

Hochdrucksynthese und Experimente zur
Einkristallzüchtung der Spin-Leiter Verbindungen
 SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Achim Löffert
aus Offenbach am Main

Frankfurt am Main
2006
(D F 1)

Vom Fachbereich Physik der Johann Wolfgang Goethe–Universität
als Dissertation angenommen

Erster Gutachter: Prof. Dr. Wolf Aßmus

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Michael Lang

Dekan: Prof. Dr. Wolf Aßmus

Datum der Disputation: 16. Juni 2006

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Stand der Forschung	3
1.1 Zur Physik von Spinleiter-Verbindungen	3
1.1.1 Eindimensionale Ketten	3
1.1.2 Gekoppelte Ketten, Leitern	4
1.2 Kristallstrukturen von SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$	8
1.3 Phasenbeziehungen im System SrO-CuO	11
1.4 Herstellung von SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$	14
1.5 Die verwandten Systeme $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ und $\text{Sr}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1+\delta}$. . .	17
2 Die Hochdrucksynthese	20
2.1 Grundlagen und Überblick	20
2.2 Aufbau der Belt-Pressen	25
2.3 Probenvorbereitung und experimentelle Durchführung	28
2.3.1 Herstellung des Tiegels	28
2.3.2 Anpassen des Innenaufbaus	30
2.3.3 Start eines Hochdruckexperiments	31
2.3.4 Versuchsende und Probenextraktion	32
3 Zur Wahl des Tiegelmaterials	34
3.1 Anforderungen an das ideale Tiegelmateriale	35
3.2 Versuche zur Eignung verschiedener Tiegelmateriale	36
3.2.1 Verschiedene Metalle	36
3.2.2 Oxidkeramiken und andere Werkstoffe	38

3.2.3	MgO-Einkristalle	39
3.3	Die Doppeltiegelkonstruktion	42
4	Charakterisierungsmethoden	45
4.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	45
4.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	46
4.2.1	Z-Kontrast	46
4.2.2	Wellenlängendispersive Röntgenanalyse (WDX)	47
4.3	Laue-Methode	48
5	Herstellung von SrCu₂O₃ und Sr₂Cu₃O₅	49
5.1	Herstellung des Ausgangsmaterials	49
5.2	Die Wahl des Drucks und des Temperaturfeldes	52
5.3	Synthese und Einkristallzüchtung	54
5.3.1	Vorüberlegungen	54
5.3.2	Synthese durch Festkörperreaktion	55
5.3.3	Einkristallzüchtung von SrCu ₂ O ₃ und Sr ₂ Cu ₃ O ₅	56
5.3.4	Züchtung von Sr ₂ Cu ₃ O ₅	65
5.4	Reaktionen im System SrO-CuO-MgO und SrO-CuO-Pt	67
5.4.1	Sr ₂ CuO ₂ (CO ₃)	67
5.4.2	Reaktionen mit MgO und Pt	68
5.4.3	SrO/SrO ₂	72
6	Ergebnisse	74
6.1	Stabilität von SrCu ₂ O ₃	74
6.1.1	Thermische Stabilität	74
6.1.2	Chemische Stabilität	75
6.1.3	Stabilität gegenüber Druck	75
6.2	Die Phasentstehung und neue Phasen	77
6.2.1	Die ‚243‘-Phase	77
6.2.2	Die neue ‚235‘-Phase	78
6.2.3	Das Phasendiagramm	79
6.3	Thermische Ausdehnung	81

6.4	Untersuchungen mit optischen Verfahren	84
6.4.1	Ramanstreuung an SrCu_2O_3 – Messmethode	84
6.4.2	Ramanstreuung an SrCu_2O_3 – Ergebnisse	86
6.4.3	IR-Spektroskopie an SrCu_2O_3	90
6.5	Thermische Leitfähigkeit	94
6.6	Laue-Untersuchungen	95
7	Diskussion und Ausblick	98
7.1	Das Tiegelmaterial	98
7.2	Synthese und Kristallzuchtung	99
7.3	Diskussion der Messergebnisse	100
	Zusammenfassung	102
	Anhang: Alle Hochdruckversuche	103
	Literaturverzeichnis	105
	Eigene Veröffentlichungen	113
	Danksagung	115
	Lebenslauf	117

Abbildungsverzeichnis

1.1	Leitern mit $n = 2$ und $n = 3$ Leiterbeinen (schematisch)	5
1.2	Reichweite der Spinkorrelationen für geradzahlige (a) und ungeradzahlige (b) Leitern.	6
1.3	Magnetische Suszeptibilität von SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$	7
1.4	Berechnung der Suszeptibilität für verschiedene Anzahlen von Leiterbeinen	7
1.5	Blick entlang der c -Achse von SrCu_2O_3	9
1.6	Blick entlang der c -Achse von $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$	9
1.7	Phasendiagramm des Systems SrO-CuO bei Normaldruck.	12
1.8	Isothermer Schnitt des Sr-Cu-O Phasendiagramms bei 900°C	12
1.9	Pseudobinäres Phasendiagramm des Systems SrO-CuO bei 3 GPa.	14
1.10	Die ‚Cubic anvil Cell‘.	15
1.11	Hypothetisches Phasendiagramm bei 6 GPa.	16
1.12	$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$: Blick entlang der Leitern und Ketten in c -Richtung.	17
1.13	Blick auf die drei Schichten in b -Richtung: Ketten, Sr-Lagen, Leitern.	17
1.14	Übersicht über die Verbindungen bei Normaldruck, Hochdruck und Hochdruck mit hohem Sauerstoffpartialdruck	18
2.1	Variation der Freien Enthalpie G und der Enthalpie H zweier Phasen mit der Temperatur.	22
2.2	Aufgespannte Fläche der Freien Enthalpie im P - T - G -Raum.	22
2.3	P - T -Diagramm von Platin (a) und CaF_2 (b)	23
2.4	Schematischer Aufbau einer Multi-Anvil Presse.	24
2.5	Schematischer Aufbau einer Diamantstempelzelle.	24
2.6	Schematischer Aufbau der Belt-Presse.	26
2.7	Fotografie der Belt Anlage.	26

2.8	Deckelformer für den Deckel und den Boden der Platinkapsel . . .	29
2.9	Innenaufbau für ein Hochdruckexperiment	30
2.10	Explosionsdarstellung und Schnittzeichnung des Aufbaus für ein Hochdruckexperiment	31
2.11	Nach beendetem Hochdruckexperiment: Fotografien zum Ausbau der Probe	32
3.1	Axialer Schnitt eines Platintiegels im REM: Entwicklung der Reaktionsschicht.	37
3.2	Verschiedene Innentiegel als potentielle Tiegelwerkstoffe und Ergebnis eines Versuchs mit einem BN-Innentiegel	38
3.3	Benetzungsverhalten verschiedener polykristalliner Tiegelwerkstoffe mit einer Ba-Cu-O-Schmelze	40
3.4	Benetzung verschiedener einkristalliner Tiegelwerkstoffe mit einer Ba-Cu-O-Schmelze	40
3.5	Phasendiagramm von CuO-MgO: Experiment und Rechnung . . .	41
3.6	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Schnittbildes eines MgO-Tiegels im Kontakt mit dem Probenmaterial	42
3.7	Herstellung eines einkristallinen MgO-Tiegels auf der Drehbank. .	43
3.8	Bearbeitungsschritte zum einkristallinen MgO-Tiegel.	43
5.1	Röntgendiffraktogramme verschiedener Kalzinierungsschritte . . .	50
5.2	Beschleunigte Kalzinierung unter Anwesenheit von CuO	51
5.3	Simuliertes Temperaturprofil im Heizer und in der Probe. Axialer Schnitt.	53
5.4	REM-Aufnahmen nach reiner Festkörperreaktion zur Synthese . .	55
5.5	Diffraktogramm nach einer Festkörperreaktion zur Synthese von SrCu ₂ O ₃	56
5.6	REM-Aufnahmen nach reiner Festkörperreaktion zur Synthese . .	57
5.7	Schnittbild des Tiegels P24 (REM/Mikroskop).	59
5.8	Foto eines SrCu ₂ O ₃ -Kristalls	60
5.9	Schnittbild des Tiegels P26 (REM/Mikroskop)	61
5.10	Schnittbild des Tiegels P28 (REM/Mikroskop)	62
5.11	Serie von EPMA-Messungen entlang der Wachstumsrichtung von P28.	63
5.12	Schnittbild von Versuch P22 (REM)	64

5.13	Schnittbild von Versuch P37 (REM)	64
5.14	Schnittbild von Versuch P34 (REM)	66
5.15	REM-Aufnahmen mit Ausscheidungen von $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$	68
5.16	REM-Aufnahmen: Hinweise auf peritektische Umwandlung von Mg_2CuO_3 und CuO zu MgCu_2O_3	69
5.17	Ternäres Phasendiagramm des Systems MgO-SrO-CuO	70
5.18	REM-Aufnahmen einer Probe bei beschädigtem MgO -Innentiegel.	71
5.19	Ausschnitt des pseudo-ternären Phasendiagramms des Systems Sr-Cu-O	72
5.20	REM-Aufnahmen: Regelmäßiges Auftreten einzelner Nadeln	73
6.1	Auftragung der minimalen Versuchstemperatur gegen die Versuchsnummer.	75
6.2	Reversibler Phasenübergang von SrCu_2O_3 zu einer neuen Struktur. Gezeigt ist die Änderung des Volumens bei einer Änderung des Drucks.	76
6.3	Struktur einer neuen $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ -Modifikation	78
6.4	Temperaturabhängige Messungen der Gitterkonstanten von zwei verschiedenen Proben im Bereich von 20 K bis 900 K.	83
6.5	Schematischer Aufbau des DILOR-Labram-Spektrometers	84
6.6	Lage der Austauschkonstanten entlang der Sprossen, der Holme und im Ringaustausch in der ab-Ebene von SrCu_2O_3	85
6.7	Übersichts-Ramanspektrum bei $T = 295 \text{ K}$	86
6.8	Ramanspektren gemessen bei $T = 25 \text{ K}$ mit $\lambda = 488, 514$ und 633 nm in aa- und bb-Polarisation	87
6.9	Nichtphononischer Anteil der Ramanspektren, gemessen in den Anregungswellenlängen 633 nm , 514 nm und 488 nm	88
6.10	Prinzipzeichnung des Fourierspektrometers.	90
6.11	$105 \mu\text{m}$ -dickes Probenstück für IR-Messungen.	91
6.12	Transmission und Absorption einer $105 \mu\text{m}$ dicken SrCu_2O_3 -Probe bei Temperaturen zwischen 4 K und 400 K	92
6.13	Näherungsweise berechnete Absorption der SrCu_2O_3 -Probe bei 4 K im Vergleich mit den entsprechenden Daten der ‚Telefonnummer-Verbindungen‘ $\text{La}_{5,2}\text{Ca}_{8,8}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ und $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	93
6.14	Probe für Messungen der thermischen Leitfähigkeit	94
6.15	Messung der thermischen Leitfähigkeit	95

6.16 Laueaufnahme	96
-----------------------------	----

Tabellenverzeichnis

1.1	Eigenschaften der RVB-, der Heisenberg und Néel-Beschreibung. . .	4
1.2	Übersicht über bisher publizierte Gitterkonstanten von SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$	10
1.3	Atompositionen von SrCu_2O_3	10
1.4	Atompositionen von $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$	10
1.5	Arbeiten zu den Phasenbeziehungen von SrO–CuO bei Normaldruck	13
2.1	Bemaßung des Platinröhrchens und des -blechs	28
3.1	Hochdruckversuche in der Literatur und eingesetztes Tiegelmateri- al	34
4.1	Standards für WDX-Messungen	47
4.2	Elementhäufigkeit in den Verbindungen SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.	48
5.1	Art und Reinheit der Ausgangsmaterialien.	51
5.2	Versuchsparameter bei erfolgreichem Einkristallwachstum	56
5.3	Neue Phase mit dem Elementverhältnis der 4-Bein-Leiter.	59
6.1	Neue Phase mit vermutetem Elementverhältnis von 2:4:3 (Sr:Cu:O)	77
6.2	Gitterparameter der neuen $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ -Phase	79
6.3	Atompositionen der neuen $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ -Phase	79
6.4	Netzebenenauswahl für die thermische Ausdehnung	82
6.5	Thermische Ausdehnungskoeffizienten, ermittelt aus Tief- und Hochtemperaturmessungen	83
6.6	Übersicht über die in Ramanspektrum auftretenden Peaks	86
7.1	Alle Synthese- und Züchtungsexperimente unter hohem Druck . . .	104

Einleitung

Die Entwicklung neuer Verfahren zur Materialherstellung ist für die Industrie und Wissenschaft von großer Bedeutung und somit Gegenstand intensiver Forschung. Ein Zweig dieser Verfahrenstechnik beschäftigt sich mit der Erzeugung und Nutzung von hohem Druck. Durch die Diamantsynthese und die Geochemie und -physik, als wissenschaftliche Leitthemen der Hochdruckforschung in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts, werden bestehende Methoden stetig verbessert und neue Techniken entwickelt.

Die Hochdruckforschung hat sich in den letzten Jahren dynamisch in die Breite und die Tiefe entwickelt, so dass hoher Druck heute für zahlreiche Zwecke eingesetzt wird: Neben der Analyse von oxydischen Phasengleichgewichten und anderen Herstellungsprozessen stehen heute verschiedene in-situ-Messverfahren zum Studium von druckabhängigen physikalischen Eigenschaften zur Verfügung. Techniken zur Erreichung eines immer höheren Maximaldrucks, wie z. B. die Diamantstempelzellen, wurden entwickelt und verfeinert. Sogar die Lebensmittelindustrie arbeitet an der Druckbehandlung zur Konservierung ihrer Produkte um deren Erwärmung zu umgehen.

