Streuintensität zwischen 0.2 und 0.8 meV mit einer klaren Energielücke unterhalb von 0.2 meV [224, 225]. Messungen an einem Einkristall [169, 226] ergaben acht dispersive Zweige im gleichen Energiebereich,

<sup>27</sup> Je nachdem ob die Spinwellenmoden der Nd-Untergitter gleich- oder gegenphasig zueinander sind, spricht man, in Anlehnung an die Phononenspektroskopie, von akustischen oder optischen Moden. Man findet vier optische und vier akustische Moden.

<sup>28</sup> *softening*, die Mode wird „weich“.

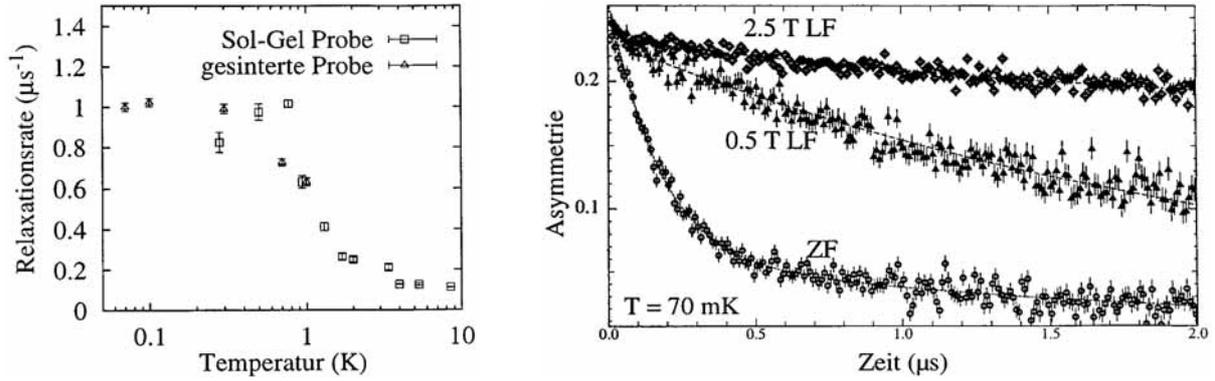
die als Folge der Nd–Nd–Wechselwirkung interpretiert werden. Die Autoren verwenden das Molekularfeld–RPA–Modell von Thalmeier [22] zur Anpassung der Spinwellenmoden und erhalten für das auf die Nd–Momente wirkende Cu–Molekularfeld  $h_{\text{Cu}} \simeq 0.63$  meV. Die Berücksichtigung der aufsummierten Kopplungen der Nd–Nd–Wechselwirkung,  $h_{\text{Nd}} \simeq -0.19$  meV [226], liefert eine mittlere Energie der Anregungen von  $h_{\text{mf}} \simeq 0.44$  als Schwerpunkt der Spinwellenmoden. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den aus der Schottky–Anomalie der spezifischen Wärme von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  erhaltenen Werte [14] (Abschnitt 3.4).

In dotiertem  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , Einkristallen [226] wie Polykristallen [224, 225], wird eine Verschiebung der Anregungen zu niedrigen Energien aufgrund des reduzierten Cu–Molekularfeldes beobachtet. Die Verdünnung des Nd–Spinsystems zerstört die langreichweitige magnetische Ordnung und verursacht eine endliche Breite im reziproken Raum sowie eine Verbreiterung der Energie: Beobachtete Anregungen in  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  [225, 286] sind stark anisotrop. Inelastische, dispersive Moden aufgrund von Nd–Nd–Korrelationen finden sich entlang der  $c$ –Achsen zusammen mit einem  $\mathbf{q}$ –unabhängigen, quasielastischen Anteil, der einer Wechselwirkung der Nd–Momente mit den Leitungselektronen zugerechnet wird [286]. Die auflösungsbedingte Breite des quasielastischen Beitrags deutet auf eine *langsame Fluktuation* der Cu–Momente ( $\lesssim 10^{-10}$  s). Die Wechselwirkung zwischen den Nd–Spins wird durch die fluktuierenden Cu–Spins in  $c$ –Richtung stark gestört. Interessante Analogien zur spezifischen Wärme ergibt die Feldabhängigkeit: Äußere magnetische Felder bis 2 T lassen den quasielastischen Beitrag unbeeinflusst. Ab 3 T werden die Korrelationen zu höheren Energien verschoben, um schließlich oberhalb von 4 T zu verschwinden [287]. Ab diesem Feld kann in  $a$ –Richtung wieder ein inelastischer Reflex nachgewiesen werden [288]. Dieses Verhalten stimmt mit dem Zusammenbruch des linearen Terms der spezifischen Wärme in äußeren Feldern  $B_{\text{appl}} \gtrsim 2$  T (Abb. 6.5) und der zurückbleibenden Schottky–artigen Anomalie für  $B_{\text{appl}} \gtrsim 4$  T hervorragend überein.

Trotz dieser vielversprechenden Ergebnisse kann aus den Neutronenstreudaten *nicht* eindeutig zwischen dem Bild schwerer Quasiteilchen und Spinglasverhalten unterschieden werden [225]. Die Beobachtung des im „Spinglasmodell“ von Thalmeier errechneten vollständigen Verschwindens der Spinwellen–Anregungslücke mit dem *softening* eines optischen Zweiges scheiterte bisher auflösungsbedingt.

## 6.5.2 Myonen–Spin–Relaxation

Unsere Messungen lassen keine direkte Aussage über die Dynamik der Cu– bzw. Nd–Momente des Systems  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  zu. Eine im Hinblick auf die zu erwartenden Fluktuationsraten besonders geeignete Möglichkeit, solche Informationen zu erhalten, sind Untersuchungen der zeitabhängigen Spinpolarisation von Myonen  $\mu^+$  in einer Probe. Die Myonen–Spin–Relaxation ( $\mu^+$ SR) erfährt Relaxationsprozesse im Zeitfenster  $10^{-10}$  bis  $10^{-5}$  s. In  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  werden die Relaxationen der Myonen–Spins im wesentlichen durch die Nd–Momente verursacht. Messungen an  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  im Temperaturbereich bis 70 mK wurden von Hillberg *et al.* durchgeführt [182, 223]: Ansteigen der Relaxations-



**Abb. 6.25:**  $\mu^+$ SR an  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ : Temperaturverlauf der Relaxationsrate  $\lambda_{\text{ZF}}$  aus Messungen ohne angelegtem Magnetfeld (links). Zeitabhängigkeit des  $\mu^+$ -Signals in verschiedenen longitudinalen Magnetfeldern (rechts): Das System bleibt bis zu tiefsten Temperaturen dynamisch [182, 223].

rate und graduelles Anwachsen der internen Magnetfelder im undotierten  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  unterhalb von 10 K bestätigen die temperaturabhängige Population des Grundzustandsdubletts und die Konkurrenz von Nd–Nd– und Nd–Cu–Wechselwirkung. Die Messungen an überdotierten Polykristallen  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  ohne (ZF) und mit longitudinal zum Myonenspin ausgerichtem äußeren Magnetfeld (LF) liefern dagegen neue, für die Beschreibung des Systems wichtige Ergebnisse:

Die Existenz *statischer* magnetischer Momente, sei es in einem magnetisch geordneten oder einem eingefrorenen Spinglas-Zustand *kann ausgeschlossen werden*.

Die Autoren ziehen diesen Schluß aus der Interpretation der in Abb. 6.25 dargestellten Daten: Unterhalb von 2 K kann die zeitliche Entwicklung der  $\mu^+$ -Spinpolarisation  $G(t)$  nur mit einem Produkt aus einer Gauß-Kubo-Toyabe (GKT) Funktion, die die Relaxation der Kernmomente beschreibt und einer *Kohlrausch-Relaxationsfunktion*  $\exp[-(\lambda t)^\beta]$  aufgrund elektronischer Beiträge angepaßt werden. Der Temperaturverlauf der  $\mu^+$ -Relaxationsrate  $\lambda_{\text{ZF}}$  aus ZF-Messungen ist links zu sehen. Der Anstieg zu tieferen Temperaturen wird von der Absenkung von  $\beta = 1$  zu  $\beta \simeq 0.85$  begleitet, der auf eine Verteilung von Relaxationsraten im *dynamischen* Regime hindeutet. Im Modell von Igarashi *et al.* [275] wird eine verbreiterte Spektralfunktion der Korrelationsfunktion der f-Spins tatsächlich errechnet. Die ungewöhnliche Sättigung von  $\lambda$  unterhalb von  $T \simeq 500$  mK fällt mit der Ausbildung des übergroßen linearen Terms in  $C_p(T)$  zusammen und wird als Charakteristikum des Schwer-Fermion-artigen Zustandes gewertet.

Messungen in magnetischen Longitudinalfeldern, Abb. 6.25 (rechts) zeigt Kurven bei 70 mK und verschiedenen Feldstärken, bewirken eine Entkopplung des Signals und belegen damit die Existenz von Spinfluktuationen bis zu tiefsten Temperaturen. Aus dem Vergleich der Relaxationsraten  $\lambda$  in verschiedenen Feldern ergibt sich eine Spinkorrelationszeit mit dem ungewöhnlich hohen Wert von  $\tau_c \approx 10^{-9}$  s. In Abschnitt 6.1 schlossen wir aus Entropieuntersuchungen auf das Fortbestehen der Kopplung von Nd- und Cu-Momenten. Dazu mußten „ausreichend langsame“ Fluktuationsraten gefordert wer-

den. Da die Kopplungsstärke zwischen Nd- und Cu-Momenten, die sich aus der Aufspaltung des Nd Grundzustandsdubletts ergibt, um zwei Größenordnungen größer als  $\hbar/\tau_c$  ist, wird erwartet, daß die Spinkorrelationszeit der Cu-Momente mit der der Nd-Momente tatsächlich vergleichbar ist. Im Modell von Igarashi *et al.* wird für das dotierte System  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  bei  $T = 0$  eine endliche Fluktuationsrate angenommen und für  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  durch Anpassung der  $C_p$ -Daten zu  $10^{10} \text{ s}^{-1}$  bestimmt [275]. Dieser Wert kommt dem  $\mu^+$ SR-Wert  $1/\tau_c \simeq 10^9 \text{ s}^{-1}$  recht nahe.

Die LF-Experimente zeigen weiterhin, daß die Spindynamik in äußeren Magnetfeldern bis 2.5 T nicht wesentlich gestört wird, in Übereinstimmung mit den feldabhängigen  $C_p$ -Messungen (Abb. 6.5). Das mittlere Hyperfeinfeld am Ort des Myons impliziert außerdem ein im Vergleich zu  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  ( $\mu_{\text{Nd}} \simeq 1.3 \mu_B$  [13]) stark reduziertes Nd-Moment um  $0.2 \mu_B$ , in Analogie zu dem mit Hilfe der nuklearen spezifischen Wärme abgeschätzten Wert (s. S. 55, [170]).

Es bleibt jedoch die Frage, *wie* die langsamen Spinfluktuationen zustande kommen. In Nd-dotiertem  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  wurden kürzlich mit Hilfe von Überstruktureflexen in Neutronenstreuexperimenten Streifendomänen von Spins und Ladungen entdeckt [289–292]: Die in die Verbindung dotierten Löcher trennen gegenphasige, antiferromagnetische Domänen von Cu-Spins. In Anlehnung an theoretische Überlegungen zu einer „Domänenwand-Flüssigkeit“ [293–295] kann eine Hypothese zur Erklärung der langsamen Spindynamik in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  aufgestellt werden: Anregungen von Cu-Spins innerhalb der Domänen haben einen Spinwellen-artigen Charakter mit hohen Frequenzen aber niedrigen Amplituden. Diese Anregungen reduzieren den Wert der Autokorrelationsfunktion  $\langle \mathbf{S}_i(t) \cdot \mathbf{S}_i(0) \rangle$ , führen aber nicht zu deren Verschwinden. Das kann nur durch vollständiges Umklappen von Momenten innerhalb eines durch  $\tau_c$  vorgegebenen Zeitrahmens geschehen.  $\tau_c$  könnte demnach durch die relativ langsame Bewegung der Domänenwände, zwischen denen die Cu-Momente umkehren, bestimmt sein. In diesem Zusammenhang scheinen Analogien zwischen  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  und  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  denkbar.



# 7

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden physikalische Eigenschaften der ternären Oxokupratsysteme  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  und  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  im Dotierungsbereich  $0 \leq x \leq 0.23$  studiert. Diese Verbindungen zählen zur Klasse der Elektron-dotierten Hochtemperatursupraleiter, in denen maximale  $T_c \simeq 25$  K in einem schmalen Dotierungsbereich um  $x \simeq 0.15$  erreicht werden. Die jüngst postulierte Existenz eines breiten Dotierungsbereichs für Supraleitung in diesen Verbindungen [107] kann anhand der hier vorgestellten Messungen nicht bestätigt werden.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit widmete sich der Erforschung des ungewöhnlichen Tieftemperaturverhaltens von  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . Dazu wurden in erster Linie Untersuchungen zur Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität, des elektrischen Widerstandes und des Halleffektes bis zu Temperaturen im mK-Bereich durchgeführt. Den jeweiligen experimentellen Anforderungen angepaßt, kamen polykristalline Sinterproben, Einkristalle und photolithographisch strukturierte dünne Schichten hoher Qualität zum Einsatz.

Die Aufspaltung des untersten Kristallfelddubletts des Nd-Grundzustandes aufgrund der Wechselwirkung von Nd und Cu-Momenten führt in undotiertem  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  bei tiefen Temperaturen zu einer Schottky-Anomalie in der spezifischen Wärme. Trotz sukzessiver Unterdrückung der statischen antiferromagnetischen Ordnung der Cu-Momente im dotierten  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  und deren Verschwinden für  $x \approx 0.14$ , wird im gesamten Dotierungsbereich eine Tieftemperaturanomalie in der spezifischen Wärme beobachtet, die die Präsenz einer starken Austauschkopplung zwischen Nd und Cu-Momenten auch im dynamischen Regime vermuten läßt. Entropieberechnungen bestätigen, daß alle Nd-Momente zur Anomalie beitragen.