Auch die Materialsynthese profitierte von der Steigerung der Möglichkeiten und der Weiterentwicklung der Anlagen. In der Chemie ist es seit langem üblich den Druck als Syntheseparameter einzusetzen, insbesondere um Phasengleichgewichte bei gasförmigen Reaktionspartnern zu verschieben. Unter anderem bei der Ammoniaksynthese wird dieses Verfahren großtechnisch praktiziert, allerdings bei vergleichsweise niedrigem Druck. Die Etablierung weiterer Hochdrucktechniken hat auch der Materialsynthese zahlreiche Impulse gegeben. Neue Verbindungen konnten mit dem Druck als zusätzlichem thermodynamischen Parameter neben der Temperatur zum Teil gezielt synthetisiert werden. Die reproduzierbare und vollständige Synthese von Verbindungen stellt allerdings spürbar höhere Anforderungen an die chemische und verfahrenstechnische Versuchsführung. Die Kristallisation, oder genauer, die gezielte Kristallzüchtung unter hohem Druck ist wegen der zahlreichen Schwierigkeiten generell nicht sehr verbreitet.

Ende der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts stand bei der intensiven Suche nach besseren Hochtemperatursupraleitern der Zufall Pate, als die Kette-Leiter-Verbindung $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ entdeckt wurde. Aufgrund der zahlreichen interessanten – insbesondere strukturellen und magnetischen – Eigenschaften, wurden diese Verbindung und deren dotierte Varianten eingehenden Untersuchungen unterzogen. Später stellte sich heraus, dass die beiden aus Kupfer und Sauerstoff gebildeten Ketten und Leitern als Strukturbestandteile auch in anderen Verbindungen grundsätzliche Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften zeigten. Diese Ergebnisse und darauf aufbauende Untersuchungen ähnlicher Phasen führten zu einem neuen Verständnis der Dimensionalität. Insbesondere die Erkenntnis, dass

die magnetischen Eigenschaften durch die Anzahl der Beine (Holme) einer antiferromagnetisch gekoppelten Spin-Leiter qualitativ festgelegt werden, war überraschend. Die Kreis schloss sich 1996 wieder, als bei einer stark Kalzium-dotierten $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung unter hohem Druck Supraleitung gemessen wurde. Da die Leitern das stromtragende Strukturelement darstellen, besteht großes Interesse an einer kristallinen Verbindung mit reiner Leiterstruktur.

Die Verbindungen SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ erfüllen diese Voraussetzungen und wurden bereits 1991 erstmals durch Hochdrucksynthese synthetisiert. Sie bestehen ausschließlich aus antiferromagnetisch gekoppelten Leitern mit zwei beziehungsweise drei Beinen, die durch 90° -Ebenen magnetisch voneinander entkoppelt sind. Die Strontium-Atome sind auch in Ebenen angeordnet und trennen die Leiter-Ebenen in der dritten Dimension. Die Herstellung einkristalliner Proben dieser Verbindungen unter hohem Druck und bei hohem Temperaturen bildet den Schwerpunkt dieser Arbeit.

Nach dem Stand der Forschung in Kap. 1 wird in Kap. 2 ein Überblick über Thermodynamik unter hohem Druck gegeben und die verwendete Presse vorgestellt. Dort wird auch auf die Durchführung und die Details der Vorbereitung eines Kristallzüchtungsexperiments eingegangen.

Die Züchtung dieser Materialien stellt besondere Stabilitätsbedingungen an das Tiegelmaterial. Diesen speziellen Anforderungen und der Lösung im Rahmen dieser Arbeit ist Kap. 3 gewidmet. Nach den verwendeten Charakterisierungsmethoden in Kap. 4 wird die Synthese und Einkristallzüchtung in Kap. 5 ausführlich beschrieben. Kap. 6 stellt die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen an den Proben dar. Kap. 7 enthält die Diskussion mit einem Ausblick. Nach der anschließenden Zusammenfassung sind im Anhang sind alle Hochdruckexperimente dokumentiert.

Kapitel 1

Stand der Forschung

In diesem Kapitel wird eine Einführung in die Physik von Spinleiter-Verbindungen gegeben und der Stand der Forschung zur Präparation dieser Materialien insbesondere unter hohem Druck dargestellt. Zunächst wird über das Modell und die damit einhergehenden magnetischen Eigenschaften von Spinleitern berichtet. Anschließend werden die Strukturen von SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ und die bekannten Phasenbeziehungen im System SrO-CuO , sowie die Literatur zur Herstellung von SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ zusammengefasst. Abschließend werden die verwandten Systeme der kombinierten Kette-Leiter-Verbindung $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ und der hochsauerstoffhaltigen homologen Reihe $\text{Sr}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1+\delta}$ diskutiert.

1.1 Zur Physik von Spinleiter-Verbindungen

Dagotto und Rice beschreiben in einem Übersichtsartikel, dass der Übergang von antiferromagnetischen 1D-Ketten zu 2D-Ebenen in den physikalischen –insbesondere in den magnetischen– Eigenschaften nicht stetig verläuft [Dagotto und Rice 1996]. Der Übergang von 1D zu 2D führt zum Modell der Spinleiter. Zum Verständnis des Modells der Spinleiter wird zuerst die 1D-Kette diskutiert und anschließend durch Einführung einer Kopplung der Ketten das Leitermodell vorgestellt und Messungen mit den Vorhersagen verglichen.

1.1.1 Eindimensionale Ketten

Eindimensionale Systeme sind intrinsisch starken Quantenfluktuationen unterworfen und zeigen ungewöhnliche Grundzustandseigenschaften. So besitzt die antiferromagnetische, homogene 1D-Kette, deren Eigenschaften seit Bethes Arbeit bekannt sind [Bethe 1931] selbst bei $T=0$ keinen magnetischen Grundzustand, da Quantenfluktuationen dominieren.

Haldane sagte 1983 voraus (bewiesen 1987), dass Ketten mit Spin-1-Atomen eine Lücke im magnetischen Anregungsspektrum besitzen. Dies stellt somit einen

erheblichen Unterschied zu Spin-1/2-Ketten dar, die ein kontinuierliches Anregungsspektrum aufweisen [Haldane 1983, Affleck u.a. 1987].

Besitzt eine homogene 1D-Kette mit lokalisierten Spins ($S=1/2$) eine antiferromagnetische (AF) Wechselwirkung, bildet sich der Néel-Zustand heraus, in dem alle Spins antiparallel orientiert sind. Dieser Zustand wird durch folgenden Hamilton-Operator beschrieben:

$$\mathcal{H} = J \sum_i \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+1} \quad (1.1)$$

mit $J (>0)$ als Austauschwechselwirkung. Wie zu erkennen ist, sind nur nächste Nachbarwechselwirkungen einbezogen. Das Anregungsspektrum ist kontinuierlich.

Das Modell der RVB-Beschreibung (Resonating Valence Bond) [Anderson 1987] beinhaltet eine sehr kurzreichweitige Wechselwirkung, in dem jeweils zwei Spins zu Singulett ($S=0$) zusammengefasst sind. Das führt dazu, dass dieses Modell keine langreichweitige Ordnung besitzt und sich als Spinflüssigkeit charakterisieren lässt. Diese kurzreichweitigen Korrelationen führen zu einem dimerartigen Zustand, der eine Energielücke besitzt.

Der Néel- und der RVB-Zustand lassen sich bei steigender Korrelationslänge ineinander überführen. Der Néel-Zustand wird dabei bei steigender Koordinationszahl und steigendem Spin zunehmend bevorzugt, da das System klassischer wird (d.h. an Dimensionalität zunimmt) und daher Quantenfluktuationen abnehmen.

Die AF-Heisenbergkette nimmt eine Zwischenstellung der beiden Beschreibungen ein, wie sich in der Tabelle 1.1 erkennen lässt.

RVB	Heisenberg	Néel
Bildung von Singulett	fehlende Untergittermagnetisierung, Singulettcharakter	antiferromagnetische Ordnung
kurzreichw. exp. abfallende WW	Abfall der WW mit Potenzgesetz	langreichw. Abfall der WW mit Potenzgesetz

Tabelle 1.1: Eigenschaften der RVB-, der Heisenberg und Néel-Beschreibung. (WW=Wechselwirkung)

1.1.2 Gekoppelte Ketten, Leitern

Koppelt man gleichartige Ketten, die sich in einer Ebene befinden, senkrecht zu ihrer Kettenrichtung, erhält man eine Spinleiter. Die Kopplungsstärke kann sich natürlich von der Intrakettenkopplung unterscheiden. Man schreibt daher für die Austauschkopplung in Kettenrichtung J_{\parallel} und für die Kopplung in den Sprossen

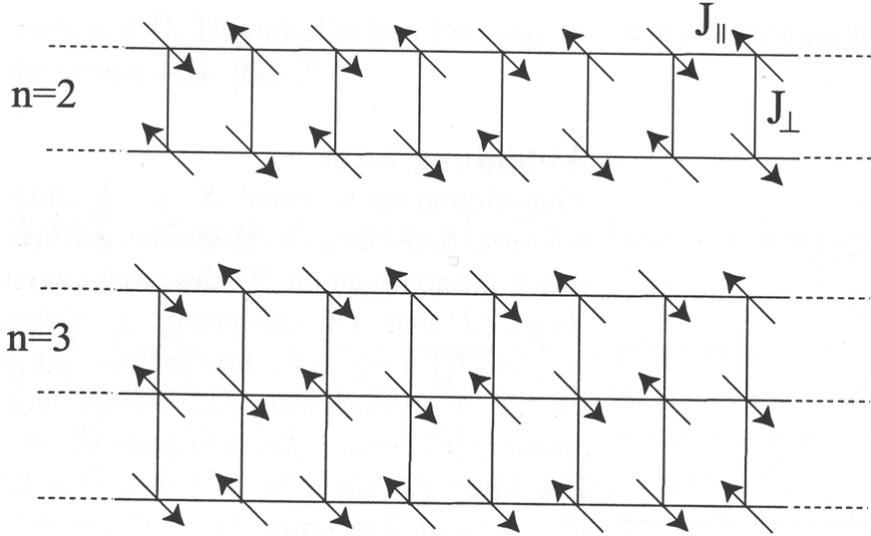


Abbildung 1.1: Leitern mit $n = 2$ und $n = 3$ Leiterbeinen mit Austauschkopplungen J_{\perp} und J_{\parallel} (schematisch), aus [Ammerahl 2000].

J_{\perp} . Ein Darstellung für eine 2-Bein- sowie eine 3-Bein-Leiter findet sich in Abb. 1.1.

Der vorausgegangene Hamiltonian wird daher nach [Johnson 1996] um ein Glied ergänzt zu

$$\mathcal{H} = J_{\parallel} \sum_i \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+1} + J_{\perp} \sum_i \mathbf{S}_i \mathbf{S}_k. \quad (1.2)$$

Jede Spinleiter mit $J_{\perp} > 0$ besitzt eine Lücke (Spin-Gap) zum ersten angeregten Zustand mit $S=1$ im magnetischen Anregungsspektrum [Barnes u.a. 1993]. Die Größen von J_{\perp} und J_{\parallel} sind nicht ab initio bekannt, können aber aus Messungen mit inelastischer Neutronenstreuung oder der Suszeptibilität bestimmt werden.

Für den Grenzfall $J_{\perp} \gg J_{\parallel}$ zerfällt die Leiter in ein Ensemble nicht wechselwirkender Dimere, da die Sprosskopplung dominiert. Die Dimere bilden $S=0$ Singulets und benötigen für die Anregung zum Triplett die Energie J_{\perp} . Aufgrund der exponentiell abklingenden Spinkorrelationen liegt ein System mit Spinflüssigkeitscharakter vor.

Im umgekehrten Fall $J_{\perp} \ll J_{\parallel}$ entkoppeln die Ketten zum oben angeführten Fall der freien Heisenberg-Ketten ohne Anregungslücke und mit abfallenden Spinkorrelationen nach einem Potenzgesetz.

In den meisten Fällen sind aber J_{\perp} und J_{\parallel} miteinander vergleichbar: $J_{\perp} \cong J_{\parallel}$. Dieser Fall ist erheblich schwieriger zu betrachten als die beiden vorgenannten, da hier weder exakte Lösungen bekannt sind, noch Störungsrechnung durchgeführt

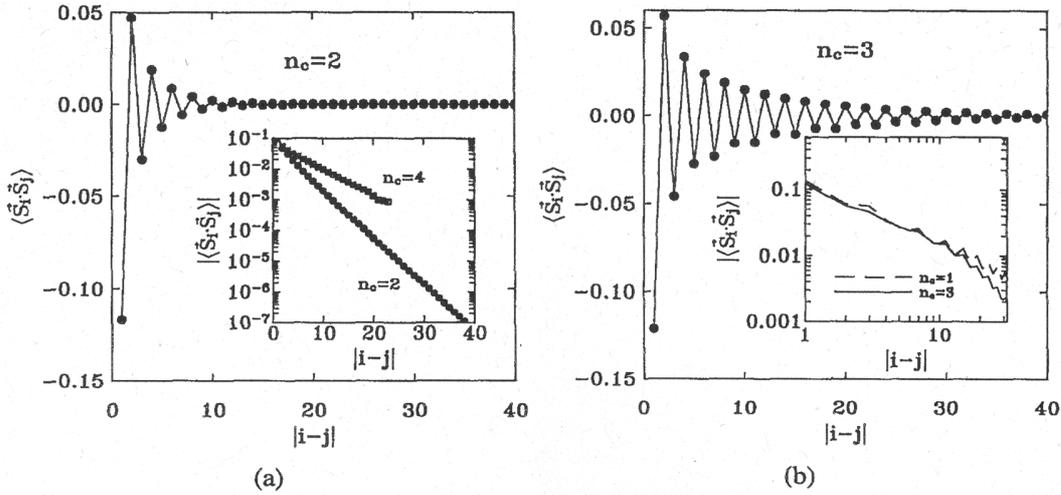


Abbildung 1.2: Reichweite der Spinkorrelationen für geradzahlige (a) und ungeradzahlige (b) Leitern. i und j bezeichnen jeweils einen bestimmten Spin, während $i-j$ demzufolge den Abstand zweier Spins angibt. Deutlich erkennbar ist die kürzere Wechselwirkungsreichweite der Leitern mit gerader Beinzahl, was auf einen RVB-Zustand hindeutet, [White u.a. 1994]. Inset: Korrelationslänge für verschiedene Beinzahlen (Holme) einer Leiter (n_C)

werden kann. Barnes berechnet mit numerischen Methoden und in Übereinstimmung mit Ergebnissen von White die Größe des Spin-Gaps zu $\Delta = J_{\perp}/2$ [Barnes u.a. 1993, White u.a. 1994].

Diese Ergebnisse beziehen sich nur auf 2-beinige Leitern. Für eine zunehmende Zahl von Beinen geht die Struktur in die 2D-Ebene über, die keine Lücke besitzt. Fügt man zuerst aber zwei weitere Beine der Struktur hinzu, ergeben sich spürbare Änderungen. White untersuchte 1994 auch die Spin-Korrelationen von mehrbeinigen Leitern [White u.a. 1994]. Die Anregungslücke muss als bekannte Eigenschaft im Übergang zu 2D verschwinden. Die Spinkorrelationen nehmen dann –bei geradzahliger Beinzahl– zu, wie das auch die Rechnungen von White in Abb. 1.2a und im Inset zeigen.

Wählt man eine ungerade Zahl von Leiterbeinen, z. B. 3 Beine, werden im Grenzfall $J_{\perp} \gg J_{\parallel}$ die Spins einer Sprosse ein $S=1/2$ -Dublett bilden und die Wechselwirkung zwischen den Sprossen zu einem effektiven J_{eff} führen und somit die Eigenschaften einer homogenen Heisenberg-Kette resultieren. Bei Spinleitern mit einer ungeraden Anzahl von Beinen existiert deshalb kein Spin-Gap. Die Spinkorrelationen sind in Abb. 1.2b gezeigt, im Inset ist der Abfall mit einem Potenzgesetz zu sehen.

Mit SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ existieren zwei Verbindungen, die dem idealen Modell einer Spinleiter recht nahe kommen, da sie nur aus Schichten von Leitern bestehen, die über $\langle(Cu - O - Cu) \approx 90^\circ$ -Bindungen praktisch magnetisch isoliert voneinander und stark frustriert sind. Schichten aus Strontium-Atomen dienen

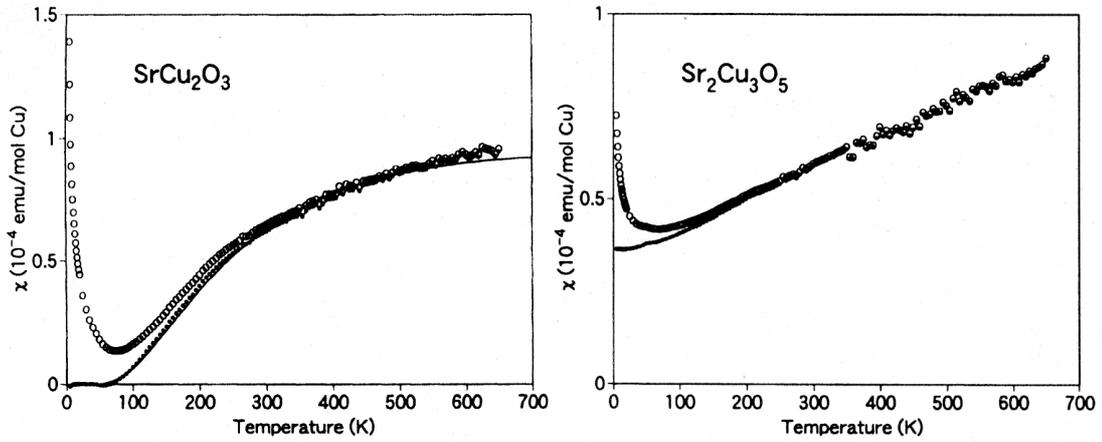


Abbildung 1.3: Magnetische Suszeptibilität von SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. Zu sehen sind die Rohdaten (Kreise; der Curie-Anteil ist abgezogen) und der Fit, aus [Azuma u.a. 1994].

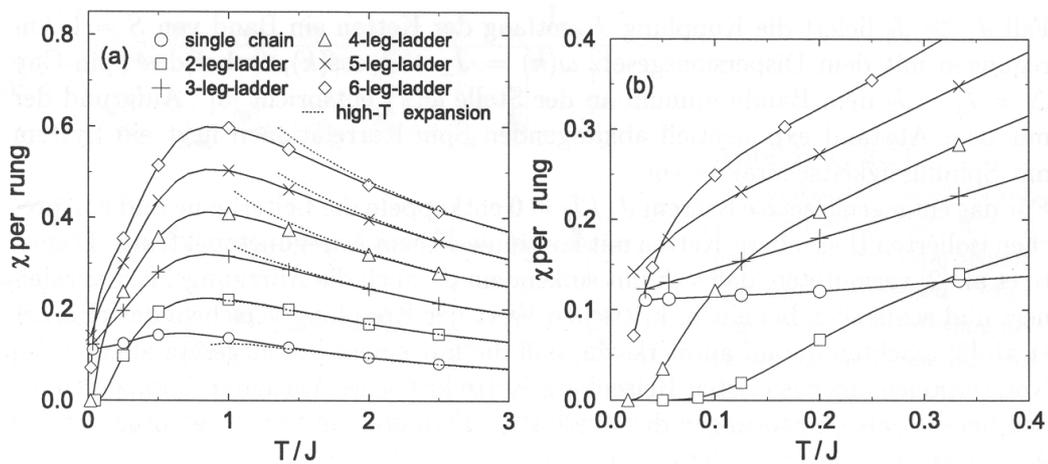


Abbildung 1.4: Berechnung der Suszeptibilität für verschiedene Anzahlen von Leiterbeinen. Im vergrößerten Ausschnitt (b) kann man klar die verschiedenen Grenzwerte für $T \rightarrow 0$ erkennen, aus [Frischmuth u.a. 1996].

als Trennschichten der Ca_2O_3 -Ebenen (s. auch Kapitel 1.2.).

1994 bestimmte Azuma die magnetische Suszeptibilität von SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ (Abb. 1.3) und weist experimentell nach, dass sich Spinleitern mit einer geraden beziehungsweise ungeraden Anzahl von Beinen prinzipiell unterschiedlich verhalten (s. auch [Kojima u.a. 1995] und [Ishida u.a. 1994]). Die Rechnungen von Frischmuth 1996 untermauern diese Messungen nochmals, wie in Abb. 1.4 zu sehen ist.

Die Verbindung zur Supraleitung wird offenbar, wenn Löcher in die Leitern eingefügt werden. Die Lochdotierung bewirkt eine Änderung der mittleren Valenz von Cu^{2+} und $S=1/2$ in Richtung Cu^{3+} und $S=0$. Dies entspricht der Bildung gebundener Zustände zwischen den Cu^{2+} -Ionen und den vorwiegend in den Sauerstofforbitalen lokalisierten Löchern. Diese Hybridisierung bindet also ein Loch recht fest an eine Gruppe aus quadratisch koordinierten Sauerstoffatomen, die ein Kupfer-Atom umgeben. Sie formen ein lokales (Zhang-Rice-)Singulett, da dies gegenüber dem Triplett die geringere Energie besitzt [Zhang und Rice 1988]. Die Bewegung dieses Singuletts im Festkörper, beziehungsweise den Elektronentransfer von $\text{Cu}^{2+} \longleftrightarrow \text{Cu}^{3+}$ beschreibt das t-J-Modell (t Hüpfamplitude), auf das aber hier nicht weiter eingegangen wird [Rice 1997].

Wegen des bosonischen Charakters der Lochpaare werden Spinleitern mit gerader Beinanzahl als gute Kandidaten für Hochtemperatursupraleitung angesehen. Allerdings blieben viele Experimente in dieser Hinsicht erfolglos (z.B. [Hiroi und Takano 1995]). Am erfolgreichsten waren bisher Messungen an $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, da diese Verbindung inhärent lochdotiert ist und neben CuO_2 -Ketten Leitern besitzt, die mit SrCu_2O_3 fast identisch sind. Bei Erhöhung der Ca-Dotierung oder externem Druck werden Löcher aus den Ketten in die Leitern transferiert. Supraleitung wurde erstmals von Uehara [Uehara u.a. 1996] unter 3GPa Druck und für $x=13.6$ bei 12K beobachtet. An dieser Verbindung konnten wegen der Verfügbarkeit guter Einkristalle ein breites Spektrum an Messungen durchgeführt werden (zur Übersicht [Dagotto 1999] und Referenzen darin).

1.2 Kristallstrukturen von SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$

Die Strukturen von SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ gehören beide zur Raumgruppe Cmmm und können einer Spin-Leiter Strukturklasse zugerechnet werden. Zu dieser Raumgruppe gehören auch eine Reihe weiterer Verbindungen wie $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$ an [van Smaalen 1999, Sekar u.a. 2001].

Im Falle von SrCu_2O_3 liegen entlang der a-Richtung zwei Cu-O-Ketten vor, die über ein Sauerstoffatom verbunden sind. Wie in Abb. 1.5 zu sehen ist, schließt sich an diese 2-Bein Leiter eine weitere 2-Bein Leiter an, die jedoch um eine halbe Elementarzelle in a-Richtung verschoben ist. Senkrecht zur Ebene, die die Leitern

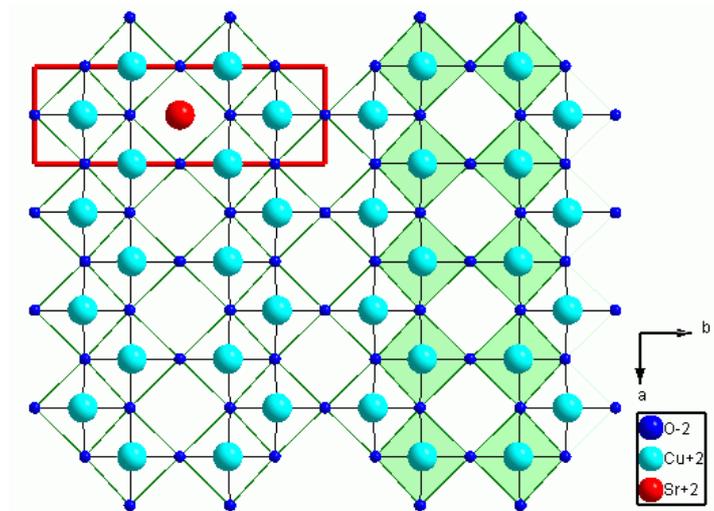


Abbildung 1.5: Struktur von SrCu_2O_3 . Die Blickrichtung ist parallel der c -Achse, also senkrecht zu den gestapelten Cu_2O_3 - und Strontium-Ebenen. Links oben ist die Einheitszelle mit einem Strontium-Atom in der Mitte zu sehen. Im übrigen Bild sind die Strontiumatome aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgespart. Es ist rechts im schattierten Block die Spin-Leiter zu erkennen, wie auch in der Mitte und links.

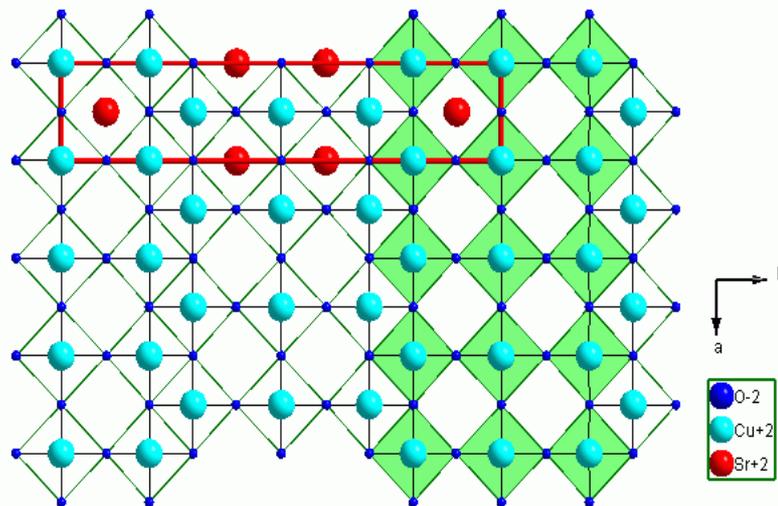


Abbildung 1.6: Struktur von $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. Der Aufbau ist ganz analog zu SrCu_2O_3 , nur bilden hier drei Holme eine Leiter.

aufspannen, befindet sich eine Lage von Strontium-Atomen, darauf wieder eine Leiterebene aus Cu_2O_3 .

Die Struktur von $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ ist ebenso aufgebaut wie SrCu_2O_3 und ist in Abb. 1.6 zu sehen. Hier sind drei CuO-Ketten verbunden, bevor die Verschiebung in a-

Quelle	Verbindung	a [Å]	b[Å]	c [Å]
Hiroi 1991	SrCu ₂ O ₃	3.934	11.573	3.495
Kazakov 1997	SrCu ₂ O ₃	3.9291(5)	11.554(1)	3.4894(1)
Kobayashi 1997	SrCu ₂ O ₃	3.9299(5)	11.5615(4)	3.4926(1)
Johnson 2000-1	SrCu ₂ O ₃	3.9300(1)	11.561(4)	3.4925(1)
Hiroi 1991	Sr ₂ Cu ₃ O ₅	3.931	19.408	3.495
Kazakov 1997	Sr ₂ Cu ₃ O ₅	3.9314(8)	19.404(1)	3.4606(2)
Kobayashi 1997	Sr ₂ Cu ₃ O ₅	3.9301(1)	19.4016(5)	3.4605(1)
Johnson 2000-1	Sr ₂ Cu ₃ O ₅	3.9292(1)	19.396(5)	3.4600(1)
Karpinski 1999	Sr ₂ Cu ₃ O ₅ *)	3.9299(5)	19.392(5)	3.4358(5)
Berg 1999	SrCu ₂ O ₃ , Sr ₂ Cu ₃ O ₅	k.A.	k.A.	k.A.

Tabelle 1.2: Übersicht über bisher publizierte Gitterkonstanten von SrCu₂O₃ und Sr₂Cu₃O₅. *) 4.3(8)% Ca enthalten.