Die vorgestellten Messungen der spezifischen Wärme unterdotierter Proben, sowie Einkristalldaten für  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  fügten sich ausgezeichnet in die Reihe früherer  $C_p$ -Untersuchungen [18]. In allen dotierten  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Proben ( $x \geq 0.05$ ) konnte bei Temperaturen unterhalb von etwa 300 mK ein linearer Term  $\gamma T$  gefunden werden. Im unterdotierten Bereich, für  $0.05 \leq x < 0.14$ , bewegt sich  $\gamma$  zwischen Werten von 0.3 bis 0.6 J/K<sup>2</sup> pro mol Nd. Für diese Dotierungskonzentrationen wurde, im Gegensatz zur Temperaturabhängigkeit des aktivierten Verhaltens von Halbleitern, ein logarithmischer

Anstieg des elektrischen Widerstandes mit sinkender Temperatur beobachtet, der als das Auftreten schwacher Lokalisierung eines 2D Metalls interpretiert werden kann. In der Nähe von  $x = 0.14$  steigt  $\gamma$  steil zu hohen Werten an, um bei  $x = 0.2$  über  $4 \text{ J/K}^2$  pro mol Nd zu erreichen. Im Gegensatz zu  $\text{Nd}^{3+}$  besitzt  $\text{Pr}^{3+}$  aufgrund seiner Kristallfeldaufspaltung einen unmagnetischen Singlett-Grundzustand in  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . In Messungen der spezifischen Wärme zeigten sich daher erwartungsgemäß weder eine Schottky-Anomalie noch ein vergleichbar überhöhter linearer Term.  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  eignet sich somit ausgezeichnet als Referenzmaterial zu  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ .

Mit Hilfe von  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ -Einkristallen konnte die Magnetfeldabhängigkeit der spezifischen Wärme parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen untersucht werden: Während Felder bis 2 T die riesigen  $\gamma$ -Werte nahezu unverändert lassen, führen Felder, die die Nd-Cu-Kopplungsenergie überschreiten, zu einer drastischen Unterdrückung des linearen Terms: Feldwerte  $B_{\text{appl}} \gtrsim 4 \text{ T}$  bringen den linearen Term vollständig zum Verschwinden.

Das Temperaturverhalten der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität von Polykristallen wird vom Quadrat des Landé-Faktors des Nd parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen dominiert und unterliegt der gleichen Dotierungsabhängigkeit wie die spezifische Wärme: Die Suszeptibilität von  $\text{Nd}_{1.88}\text{Ce}_{0.12}\text{CuO}_4$  sinkt, nachdem paramagnetisches Curie-Weiß-Verhalten bei höheren Temperaturen dominiert, unterhalb von 1 K wieder zu tieferen Werten und folgt somit dem Verlauf, der bei sukzessiver Kopplung der Nd-Momente an die Cu-Spins erwartet wird. Ein temperaturunabhängiges Pauli-Verhalten, wie es bei  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  unterhalb von 300 mK auftaucht, wurde in der unterdotierten Probe nicht beobachtet.

Überhöhte  $\gamma$ -Werte und das Pauli-Verhalten der magnetischen Suszeptibilität wurden in früheren Berichten der Ausbildung eines neuen, „Schwer-Fermion-artigen“ Zustandes aufgrund der Wechselwirkung zwischen Nd-Momenten und stark korrelierten Leitungselektronen zugeschrieben [18, 20, 21]. Der Hauptteil der Arbeit widmete sich der Frage, inwieweit sich die Beobachtungen in der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität auch in elektrischen Transportmessungen widerspiegeln. Die Messungen mit normalleitenden Proben erstreckten sich von 30 mK bis Raumtemperatur in magnetischen Feldern bis 11 T.

Es wurden Temperaturabhängigkeiten des elektrischen Widerstandes und Halleffekts in überdotiertem  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  und  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  mit Stromrichtung parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen gemessen, die im Bereich von 10 K bis Raumtemperatur vergleichbar mit Ergebnissen anderer Gruppen sind. Der elektrische Widerstand zeigte den für T'-Kuprate typischen, nichtlinearen Temperaturverlauf, der sehr gut durch eine logarithmisch korrigierte, quadratische Abhängigkeit angepaßt werden konnte. Diese Widerstandscharakteristik kann mit dominierendem Verhalten von Elektron-Elektron-Wechselwirkung eines 2D Metalls interpretiert werden [130, 244, 245]. Der Hallkoeffizient der überdotierten Proben ist positiv und steigt zu tiefen Temperaturen bis etwa 10 K an.

Im Tieftemperaturbereich, unterhalb von 1 K, wurden weder im Halleffekt noch in der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes Signaturen gefunden, die einen in klassischen Schwer-Fermionen-Systemen beobachteten Charakter erkennen lassen: In

klassischen Schwer-Fermionen-Systemen verursacht die periodische Anordnung der f-Atome in einem Kondogitter Kohärenzeffekte, die sich im drastischen Absinken des Hallkoeffizienten und des elektrischen Widerstandes unterhalb einer charakteristischen Temperatur äußern. Bei Temperaturen *weit unterhalb* dieser charakteristischen Temperatur findet man eine quadratische Temperaturabhängigkeit, deren Koeffizient mit dem Quadrat des linearen Termes  $\gamma T$  der spezifischen Wärme skaliert [19].

Die Messungen an  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  zeigten keinen dieser Effekte, die als wichtige Beweise für Fermi-Flüssigkeits-Verhalten schwerer Quasiteilchen angesehen werden: Der Hallkoeffizient blieb bis zu tiefsten Temperaturen annähernd konstant. Die Magnetfeldabhängigkeit des Hallwiderstandes zeigte ausschließlich einen linearen Lorentzverlauf, nicht jedoch einen anomalen Beitrag durch magnetisches *skew scattering*. In den überdotierten Verbindungen,  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  wie  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , wurde ein dominierender logarithmischer Wiederanstieg des elektrischen Widerstandes zu tiefen Temperaturen beobachtet, der mit dem Auftreten 2D schwacher Lokalisierung erklärt werden konnte. Es mußte festgestellt werden, daß das Tieftemperaturverhalten des elektrischen Widerstandes von  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  unterhalb von 1 K das Resultat verschiedener konkurrierender Mechanismen ist. Die reduzierte Dimensionalität des Transports, fluktuierende magnetische Momente und filamentäre Supraleitung tragen u. a. dazu bei, daß die Interpretation des Widerstandsverlaufes bei tiefen Temperaturen deutlich erschwert wird.

Zudem ist  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  kein reines System. Wir führten an, daß Kohärenzeffekte im elektrischen Widerstand und im Halleffekt auch in klassischen Schwer-Fermionen-Systemen sehr schnell unterdrückt werden, sobald das Gitter mit unmagnetischen Fremdionen verunreinigt wird, wohingegen in der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität daraufhin kaum Änderungen festgestellt werden können [60, 248].

Interessanterweise zeigte jedoch der Magnetowiderstand normalleitender  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Einkristalle und -Dünnschichten in Magnetfeldern parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen Merkmale, die in gleicher Weise auch in klassischen Schwer-Fermionen-Systemen zu finden sind [67, 248]: Der Magnetowiderstand von  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ist für alle Temperaturen oberhalb von 1 K negativ, bei monotonem Feldverlauf. Unterhalb von etwa 500 mK ist er dagegen positiv für kleine Feldwerte, erreicht ein Maximum bei etwa 2 T, um zu höheren Feldern wieder abzusinken. In klassischen Schwer-Fermionen-Systemen wird das Zustandekommen des Maximums mit einer Reduktion der Streurrate im kohärenten Zustand erklärt. In charakteristischen kritischen Feldern bricht der Schwer-Fermionen-Zustand zusammen, die durch Kohärenz bedingte Reduktion der Streurrate findet nicht mehr statt und der Magnetowiderstand zeigt nur noch den monoton abfallenden, negativen Feldverlauf einer inkohärenten Kondogitterung.

Vergleichsmessungen mit überdotiertem  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  offenbarten monotone, negative Magnetowiderstände bis zu tiefsten Temperaturen. Obwohl in Feldern senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen orbitale Effekte einen großen Einfluß auf den Verlauf des Magnetowiderstandes haben und ein negativer Magnetowiderstand aufgrund schwacher 2D Lokalisierung dominierte, war in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , im Vergleich mit  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , ein Maximum bei etwa 4 T auszumachen, das nur bei Temperaturen unterhalb von 500 mK auftrat. Wegen

der Anisotropie des Nd-Landé-Faktors, die bei tiefen Temperaturen etwa einen Faktor zwei beträgt, liegt ein Zusammenhang mit dem Maximum bei 2 T für Felder parallel zu den CuO<sub>2</sub>-Ebenen nahe.

Das einzige Merkmal, das Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> und Pr<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> unterscheidet, ist die Präsenz eines magnetischen Selten-Erd-Momentes in Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>. Daher müssen die beobachteten Unterschiede im Magnetowiderstand, insbesondere das Maximum bei 2 T, eine Folge der Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den Nd-Momenten sein. Beachtenswert ist dabei die Übereinstimmung mit den Feld- und Temperaturbereichen, in denen der lineare Term in der spezifischen Wärme auftritt: Der Zusammenbruch von  $\gamma$  beginnt dort, wo das Maximum im Magnetowiderstand auftritt.

Unsere Messungen lassen jedoch keine direkten Aussagen zur Spindynamik des Systems Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> zu. Messungen der Myonen-Spin-Relaxation konnten dagegen nachweisen, daß bis zu tiefsten Temperaturen keine statische Ordnung der Momente, weder durch magnetische Ordnung noch eingefroren in einem Spinglaszustand vorliegt [223]. Ein theoretischer Ansatz, der auf Spinglasverhalten durch die Konkurrenz von Nd-Nd- und Nd-Cu-Wechselwirkung basiert [22, 23], erscheint damit fragwürdig.

Über einen grundsätzlichen Zusammenhang zwischen Schwer-Fermionen-Systemen und Hochtemperatursupraleitern wurde interessanterweise schon sehr früh spekuliert [296]. Der Mechanismus, der in Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> zu den ungewöhnlichen Signaturen bei tiefen Temperaturen führt, muß sich aber deutlich von dem klassischer Kondosysteme unterscheiden, obwohl wir tatsächlich erstaunliche Ähnlichkeiten einiger physikalischer Eigenschaften zu konventionellen Schwer-Fermionen-Systemen fanden: Zusammen mit den Resultaten der  $\mu^+$ SR können die Ergebnisse dieser Arbeit durchaus im Rahmen eines neuartigen Schwer-Fermion-Zustandes, der sich aus der Wechselwirkung zwischen Nd-Momenten und den stark korrelierten Leitungselektronen der CuO<sub>2</sub>-Ebenen ergibt [20, 21], verstanden werden. Bisher kann allerdings keiner der theoretischen Ansätze [22, 23, 274, 275, 280], wegen Vernachlässigung wesentlicher Eigenschaften des Systems, die Experimente umfassend beschreiben. Darüberhinaus konnte ein Nachweis itineranter schwerer Quasiteilchen, deren Bewegung sich mit einer verallgemeinerten Boltzmann-Gleichung beschreiben läßt, nicht erbracht werden.

Um ergänzende Informationen über den außergewöhnlichen Tieftemperaturzustand von Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> zu erhalten, sind Messungen an den Systemen (Nd<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>)<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> mit  $M = \text{La, Eu}$  vorgesehen. Die Verdünnung des Nd Spinsystems mit unmagnetischem La oder Eu läßt eine Reduzierung der Selten-Erd-Austauschkopplung erwarten, die weiteren Aufschluß über den gegenseitigen Einfluß von Nd-Cu- und Nd-Nd-Wechselwirkung geben sollte. Eine Ausdehnung der Messungen des Magnetowiderstands auf unterdotiertes Material wäre wünschenswert. Untersuchungen physikalischer Größen, in denen sich möglicherweise ebenfalls ungewöhnliche Signaturen im Tieftemperaturverhalten ergeben, z. B. des thermischen Transports, sind gleichermaßen von Interesse.

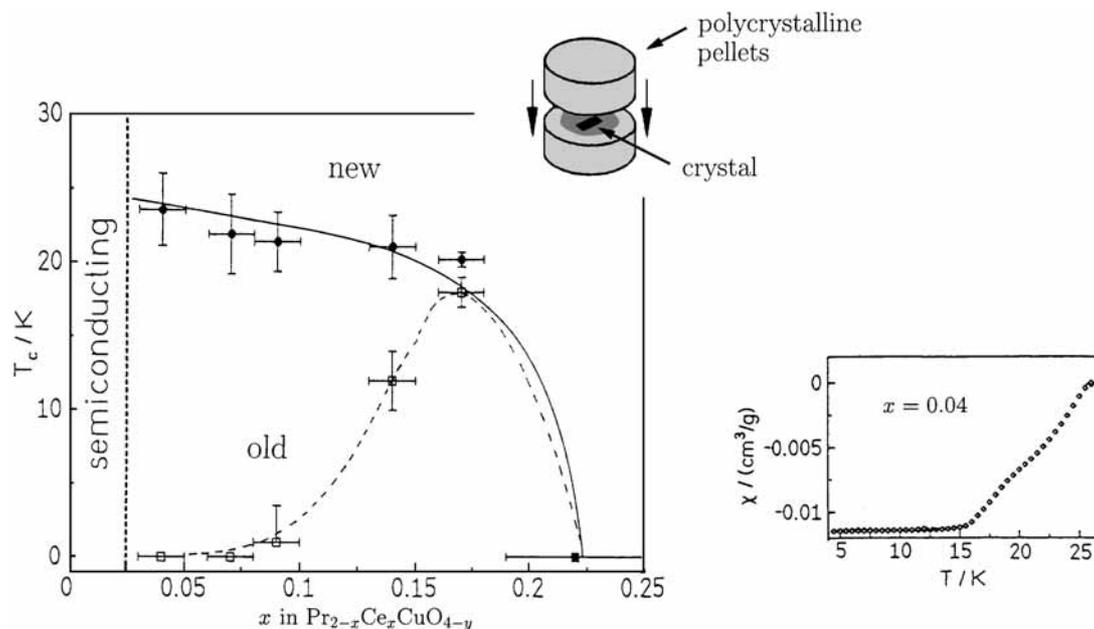
# Anhang



# A

## Erweiterter supraleitender Konzentrationsbereich in $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ?

Im Gegensatz zu den p-dotierten HTSL tritt in T'-Proben, die mit gängigen Präparationsverfahren hergestellt wurden, Supraleitung nur in einem schmalen Dotierungsbereich ein. Das wird als eines der Charakteristika von n-dotierten Kupraten angesehen und hat in bezug auf theoretische Überlegungen zur Elektron-Loch-Symmetrie einen großen Stellenwert [99]. Dieses Verhalten wird von Brinkmann *et al.* [107, 129, 174, 297, 298] in Frage gestellt.



**Abb. A.1:** Brinkmann *et al.* finden mit Hilfe einer neuen Reduktionstechnik einen erweiterten Dotierungsbereich, in dem  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  supraleitend wird. Rechts: DC-Suszeptibilitätssignal für  $x = 0.04$  [107].

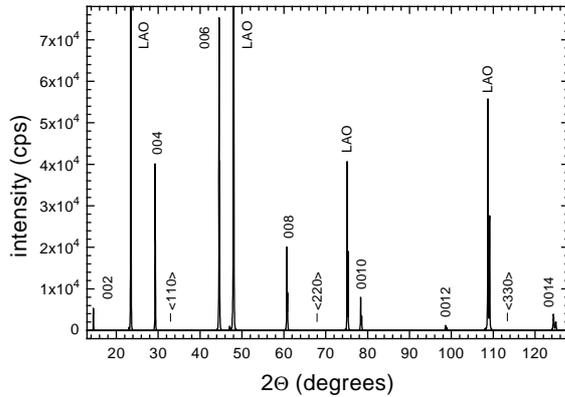
Brinkmann *et al.* unterziehen ihre  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Einkristalle einer besonderen Hochtemperatur-Reduktion, die, wie behauptet wird, überschüssigen Sauerstoff auf dem Apex-Platz gründlicher beseitigt, als die gängigen Reduktionsverfahren: Die Autoren können, durch Einbettung der Kristalle in polykristalline Pellets der gleichen Zusammensetzung, den Reduktionsschritt auf bis zu 3 Tage bei Temperaturen bis zu  $1080^\circ\text{C}$  ausdehnen, ohne die bei ungeschützten Kristallen schon ab ca.  $950^\circ\text{C}$  nach 10 Std. eintretende Zersetzung zu beobachten. Die Kristalle befinden sich bei dieser Prozedur in einer bis auf einen Sauerstoffgradienten ihrer Stöchiometrie völlig entsprechenden Umgebung. Supraleitung kann damit in  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  schon bei erstaunlich niedrigen Ce-Dotierungen von  $x = 0.04$  erzielt werden. Das Phasendiagramm der Supraleitung ähnelt dann dem von  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , zumindest was die Breite des Dotierungsbereichs betrifft (Abb. A.1, durchgezogene Linie).

Die Tatsache, daß Brinkmann *et al.* diese Erweiterung des supraleitenden Konzentrationsbereichs *ausschließlich bei  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Einkristallen*<sup>1</sup> finden, wirft die Frage auf, inwiefern es sich hier um ein allgemeingültiges Phasendiagramm der T'-Kuprate handeln kann. Weiterhin ist der sprunghafte Anstieg der supraleitenden Übergangstemperatur im Bereich  $0 \leq x \lesssim 0.04$  recht ungewöhnlich. Die übermäßige Breite des Übergangs in Suszeptibilitätskurven, in Abb. A.1 rechts für  $x = 0.04$  gezeigt, und die Dicke der verwendeten Kristalle ( $d \simeq 50 \mu\text{m}$ ) geben zu bedenken, daß es sich bei der supraleitenden Phase möglicherweise um Ce-Inhomogenitäten handeln könnte. Ce neigt in diesem Material zur Bildung von *clustern* [164]. Durch die außerordentlich hohe Reduktionstemperatur wird Ce-Migration begünstigt, was zur Bildung von Bereichen höheren Ce-Gehalts führen könnte.

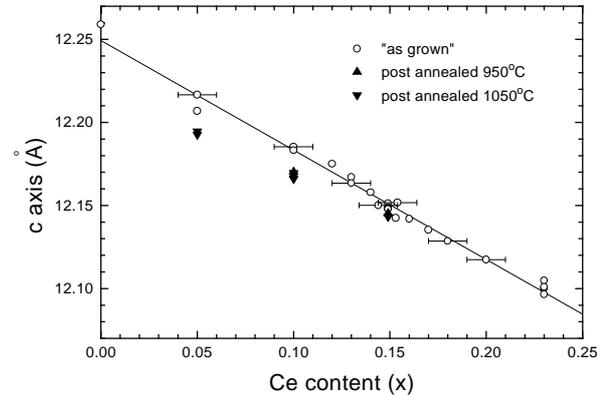
Da sich die Probleme bei der Herstellung von homogenen Einkristallen bei geringer Dicke erheblich reduzieren (Abschnitt 4.2), erschien es sinnvoll, eine Reihe von  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Dünnschichten mit unterschiedlicher Ce-Konzentration herzustellen, um das neu vorgeschlagene Phasendiagramm der Supraleitung zu überprüfen. Die Ausführungen in Abschnitt 4.3 belegen anschaulich, daß wir in der Lage sind, hochwertige, homogene Dünnschichten mit Hilfe der PLD-Technik herzustellen. Die Filme zeigen, abgesehen von einer geringfügigen Ausdehnung des supraleitenden Bereichs zu *höheren* Ce-Konzentrationen ( $x \simeq 0.20$ ), die mit Erreichen höherer Ce-Löslichkeit ( $x \simeq 0.23$ ) einherging, das „alte“ Phasendiagramm mit einem scharfen  $T_c$ -Maximum bei  $x = 0.15$ . Dabei kann allerdings kritisiert werden, daß die Filme bei Temperaturen weit unterhalb der für die Reduktionsbehandlung in [107] verwendeten hergestellt und reduziert wurden, ca.  $800^\circ\text{C}$  anstelle von  $1080^\circ\text{C}$ , und die Ergebnisse somit nicht miteinander vergleichbar sind. Wir untersuchten daher die Veränderungen der Materialeigenschaften der Filme unter denselben verstärkten Reduktionsbedingungen, die auch in [107] angewandt wurden. Die Nachreduktion mehrerer Filme mit den Ce-Konzentrationen 0.05, 0.10 und 0.15 erbrachte folgende Resultate:<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Versuche mit anderen T'-Systemen, insbesondere mit  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , blieben erfolglos.

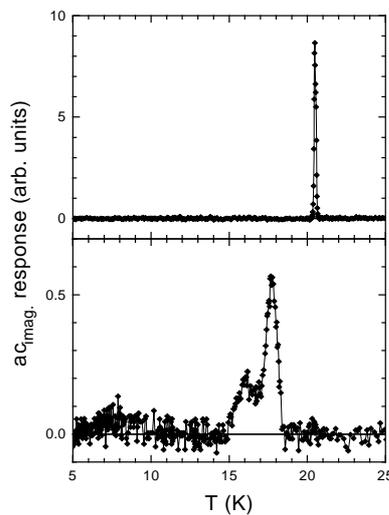
<sup>2</sup> Wenn man bedenkt, daß Depositionstemperaturen über  $850^\circ\text{C}$  Filmwachstum verhindern und Zersetzung verursachen (Abb. 4.5), überrascht die Feststellung, daß das Filmmaterial bei solch erhöhten Temperaturen nicht einfach vom Substrat verdunstet. Der Einschluß der zu reduzierenden Probe in Sinterpellets verhindert Dekomposition offenbar sehr effektiv.



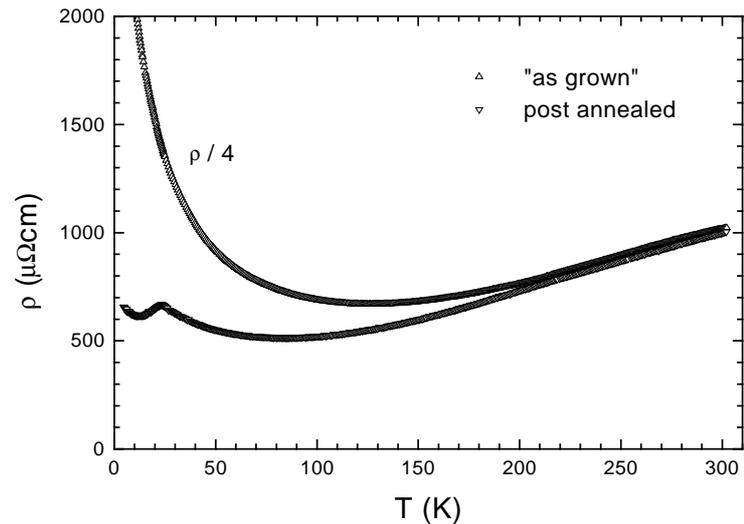
**Abb. A.2:** Röntgendiffraktogramm eines  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ -Filmes, nachreduziert bei  $1050^\circ\text{C}$  für 72 Std (vgl. dazu Abb. 4.7).



**Abb. A.3:** Änderung der Länge der  $c$ -Achse in Abhängigkeit von der Ce-Konzentration. Geschlossene Symbole kennzeichnen nachreduzierte Filme (vgl. Abb. 4.9).



**Abb. A.4:**  $\chi''_{\text{AC}}$  eines supraleitenden PCCO-Filmes ( $x = 0.15$ ), oben vor, unten nach der Hochtemperatur-Reduktion.



**Abb. A.5:** Änderung des elektrischen Widerstands  $\rho_{ab}(T)$  eines unterdotierten  $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ -Filmes:  $\Delta$  *in situ* Reduktion in der Präparationskammer direkt nach der Deposition,  $\nabla$  nach der Hochtemperatur-Reduktion.

Die gekörnte, für PLD-Filme charakteristische Struktur, angedeutet in Abb. 5.2, verschwand. Die Zusatzreflexe in Röntgendiffraktogrammen (Abb. 4.7), die wir auf fehlorientierte (110) Körner zurückführten, waren, wie Abb. A.2 exemplarisch zeigt, in keinem der behandelten Filme mehr nachweisbar. Die Messungen von magnetischer Suszeptibilität und elektrischem Widerstand lassen jedoch vermuten, daß die Filme durch die exzessive Nachbehandlung *inhomogen* wurden:

Abb. A.4 zeigt  $\chi''_{\text{AC}}(T)$  eines  $x = 0.15$ -Filmes vor (oben) und nach der Hochtemperatur-

Nachreduktion:<sup>3</sup>  $T_c$  sinkt von 21 auf 17 K, wobei sich der Übergang dramatisch von  $\Delta T_c = 0.15$  K auf  $\Delta T_c \simeq 1$  K verbreitert. Die Mehrfachsignale deuten auf eine  $T_c$ -Verteilung. Der elektrische Widerstand  $\rho_{ab}(T)$  der unterdotierten Filme ( $x = 0.05$  und  $x = 0.10$ ) verringert sich nach der Hochtemperaturreduktion um etwa ein Viertel, ein Beleg für erhöhte Ladungsträgerkonzentration (Abb. A.5). Allerdings zeigt keiner dieser Filme Supraleitung im gesamten Volumen: Der plötzliche Widerstandsabfall unterhalb von etwa 20 K mündet in einen endlichen Widerstand, zumindest bis 4.2 K, was wir als ein Zeichen filamentärer Supraleitung werten.

Eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration aufgrund einer übermäßigen Entfernung von Sauerstoff aus der Struktur wird von Brinkmann *et al.* [107] für unwahrscheinlich gehalten. Eine sorgfältige Auswertung der Röntgendiffraktogramme unserer nachreduzierten Filme (Abb. A.3) offenbart aber eine starke Schrumpfung des  $c$ -Achsen-Gitterparameters. Die Abnahme ist um so größer, je geringer der Ce-Gehalt des Filmes ist. Vergleichbare Abhängigkeiten zeigten Reduktionsstudien an  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Polykristallen [97]. Man kann hier sicher ausschließen, daß die Filme Ce aus den Pellets aufnehmen. Da bei gewöhnlicher Reduktion keine Schrumpfung der  $c$ -Achse nachgewiesen wird, gelangen wir zu dem Schluß, daß unter den extremen Reduktionsbedingungen mehr als nur der überschüssige Sauerstoff auf Apex-Plätzen aus dem Gitter entfernt wird. Damit wird eine Elektronen-Dotierung induziert, die das  $T_c(x)$ -Diagramm zu einer gemischten Abhängigkeit von Ce *und* Sauerstoff hin verzerrt, das dann die eigentlich für theoretische Überlegungen relevante Abhängigkeit von  $T_c$  zur Ladungsträgerkonzentration der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen nicht mehr darstellt.

Die Ausbildung von Inhomogenitäten und Überreduktion sind plausible Erklärungen für das abweichende Phasendiagramm der Supraleitung in  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  von Brinkmann *et al.*

---

<sup>3</sup> Skalierte Rohdaten. Die unterschiedlichen Signal-Rausch-Verhältnisse sind eine Folge verschiedener lateraler Abmessungen des Films.