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Sr	0.0000	0.0000	0.5000	Sr	0.0000	0.0000	0.5000
Cu	0.0000	0.3333	0.0000	Cu	0.0000	0.3348(5)	0.0000
O1	0.5000	0.0000	0.0000	O1	0.5000	0.0000	0.0000
O2	0.0000	0.1667	0.0000	O2	0.0000	0.1728(24)	0.0000

Tabelle 1.3: Atompositionen von SrCu₂O₃. Links: selbst aus Angaben von [Hiroi u.a. 1991] ermittelt, aus [Johnson u.a. 2000-1] (rechts).

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Sr	0.5000	0.1005	0.5000	Sr	0.0000	0.3987	0.5000
Cu1	0.0000	0.0000	0.0000	Cu1	0.0000	0.0000	0.0000
Cu2	0.0000	0.1987	0.0000	Cu2	0.0000	0.1996	0.0000
O1	0.5000	0.0000	0.0000	O1	0.5000	0.0000	0.0000
O2	0.0000	0.1011	0.0000	O2	0.0000	0.1028	0.0000
O3	0.5000	0.2031	0.0000	O3	0.0000	0.3001	0.0000

Tabelle 1.4: Atompositionen von Sr₂Cu₃O₅. Angaben von [Kazakov u.a. 1997] (links) und [Johnson u.a. 2000-1] (rechts). Bei den Plätzen ‚Sr‘ und ‚O3‘ sind andere Plätze der gleichen Wyckhoff-Position gewählt worden. Bis auf Bruchteile beschreiben sie die gleichen Platzpositionen.

Richtung eintritt. Daraus folgt auch, dass die Gitterkonstanten der Einheitszelle in den Richtungen a und c fast mit SrCu₂O₃ übereinstimmen, nur in b-Richtung ist durch das dritte Bein eine merkliche Vergrößerung zu beobachten. Hierzu sei auf die Übersicht über die bisher publizierte Gitterkonstanten in Tabelle 1.2 und die Atompositionen in den Tabellen 1.3 und 1.4 verwiesen.

1.3 Phasenbeziehungen im System SrO–CuO

Die Untersuchung und die gezielte Darstellung von Strontiumkupferoxiden wurde wesentlich durch die Arbeiten von Teske und Müller-Buschbaum 1969/70 geprägt, die in einer Artikelreihe fast alle heute bekannten stabilen Verbindungen synthetisiert oder vorhergesagt haben (so auch SrCu_2O_3) [Teske und Müller-Buschbaum 1969, 1970-1, 1970-2]. Die Verbindungen im System Sr-Cu-O wurden in den späten 80er Jahren wieder verstärkt Untersuchungen zur Phasenbildung und Thermodynamik unterzogen, als im System BiO-SrO-CuO(-CaO) mehrere, auch technologisch potentiell bedeutsame HTSL-Verbindungen, gefunden wurden. Die allgemeine Schreibweise der homologen Reihe lautet $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ (BSCCO), wobei der Dreischichter ($n=3$) die größte Bedeutung erlangt hat [Michel u.a. 1987, Akimitsu u.a. 1987, Maeda u.a. 1988].

In der Folgezeit entstanden mehrere Arbeiten, die sich mit Phasengleichgewichten von SrO-CuO unter verschiedenen Bedingungen beschäftigten. SrO-CuO trat zum Teil nur als binäres Randsystem bei Untersuchungen von ternären Phasendiagrammen mit La_2O_3 [de Leeuw u.a. 1989] oder CaO [Roth u.a. 1989, Liang u.a. 1990] auf. Das aussagekräftigste Phasendiagramm in Abb. 1.7 wurde von Hwang [Hwang u.a. 1990] vorgelegt, der auch über teilweises Aufschmelzen und die Genauigkeit der Temperaturangaben informiert. Man erkennt, dass alle drei Verbindungen aus dem CuO-reichen Gebiet aus der Schmelze erstarren können. Das Eutektikum liegt bei etwa 950°C und etwa 85% CuO.

Mit elektrochemischen Zellen haben Jacob und Alcock [Jacob u.a. 1992, Alcock and Li 1990] gearbeitet. In beiden Arbeiten wurde nicht nur der quasi-binäre Schnitt SrO-CuO untersucht, sondern auch verschiedene Sauerstoffstöchiometrien in die Phasenbildung mit einbezogen. Jacob legte –wie in Abb. 1.8 zu sehen– darin auch einen isothermen Schnitt des Phasendiagramms Sr-Cu-O bei 900°C vor, in dem auch die sauerstoffarme Verbindung SrCu_2O_2 und die zwischenzeitlich als ‚ SrCu_2O_3 ‘ [Alcock and Li 1990] beziehungsweise $\text{Sr}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ [Alcock and Li 1990, Liang u.a. 1990] geführte ‚Telefonnummerverbindung‘ $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ richtig bezeichnet wurde. Wesentliche Daten dieser Synthesearbeiten sind in Tabelle 1.5 zusammengefasst.

1991 synthetisierte Hiroi erstmals die Verbindungen SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ bei Versuchen unter 6 GPa Druck bei 1000°C bis 1300°C . Die Struktur wurde mit HREM (‚high-resolution electron microscopy‘) Untersuchungen prinzipiell erschlossen aber keine Atompositionen angegeben. Mit den Zuordnungen der Sr-, Cu- und O-Atome auf die Gitterplätze konnte das übergeordnete Prinzip der homologen Reihe $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ gefunden werden.

Phasengleichgewichte unter Druck im System SrO-CuO-CaO wurden bei 950°C und 1 bar O_2 sowie bei 1 GPa (10 kbar) von George [George u.a. 1995] untersucht. Dort konnten bis auf $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ keine Spinleiter-Verbindungen gefunden werden. Geny untersuchte bei 3 GPa das System SrO–CuO– La_2O_3 [Geny u.a. 1997], auch hier im isothermen Schnitt von 950°C . Wie sich wenige Monate später bei

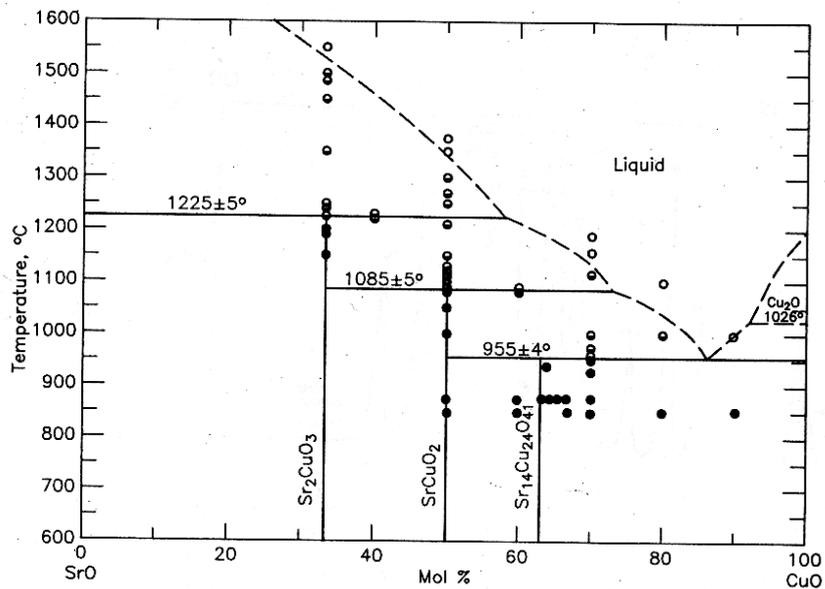


Abbildung 1.7: Phasendiagramm des Systems SrO-CuO bei Normaldruck. Leere, halbgefüllte und ausgefüllte Kreise bezeichnen vollständiges, partielles beziehungsweise kein aufschmelzen, aus [Hwang u.a. 1990].

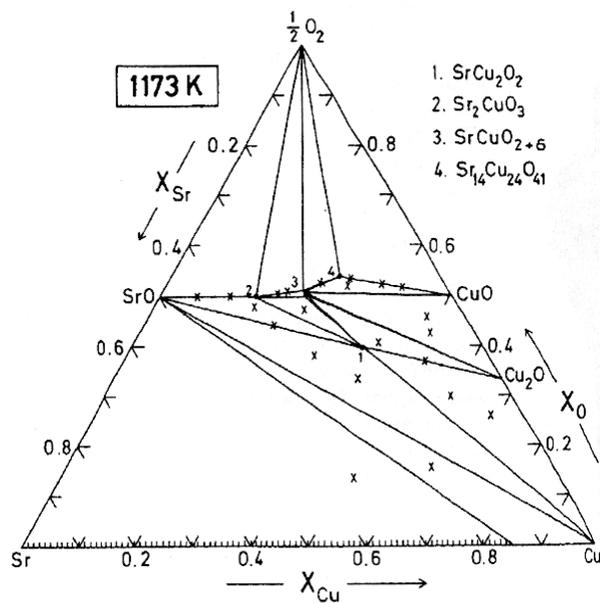


Abbildung 1.8: Isothermer Schnitt des Sr-Cu-O Phasendiagramms bei 900°C, aus [Jacob u.a. 1992].

Autor	Atmosphäre	Temp [in °C] ^{*)}	Dauer	Tiegel
Hwang 1990	?	700-900 q	10min	MgO, Pt
Liang 1990	Luft	850-950 q/c	48h	Al ₂ O ₃ /Pt
Roth 1989	?	800-1000 ?	?	MgO, Pt, 70Ag/30Pd
de Leeuw 1989	1bar O ₂	950 (1150) c	4h	?
Alcock 1990	Luft, O ₂	800-947	168h	Pt
Jacob 1992	O ₂	900 q	?	Pt

Tabelle 1.5: Arbeiten zu den Phasenbeziehungen von SrO–CuO bei Normaldruck. Zum Teil wurden verschiedene Reaktionsparameter für die Kalzinierung und die später durchgeführte zweite Reaktion (z.T. mit anderen Verbindungen wie BiO₂ oder La₂O₃) verwendet. Liang und de Leeuw geben im Unterschied zu den anderen Arbeiten keine Information zu Zwischenmahlungen zur Homogenisierung. Bis auf de Leeuw verwenden alle Gruppen gepresste Pellets und SrCO₃ + CuO statt Pulver und Sr(OH)₂ · H₂O + CuO. Jacob verwendet SrCO₃, Cu, Sr, CuO, Cu₂O und SrO als Startmaterialien für galvanische Zellen. ^{*)} abgeschreckt (q), abgekühlt (c). Wegen z. T. unterschiedlicher Durchführung sind die Angaben nur mit Einschränkung vergleichbar.

Kobayashi [Kobayashi u.a. 1997] zeigte, war der Druck zwar jetzt zur Phasenbildung von SrCu₂O₃ ausreichend, aber die zur Entstehung benötigte Temperatur war etwas zu niedrig. Jedenfalls wurden nur die bekannten Randverbindungen CuO und SrO sowie die auch bei Normaldruck bekannten Verbindungen Sr₂CuO₃, SrCuO₂ und Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ gefunden. Beide Autoren verwendeten Gold-Tiegel für die Versuche und berichten übereinstimmend von Kupfereinlagerungen in den Tiegel.

Auch Kobayashi verwendete für seine Untersuchungen der Phasenbeziehungen von SrO-CuO-CaO bei einem Druck zwischen 1.5 GPa und 8 GPa (15 kbar bis 80 kbar) zylindrische Goldkapseln mit 3 mm Durchmesser und Höhe. Er beschreibt aber keine Reaktionen oder Einlagerung von Kupfer in den Tiegel, obwohl Temperaturen bis 1200°C (dokumentiert bis 1150°C) verwendet wurden. Das Phasendiagramm in Abb. 1.9 zeigt nun erstmals die 2-Bein Leiter SrCu₂O₃, die ab etwa 1020°C stabil sein soll. Zudem ist die 3-Bein Leiter Sr₂Cu₃O₅ mit einem Stabilitätsbereich, bis unter 850°C dokumentiert. Der Bereich mit hohem CuO-Anteil und Temperaturen über 1050°C ist als Schmelze dargestellt, der aber von Messpunkten kaum umrissen wird. Die dargestellten Phasenbeziehungen seien im Wesentlichen (‘essentially’) gleich für 3 GPa, 6 GPa und 8 GPa. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den Angaben von Kluge [Kluge 1997], der nach systematischer Variation der Temperatur zwischen 925°C und 1025°C bei einem Druck von jeweils 6 GPa beziehungsweise 7 GPa oberhalb von 950°C keine Leiterverbindungen mehr nachweisen konnte. Die Parameter mit dem höchsten Anteil an SrCu₂O₃ beziehungsweise Sr₂Cu₃O₅ gibt er gleichermaßen als T = 950°C und P = 6 GPa an.

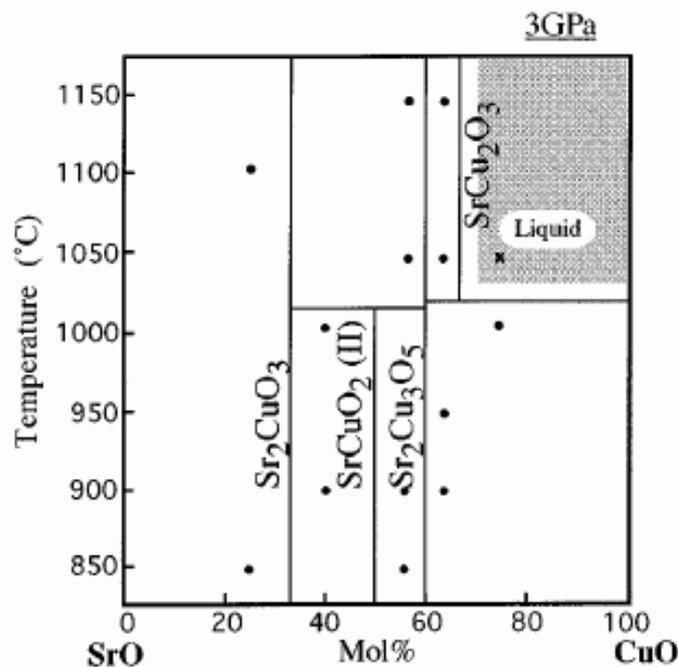


Abbildung 1.9: Pseudobinäres Phasendiagramm des Systems SrO-CuO bei 3 GPa, aus [Kobayashi u.a. 1997].

1.4 Herstellung von SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Publikationen zur Synthese von SrCu_2O_3 unter hohem Druck verglichen werden. Das Augenmerk richtet sich insbesondere auf die verwendeten Tiegelmaterialien in Verbindung mit den gewählten Reaktionsbedingungen.

[Hiroi u.a. 1991] konnten in ihrer ersten Arbeit neben der Entdeckung der neuen Verbindungsklasse auch deren Struktur angeben. Nähere Informationen, z. B. welche Ausgangsmaterialien verwendet wurden, findet man erstmals bei Azuma [Azuma u.a. 1994]: SrCuO_2 wurde mit CuO in bestimmten Verhältnissen gemischt, in Goldkapseln gefüllt und anschließend unter Druck der Reaktion unterzogen. Die verwendete Presse bei Hiroi hatte die Bauform einer Belt-Apparatur (s. auch Kap. 2). Dort wurden die Proben bei 6 GPa (60 kbar) und Temperaturen zwischen 1000°C und 1300°C jeweils für 30 Minuten prozessiert. Sie berichteten jedoch von stets verbleibendem freiem CuO, welches durch die ‚one shot‘-Reaktion bedingt sei, sich aber den Angaben zu Folge durch Reduktion von CuO in der Startzusammensetzung eliminieren ließ. Jedoch berichtet Kojima [Kojima u.a. 1995], der die magnetischen Eigenschaften dieser Proben untersuchte, dass in Messungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie stets kleine Mengen (~ 10 at%) CuO nachgewiesen werden konnten. Ab 1993 wurde für die Synthesen dieser Arbeitsgruppe stets eine ‚Cubic Anvil Cell‘ mit sechs Stempeln verwendet,

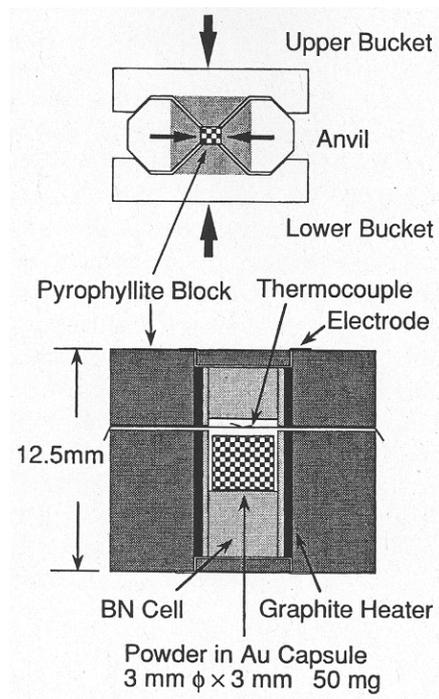


Abbildung 1.10: Die ‚Cubic anvil Cell‘, aus [Hiroi u.a. 1993].

wie sie in Abb. 1.10 zu sehen ist. In dieser Presse drücken zwei bewegliche Stempel (oben und unten) auf eine Umlenkung, die vier seitliche Stempel nach Innen treibt [Hiroi u.a. 1993]

Abschließend wird von dieser Gruppe –wie in Abb. 1.11 zu sehen– ein hypothetisches Phasendiagramm bei 6 GPa angegeben. Demnach bilden sich Verbindungen mit höherer Leiterbeinanzahl vorwiegend bei niedrigeren Temperaturen.

Kazakov stellt zunächst SrCuO_2 aus SrCO_3 und CuO durch einen 100-stündigen Temper-Prozess bei 950°C an Luft her [Kazakov u.a. 1997]. Dieses Ausgangsmaterial wird mit CuO gemischt und gemahlen. Nach Befüllen und Verschweißen der Platin-Kapseln wurde mit dem Hochdruckexperiment in einer Belt-Anlage begonnen. Als Reaktionsparameter werden $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ bei 3 bis 8 GPa für 1 Stunde angegeben. SrCu_2O_3 konnte mit einer Reinheit von $>70\%$ und Drücken zwischen 2 und 6 GPa hergestellt werden. Die besten Ergebnisse wurden für SrCu_2O_3 mit 6 GPa und 1200°C erzielt, für $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ bei 4 GPa und 1000°C . Als Verunreinigungen konnten im ersten Fall $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ und $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$ und CuO gefunden werden, im zweiten Fall CuO und $(\text{Cu, C})\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{O}_{9-\delta}$. Kazakov konnte so im Wesentlichen die Vermutung über die Phasenbildung von Hiroi stützen. Verbindungen mit einer höheren Leiterbeinanzahl, die die Annahme aus Abb. 1.11 stützen könnte, wurden zwischen 2,5 GPa und 4 GPa sowie 900°C bis 1000°C nicht gefunden.

Berg stellt in seiner Dissertation Ergebnisse vor, die mit dem bisherigen Erkennt-

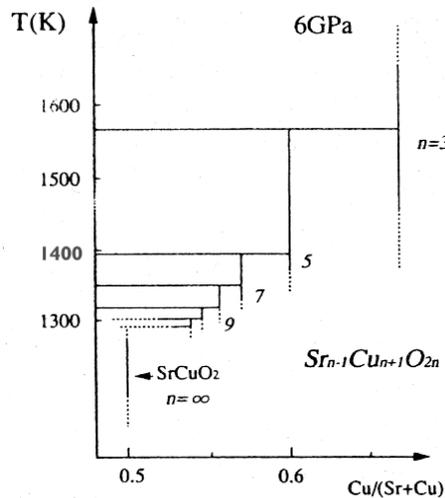


Abbildung 1.11: Vermutetes Phasendiagramm bei 6 GPa [Hiroi u.a. 1991].

nissen in wichtigen Teilen nicht vereinbar sind [Berg 1999]. Er verwendet zwei verschiedene Anlagen, zum einen eine Belt-Pressen und zum anderen eine Multi-Anvil Anlage am DESY zur in-situ Beobachtung von Phasenumwandlungen. Letztere stellt besondere Anforderungen an den Probenaufbau, um über genügend Röntgenstrahlintensität zu verfügen. Das Ausgangsmaterial wird wie bei Hiroi und Kazakov hergestellt. Mit der Belt-Pressen wurden bei 6 GPa nur bis 950°C Spin-Leitern identifiziert, über dieser Temperatur konnte keine dieser Verbindungen hergestellt werden. Mit der Multi-Anvil Pressen wurden bei 6 GPa und 1000°C die angestrebten Verbindungen SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ erzeugt. Erst ab einem Druck von 5.5 GPa konnten aus der Röntgenbeugung Signaturen von Spin-Leiter Verbindungen, die auf die Phasenbildung hinwiesen, in situ beobachtet werden.

Vergleicht man die Ergebnisse der genannten Autoren, kann kein Parametersatz zur gesicherten Herstellung der Spin-Leitern verwendet werden. Es gibt deutliche Unterschiede im Synthese-Ergebnis, selbst wenn die Reaktionsbedingungen vergleichbar waren. Da bisher lediglich Ergebnisse von Fest-Fest-Reaktionen dargestellt wurden, weisen die Resultate bereits auf die Schwierigkeit hin, selbst bei festgelegter Vorreaktion und späterer Reaktion unter Druck ein definiertes Produkt zu erhalten¹. Der Sauerstoffkontakt oder das Tiegelmateriale spielen hier sicher eine Rolle. Über die Problematik der Herstellung beziehungsweise Züchtung aus einer Schmelze wurde in keiner genannten Veröffentlichung eingegangen. Die Problematik der Tiegelreaktionen wird im Kapitel 3 weiter vertieft.

¹„High pressure experiments are inherently difficult to perform and analyse. Samples are small and with pressure as a new degree of freedom, experiments usually yield multi-component products containing unknown phases for which structural data is lacking.“ Aus [Walker u.a. 1998].

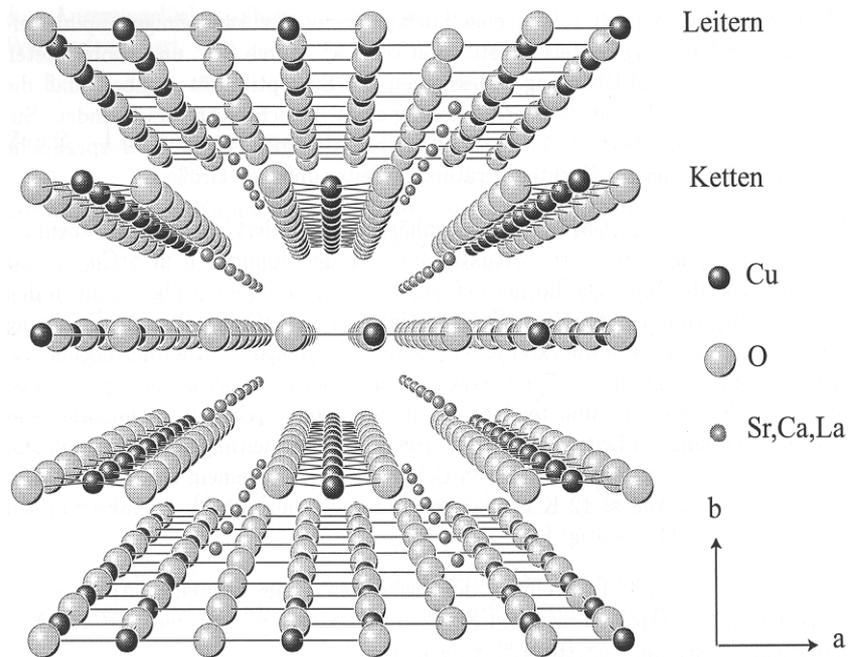


Abbildung 1.12: $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$: Blick entlang der Leitern und Ketten in c -Richtung, aus [Ammerahl 2000].

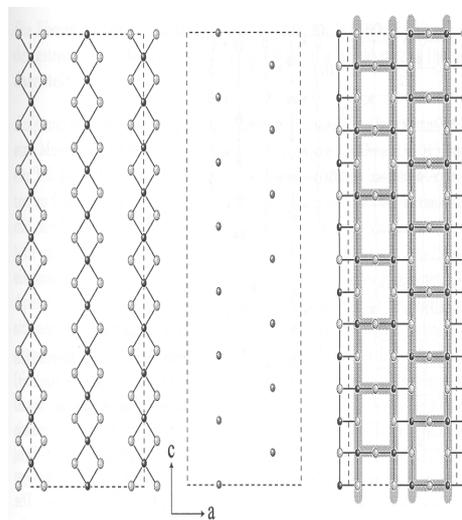


Abbildung 1.13: Blick auf die drei Schichten in b -Richtung: Ketten, Sr-Lagen, Leitern, aus [Ammerahl 2000].

1.5 Die verwandten Systeme $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ und $\text{Sr}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1+\delta}$

Die Verbindung $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ kommt zum einen –wie später noch berichtet wird– häufig als Fremdphase vor und zum anderen ist sie strukturell sehr ähnlich zu

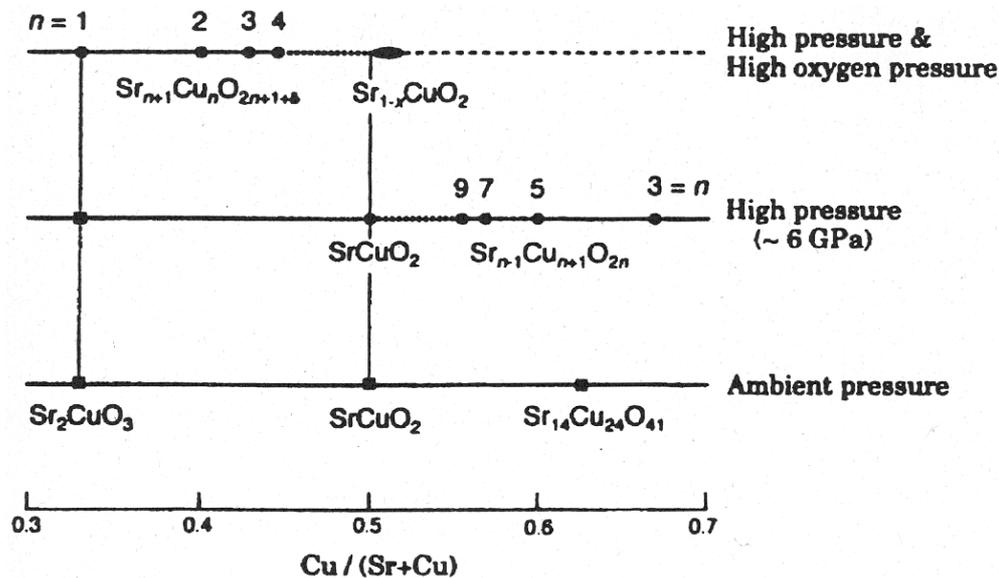


Abbildung 1.14: Übersicht über die Verbindungen bei Normaldruck, Hochdruck und Hochdruck mit hohem Sauerstoffpartialdruck, aus [Takano 1994].

SrCu_2O_3 , da letzteres ein Strukturelement der so genannten Telefonnummerverbindung $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ darstellt. Aber die Struktur ist erheblich komplexer, da sich in der Schichtung in b -Richtung neben Leitern, wie in den Abb. 1.12 und 1.13 zu sehen ist, auch Ketten mit Sr-Lagen abwechseln. Ferner besitzen die Ketten aus CuO_2 und die Leitern aus Cu_2O_3 in c -Richtung eine unterschiedliche Translationsperiode, was bedeutet, dass sich die Struktur aus zwei zueinander inkommensurablen Unterzellen zusammensetzt. Die Zelle, die die Leitern enthält, besitzt eine Periode von $c_L \approx 3.9\text{\AA}$ während die Zelle der Kette $c_K \approx 2.75\text{\AA}$ lang ist. Fasst man mehrere Zellen zusammen, erhält man für etwa $7 \cdot c_L \approx 10 \cdot c_K$ wieder eine näherungsweise kommensurable Einheitszelle [McCarron u.a. 1988, Siegrist u.a. 1988-2].