# Literaturverzeichnis

- [1] J. G. Bednorz und K. A. Müller, *Possible high- $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [2] R. J. Birgeneau, D. R. Gabbe, M. A. Kastner H. P. Jenssen, P. J. Picone, T. R. Thurston, G. Shirane, Y. Endoh, M. Sato, K. Yamada, Y. Hidaka, M. Oda, Y. Enomoto, M. Suzuki und T. Murakami, *Antiferromagnetic spin correlations in insulating, metallic and superconducting  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$* , Phys. Rev. B **38**, 6614 (1988).
- [3] I. Tomeno, M. Yoshida, K. Ikeda, K. Tai, K. Takamuku, N. Koshizuka, S. Tanaka, K. Oka und H. Unoki, *Raman scattering from spin fluctuations in  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ ,  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ , and  $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$* , Phys. Rev. B **43**, 3009 (1991).
- [4] M. Matsuda, Y. Endoh, K. Yamada, H. Kojima, I. Tanaka, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner und G. Shirane, *Magnetic order, spin correlations, and superconductivity in single-crystal  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4+\delta}$* , Phys. Rev. B **45**, 12548 (1992).
- [5] T. Imai, C. P. Slichter, K. Yoshimura und K. Kosuge, *Low frequency spin dynamics in undoped and Sr-doped  $La_2CuO_4$* , Phys. Rev. Lett. **70**, 1002 (1993).
- [6] Ø. Fischer. Magnetic superconductors. In: K. H. J. Buschow und E. P. Wohlfarth (Hrsg.), *Ferromagnetic Materials*, Bd. 5, S. 465. North Holland, Amsterdam, 1990.
- [7] J. A. Hodges, P. Bonville, P. Imbert, G. Jéhanno und P. Debray, *Cu(2) magnetic correlations in  $YBa_2Cu_3O_x$  ( $6.0 \leq x \leq 7.0$ ) studied by Mössbauer spectroscopy on substituted  $^{170}Yb^{3+}$* , Physica C **184**, 270 (1991).
- [8] E. Holland-Moritz, H.-D. Jostarndt, H. Dröbler, W. Schlabitz und U. Walter, *Magnetic 3d-4f coupling in  $REBa_2Cu_3O_{7-x}$* , Physica B **206 & 207**, 756 (1995).
- [9] J. T. Markert, E. A. Early, T. Bjørnholm, S. Ghamaty, B. W. Lee, J. J. Neumeier, R. D. Price, C. L. Seaman und M. B. Maple, *Two new electron cuprate superconductors,  $Pr_{1.85}Th_{0.15}CuO_{4-y}$  and  $Eu_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$  and properties of  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$* , Physica C **158**, 178 (1989).
- [10] S. Ghamaty, B. W. Lee, J. T. Markert, E. A. Early, T. Bjørnholm, C. L. Seaman und M. B. Maple, *Low temperature specific heat of  $Ln_2CuO_4$  ( $Ln=Pr, Nd, Sm, Eu$  and  $Gd$ ) and  $Nd_{1.85}M_{0.15}CuO_{4-y}$  ( $M=Ce$  and  $Th$ )*, Physica C **160**, 217 (1989).
- [11] A. T. Boothroyd, S. M. Doyle, D. McK. Paul und D. S. Misra, *Crystal field excitations in  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$* , Physica C **165**, 17 (1990).
- [12] J. W. Lynn, I. W. Sumarlin, S. Skanthakumar, W.-H. Li, R. N. Shelton, J. L. Peng, Z. Fisk und S.-W. Cheong, *Magnetic ordering of Nd in  $(Nd, Ce)_2CuO_4$* , Phys. Rev. B **41**, 2569 (1990).

- [13] M. Matsuda, K. Yamada, K. Kakurai, H. Kadowaki, T. R. Thurston, Y. Endoh, Y. Hidaka, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, P. M. Gehring, A. H. Moudden und G. Shirane, *Three-dimensional magnetic structures and rare-earth magnetic ordering in  $Nd_2CuO_4$  and  $Pr_2CuO_4$* , Phys. Rev. B **42**, 10098 (1990).
- [14] P. Adelman, R. Ahrens, G. Czjzek, G. Roth, H. Schmidt und C. Steinleitner, *Structure and rare-earth magnetism in  $(Nd_{1-x}Gd_x)_2CuO_4$* , Phys. Rev. B **46**, 3619 (1992).
- [15] J. P. Hill, A. Vigliante, D. Gibbs, J. L. Peng und R. L. Greene, *Observation of x-ray magnetic scattering in  $Nd_2CuO_4$* , Phys. Rev. B **52**, 6575 (1995).
- [16] G. M. Luke, L. P. Le, B. J. Sternlieb, Y. J. Uemura, J. H. Brewer, R. Kadono, R. F. Kiefl, S. R. Kreitzman, T. M. Riseman, C. E. Stronach, M. R. Davis, S. Uchida, H. Takagi, Y. Tokura, Y. Hidaka, T. Murakami, J. Gopalakrishnan, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, E. A. Early, J. T. Markert, M. B. Maple und C. L. Seaman, *Magnetic order and electronic phase diagrams of electron-doped copper oxide materials*, Phys. Rev. B **42**, 7981 (1990).
- [17] S. Kambe, H. Yasuoka, H. Takagi, S.-I. Uchida und Y. Tokura,  $^{63,65}Cu$ -NMR study of oxidized and reduced  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ , J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 400 (1991).
- [18] T. Brugger, T. Schreiner, G. Roth, P. Adelman und G. Czjzek, *Heavy-fermion-like excitations in metallic  $Nd_{2-y}Ce_yCuO_4$* , Phys. Rev. Lett. **71**, 2481 (1993).
- [19] N. Grewe und F. Steglich. Heavy fermions. In: K. A. Gschneider, Jr. und L. Eyring (Hrsg.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bd. 14, S. 343. Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [20] P. Fulde und V. Zevin, *Low-energy excitations in superconducting doped cuprates*, Europhys. Lett. **24**, 791 (1993).
- [21] P. Fulde, V. Zevin und G. Zwicknagl, *Model for heavy-fermion behaviour of  $Nd_{1.8}Ce_{0.2}CuO_4$* , Z. Phys. B **92**, 133 (1993).
- [22] P. Thalmeier, *Low-energy Nd spin waves in noncollinear  $Nd_2CuO_4$* , Physica C **266**, 89 (1996).
- [23] P. Thalmeier, *Magnetic excitations and specific heat in  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$* , Physica B **237–238**, 97 (1997).
- [24] L. D. Landau, *Theory of a fermi liquid*, Sov. Phys. JETP **3**, 920 (1957).
- [25] L. D. Landau, *Oscillations in a fermi liquid*, Sov. Phys. JETP **5**, 10 (1957).
- [26] D. Pines und P. Nozières. *Theory of Quantum Liquids*, Bd. 1. Benjamin, 1966.
- [27] H. v. Löhneysen, *Fermi-Flüssigkeiten aus stark korrelierten Elektronen*, Phys. Bl. **51**, 941 (1995).
- [28] D. Vollhardt und P. Wölfle. *The Superfluid Phases of Helium-3*. Taylor & Francis, London, 1990.
- [29] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, New York, 1976.
- [30] A. B. Pippard. *Magnetoresistance in Metals*. Cambridge University Press, Cambridge, 1989.

- [31] P. A. Lee und T. V. Ramakrishnan, *Disordered electronic systems*, Rev. Mod. Phys. **57**, 287 (1985).
- [32] G. Bergmann, *Weak localization in thin films: a time-of-flight experiment with conduction electrons*, Phys. Rep. **107**, 1 (1984).
- [33] B. L. Altshuler und A. G. Aronov. Electron–electron interaction in disordered conductors. In: A. L. Efros und M. Pollak (Hrsg.), *Electron–Electron Interactions in Disordered Systems*, S. 1. North Holland, Amsterdam, 1985.
- [34] H. Fukuyama. Interaction effects in the weakly localized regime of two– and three–dimensional disordered systems. In: A. L. Efros und M. Pollak (Hrsg.), *Electron–Electron Interactions in Disordered Systems*, S. 155. North Holland, Amsterdam, 1985.
- [35] C. M. Hurd. *The Hall Effect in Metals and Alloys*. Plenum Press, New York, 1972.
- [36] C. M. Hurd. “Pressing electricity”: a hundred years of Hall effect in crystalline metals and alloys. In: C. L. Chien und C. R. Westgate (Hrsg.), *The Hall Effect and its Applications*, S. 1. Plenum Press, New York, 1980.
- [37] G. Bergmann, *The anomalous Hall effect*, Physics Today **32**(8), 25 (1979).
- [38] F. Steglich, C. D. Bredl, W. Lieke, U. Rauchschwalbe und G. Span, *Heavy fermion superconductivity*, Physica B **126**, 82 (1984).
- [39] F. Steglich, C. D. Bredl, F. R. de Boer, M. Lang, U. Rauchschwalbe, H. Rietschel, R. Scheffczyk, G. Sparn und G. R. Stewart, *Phenomenology of heavy fermion systems*, Physica Scripta **T19**, 253 (1987).
- [40] F. Steglich, C. Geibel, K. Gloos, G. Olesch, C. Schank, C. Wassilew, A. Loidl, A. Krimmel und G. R. Stewart, *Heavy fermions: typical phenomena and recent developments*, J. Low Temp. Phys. **95**, 3 (1994).
- [41] F. Steglich, C. Geibel, R. Modler, M. Lang, P. Hellmann und P. Gegenwart, *Classification of strongly correlated f–electron systems*, J. Low Temp. Phys. **99**, 267 (1995).
- [42] G. R. Stewart, *Heavy–fermion systems*, Rev. Mod. Phys. **56**, 755 (1984).
- [43] Z. Fisk, H. R. Ott, T. M. Rice und J. L. Smith, *Heavy–electron metals*, Nature **320**, 124 (1986).
- [44] Z. Fisk, D. W. Hess, C. J. Pethick, D. Pines, J. L. Smith, J. D. Thompson und J. O. Willis, *Heavy–electron metals: new highly correlated states of matter*, Science **239**, 33 (1988).
- [45] H. v. Löhneysen, *Non–fermi–liquid behavior in heavy–fermion systems*, Physica B **206 & 207**, 101 (1995).
- [46] A. C. Hewson. *The Kondo Problem to Heavy Fermions*. Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [47] P. Fulde, J. Keller und G. Zwicknagl, *Theory of heavy fermion systems*, Solid State Phys. **41**, 1 (1988).
- [48] P. Fulde. *Electron Correlations in Molecules and Solids*. Springer, Berlin, 1993.
- [49] G. Zwicknagl, *Quasi–particles in heavy–fermion–systems*, Adv. Phys. **41**, 203 (1992).
- [50] G. Zwicknagl, *Quasiteilchen in Schwere–Fermionen–Verbindungen*, Phys. Bl. **49**, 657 (1993).

- [51] P. H. P. Reinders, M. Springford, P. T. Coleridge, R. Boulet und D. Ravot, *de Haas-van Alphen effect in the heavy-electron compound CeCu<sub>6</sub>*, Phys. Rev. Lett. **57**, 1631 (1986).
- [52] Z. Fisk, H. R. Ott und G. Aeppli, *Experimental perspectives on heavy-electron metals*, Jpn. J. Appl. Phys. **26 Suppl. 3**, 1882 (1987).
- [53] A. A. Abrikosov, *Electron scattering on magnetic impurities in metals and anomalous resistivity effects*, Physics (New York) **2**, 5 (1965).
- [54] H. Suhl, *Dispersion theory of the Kondo effect*, Phys. Rev. A **138**, 515 (1965).
- [55] J. Kondo, *Resistance minimum in dilute magnetic alloys*, Prog. Theor. Phys. **32**, 37 (1964).
- [56] H. Bethe, *Zur Theorie der Metalle. Eigenwerte und Eigenfunktionen der linearen Atomkette*, Z. Phys. B **71**, 205 (1931).
- [57] N. Andrei, K. Furuya und J. K. Lowenstein, *Solution of the Kondo problem*, Rev. Mod. Phys. **55**, 331 (1983).
- [58] P. Schlottmann, *Some exact results for dilute mixed-valent and heavy-fermion systems*, Phys. Rep. **181**, 1 (1989).
- [59] P. Nozières, *A "Fermi-Liquid" description of the Kondo problem at low temperatures*, J. Low Temp. Phys. **17**, 31 (1974).
- [60] Y. Ōnuki und T. Komatsubara, *Heavy fermion state in CeCu<sub>6</sub>*, J. Magn. Magn. Mater. **63 & 64**, 281 (1987).
- [61] F. Steglich, *Experimental study of Ce-based heavy-fermion compounds*, J. Magn. Magn. Mater. **100**, 186 (1991).
- [62] H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk und J. L. Smith, *UBe<sub>13</sub>: an unconventional actinide superconductor*, Phys. Rev. Lett. **50**, 1595 (1983).
- [63] H. M. Mayer, U. Rauchschwalbe, C. D. Bredl, F. Steglich, H. Rietschel, H. Schmidt, H. Wühl und J. Beuers, *Normal state and superconducting properties of the heavy-fermion compound UBe<sub>13</sub> in magnetic fields*, Phys. Rev. B **33**, 3168 (1986).
- [64] S. Barth, H. R. Ott, F. N. Gygax, B. Hitti, E. Lippelt, A. Schenck, C. Baines, B. van den Brandt, T. Konter und S. Mango, *Onset of magnetic correlations in CeAl<sub>3</sub> below 2 K*, Phys. Rev. Lett. **59**, 2991 (1987).
- [65] D. Jaccard und J. Sierro, *Magnetic instability and superconductivity in cerium based HF compounds*, Physica B **206 & 207**, 625 (1995).
- [66] A. Amato, R. Feyerherm, F. N. Gygax, D. Jaccard, A. Schenck, J. Sierro, E. Walker und U. Zimmermann,  *$\mu^+$ SR study in CeCu<sub>6</sub> single crystal*, Physica B **186–188**, 273 (1993).
- [67] U. Rauchschwalbe, *Magnetic properties of heavy-fermion superconductors*, Physica B **147**, 1 (1987).
- [68] M. Lavagna, C. Lacroix und M. Cyrot, *Volume collapse in the Kondo lattice*, Phys. Lett. A **90**, 210 (1982).
- [69] S. Doniach, *The Kondo lattice and weak antiferromagnetism*, Physica B **91**, 231 (1977).
- [70] J. A. Mydosh. *Spin Glasses: An Experimental Introduction*. Taylor & Francis, London, 1993.