In dieser Verbindung besitzen die Leitern –wie SrCu_2O_3 – auch eine Lücke im magnetischen Anregungsspektrum, ferner ist sie inhärent lochdotiert, was die Entstehung von Supraleitung durch der Bildung von Zhang–Rice Singulett (Kondensation von Löchern auf einer Leitersprosse) erleichtert. Tatsächlich konnte hier durch Ca-Substitution und anlegen von 3 GPa Supraleitung gefunden werden [Uehara u.a. 1996]. Einkristalle konnten in verschiedenen Dotierungen mit Ca und La von Ammerahl mit einem Zonenschmelzverfahren hergestellt werden [Ammerahl 2000].

Als letzte Verbindungsklasse soll $\text{Sr}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1+\delta}$ erwähnt werden, da sie ebenfalls im System Sr–Cu–O unter hohem Druck entsteht. 1997 konnten Takano und Mitarbeiter diese homologe Reihe bei Experimenten mit hohem Sauerstoffpartialdruck identifizieren [Hiroi u.a. 1993]. Von der homologen Reihe $\text{Sr}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1+\delta}$ ($n=1,2,3,\dots$) zeigen bereits die Vertreter $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3.1}$ ($n=1$) und $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($n=2$)

Supraleitung bei einem T_c von 70 K beziehungsweise 100 K. Erstaunlich war hierbei, dass selbst ohne eine bis dahin von vielen für notwendig gehaltene homogene pyramidale oder oktaedrische Anordnung derart hohe T_c -Werte möglich sind.

Zur Herstellung wurden die Ausgangsmaterialien Sr_2CuO_3 und CuO mit $KClO_4$ vermischt, das als wirksamster Sauerstoffspender für Hochdruckexperimente gilt, also einen hohen Sauerstoffpartialdruck herzustellen vermag. Aber auch hier konnte nur Pulver hergestellt werden, da die Reaktionszeiten mit 30 Minuten viel zu kurz waren und die Temperatur mit 800°C bis 900°C bei einem Druck von 6 GPa viel zu niedrig für die Bildung einer Schmelze war. Die Struktur wurde in dieser Arbeit nicht vollständig gelöst. In Abb. 1.14 sind sämtliche Verbindungen bei Normaldruck, Hochdruck und Hochdruck mit oxidierender Atmosphäre aufgetragen.

Kapitel 2

Die Hochdrucksynthese

Am Anfang dieses Kapitels werden einige Grundlagen und die Motivation für Hochdrucksynthesen vorgestellt. Die Anlage, an der die Versuche durchgeführt wurden, besitzt die Belt-Bauform und wird im darauffolgenden Abschnitt erläutert. Im Anschluss daran soll die Durchführung eines Hochdruckexperiments, ausgehend von den Ausgangsmaterialien bis zum Abschluss des Versuchs vorgestellt werden.

2.1 Grundlagen und Überblick

Der Druck p ist ebenso wie die Temperatur T eine thermodynamische Zustandsvariable. Häufig wird bei der Materialsynthese eine Temperaturerhöhung vorgenommen, um Substanzen zu schmelzen und/oder die Kinetik einer Reaktion zu unterstützen oder sie auch erst zu ermöglichen. Die Diffusion und Konvektion wird dadurch verstärkt und ermöglicht es bei inkongruenten Erstarrungsprozessen und großen Schmelzvolumina dennoch nahe am Gleichgewicht zu arbeiten. Es existieren auch Verbindungen, die erst bei hohen Temperaturen entstehen. Diese Verbindungen können bei Abkühlung stabil sein, instabil sein oder es besteht eine energetische oder kinetische Behinderung für eine Zersetzung [Navrotsky 1998].

In ähnlicher Weise wie die Temperatur lässt sich auch der Druck einsetzen. Hier liefert die Natur mit der Existenz des Diamanten den augenfälligsten Beweis, dass bestimmte Verbindungen oder –wie in diesem Fall– auch eine strukturelle Modifikation nur¹ unter Einwirkung von hohem Druck erreicht werden kann. Natürlich ersetzt der Druck nicht die Temperatur, sondern die Verbindung von hohem Druck und hoher Temperatur (HP/HT) verhilft heute Materialentwicklern vielfach zu neuen Verbindungen und Strukturmodifikationen [Schilling 1998, Yamauchi und Karpinnen 2000, Takano und Onodera 1997].

¹Seit einiger Zeit gelingt es auch Diamant aus einem Plasma im Mikrowellenfeld abzuscheiden.

Nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges von Le Chatelier weicht ein System äußeren Zwängen aus. In diesem Zusammenhang werden bei einer Erhöhung des Drucks Phasenumwandlungen begünstigt, die mit einer Verringerung des Volumens einhergehen. Insbesondere bei Gasen ist dieser Effekt von großer Bedeutung, da die relative Volumenreduktion deutlich höher als bei Festkörpern ist. Beispielsweise reagiert bei der Ammoniaksynthese 1 Mol N_2 und 3 Mol H_2 zu 2 Mol NH_3 , d.h. das Volumen reduziert sich auf 50% der Ausgangsgase (Edukte). Damit Festkörperreaktionen ablaufen können, gilt folgende Bedingung für Hochdrucksynthesen²

$$\Delta V = \frac{V_{\text{Produkte}} - V_{\text{Edukte}}}{V_{\text{Produkte}}} < 0. \quad (2.1)$$

Da der Diamant eine etwa 50% höhere Dichte als Graphit besitzt, ist die Bildung von Diamant unter ausreichend hohem Druck bevorzugt, da der Volumenvorteil nach Gleichung 2.1 immerhin 34% beträgt.

Die entscheidende Größe zur Beschreibung einer Phasenumwandlung ist die Gibbs'sche Freie Enthalpie G . Nach der elementaren Thermodynamik erhält man aus dem totalen Differential unter Einbeziehung von $dU = dQ - PdV$ und $dQ = TdS$ folgende Gleichung für das Gleichgewicht

$$dG = VdP - SdT \quad \text{und damit} \quad (2.2)$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T = V \quad \text{sowie} \quad \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P = -S \quad (2.3)$$

Neben dem Volumen kann auch eine Veränderung der Entropie eine Veränderung des Festkörpers bewirken, wie Gl. 2.3 das bereits andeutet. Das meist über die Temperaturerhöhung erzeugte Schmelzen wird oft als Entropie getrieben aufgefasst. Allerdings beobachtet man oft auch eine Volumenveränderung beim Schmelzen, ebenso wie auch eine Entropieänderung bei z.B. strukturellen Phasenumwandlungen [Navrotsky 1998]. Besitzt eine Phase eine höhere Entropie bei niedrigeren Temperaturen, findet bei einer Temperatur T_c eine Phasenumwandlung statt, wie in Abb. 2.1 gezeigt ist.

Das bedeutet, dass die vollständige Information dem P-T-Zusammensetzungsdiagramm entnommen werden muss, wie es für zwei Phasen in Abb. 2.2b zu sehen ist. Diese Grafik führt zu nicht unwesentlichen Schwierigkeiten: Der Druck, bei dem eine Phasenumwandlung einsetzt, hängt von der Temperatur ab, wie am Verlauf der Soliduskurve, die den Beginn des Schmelzvorgangs beschreibt, zu erkennen ist. Dies ist im Beispiel für Platin und Kalziumfluorid, also bei fester Zusammensetzung, in Abb. 2.3 gezeigt. Diese Informationen sind in der Praxis jedoch selten verfügbar. Häufig ist das P-T-Diagramm der reinen Elemente vorhanden, zum Teil auch die Angaben

²Dies ist nur eine Faustformel. Letztlich entscheidet die Freie Enthalpie über das Ablaufen einer Reaktion.

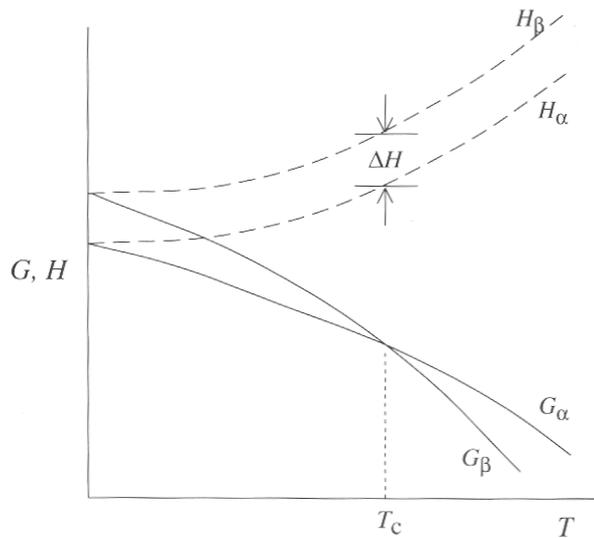


Abbildung 2.1: Variation der Freien Enthalpie G und der Enthalpie H zweier Phasen mit der Temperatur. Die Phase β besitzt eine höhere Entropie. Bei steigendem T muss ein Phasenübergang stattfinden, aus [Putnis 1992].

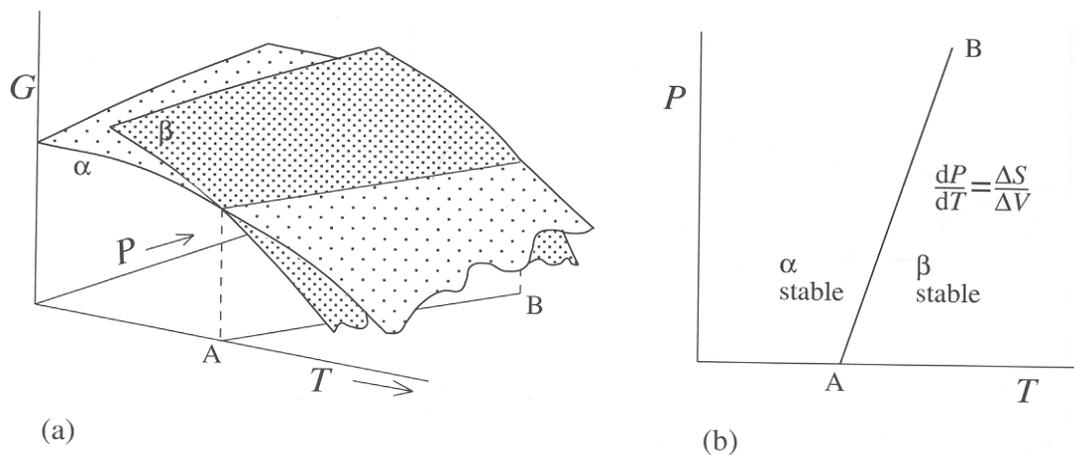


Abbildung 2.2: a) Aufgespannte Fläche der Freien Enthalpie zweier Phasen α und β im P - T - G -Raum. b) Die Projektion der Schnittlinie aus a) gibt die Gleichgewichtslinie in der P - T Ebene an, aus [Putnis 1992].

über binäre Verbindungen, sehr selten jedoch Informationen zur Stabilität und Strukturmodifikationen bei ternären oder noch komplizierter aufgebauten Phasen.

Eine Schwierigkeit besteht auch darin, die Zusammensetzung zu kontrollieren, da die Diffusivität durch das Tiegelmaterial für flüchtige Bestandteile wie Gase zum Teil ganz erheblich erhöht sein kann.

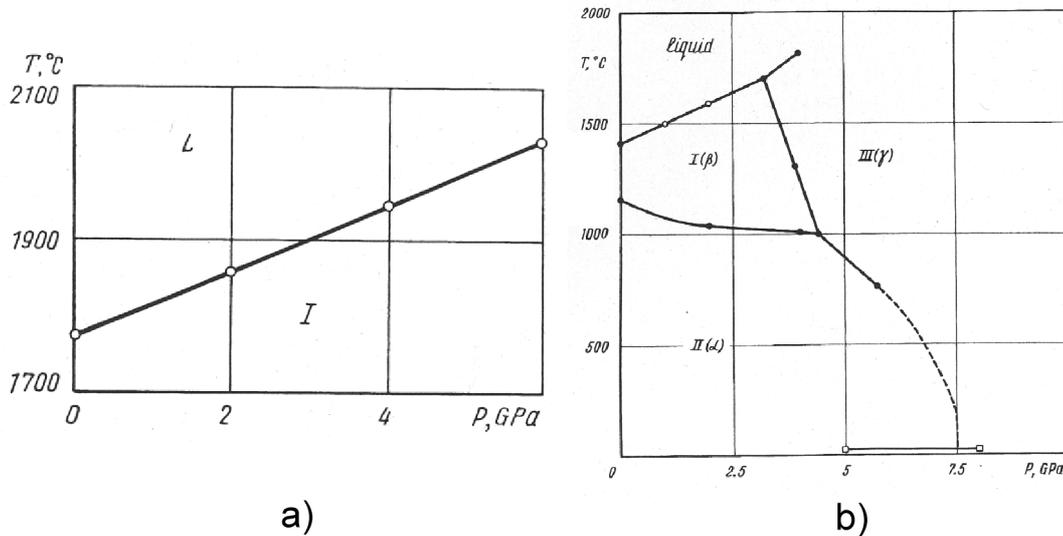


Abbildung 2.3: P - T -Diagramm von Platin (a) und CaF_2 (b), aus [Tonkov 1992].

Für die Hochdrucksynthese haben sich verschiedene Hochdruckpressen etabliert, über die ein kurzer Überblick gegeben wird.

Multi Anvil- und Belt-Pressen haben sich bei der Synthese von neuen supraleitenden Verbindungen, wie unter anderem $\text{CuBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ und $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$, als sehr nützlich erwiesen, da sie relativ große Volumina besitzen (bis einige hundert mm^3) und damit entsprechend große Probenmengen ermöglichen, die für vielfältige Untersuchungen verwendet werden können [Yamauchi und Karpinnen 2000]. Bei der Multi Anvil-Pressen ist ein Oktaeder, in den die Probe eingebettet ist, von Wolframcarbid-Stempeln umgeben. Diese erfahren über eine Anordnung von Keilen eine Kraft, die von einem Hydraulikzylinder herrührt, der auf die Stirnflächen der Wolframcarbid-Stempel drückt, wie in Abb. 2.4 gezeigt ist.