- [71] H. Maletta und W. Zinn. Spin glasses. In: K. A. Gschneider, Jr. und L. Eyring (Hrsg.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bd. 12, S. 213. Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [72] K. Moorjani und J. M. D. Coey. *Magnetic Glasses*. Elsevier Science, Amsterdam, 1984.
- [73] K. Binder und A. P. Young, *Spin glasses: experimental facts, theoretical concepts and open questions*, Rev. Mod. Phys. **58**, 801 (1986).
- [74] K. H. Fischer, *Spin glasses*, Phys. Stat. Sol. b **130**, 13 (1985).
- [75] K. H. Fischer und J. A. Hertz. *Spin Glasses*. Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- [76] U. Baumann, D. Schubert, A. Schwotzer und G. Weber, *Measurements of the complex susceptibility of the spin glass  $\text{Eu}_{0.46}\text{Sr}_{0.54}\text{S}$* , J. Magn. Magn. Mater. **45**, 179 (1984).
- [77] V. Cannella und J. A. Mydosh, *Magnetic ordering in gold-iron alloys*, Phys. Rev. B **6**, 4220 (1972).
- [78] H. Maletta, *Distinction of spin-glass freezing from superparamagnetic blocking*, J. Magn. Magn. Mater. **24**, 179 (1981).
- [79] Y. J. Uemura, T. Yamazaki, D. R. Harshman, M. Senba und E. J. Ansaldo, *Muon-spin relaxation in  $\text{AuFe}$  and  $\text{CuMn}$  spin glasses*, Phys. Rev. B **31**, 546 (1985).
- [80] F. Mezei, *Neutron Spin Echo: a new concept in polarized neutron techniques*, Z. Phys. **255**, 146 (1972).
- [81] S. F. Edwards und P. W. Anderson, *Theory of spin glasses*, J. Phys. F: Met. Phys. **5**, 965 (1975).
- [82] D. Sherrington und S. Kirkpatrick, *Solvable model of a spin glass*, Phys. Rev. Lett. **35**, 1792 (1975).
- [83] J. R. L. de Almeida und D. J. Thouless, *Stability of the Sherrington-Kirkpatrick solution of a spin glass model*, J. Phys. A **11**, 983 (1978).
- [84] G. Parisi, *Infinite number of order parameters for spin-glasses*, Phys. Rev. Lett. **43**, 1754 (1979).
- [85] G. Parisi, *The order parameter for spin glasses: a function on the interval 0-1*, J. Phys. A **13**, 1101 (1980).
- [86] G. Parisi, *Magnetic properties of spin glasses in a new mean field theory*, J. Phys. A **13**, 1887 (1980).
- [87] M. Gabay und G. Toulouse, *Coexistence of spin-glass and ferromagnetic orderings*, Phys. Rev. Lett. **47**, 201 (1981).
- [88] H. Müller-Buschbaum und W. Wollenschläger, *Zur Kristallstruktur von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$* , Z. anorg. allg. Chem. **414**, 76 (1975).
- [89] K. A. Kubat-Martin, Z. Fisk und R. R. Ryan, *Redetermination of the structure of  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$ : a site population analysis*, Acta Cryst. C **44**, 1518 (1988).
- [90] H. Okada, M. Takano und Y. Takeda, *Synthesis of  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -type  $\text{R}_2\text{CuO}_4$  ( $\text{R}=\text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ ) under high pressure*, Physica C **166**, 111 (1990).

- [91] H. Okada, M. Takano und Y. Takeda, *Magnetic properties of  $Nd_2CuO_4$ -type  $R_2CuO_4$  ( $R=Y, Dy, Ho, Er, Tm$ ) synthesized under high pressure: weak ferromagnetism*, Phys. Rev. B **42**, R6813 (1990).
- [92] J. T. Markert, N. Y. Ayoub, T. Bjørnholm, E. A. Early, C. L. Seaman, P. K. Tsai und M. B. Maple, *Processing and superconducting properties of the electron-doped compounds  $Ln_{2-x}M_xCuO_{4-y}$  ( $Ln=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ;  $M=Ce, Th$ )*, Physica C **162–164**, 957 (1989).
- [93] Y. Tokura, H. Takagi und S. Uchida, *A superconducting copper oxide compound with electrons as the charge carriers*, Nature **337**, 345 (1989).
- [94] H. Takagi, S. Uchida und Y. Tokura, *Superconductivity produced by electron doping in  $CuO_2$ -layered compounds*, Phys. Rev. Lett. **62**, 1197 (1989).
- [95] T. C. Huang, E. Moran, A. I. Nazzari, J. B. Torrance und P. W. Wang, *Determination of the average ionic radius and effective valence of Ce in the  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  electron superconductor system by x-ray diffraction*, Physica C **159**, 625 (1989).
- [96] P. H. Hor, Y. Y. Xue, Y. Y. Sun, Y. C. Tao, Z. J. Huang, W. Rabalais und C. W. Chu, *Structural anomalies in  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ : evidence for mixed valence and charge transfer*, Physica C **159**, 629 (1989).
- [97] Y. Idemoto, K. Fueki und T. Shinbo,  *$T$ - $\log(p_{O_2})$  diagram and copper valence of  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$* , Physica C **166**, 513 (1990).
- [98] M. Alexander, H. Romberg, N. Nücker, P. Adelman, J. Fink, J. T. Markert, M. B. Maple, S. Uchida, H. Takagi, Y. Tokura, A. C. W. P. James und D. W. Murphy, *Electronic structure studies on the  $n$ -doped superconductors  $R_{2-x}M_xCuO_{4-\delta}$  ( $R = Pr, Nd, Sm$ ;  $M = Ce, Th$ ) and  $Nd_2CuO_{4-x}F_x$  by electron-energy-loss spectroscopy*, Phys. Rev. B **43**, 333 (1991).
- [99] P. W. Anderson, *Experimental constraints on the theory of high- $T_c$  superconductivity*, Science **256**, 1526 (1992).
- [100] M. B. Maple, *Electron-doped high  $T_c$  superconductors*, MRS Bulletin **15**, 60 (1990).
- [101] Y. J. Uemura, L. P. Le, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, W. D. Wu, J. H. Brewer, T. M. Riseman, C. L. Seaman, M. B. Maple, M. Ishikawa, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, G. Saito und H. Yamochi, *Basic similarities among cuprate, bismuthate, organic, chevre- $\mu$ -phase, and heavy-fermion superconductors shown by penetration-depth measurements*, Phys. Rev. Lett. **66**, 2665 (1991).
- [102] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman und J. D. Jorgensen, *Generic superconducting phase behavior in high- $T_c$  cuprates:  $T_c$  variation with hole concentration in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* , Phys. Rev. B **51**, 12911 (1995).
- [103] S. I. Schlachter, H. A. Ludwig, K. Grube, F. W. Hornung, W. H. Fietz, B. Obst, P. Schweiss, T. Wolf, M. Kläser und G. Müller-Vogt,  *$T_c$ -variation of  $(Y_{1-y}Ca_y)Ba_2Cu_3O_x$  single crystals under hydrostatic pressure*, J. Low Temp. Phys. **105**, 1397 (1996).
- [104] J. M. Tranquada, S. M. Heald, A. R. Moodenbaugh, G. Liang und M. Croft, *Nature of the charge carriers in electron-doped copper oxide superconductors*, Nature **337**, 720 (1989).
- [105] G. Liang, Y. Guo, D. Badresingh, W. Xu, Y. Tang, M. Croft, J. Chen, A. Sahiner, B.-H. O und J. T. Markert, *X-ray-absorption studies of electron doping and band shifts in  $R_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$  ( $R=Pr, Nd, Sm, Eu, \text{ and } Gd$ )*, Phys. Rev. B **51**, 1258 (1995).

- [106] N. Kosugi, Y. Tokura, H. Takagi und S. Uchida, *Cu K-edge x-ray-absorption near-edge structure and electronic structure of  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$  and  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$* , Phys. Rev. B **41**, 131 (1990).
- [107] M. Brinkmann, T. Rex, H. Bach und K. Westerholt, *Extended superconducting concentration range observed in  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$* , Phys. Rev. Lett. **74**, 4927 (1995).
- [108] A. J. Schultz, J. D. Jorgensen, J. L. Peng und R. L. Greene, *Single-crystal neutron-diffraction structures of reduced and oxygenated  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$* , Phys. Rev. B **53**, 5157 (1996).
- [109] P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, A. J. Schultz, J. L. Peng und R. L. Greene, *Evidence of apical oxygen in  $Nd_2CuO_y$  determined by single-crystal neutron diffraction*, Phys. Rev. B **49**, 15322 (1994).
- [110] F. Prado, A. Caneiro, A. Serquis und J. Briatico, *Thermogravimetric study of the reduction step in  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}Cu_{1.01}O_y$  as a function of the oxygen partial pressure*, Solid State Comm. **94**, 75 (1995).
- [111] E. Moran, A. I. Nazzari, T. C. Huang und J. B. Torrance, *Extra oxygen in electron superconductors: Ce and Th doped  $Nd_2CuO_{4+\delta}$  and  $Gd_2CuO_{4+\delta}$* , Physica C **160**, 30 (1989).
- [112] E. Wang, J.-M. Tarascon, L. H. Greene, G. W. Hull und W. R. McKinnon, *Cationic substitution and role of oxygen in the n-type superconducting  $T'$  system  $Nd_{2-y}Ce_yCuO_z$* , Phys. Rev. B **41**, 6582 (1990).
- [113] K. Suzuki, K. Kishio, T. Hasegawa und K. Kitazawa, *Oxygen nonstoichiometry of the  $(Nd, Ce)_2O_{4-\delta}$  system*, Physica C **166**, 357 (1990).
- [114] J. S. Kim und D. R. Gaskell, *The phase stability diagrams for the system  $Nd_2CuO_{4-\delta}$  and  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$* , Physica C **209**, 381 (1993).
- [115] J. M. Tarascon, E. Wang, L. H. Greene, R. Ramesh, B. G. Bagley, G. W. Hull, P. F. Miceli, Z. Z. Wang, D. Brawner und N. P. Ong, *On the crystal growth and chemistry of the new electron-type superconducting oxides*, Physica C **162-164**, 285 (1989).
- [116] Y. Idemoto und K. Fueki, *Defect thermodynamics of  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$* , Jap. J. Appl. Phys. **30**, 2471 (1991).
- [117] O. G. Singh, B. D. Padalia, O. Prakash, K. Suba, A. V. Narlikar und L. C. Gupta, *Phase diagram for the electron-doped  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$  superconducting system*, Physica C **219**, 156 (1994).
- [118] D. H. Wu, J. Mao, S. N. Mao, J. L. Peng, X. X. Li, T. Venkatesan, R. L. Greene und S. M. Anlage, *Temperature dependence of penetration depth and surface resistance of  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$* , Phys. Rev. Lett. **70**, 85 (1993).
- [119] S. M. Anlage, D.-H. Wu, J. Mao, S. N. Mao, X. X. Xi, T. Venkatesan, J. L. Peng und R. L. Greene, *Electrodynamics of  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ : comparison with Nb and  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* , Phys. Rev. B **50**, 523 (1994).
- [120] Y. Iye. Transport properties of high  $T_c$  cuprates. In: D. E. Ginsberg (Hrsg.), *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, Bd. 3, S. 285. World Scientific, Singapore, 1992.
- [121] M. A. Crusellas, J. Fontcuberta, S. Piñol, J. Beille und T. Grenet, *Transport properties of  $Ln_{2-x}Ce_xCuO_4$  single crystals under high pressure*, Physica C **209**, 537 (1993).

- [122] N. P. Ong. The Hall effect and its relation to other transport phenomena in the normal state of the high-temperature superconductors. In: D. E. Ginsberg (Hrsg.), *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, Bd. 2, S. 459. World Scientific, Singapore, 1990.
- [123] Z. Z. Wang, T. R. Chien, N. P. Ong, J. M. Tarascon und E. Wang, *Positive Hall coefficient observed in single-crystal  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$  at low temperatures*, Phys. Rev. B **43**, 3020 (1991).
- [124] S. J. Hagen, J. L. Peng, Z. Y. Li und R. L. Greene, *In-plane transport properties of single-crystal  $R_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$  ( $R = Nd, Sm$ )*, Phys. Rev. B **43**, 13606 (1991).
- [125] S. J. Hagen, X. Q. Xu, W. Jiang, J. L. Peng, Z. Y. Li und R. L. Greene, *Transport and localization in  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$  crystals at low doping*, Phys. Rev. B **45**, 515 (1992).
- [126] M. Suzuki, S. Kubo, K.-I. Ishiguro und K. Haruna, *Hall coefficient for oxygen-reduced  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$* , Phys. Rev. B **50**, 9434 (1994).
- [127] W. Jiang, S. N. Mao, X. X. Xi, X. Jiang, J. L. Peng, T. Venkatesan, C. J. Lobb und R. L. Greene, *Anomalous transport properties in superconducting  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4\pm\delta}$* , Phys. Rev. Lett. **73**, 1291 (1994).
- [128] W. Jiang, S. N. Mao, X. X. Xi, X. Jiang, J. L. Peng, T. Venkatesan, C. J. Lobb und R. L. Greene, *Unusual properties of  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4\pm\delta}$  with varying oxygen concentration*, Physica C **235-240**, 1403 (1994).
- [129] M. Brinkmann, K. Westerholt und H. Bach, *Systematics of the electronic transport properties in the metallic state of  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$  single crystals*, Physica C **235-240**, 1365 (1994).
- [130] P. Seng, J. Diehl, S. Klimm, S. Horn, R. Tidecks, K. Samwer, H. Hänsel und R. Gross, *Hall effect and magnetoresistance in  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$  films*, Phys. Rev. B **52**, 3071 (1995).
- [131] X. Q. Xu, S. N. Mao, W. Jiang, J. L. Peng und R. L. Greene, *Oxygen dependence of the transport properties of  $Nd_{1.78}Ce_{0.22}CuO_{4\pm\delta}$* , Phys. Rev. B **53**, 871 (1996).
- [132] P. Fournier, E. Maiser und R. L. Greene. Current research issues for the electron-doped cuprates. In: *Proceedings of the NATO summer school on 'the gap symmetry and fluctuations in high- $T_c$  superconductors'*, Cargèse (Corse), September 1997.
- [133] W. Jiang, X. Q. Xu, S. J. Hagen, J. L. Peng, Z. Y. Li und R. L. Greene, *Anisotropic normal-state magnetothermopower of superconducting  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$  crystals*, Phys. Rev. B **4873**, 657 (1993).
- [134] W. Jiang, X. Q. Xu, S. J. Hagen, J. L. Peng, Z. Y. Li und R. L. Greene, *Anomalous normal state magnetothermopower of electron-doped  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4+\delta}$  crystals*, J. of Supercond. **7**, 773 (1994).
- [135] X.-Q. Xu, S. J. Hagen, W. Jiang, J. L. Peng, Z. Y. Li und R. L. Greene, *Thermoelectric power of  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  crystals*, Phys. Rev. B **45**, 7356 (1992).
- [136] P. Fournier, X. Jiang, W. Jiang, S. N. Mao, T. Venkatesan, C. J. Lobb und R. L. Greene, *Thermomagnetic transport properties of  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4+\delta}$  films: evidence for two types of charge carriers*, Phys. Rev. B **56**, 14149 (1997).

- [137] J. E. Hirsch und F. Marsiglio, *Hole superconductivity: review and some new results*, Physica C **162–164**, 591 (1989).
- [138] J. E. Hirsch und F. Marsiglio, *Hole superconductivity in oxides: a two-band model*, Phys. Rev. B **43**, 424 (1991).
- [139] Y. J. Uemura, W. J. Kossler, X. H. Yu, J. R. Kempton, H. E. Schone, D. Opie, C. E. Strohach, D. C. Johnston, M. S. Alvarez und D. P. Goshorn, *Antiferromagnetism of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  studied by muon-spin rotation*, Phys. Rev. Lett. **59**, 1045 (1987).
- [140] V. L. Sobolev, H. L. Huang, I. M. Vitebskii, A. N. Knigavko und Y. G. Pashkevich, *Spin-reorientation phase transition in  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  in an external magnetic field: unusual manifestations of magnetoelastic coupling*, Phys. Rev. B **48**, 3417 (1993).
- [141] T. R. Thurston, M. Matsuda, K. Kakurai, K. Yamada, Y. Endoh, R. J. Birgeneau, P. M. Gehring, Y. Hidaka, M. A. Kastner, T. Murakami und G. Shirane, *Antiferromagnetic spin correlations in  $(\text{Nd,Pr})_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$* , Phys. Rev. Lett. **65**, 263 (1990).
- [142] T. Thio, T. R. Thurston, N. W. Preyer, P. J. Picone, M. A. Kastner, H. P. Jenssen, D. R. Gabbe, C. Y. Chen, R. J. Birgeneau und A. Aharony, *Antisymmetric exchange and its influence on the magnetic structure and conductivity of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$* , Phys. Rev. B **38**, 905 (1988).
- [143] E. Maousakis, *The spin- $\frac{1}{2}$  Heisenberg antiferromagnet on a square lattice and its application to the cuprous oxides*, Rev. Mod. Phys. **63**, 1 (1991).
- [144] S. Chakravarty, B. I. Halperin und D. R. Nelson, *Low-temperature behavior of two-dimensional quantum antiferromagnets*, Phys. Rev. Lett. **60**, 1057 (1988).
- [145] S. Chakravarty, B. I. Halperin und D. R. Nelson, *Two-dimensional quantum Heisenberg antiferromagnet at low temperatures*, Phys. Rev. B **39**, 2344 (1989).
- [146] K. Yamada, K. Kakurai, Y. Endoh, T. R. Thurston, M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, G. Shirane, Y. Hidaka und T. Murakami, *Spin-dynamics in the two-dimensional quantum antiferromagnet  $\text{La}_2\text{CuO}_4$* , Phys. Rev. B **40**, 4557 (1990).
- [147] P. Hasenfratz und F. Niedermayer, *The exact correlation length of the antiferromagnetic  $d = 2 + 1$  Heisenberg model at low temperatures*, Phys. Lett. B **268**, 231 (1991).
- [148] I. W. Sumarlin, J. W. Lynn, T. Chattopadhyay, S. N. Barilo und D. I. Zhigunov, *Dispersion of the magnetic excitations of Pr ions in  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$* , Physica C **219**, 195 (1994).
- [149] B. Keimer, N. Belk, R. J. Birgeneau, A. Cassanho, C. Y. Chen, M. Greven, M. A. Kastner, A. Aharony, Y. Endoh, R. W. Erwin und G. Shirane, *Magnetic excitations in pure, lightly doped and weakly metallic  $\text{La}_2\text{CuO}_4$* , Phys. Rev. B **46**, 14034 (1992).
- [150] S. Skanthakumar, H. Zhang, T. W. Clinton, W.-H. Li, J. W. Lynn, Z. Fisk und S.-W. Cheong, *Magnetic phase transitions and structural distortion in  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$* , Physica C **160**, 124 (1989).
- [151] S. Skanthakumar, J. W. Lynn, J. L. Peng und Z. Y. Li, *Observation of noncollinear magnetic structure for the Cu spins in  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  - type systems*, Phys. Rev. B **47**, 6173 (1993).
- [152] I. W. Sumarlin, J. W. Lynn, T. Chattopadhyay, S. N. Barilo, D. I. Zhigunov und J. L. Peng, *Magnetic structure and spin dynamics of the Pr and Cu in  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$* , Phys. Rev. B **51**, 5824 (1995).

- [153] T. Chattopadhyay, J. W. Lynn, N. Rosov, T. E. Grigereit, S. N. Barilo und D. I. Zhigunov, *Magnetic ordering in  $\text{Eu}_2\text{CuO}_4$* , Phys. Rev. B **49**, 9944 (1994).
- [154] S.-W. Cheong, J. D. Thompson und Z. Fisk, *Properties of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and related compounds*, Physica C **158**, 109 (1989).
- [155] G. H. Hwang, J. H. Sieh, J. C. Ho und H. C. Ku, *Calorimetric study of copper ordering in the  $T'$  ( $214$ ) system*, Physica C **201**, 171 (1992).
- [156] R. Saez-Puche, M. Norton, T. R. White und W. S. Glaunsinger, *Magnetic properties of the semiconducting lanthanide cuprates  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  and their interpretation: evidence for a new series of planar copper antiferromagnets*, J. Solid State Chem. **50**, 281 (1983).
- [157] A. T. Boothroyd, S. M. Doyle, D. McK. Paul und R. Osborn, *Crystal field excitations in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  and related  $n$ -type superconductors*, Phys. Rev. B **45**, 10075 (1992).
- [158] C. L. Seaman, N. Y. Ayoub, T. Bjørnholm, E. A. Early, S. Ghamaty, B. W. Lee, J. T. Markert, J. J. Neumeier, P. K. Tsai und M. B. Maple, *Magnetic and superconducting properties of the electron-doped compounds  $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$  ( $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ;  $\text{M}=\text{Ce}, \text{Th}$ )*, Physica C **159**, 391 (1989).
- [159] M. F. Hundley, J. D. Thompson, S.-W. Cheong, Z. Fisk und S. B. Oseroff, *Specific heat and anisotropic magnetic susceptibility of  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  and  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$  crystals*, Physica C **158**, 102 (1989).
- [160] D. Rao, M. Tovar, S. B. Oseroff, D. C. Vier, S. Schultz, J. D. Thompson, S.-W. Cheong und Z. Fisk, *Crystal-field and exchange interactions of dilute  $\text{Gd}^{3+}$  ions in  $\text{Eu}_2\text{CuO}_4$* , Phys. Rev. B **38**, 8920 (1988).
- [161] J. D. Thompson, S.-W. Cheong, S. E. Brown, Z. Fisk, S. B. Oseroff, M. Tovar, D. C. Vier und S. Schultz, *Magnetic properties of  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$  crystals*, Phys. Rev. B **39**, 6660 (1989).
- [162] Y. Dalichaouch, M. C. de Andrade und M. B. Maple, *Synthesis, transport and magnetic properties of  $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  single crystals ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}$ )*, Physica C **218**, 309 (1993).
- [163] I. W. Sumarlin, S. Skanthakumar, J. W. Lynn, J. L. Peng, Z. Y. Li, W. Jiang und R. L. Greene, *Magnetic ordering of  $\text{Sm}$  in  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$* , Phys. Rev. Lett. **68**, 2228 (1992).
- [164] W. Henggeler, G. Cuntze, J. Mesot, M. Klauda, G. Saemann-Ischenko und A. Furrer, *Neutron spectroscopic evidence for cluster formation and percolative superconductivity in  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ )*, Europhys. Lett. **29**, 233 (1995).
- [165] U. Staub, P. Allenspach, A. Furrer, H. R. Ott, S.-W. Cheong und Z. Fisk, *Crystal-field excitations in  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$* , Solid State Comm. **75**, 431 (1990).
- [166] S. Jandl, P. Dufour, T. Strach, T. Ruf, M. Cardona, V. Nekvasil, C. Chen und B. M. Wanklyn, *Raman study of intermultiplet crystal-field excitations in  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$* , Phys. Rev. B **52**, 15558 (1995).
- [167] W. Henggeler, T. Chattopadhyay, B. Roessli, D. I. Zhigunov, S. N. Barilo und A. Furrer, *Dispersion of the  $\Gamma_6^{(1)} - \Gamma_6^{(2)}$  Nd crystal field excitation in  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$* , Z. Phys. B **99**, 465 (1996).
- [168] E. S. R. Gopal. *Specific heat at low temperatures*. Plenum Press, New York, 1966.

- [169] W. Henggeler, T. Chattopadhyay, P. Thalmeier, P. Vorderwisch und A. Furrer, *Spin wave excitations of Nd in Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>*, Europhys. Lett. **34**, 537 (1996).
- [170] T. Brugger. Spezifische Wärme von Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> bei tiefen Temperaturen. Diplomarbeit, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Festkörperphysik, 1993.
- [171] R. J. Elliot. *Magnetic Properties of Rare Earths*. Plenum Press, London, 1972.
- [172] J. L. Peng, Z. Y. Li und R. L. Greene, *Growth and characterization of high-quality single crystals of R<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-y</sub> (R=Nd, Sm)*, Physica C **177**, 79 (1991).
- [173] S. Piñol, J. Fontcuberta, C. Miravittles und D. McK. Paul, *Crystal growth and phase diagrams for the Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-CuO system*, Physica C **165**, 265 (1990).
- [174] M. Brinkmann, T. Rex, H. Bach und K. Westerholt, *Crystal growth of high-T<sub>c</sub> superconductors Pr<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4+δ</sub> with substitutions of Ni and Co for Cu*, J. Cryst. Growth **163**, 369 (1996).
- [175] M. Matsuda, Y. Endoh und Y. Hidaka, *Crystal growth and characterization of Pr<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>*, Physica C **179**, 347 (1991).
- [176] A. R. Drews, M. S. Osofsky, H. A. Hoff, J. L. Peng, Z. Y. Li, R. L. Greene und T. A. Vanderah, *Phase segregation of cerium in Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-y</sub>*, Physica C **200**, 122 (1992).
- [177] E. F. Skelton, A. R. Drews, M. S. Osofsky, S. B. Qadri, J. Z. Hu, T. A. Vanderah, J. L. Peng und R. L. Greene, *Direct observation of microscopic inhomogeneities with energy-dispersive diffraction of synchrotron-produced x-rays*, Science **263**, 1416 (1994).
- [178] O. G. Singh, C. S. Harendranath, O. Prakash und B. D. Padalia, *Direct experimental evidence for the local oxygen non-stoichiometry in electron-doped Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>4-δ</sub>*, Solid State Comm. **100**, 721 (1996).
- [179] Dr. P. Adelman (Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Festkörperphysik) übernahm freundlicherweise die Herstellung und Charakterisierung der polykristallinen Proben.
- [180] R. J. Cava, H. Takagi, R. M. Fleming, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., P. Bordet, M. Mazzeo, B. Batlogg und L. W. Rupp Jr., *Metal atom stoichiometry in the electron-doped superconductor (Nd, Ce)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>*, Physica C **199**, 65 (1992).
- [181] R. F. Jardim, L. Ben-Dor und M. B. Maple, *Preparation, formation kinetics, and properties of polycrystalline Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4-y</sub> obtained from a sol-gel precursor*, J. Alloys Comp. **199**, 105 (1993).
- [182] M. Hillberg. *μSR-Untersuchungen der magnetischen Korrelationen in elektrondotierten Kupratverbindungen und in dem halb magnetischen Halbleiter Hg<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Se*. Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 1997.
- [183] R. F. Jardim, E. A. Early und M. B. Maple, *Properties of polycrystalline Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4-y</sub> prepared under different conditions*, J. Alloys Comp. **221**, 1 (1995).
- [184] STOE Röntgendiffraktometer (Karlsruhe): Cu-kα-Strahlung.
- [185] H. M. Rietveld, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, J. Appl. Cryst. **2**, 65 (1969).
- [186] R. A. Young (Hrsg.). *The Rietveld Method*. Oxford University Press, Oxford, 1993.

- [187] E. F. Paulus, I. Yehia, H. Fuess, J. Rodriguez, T. Vogt, J. Ströbel, M. Klauda und G. Saemann-Ischenko, *Crystal structure refinement of  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  ( $x=0.05-0.30$ ) by x-ray (205K) and neutron (1.5K) powder diffraction*, Solid state comm. **73**, 791 (1990).
- [188] Y. Hidaka und M. Suzuki, *Growth and anisotropic superconducting properties of  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$  single crystals*, Nature **338**, 635 (1989).
- [189] J. M. Tarascon, E. Wang, L. H. Greene, B. G. Bagley, G. W. Hull, S. M. D'Egidio, P. F. Miceli, Z. Z. Wang, T. W. Jing, J. Clayhold, D. Brawner und N. P. Ong, *Growth, structural, and physical properties of superconducting  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$  crystals*, Phys. Rev. B **40**, 4494 (1989).
- [190] A. Cassanho, D. R. Gabbe und H. P. Jenssen, *Growth of single crystals of pure and Ce-doped  $Nd_2CuO_4$* , J. Cryst. Growth **96**, 999 (1989).
- [191] W. Sadowski, H. Hagemann, M. Francois, H. Bill, M. Peter, E. Walker und K. Yvon, *Growth of single crystals, thermal dependency of lattice parameters and Raman scattering in the  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$  system*, Physica C **170**, 103 (1990).
- [192] L. Zhang, J. Z. Liu, M. D. Lan, P. Klavins und R. N. Shelton, *Single crystal growth of  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$* , Physica C **174**, 431 (1991).
- [193] S. Uji und H. Aoki, *Effects of Ce substitution and reduction on conduction in  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  single crystals*, Physica C **199**, 231 (1992).
- [194] J. L. Peng, R. N. Shelton und H. B. Radousky, *Preparation of and magnetic scattering in  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$* , Sol. State Comm. **71**, 479 (1989).
- [195] J.-L. Peng. Center for Superconductivity Research, Department of Physics, University of Maryland, College Park, MD, USA. Private Mitteilung.
- [196] J. Markl, J. P. Ströbel, M. Klauda und G. Saemann-Ischenko, *Preparation of  $Ln_{2-x}Ce_xCu_1O_{4-\delta}$  single crystals ( $Ln=Nd, Sm$ ) by a modified flux flow method*, J. Cryst. Growth **113**, 395 (1991).
- [197] J. Markl. *Kristallzucht, Struktur, Mikrogefüge und Eigenschaften supraleitender Phasen dotierter Oxocuprate der  $T'$ -Systeme  $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$  ( $Ln = Nd, Sm$ )*. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg, 1994.
- [198] Rigaku Röntgendiffraktometer (University of Maryland): Cu-k $\alpha$ -Strahlung, Kristallmonochromator.
- [199] Lambda-Physik LPX 300: KrF Excimer Laser,  $\lambda = 248$  nm, 20 nsec, 10 Hz pulses, 1.5 J/cm<sup>2</sup>.
- [200] D. B. Chrisey und G. K. Hubler (Hrsg.). *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Wiley, New York, 1994.
- [201] A. Gupta, G. Koren, C. C. Tsuei, A. Segmüller und T. R. McGuire, *Deposition of epitaxial thin films of  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$  by laser ablation*, Appl. Phys. Lett. **55**, 1795 (1989).
- [202] S. N. Mao, X. X. Xi, S. Bhattacharya, Q. Li, T. Venkatesan, J. L. Peng, R. L. Greene, J. Mao, D. H. Wu und S. M. Anlage, *Deposition and reduction of  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$  superconducting thin films*, Appl. Phys. Lett. **61**, 2356 (1992).
- [203] S N. Mao, X. X. Xi, S. Bhattacharya, Q. Li, J. L. Peng, J. Mao, D. H. Wu, S. M. Anlage, R. L. Greene und T. Venkatesan, *Oxidation and reduction during fabrication of high quality  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$* , IEEE Trans. Appl. Superconductivity **3**, 1552 (1993).