Der typischerweise verwendete Druckbereich liegt bei der Multi-Anvil Presse etwa zwischen 3 GPa und 25 GPa, während bei Belt-Anlagen, die im kommenden Kapitel vorgestellt werden, üblicherweise ein Druck zwischen 3 GPa und 7 GPa aufgebaut wird. Da Druck gleich Kraft pro Fläche ist, sind die Proben volumina für hohe Drücke kleiner als bei geringeren Drücken, da der Druck von der maximal aufzubringenden Kraft bestimmt wird.

Höchste statische Drücke von bis zu 200 GPa können mit Diamantstempelzellen nach Abb. 2.5 erreicht werden. Hier ist das Volumen, wegen der geringen Größe der Diamanten, auf weniger als 1 mm^3 begrenzt, erlaubt aber die in situ Messung der Temperatur und Phasenstabilität aufgrund der Transparenz für sichtbares Licht und für weiche Röntgenstrahlung. Die Heizung der Probe wird häufig über die Einkoppelung von Laserlicht in den Probenraum vorgenommen. Kleinere Drücke als 3 GPa werden häufig mit Stempel-Zylinder Apparaturen er-

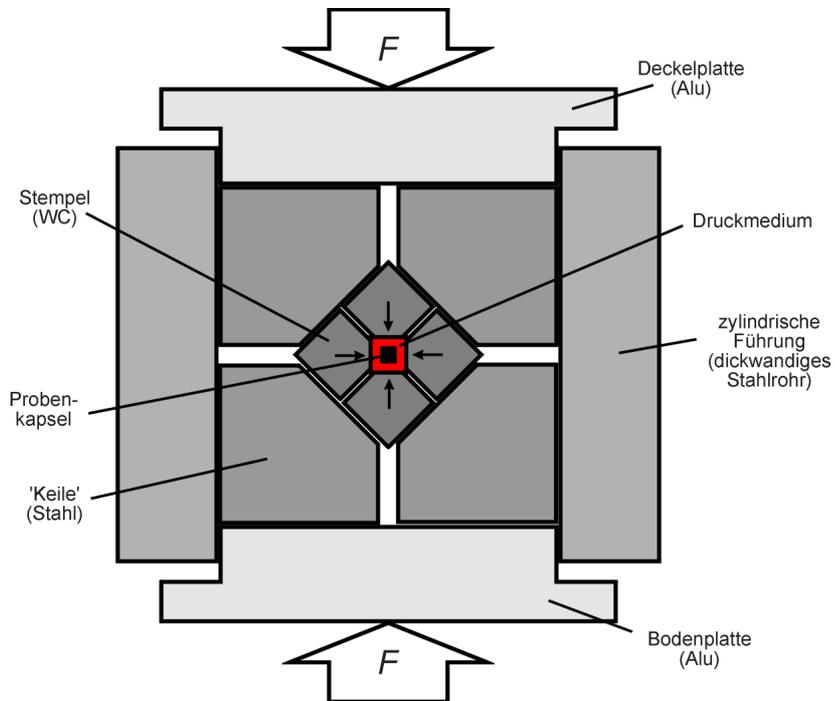


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau einer Multi Anvil Presse.

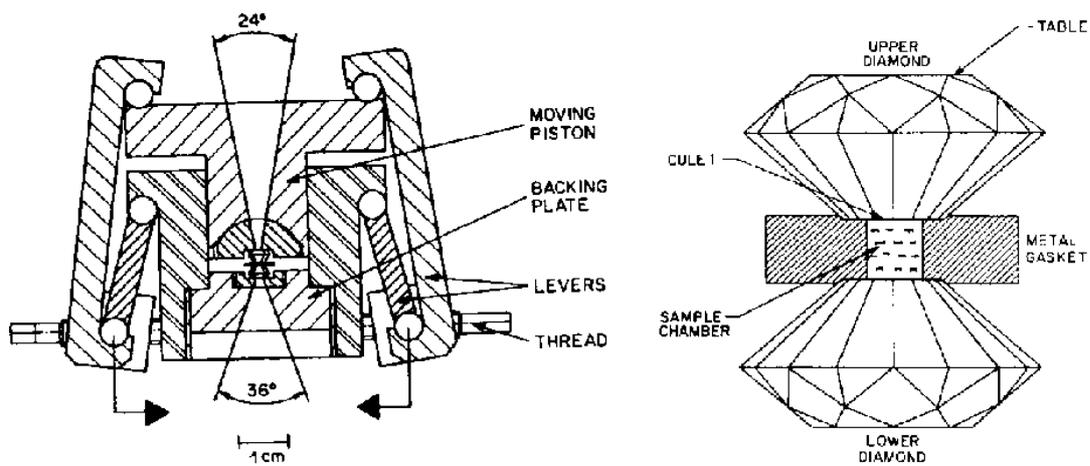


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau einer Diamantstempelzelle.

zeugt. Sie eignen sich wegen des besonders großen Volumens zur Synthese von Precursoren für spätere Hochdruckversuche in anderen Pressen.

2.2 Aufbau der Belt-Pressen

Die Belt-Bauform (Belt = Gürtel) wurde bereits vor über 40 Jahren entwickelt [Sherman und Stadtmüller 1987]. Sie hat durch einen relativ einfachen Aufbau, der dennoch einen recht hohen erreichbaren Druck ermöglicht, eine große Verbreitung erfahren. Der Druckbereich ist bereits zur Diamantsynthese geeignet.

Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 2.6 dargestellt und wird im Folgenden erläutert. Um bei einem Druckexperiment hydrostatische Bedingungen zu gewährleisten wird die Probe, die gasdicht verschweißt sein sollte, in ein Zylinderpaar aus CaF_2 eingesetzt, das unter Druck zäh fließend wird. Um diesen Zylinder wird ein Graphitröhrchen gesteckt, das stromdurchflossen die Funktion des Heizers übernimmt. Über dieses Röhrchen wird nochmals ein Fluoridzylinder gesteckt um höhere Stabilität zu gewährleisten und das Graphit nach außen zu isolieren. Die Temperaturkontrolle wird über ein Thermoelement vorgenommen, das über eine seitliche Bohrung unmittelbar unter der Probe eingesetzt wird. Um den Fluoridzylinder werden zwei Pyrophyllit³-Dichtungen, die bereits an die spezielle Form der Stempel (oben und unten) und des sogenannten Kerns (im Zentrum des Belt-Elements) angepasst sind. Wenn diese Teile alle passgenau ineinander gefügt werden, ist der Innenaufbau (Inset) fertig. Details zur Fertigung und zum Tiegelmateriale sind in den Kapiteln 2.3 und 3.2 zu finden.

Die Presse besitzt einen auf Rollen gelagerten Schlitten, der zur besseren Erreichbarkeit unter dem Druckzylinder hervorgezogen werden kann und auch in der Gesamtansicht der Belt-Pressen in Abb. 2.7 zu sehen ist. Auf dem Schlitten befindet sich die Grundplatte mit dem unteren Stempel.

Der eigentliche Belt, der die Form eines Rings mit einem an die Stempelgeometrie angepassten Loch besitzt, wird mit einem Kran auf den Stempel aufgesetzt, und anschließend der ganze Aufbau wieder unter den Druckzylinder gerollt.

Der Belt besteht aus verschiedenen Stählen, die konzentrisch um den Kern in mehreren Schichten aufgebaut sind. Von innen nach außen nimmt die Härte ab, da weicher Stahl im Aussenbereich zäher ist, und leichter eventuell abspringende Teile bei einem Bruch des Kerns zurückzuhalten vermag.

Zwischen der Grundplatte und dem Belt sowie der oberen Platte und dem Belt befinden sich zwei Kühlplatten aus spiralartig gewickelten Kupferrohrleitungen die mit Kunststoff vergossen sind. Der Kunststoff dient zur elektrischen Isolierung, während die wasserdurchflossenen Leitungen zur Kühlung der Stempel, sowie des Belts dienen. In Abb. 2.7 sind die Wasserzuführungen für die obere Kühlplatte gut zu sehen, die Anschlüsse der unteren verlaufen nach hinten hinaus.

³Pyrophyllit ist ein natürlich auftretendes Mineral mit der Summenformel $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$.

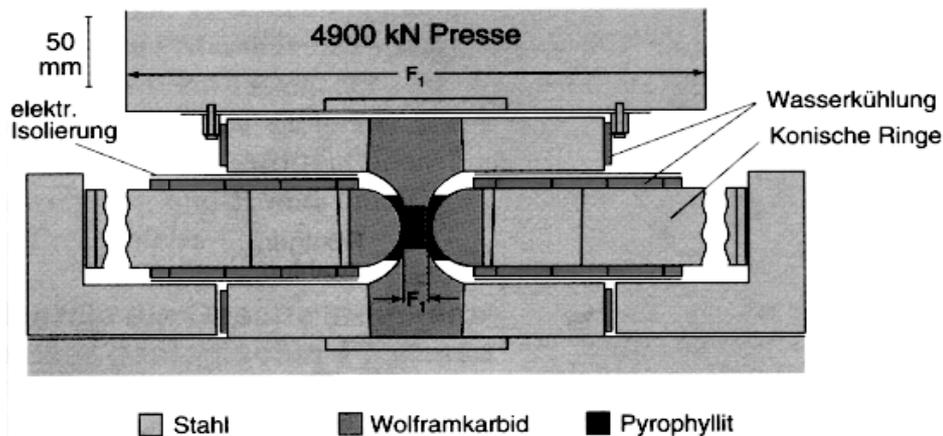


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau der Belt-Pressen. Der zentrale Bereich des Innenaufbaus ist in der Abb. 2.10 gezeigt. Zur Erläuterung siehe den Text, aus [Brey u.a. 1990].



Abbildung 2.7: Fotografie der Belt Anlage. Man erkennt oben den Hydraulikzylinder, die PVC-Wasserzuführungen für die untere Kühlplatte, darunter das Belt-Element mit Haken zum anheben. Der Messingkasten rechts nimmt die Thermoelement-Zuführungen auf.

Der Heizstrom wird über Kupferleitungen zugeführt, die an der oberen sowie an der unteren Druckplatte verschraubt sind. Die isolierenden Kühlplatten, wie auch das Kalziumfluorid und das als Dichtung dienende Pyrophyllit, sorgen dafür, dass der Stromfluss nur durch den Graphitzylinder stattfindet, wo auch abgesehen von verbleibenden Übergangswiderständen der wesentliche Spannungsabfall eintritt. Typische elektrische Parameter sind eine Gleichspannung von 2.3 V bei einer

Stromstärke von 230 A.

Ein PID-Regler übernimmt die Temperatursteuerung. Er wird aufgrund einer bei der Kalibrierung erstellten Tabelle programmiert und erhält die Information über die aktuelle Temperatur über die Thermospannung des Thermoelements. Der Druck in der Probenkapsel wird über den Öldruck im Hydraulikzylinder geregelt, ebenfalls nach einer vorhandenen Kalibriertabelle. Geringe Drücke bis 10 Bar Öldruck müssen per Hand am Pumpenventil eingestellt werden, da sich kleine Hohlräume im Inset und in der Probenkapsel schließen müssen und bei automatischer Regelung ein Abscheren des Thermoelements möglich ist. Ab einem Druck von 10 Bar startet die halbautomatische Regelung des Drucks. Die Steigerung des Drucks wird weiterhin über die manuelle Einstellung des Pumpenventils begrenzt, um ein langsames ansteigen des Druck zu gewährleisten. Ist der Sollruck erreicht, wird das manuell eingestellte Ventil nicht mehr verändert. Die halbautomatische Regelung hält danach den Öldruck in einem kleinen Druckintervall von 1 Bar Öldruck. Der Öldruck für 3 GPa Druck in der Kapsel beträgt 49.2 bis 50.2 Bar, für 6 GPa 101.2 bis 102.2 Bar.

Zur Sicherung besitzt die Anlage drei Sicherheitskreise. In der Praxis führt eine Alarmmeldung häufig zum Abbruch des Experiments. Im Einzelnen handelt es sich um Vorkehrungen gegen

- Temperaturüberhöhung
- Druckabfall
- Kühlwasserausfall

Bei einem ungeplanten *Temperaturanstieg* um mehr als 50°C wird die Heizung abgeschaltet, das Kühlwasser läuft weiter, auch der Druck bleibt erhalten. Dies kann vorkommen, wenn ein Fehler am Thermoelement auftritt oder der Heizer so beschädigt ist, dass der Strom nur noch in einem kleineren Teil des Graphits fließt und die Temperatur daher lokal stark ansteigt.

Ein plötzlicher *Druckabfall* ist besonders kritisch, da hier eine ernsthafte Beschädigung der Anlage möglich ist. Der Druck kann abfallen, wenn ein unter Last stehendes Teil der Presse nachgibt beziehungsweise bricht. Bricht einer der beiden Stempel oder der Kern, wäre es fatal wenn die automatische Steuerung der Hydraulik weiter den Druck nachregeln würde. Daher werden bei einem Abfall von etwa 5 Bar die Heizung, das Kühlwasser und die Hydraulikpumpe automatisch abgeschaltet.

Fällt das *Kühlwasser* aus, muss sofort die Heizung abgeschaltet werden, da sonst die Stempel und der Belt überhitzt werden und durch mechanische Spannung zerbrechen oder splintern können.

Im folgenden Abschnitt wird exemplarisch ein Versuch, ausgehend von dem Precursor über die Herstellung des Insets und der Platinkapsel, der Durchführung des Druckexperiments, bis hin zum Abbauen und Extrahieren des Produkts aus der Kapsel dargestellt.

2.3 Probenvorbereitung und experimentelle Durchführung

Dieser Abschnitt befasst sich mit den vorbereitenden Arbeiten für ein Druckexperiment. Die Vorreaktion des Ausgangsmaterials wird in Kap. 5.1 beschrieben.

2.3.1 Herstellung des Tiegels

Der Platin-Tiegel wird aus einem Rohr und einem Blech gefertigt. Das dünnwandige Rohr wird in Abständen von 7 mm durch eine Funkenerosionsanlage getrennt. Das gewährleistet einen gleichmäßigen Abtrag von der Schnittstelle und vermeidet mechanische Belastungen des Röhrchens durch Trennscheiben oder Sägeblätter. Die geometrischen Abmessungen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Das Platinblech wird mit einem Abkanter in 5 mm breite Streifen geschnitten. Mit einem von C. Gross entwickelten Werkzeug, wie es in Abb. 2.8 zu sehen ist, werden nach dem Ausstanzen von Scheibchen der Deckel und der Boden des Tiegels geformt.