- [204] S. N. Mao, X. X. Xi, Q. Li, T. Venkatesan, D. Prasad Beesabathina, L. Salamanca-Riba und X. D. Wu, *Superconducting and structural properties of  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$  thin films on perovskite and fluorite substrates*, J. Appl. Phys. **75**, 2119 (1994).
- [205] S. N. Mao. *Fabrication, characterization, and properties of  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$  thin films and heterostructures*. Dissertation, Department of Physics, University of Maryland, 1996.
- [206] Diese Präzisionsmessungen der magnetischen Wechselfeldsuszeptibilität wurden von Prof. Dr. F. M. Araújo-Moreira (Center for Superconductivity Research, Department of Physics, University of Maryland, College Park, MD, USA) durchgeführt.
- [207] D.-H. Wu, E. Maiser, S. M. Anlage und R. L. Greene. Center for Superconductivity Research, Department of Physics, University of Maryland, College Park, MD, USA. Unveröffentlichte Resultate.
- [208] D. Prasad Beesabathina, L. Salamanca-Riba, S. N. Mao, X. X. Xi und T. Venkatesan, *Microstructure of laser-deposited superconducting  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$  films*, Appl. Phys. Lett. **62**, 3022 (1993).
- [209] Y.-X. Li und L. Salamanca-Riba. Center for Superconductivity Research, Materials and Nuclear Engineering Department, University of Maryland, College Park, MD, USA. Private Mitteilung.
- [210] S. A. Howard und R. L. Snyder, *An evaluation of some profile models and the optimization procedures used in profile fitting*, Adv. X-ray Anal. **26**, 73 (1983).
- [211] S. A. Howard und R. L. Snyder. "SHADOW" algorithm for analytical profile fitting. Technischer Bericht des New York State College of Ceramics, Alfred, NY, USA, 1985.
- [212] A. Brown und J. W. Edmonds, *The fitting of powder diffraction profiles to an analytical expression and the influence of line broadening factors*, Adv. X-ray Anal. **23**, 361 (1980).
- [213] A. Taylor und H. Sinclair, *On the determination of lattice parameters by the Debye-Scherrer method*, Proc. Phys. Soc. **57**, 126 (1945).
- [214] J. B. Nelson und D. P. Riley, *An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals*, Proc. Phys. Soc. **57**, 160 (1945).
- [215] H. Krischner. *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*. Vieweg, Braunschweig, 1980.
- [216] Die Aufnahme der Spektren wurde von Dr. P. M. Piccoli (Department of Geology, University of Maryland, College Park, MD, USA) vorgenommen.
- [217] J. I. Goldstein, A. D. Romig, Jr., D. E. Newbury, C. E. Lyman, P. Echlin, C. Fiori, D. C. Joy und E. Lifshin. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists and Geologists*. Plenum Press, New York, 2nd Aufl., 1992.
- [218] JEOL JXA-840A: Elektronenmikroskop mit EDX/WDX-Einrichtung.
- [219] M. J. Drake und D. F. Weill, *New rare earth element standards for electron microprobe analysis*, Chem. Geology **10**, 179 (1972).
- [220] R. A. Waldo. An iteration procedure to calculate film compositions and thicknesses in electron-probe microanalysis. In: D. E. Newbury (Hrsg.), *Microbeam Analysis. Proceedings of the 23. MAS conference*, S. 310, San Francisco, 1988. San Francisco Press.
- [221] R. A. Waldo. FORTRAN-Programm "GMRFILM". Erhältlich durch die Microbeam Analysis Society (MAS) via world wide web: <http://www.microanalysis.org>.

- [222] E. Maiser, P. Fournier, R. L. Greene und G. Czjzek. Unveröffentlichte Resultate.
- [223] M. Hillberg, M. A. C. de Melo, H. H. Klauß, W. Wagener, F. J. Litterst, P. Adelman und G. Czjzek,  *$\mu$ SR on the novel heavy-fermion system  $Nd_{2-y}Ce_yCuO_4$* , Hyperfine Int. **104**, 221 (1997).
- [224] M. Loewenhaupt, P. Fabi, S. Horn, P. v. Aken und A. Severing, *Low-energy magnetic excitations in  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$* , J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 1293 (1995).
- [225] M. Loewenhaupt, A. Metz, N. M. Pyka, D. McK. Paul, J. Martin, V. H. M. Duijn, J. J. M. Franse, H. Mutka und W. Schmidt, *High resolution neutron scattering study of low-energy magnetic excitations in  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$* , Ann. Physik **5**, 197 (1996).
- [226] W. Henggeler, T. Chattopadhyay, B. Roessli, P. Vorderwisch, P. Thalmeier, D. I. Zhigunov, S. N. Barilo und A. Furrer, *Neutron spectroscopy of  $4f$  collective magnetic excitations in  $R_{2-x}Ce_xCuO_4$  ( $R=Nd, Pr$ )*, Phys. Rev. B **55**, 1269 (1997).
- [227] O. V. Lounasmaa. *Experimental Principles and Methods Below 1 K*. Academic Press, London, 1974.
- [228] F. Pobell. *Matter and Methods at Low Temperatures*. Springer, Berlin, 1992.
- [229] T. Schreiner. *Kalorimetrische Messungen an  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  bei tiefen Temperaturen*. KfK-Bericht Nr. 4986, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Festkörperphysik, 1992.
- [230] A. Cezairliyan. Specific heat of solids. In: C. Y. Ho (Hrsg.), *CINDAS Data Series on Materials Properties*, Bd. 1-2. Hemisphere Publishing, New York, 1988.
- [231] A. Rohrbacher. Bau eines AC-Suszeptometers für Suszeptibilitätsmessungen im Millikelvinbereich in einem top-loading Mischkryostaten. Diplomarbeit, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Festkörperphysik, 1989.
- [232] T. Woisczyk. Suszeptibilitäts- und Widerstandsmessungen an  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  und  $(Nd_{1-x}La_x)_{2-y}Ce_yCuO_4$  im Temperaturbereich  $4\text{ K} < T < 300\text{ K}$ . Diplomarbeit, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Festkörperphysik, 1995.
- [233] R. I. Joseph, *Ballistic demagnetizing factor in uniformly magnetized cylinders*, J. Appl. Phys. **37**, 4639 (1966).
- [234] R. I. Joseph, *Ballistic demagnetizing factor in uniformly magnetized rectangular prisms*, J. Appl. Phys. **38**, 2405 (1967).
- [235] E. T. Swartz, *Charcoal-pumped  $^3\text{He}$  cryostats for storage dewars*, Rev. Sci. Instrum. **58**, 881 (1987).
- [236] C. M. Lederer und V. S. Shirley (Hrsg.). *Table of Isotopes*. Wiley & Sons, New York, 7th Aufl., 1978.
- [237] G.-Q. Zheng, Y. Kitaoka, Y. Oda und K. Asayama, *NMR observation in  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$* , J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 1910 (1989).
- [238] Y. Hidaka, Y. Tajima, K. Sugiyama, F. Tomiyama, A. Yamagishi, M. Date und M. Hikita, *Two-dimensional weak localization in electron high- $T_c$  superconductor  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$  under high magnetic field*, J. Phys. Soc. Jap. **60**, 1185 (1991).
- [239] W. Jiang, J. L. Peng, Z. Y. Li und R. L. Greene, *Transport properties of  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4+\delta}$  crystals before and after reduction*, Phys. Rev. B **47**, 8151 (1993).

- [240] A. Amato, D. Jaccard, J. Flouquet, F. Lapiere, J. L. Tholence, R. A. Fisher, S. E. Lacy, J. A. Olsen und N. E. Phillips, *Thermodynamic and transport properties of CeCu<sub>6</sub>*, J. Low Temp. Phys. **68**, 371 (1987).
- [241] C. D. Bredl, S. Horn, F. Steglich, B. Lüthi und R. M. Martin, *Low-temperature specific heat of CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and CeAl<sub>3</sub>: coherence effects in Kondo lattice systems*, Phys. Rev. Lett. **52**, 1982 (1984).
- [242] N. Ravindran, T. Sarkar, G. Rangarajan und V. Sankaranarayanan, *Magnetic susceptibility and specific heat of Pr<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-y</sub>*, J. Supercond. **8**, 641 (1995).
- [243] P. Gutsמידl, G. Wolff und K. Andres, *Evidence for antiferromagnetic interactions in the high-temperature superconductor La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4-y</sub>*, Phys. Rev. B **36**, 4043 (1987).
- [244] C. C. Tsuei, A. Gupta und G. Koren, *Quadratic temperature dependence of the in-plane resistivity in superconducting Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> — Evidence for fermi-liquid normal state*, Physica C **161**, 415 (1989).
- [245] M. A. Crusellas, J. Fontcuberta, S. Piñol, T. Grenet und J. Beille, *Temperature dependence of the resistivity and its anisotropy in n-type Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> single crystal*, Physica C **180**, 313 (1991).
- [246] G. F. Giuliani und J. J. Quinn, *Lifetime of a quasiparticle in a two-dimensional electron gas*, Phys. Rev. B **26**, 4421 (1982).
- [247] K. Kadowaki und S. B. Woods, *Universal relationship of the resistivity and specific heat in heavy-fermion compounds*, Solid State Comm. **58**, 507 (1986).
- [248] A. Sumiyama, Y. Oda, H. Nagano, Y. Ōnuki, K. Shibusaki und T. Komatsubara, *Coherent Kondo state in a dense Kondo substance: Ce<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>Cu<sub>6</sub>*, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 1294 (1986).
- [249] X. Q. Xu. *Transport properties of Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> and RNiO<sub>3</sub> (R = La, Pr)*. Dissertation, Department of Physics, University of Maryland, 1996.
- [250] U. Rauchschwalbe, F. Steglich, A. de Visser und J. J. M. Franse, *Magneto-resistance of Ce-based Kondo lattices: CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and CeAl<sub>3</sub>*, J. Magn. Magn. Mater. **63 & 64**, 347 (1987).
- [251] K. Samwer und K. Winzer, *Magneto-resistivity of the Kondo-system (La, Ce)B<sub>6</sub>*, Z. Phys. B **25**, 269 (1976).
- [252] P. Schlottmann, *Bethe-ansatz solution of the ground-state of the SU(2j + 1) Kondo (Coqblin-Schrieffer) model: magnetization, magneto-resistance and universality*, Z. Phys. B **51**, 223 (1983).
- [253] B. Batlogg, D. J. Bishop, E. Bucher, B. Golding, Jr., A. P. Ramirez, Z. Fisk, J. L. Smith und H. R. Ott, *Superconductivity and heavy fermions*, J. Magn. Magn. Mater. **63 & 64**, 441 (1987).
- [254] D. L. Cox und N. Grewe, *Transport properties of the Anderson lattice*, Z. Phys. B **71**, 321 (1988).
- [255] A. Lorek, N. Grewe und F. B. Anders, *Magnetotransport in heavy fermion compounds*, Solid State Comm. **78**, 167 (1991).

- [256] A. K. Nigam und A. K. Majumdar, *Magnetoresistance in canonical spin glasses*, Phys. Rev. B **27**, 495 (1983).
- [257] A. K. Nigam, R. K. Ray, T. M. Srinivasan und A. K. Majumdar, *Transverse magnetoresistance in  $\underline{\text{AgMn}}$  in the spin glass regime*, J. Appl. Phys. **50**, 7361 (1979).
- [258] A. K. Nigam und A. K. Majumdar, *Anomalous magnetoresistance in  $\underline{\text{AgMn}}$  in spin glass*, J. Appl. Phys. **50**, 1712 (1979).
- [259] S. Senoussi, *New information on the spin-glass state of  $\underline{\text{AuFe}}$  from transport measurements*, J. Phys. F: Met. Phys. **10**, 2491 (1980).
- [260] A. Mookerjee, *Magnetoresistance of spin-glass alloys*, J. Phys. F: Met. Phys. **10**, 1559 (1980).
- [261] S. K. Das, R. S. Tripathi und S. K. Joshi, *Transverse magnetoresistance in spin-glass alloys*, Phys. Rev. B **25**, 1921 (1982).
- [262] M. Inoue, K. Sadahiro und H. Negishi, *Transport studies on relaxation behavior in spin-glass phase of itinerant magnetic intercalate  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$* , J. Magn. Magn. Mater. **98**, 60 (1991).
- [263] F. Lapierre, P. Haen, R. Briggs, A. Hamzic, A. Fert und J. P. Kappler, *Hall effect in heavy fermion systems*, J. Magn. Magn. Mater. **63 & 64**, 338 (1987).
- [264] K. Winzer, *Temperature- and magnetic field dependence of the Hall effect in the heavy fermion system  $\text{CeCu}_6$* , Z. Phys. B **64**, 159 (1986).
- [265] M. Hadžić-Leroux, A. Hamzić, A. Fert, P. Haen, F. Lapierre und O. Laborde, *Hall effect in heavy-fermion systems:  $\text{UPt}_3$ ,  $\text{UAl}_2$ ,  $\text{CeAl}_3$ ,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$* , Europhys. Lett. **1**, 579 (1986).
- [266] A. Fert und P. M. Levy, *Theory of the Hall effect in heavy-fermion compounds*, Phys. Rev. B **36**, 1907 (1987).
- [267] S. P. McAlister und C. M. Hurd, *Skew scattering of electrons in a spin glass*, Solid State Comm. **19**, 881 (1976).
- [268] S. P. McAlister und C. M. Hurd, *Anomalous Hall effect in some typical spin glass alloys*, J. Phys. F: Met. Phys. **8**, 239 (1978).
- [269] A. Fert und A. Friedrich, *Skew scattering by rare-earth impurities in silver, gold and aluminium*, Phys. Rev. B **13**, 397 (1976).
- [270] Y. Ōnuki, T. Yamazaki, T. Omi, I. Ukon, A. Kobori und T. Komatsubara, *Anomalous Hall effect in the  $f$ -electron system: Ce compounds*, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 2126 (1989).
- [271] V. V. Moshchalkov, F. G. Aliev, N. B. Brandt, E. Fawcett, V. Kovachik und M. K. Zalyaljutdinov, *Hall effect in Kondo lattices in the coherent regime*, Solid State Comm. **61**, 161 (1987).
- [272] Y. Ōnuki, T. Yamazaki, I. Ukon, T. Komatsubara, A. Umezawa, W. K. Kwok, G. W. Crabtree und D. G. Hinks, *Anomalous Hall effect in the  $f$ -electron system: U compounds*, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 2119 (1989).
- [273] P. Coleman, P. W. Anderson und T. V. Ramakrishnan, *Theory for the anomalous Hall constant of mixed-valence systems*, Phys. Rev. Lett. **55**, 414 (1985).

- [274] S. Tornow, V. Zevin und G. Zwicknagl, *Heavy fermions and superconductivity in doped cuprates*, Ann. Phys. **5**, 501 (1996).
- [275] J. Igarashi, K. Murayama und P. Fulde, *Magnetic impurity coupled to a strongly-correlated electron system in two dimensions*, Phys. Rev. B **52**, 15966 (1995).
- [276] R. Kubo und T. Toyabe. A stochastic model for low-field resonance and relaxation. In: R. Blinc (Hrsg.), *Magnetic Resonance and Relaxation*, S. 810. North-Holland, Amsterdam, 1967.
- [277] L. D. Landau und E. M. Lifshitz. *Statistical Physics*, Bd. XII, Teil 1. Pergamon Press, 1980.
- [278] R. Kubo, *The fluctuation-dissipation theorem*, Rep. Prog. Phys. **29**, 255 (1966).
- [279] M. Abe, K. Kumagai, S. Awaji und T. Fujita, *Cu-NMR studies of  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$* , Physica C **160**, 8 (1989).
- [280] K. Murayama und J.-I. Igarashi, *A multiple scattering theory for a magnetic impurity coupled to quantum antiferromagnets in quasi-two dimensions*, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1157 (1997).
- [281] D. P. Arovas und A. Auerbach, *Functional integral theories of low-dimensional quantum Heisenberg models*, Phys. Rev. B **38**, 316 (1988).
- [282] D. Bohm und D. Pines, *A collective description of electron interactions: III. Coulomb interactions in a degenerate electron gas*, Phys. Rev. **92**, 609 (1953).
- [283] W. Henggeler, T. Chattopadhyay, P. Thalmeier, B. Rössli, P. Vorderwisch und A. Furrer, *Magnetic excitations of Nd in  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  ( $x = 0$  and 0.13)*, Physica B **234–236**, 703 (1997).
- [284] B. Velický, S. Kirkpatrick und H. Ehrenreich, *Single-site approximations in the electronic theory of simple binary alloys*, Phys. Rev. **175**, 747 (1968).
- [285] P. Soven, *Coherent-potential model of substitutional disordered alloys*, Phys. Rev. **156**, 809 (1967).
- [286] N. M. Pyka, M. Loewenhaupt, A. Metz und N. T. Hien, *Magnetic correlations in heavy fermion  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$* , Physica B **234–236**, 808 (1997).
- [287] N. M. Pyka, M. Loewenhaupt, A. Metz und N. T. Hien. Magnetische Korrelationen in dem Schwer-Fermionen System  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ . Poster, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Münster, März 1997.
- [288] N. M. Pyka, M. Loewenhaupt, A. Metz und N. T. Hien. Unveröffentlichte Resultate.
- [289] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura und S. Uchida, *Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors*, Nature **375**, 561 (1995).
- [290] J. M. Tranquada, *Stripe correlations of spins and holes in cuprate superconductors*, J. Supercond. **9**, 397 (1996).
- [291] J. M. Tranquada, J. D. Axe, N. Ichikawa, Y. Nakamura, S. Uchida und B. Nachumi, *Neutron-scattering study of stripe-phase order of holes and spins in  $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$* , Phys. Rev. B **54**, 7489 (1996).

- [292] J. M. Tranquada, J. D. Axe, N. Ichikawa, A. R. Moodenbaugh, Y. Nakamura und S. Uchi-  
da, *Coexistence of, and competition between, superconductivity and charge-stripe order in*  
 *$La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$* , Phys. Rev. Lett. **78**, 338 (1997).
- [293] J. Zaanen und A. M. Oleś, *Striped phase in the cuprates as a semiclassical phenomenon*,  
Ann. Physik **5**, 224 (1996).
- [294] J. Zaanen, M. L. Horbach und W. van Saarloos, *Charged domain-wall dynamics in doped*  
*antiferromagnets and spin fluctuations in cuprate superconductors*, Phys. Rev. B **53**, 8671  
(1996).
- [295] H. Eskes, R. Grimberg, W. van Saarloos und J. Zaanen, *Quantizing charged magnetic*  
*domain walls: strings on a lattice*, Phys. Rev. B **54**, R724 (1996).
- [296] C. J. Pethick und D. Pines. Heavy electron superconductivity: from 1 K to 90 K to ? In:  
S. A. Wolf und V. Z. Kresin (Hrsg.), *Novel Superconductivity, Proceedings of the Inter-*  
*national Workshop on Novel Mechanisms of Superconductivity*, New York, 1987. Plenum  
Press.
- [297] M. Brinkmann, H. Somnitz, H. Bach und K. Westerholt, *Resistance anisotropy in strongly*  
*anisotropic high- $T_c$  superconductors*, Physica C **217**, 418 (1993).
- [298] M. Brinkmann, T. Rex, M. Stief, H. Bach und K. Westerholt, *Residual resistivity and*  
*oxygen stoichiometry in  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$  single crystals*, Physica C **269**, 76 (1996).

# Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Rietschel für die Aufnahme am Institut für Nukleare Festkörperphysik, die Ermöglichung dieser Arbeit und die Übernahme des Hauptreferates.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. H. v. Löhneysen für die freundliche Übernahme des Korreferats, seine Diskussionsbereitschaft und die stets konstruktive Kritik bei der Interpretation der Messungen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Czjzek für die Anregung zu dieser interessanten und vielschichtigen Arbeit und die hervorragende wissenschaftliche Betreuung während der letzten vier Jahre. Ich habe wesentlich von seiner großen Erfahrung und seinem mitreißenden Enthusiasmus profitiert. Seine guten Kontakte zu Rick Greene und Jay Peng ebneten den Weg zu meinem einjährigen Forschungsaufenthalt am Center for Superconductivity Research, University of Maryland, USA, dessen teilweise Finanzierung freundlicherweise der Deutsche Akademische Austauschdienst im Rahmen eines Doktorandenstipendiums übernahm.

Mit der Einladung nach College Park, Maryland eröffnete mir Herr Prof. Dr. R. L. Greene die großartige Chance, den Forschungsbetrieb in den USA kennenzulernen. Größter Freiraum bei der Verwirklichung meiner Ideen und die Möglichkeit uneingeschränkter Nutzung aller Einrichtungen des Center for Superconductivity Research waren selbstverständlich und haben wesentlich zur Erweiterung meines fachlichen Horizontes und zum Fortkommen meiner Arbeit beigetragen. Die Einstellung als Faculty Research Assistant sicherte die Anschlußfinanzierung nach Ablauf meines Stipendiums. Herzlichen Dank für alles, für die freundliche Hilfe in den vielen wissenschaftlichen und alltäglichen Fragen, den Ansporn und die großzügige Gastfreundschaft, die meinen Aufenthalt so angenehm und erfolgreich verlaufen ließen!

Vielen Dank den Mitarbeitern des Center for Superconductivity Research für meine schnelle Integration, die stetige Hilfsbereitschaft und die offene, motivierende Atmosphäre:

Allen voran möchte ich Dr. Patrick Fournier für die freundschaftliche, engagierte Zusammenarbeit, seine stete Diskussionsbereitschaft und die tatkräftige Unterstützung, insbesondere während der zahllosen „Nachtschichten“ bedanken. Dir und France-Line auch vielen Dank für die Mühe nach unserer Rückkehr nach Karlsruhe!

Dr. J. L. Peng versorgte mich schon vor der Reise mit hervorragenden Einkristallen und führte mich in die Kunst der Filmpräparation ein. Dank an Z.-Y. Li und Dich auch für die zuverlässige Bereitstellung des Targetmaterials.

Prof. Dr. „Venky“ T. Vekatesan möchte ich, stellvertretend für seine Filmpräparationsgruppe, für die herzliche Aufnahme und die konstruktive Zusammenarbeit danken. Besonderer Dank gilt Zoran Trajanovic, Dr. M. „Raj“ Rajeswari, Vitali Talyanski und Dr. Chuhee Kwon für die Kooperation im Laserlabor und die hilfreichen Antworten auf meine endlosen Fragen. Ohne die Weitergabe Eures Erfahrungsschatzes wäre ich nie so schnell voran gekommen!

Prof. Dr. Fernando M. Araujo-Moreira führte die Präzisions-Suszeptibilitätsmessungen der  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ -Filme durch und sorgte stets für gute Stimmung im Labor. Dafür vielen Dank!

Dr. Paola Barbara und Brian Straughn brachten mir die Technik der Photolithographie bei und verschafften mir Zugang zum Reinraum des Department of Electrical Engineering. Herzlichen Dank für die vielen Tips! Ich danke Doug Benson und Brian zudem für die zuverlässige Beratung in technischen und Computerfragen in College Park.

Prof. Dr. S. M. Anlage und Dr. D.-H. Wu sei für die Bestimmung des Mikrowellen-Oberflächenwiderstands, Dr. Phillip M. Piccoli (Department of Geology) für die Durchführung der WDX-Messungen und Dr. Doran D. Smith für die freundliche Überlassung des  $\text{He}^3$ -Dippers gedankt.

Ich danke den Mitarbeitern des Instituts für Nukleare Festkörperphysik, insbesondere der Arbeitsgruppe „Kalorimetrie und Magnetometrie“ für das gute Arbeitsklima und die wohlwollende Unterstützung in allen Phasen dieser Arbeit:

Dr. Thomas Schreiner und Dr. W. Mexner bin ich zu Dank für die Mitwirkung an diesem Projekt und die Hilfe im Kryolabor verpflichtet. Thomas weihte mich in die Welt der Tieftemperaturphysik, die Bedienung des Mischkryostaten und die Durchführung der Messungen ein. Wolfgang verschaffte uns neue Impulse bei der Einkristallzucht und führte die  $C_p(T, B)$ - und  $\rho(T, B)$ -Meßreihen an den  $\text{Pr}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ -Proben während meiner Abwesenheit weiter.

Den „Mesoskopikern“ danke ich für die reibungslose Zusammenarbeit am Mischkryostaten und die Hilfe beim „Stange-schleppen“. Bei Dr. Roland Schäfer möchte ich mich zudem für die sorgfältige Auswertung der Magnetowiderstandsdaten zur schwachen Lokalisierung und seine Beratung auch über diesen Themenbereich hinaus, bei Anke Sypli für die wertvolle Starthilfe bei der Bedienung des Kryostaten danken.

Die Präparation erstklassigen Sintermaterials lag in Karlsruhe in den erfahrenen Händen von Dr. Peter Adelman. Bei Fragen zur Chemie fand ich bei ihm immer ein offenes Ohr.

Weiterhin danke ich Thomas Woiczyc für die Bestimmung der Wechselfeldsuszeptibilität der NCCO-Sinterproben oberhalb von 4 K, Dr. J. Markl (Universität Erlangen) für die freundliche Überlassung des überdotierten PCCO-Polykristalls, Bernd Burbulla für die stets zuverlässige Versorgung des Karlsruher Kryostaten mit Kühl- und Schmiermitteln und den Zuschnitt der Polykristallproben sowie Christof Steinleitner und Matthias Stenzel für die engagierte Hilfe bei allen Computerproblemen in Karlsruhe.

Diese Arbeit entstand in enger Zusammenarbeit mit Prof. Dr. P. Fulde und Mitarbeitern (MPI für Physik komplexer Systeme, Dresden) und Prof. Dr. G. Zwicknagl und Mitarbeitern (MPI für Festkörperforschung, Stuttgart), die sich um die theoretische Interpretation verdient gemacht haben, Prof. Dr. F. J. Litterst und Matthias Hillberg (TU Braunschweig), deren  $\mu\text{SR}$ -Messungen einen außerordentlich wichtigen Beitrag lieferten, und Prof. Dr. M. Loewenhaupt (TU Dresden), Dr. Albert Metz (HMI Berlin) und Dr. Niels M. Pyka (ILL Grenoble), die uns bezüglich Neutronenstreuung weiterbrachten, im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie geförderten Projektes „Elektronische Korrelationen und Magnetismus“. Danke für diese stimulierende Kooperation!

Ich danke dem Forschungszentrum Karlsruhe für die Förderung durch ein dreijähriges Promotionsstipendium.

Herzlichen Dank meinen Eltern für die Ermöglichung meines Studiums, für ihr Vertauen und die Gewährleistung finanzieller Sicherheit.

Ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Gaby, die mich durch alle Höhen und Tiefen in dieser Zeit begleitet hat, für Geduld, Ansporn, Verständnis und all die liebevolle Unterstützung.