Wandstärke	0.2 mm
Länge	7 mm
Außendurchmesser	4.4 mm
Blechstärke	0.2 mm
Streifenbreite	5 mm
Scheibchendurchmesser	5 mm

Tabelle 2.1: Maße des Platinröhrchens (oben) und des -blechs (unten).

Der Boden (der identisch mit dem Deckel ist) wird mit der Wölbung nach Innen in das Röhrchen gesteckt. Dabei sollte etwas Druck nötig sein, damit die Kanten des Bodens und des Röhrchens guten Kontakt für das anschließende Verschweißen haben. Ansonsten ist der Deckel unter der Handpresse etwas zu weiten. Der Tiegel wird danach in die Halterung zum Verschweißen eingespannt. Als Schweißgerät dient eine Argon-Plasma-Schweißanlage. Durch ein elektrisches Feld wird ein Lichtbogen gezündet, der die Argon-Atome ionisiert und mit dem bestehenden Gasdruck im Lichtbogen auf die zu verschweißende Stelle führt. Zweck ist es durch kurzes Aufschmelzen der beiden anliegenden Kanten eine gasdichte Schweißnaht herzustellen. Dabei ist durchaus etwas Geschick und Erfahrung nötig, da sich schnell nach dem Anschmelzen des Platins durch die Oberflächenspannung Kügelchen bilden und das Bodenblech aufreißen lassen oder an der Schweißkante einen offenen Spalt bilden. Diese Fehler lassen sich im Allgemeinen nicht mehr durch erneutes Anschmelzen korrigieren. Anschliessend wird der Boden des Tiegels geebnet, indem er auf einen passgenauen Zylinder gesteckt wird



Abbildung 2.8: Deckelformer für den Deckel und den Boden der Platinkapsel (hinten), mit Deckeln (hinten links), Pt-Streifen (unten rechts) Pt-Röhrchen (vorne mitte) und einer fertigen Platinkapsel.

und durch den Druck eines Schraubstocks geplättet wird. Anschließend ist der Platintiegel in seiner Grundform fertig.

Wegen der Reaktivität des Probenmaterials mit Platin wurden Anstrengungen unternommen einen geeigneten Innentiegel zu entwickeln. Die Beschreibung der Tiegelentwicklung folgt in Kapitel 3. Hier wird davon ausgegangen, dass das Material in einen Innentiegel gefüllt wurde, in den Tiegel eingepasst und dieser verschlossen wurde.

Im Anschluss daran wird in gleicher Weise der Platindeckel auf den Platintiegel verschweißt. Hier muss noch schneller und präziser gearbeitet werden, da das Gas, welches im Pulver trotz Verdichtung verblieben ist, durch Ausdehnung während des Verschweißens das Pulver in die Schweißnaht drücken kann. Die Abdichtung ist dann nahezu unmöglich und der gesamte Tiegel muss verworfen werden.

Um auch den Deckel zu ebnen, und damit die ganze Kapsel in Zylinderform zu bekommen, wird die komplette Kapsel durch einen Zylinder mit den Außenmaßen der Kapsel getrieben. Der Druck, der wieder über den Schraubstock aufgewendet wird, sollte so bemessen sein, dass die Kapsel sich noch gut wieder heraustreiben lässt, aber der Deckel geebnet ist und die Probe eine nahezu ideale Zylinderform angenommen hat. Das ist wichtig, da Hohlräume beim Start eines Druckexperiments möglichst verhindert werden sollten, um die Wahrscheinlichkeit des Abscherens des Thermoelements möglichst zu minimieren. Mit einer fertigen Probenkapsel kann die Anpassung des Innenaufbaus beginnen.



Abbildung 2.9: Inset für ein Hochdruckexperiment. Hinten links und mittig sind die Pyrophyllit-Dichtungen zu sehen, rechts der äußere Fluoridzylinder, davor eine Platinkapsel. Vorne in der Mitte stehen die kleinen Fluoridzylinder, links daneben der Graphitheizer.

2.3.2 Anpassen des Innenaufbaus

Wie bereits im Kap. 2.2 beschrieben, besteht der Innenaufbau (Inset) aus verschiedenen Teilen (siehe die Abb. 2.9 und 2.10), wovon einige manuell angepasst werden müssen. Zuerst muss in die beiden Fluorid-Zylinder je ein Loch gebohrt werden, da hier die Platinkapsel eingesetzt wird. Dazu wird der Zylinder, der später als der untere Zylinder verwendet wird, in eine Drehbank eingespannt. Das Loch soll eine Tiefe von 2.4 mm besitzen und auf $\frac{1}{10}$ mm genau den Durchmesser des Tiegels entsprechen. Anschließend wird der Überstand des Tiegels aus dem Zylinder gemessen und in den zweiten Zylinder ein Loch mit dieser Tiefe und entsprechendem Durchmesser gedreht. Damit ist der Tiegel passgenau eingebettet. Nun wird das Graphitröhrchen und der große Fluoridzylinder (Außendurchmesser 15 mm) übergeschoben. In dieses zusammengesetzte Inset wird ein Loch direkt unterhalb des später einzusetzenden Tiegels gebohrt. Hier hinein wird das Thermoelement vor Versuchsbeginn eingeführt. Die Mitte des Aufbaus ist bei einer Lochtiefe von 7.5 mm erreicht. Es wird wegen des Durchmessers der Schweißperle des Thermoelements von ca. 1 mm jedoch ein 8 mm tiefes Loch gebohrt. Das Inset ist damit fertig.

Die Tiegel- und Insetbearbeitung wurde anfangs im Institut für Mineralogie vorgenommen. Das nötige Equipment wurde aber sukzessive auch im Kristallabor unter maßgeblicher Initiative von C. Gross aufgebaut und weiterentwickelt.

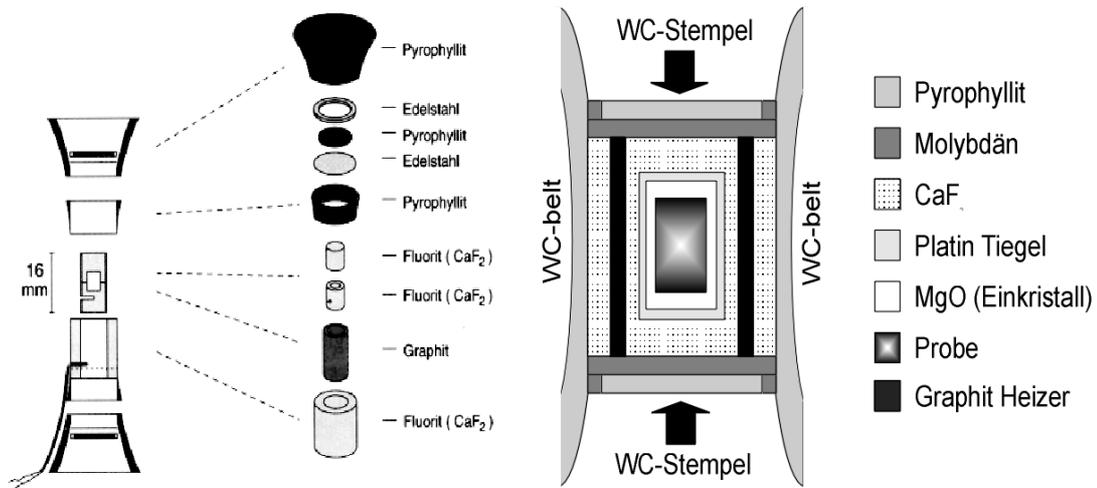


Abbildung 2.10: Links: Inset Explosionsdarstellung des Insetaufbaus, aus [Brey u.a. 1990]. Rechts: Schnittdarstellung dieses Aufbaus. Die Stempel sind im Bild angedeutet aber in Abb. 2.6 besser zu erkennen.

2.3.3 Start eines Hochdruckexperiments

Wenn Tiegel und Inset bereit stehen, kann das Thermoelement vom Typ S (Pt-Pt10%Rh) gefertigt werden. Hierzu stehen Al₂O₃-Thermoelement-Röhrchen mit zwei Löchern zur Verfügung, wovon zwei Stück benötigt werden. Das erste, das in das Inset gesteckt wird, sollte eine Länge von 7 ± 0.1 mm besitzen und eine Vertiefung für die Schmelzperle erhalten. Das zweite sollte 24.5 ± 0.5 mm lang sein und führt die Drähte vom Inset durch die Aussparungen im Pyrophyllit. In der Bodenplatte ist eine schlitzartige Aussparung eingefügt, durch die die Kabel nach außen geführt werden.

Zu Beginn werden die Seitenflächen der beiden Stempel und der Kern mit Fe₂O₃-Pulver bedeckt, das in Ethanol dispergiert ist. Diese Maßnahme verhindert, dass das Pyrophyllit zum großen Teil herausbröckelt, wenn der Versuch beginnt und die Stempel aufeinander gefahren werden. Es wird hiermit also einfach und wirkungsvoll die Reibung erhöht.

Anschließend wird das Inset Schritt für Schritt aufgebaut, das Thermoelement in den Aufbau gesteckt und die erste Kühlplatte voll symmetrisch zum Stempel aufgelegt um keine Verzerrung des Temperaturfeldes in der Probe zu bekommen. Bisher ohne Erwähnung sind je oben und unten ein Molybdänring und ein Plättchen aus dem gleichen Material, die zur zuverlässigen elektrischen Kontaktierung des Graphitzylinders mit den beiden Stempeln eingesetzt werden (s. auch Abb. 2.6). Auf die Grundplatte mit dem Aufbau wird nun das Belt-Element per Kran aufgesetzt und unter den Hydraulikzylinder geschoben. Der Zylinder wird mit dem oberen Stempel an die Belt herangefahren es wird nach dem Kontakt langsam einen Öldruck von 10 Bar aufgebaut. Dann setzt die automatische Re-

gelung ein. Zuvor wurden alle Sicherheitskreise freigeschaltet und der PID-Regler programmiert sowie der gewünschte Maximaldruck eingestellt.

Wenn der gewünschte Druck erreicht ist, wird die Funktion des Thermoelements geprüft. Danach kann die Heizung eingeschaltet werden. Der PID-Regler regelt die Temperatur programmgemäß; ein Schreiber registriert Druck, Temperatur und Leistung. Nach Ablauf des Programms muss der Versuch manuell beendet werden, indem die Heizung abgeschaltet wird (quencht). Das ist wegen der Metastabilität von SrCu_2O_3 notwendig. Die Ölpumpe muss ebenfalls sofort abgeschaltet werden, da die rapide fallende Temperatur den Druck anfangs schnell absinken lässt. Dies würde forciertes Nachpumpen zur Folge haben, was bei Kristallzüchtungsexperimenten vermieden werden sollte, da die gewachsenen Strukturen sehr leicht zerstört werden können.



Abbildung 2.11: Fotografien zum Ausbau der Probe nach beendetem Hochdruckexperiment. Die Lage der Kapsel ist schwarz markiert. Zur Erläuterung siehe den Text.

2.3.4 Versuchsende und Probenextraktion

Der Druck sinkt nicht so schnell wie die Temperatur, die sich bei Temperaturen um 1300 °C in der ersten Sekunde bereits um mehrere hundert Grad Celsius

verringert. Es dauert im Normalfall einige Stunden bis der Druck so weit abgesunken ist, bis das den Öldruck begrenzende Ventil vollständig geöffnet werden kann. Der Druck muss langsam abgebaut werden, da die spröden Stempel aus Wolframcarbid sonst zum Zerspringen neigen.

Zum Ausbau der Probe siehe auch Abb. 2.11. Dort ist oben links gezeigt, dass der Zylinder mit dem oberen Stempel zurückgefahren wurde und das Belt-Element mit dem Probenaufbau im Zentrum wird von unteren Stempel weg auf einen Arbeitstisch gehoben. Dort wird (oben rechts) mit Hammer und Meißel oder einem Schraubenzieher zuerst das große Pyrophyllitbauteil und die Metallscheibe sowie der Metallring entfernt (unten links). Dort erkennt man auch die das rote Eisenoxid, das fast unverändert haften bleibt. Anschließend wird dann der fest zusammengebackene Inset mit der Kapsel in der Mitte herausgeklopft (unten rechts). In den Trümmern befindet sich die Kapsel, meist mit haftenden Resten von Fluorid.

Zur Untersuchung wird die Kapsel mit einer Fadensäge entlang der Zylinderachse in zwei Teile getrennt. Die Verwendung einer Fadensäge gewährleistet einen geringen Materialverlust durch eine geringe Schnittbreite und eine geringe mechanische Beanspruchung der Probe. Die Trennung per Funkenerosion ist nicht möglich, da die Leitfähigkeit des Strontiumkuprats nicht ausreicht.

Kapitel 3

Zur Wahl des Tiegelmaterials

Bei Hochdrucksynthesen besteht –von Gasdruckzellen einmal abgesehen– das intrinsische Problem, dass die Probe in sehr engem Kontakt zum Tiegelmateriale steht. Insbesondere bei reaktiven Proben und hohen Temperaturen kann es sehr schwierig sein ein Tiegelmateriale zu finden, das sich inert gegenüber der Probe verhält. Da Kupferoxid sehr reaktiv ist und für die Kristallzüchtung längere Versuchszeiten als bei der reinen Synthese erforderlich sind, bedarf es der sorgfältigen Auswahl eines tauglichen Tiegelmateriale.

Die vorhandene Literatur wurde bereits in Kap. 1.4 beschrieben und die Einlagerung des Tiegelmateriale in das Probenmateriale erwähnt. In der folgenden Tabelle 3.1 werden zur Übersicht die dokumentierten Hochdruckexperimente an SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ sowie deren Tiegelmateriale aufgelistet.

Quelle	Druck	Temperatur	Tiegel	Dauer
Hiroi 1991	6 GPa	1180...1380 °C	Gold	30 min
Hiroi 1993	6 GPa	1000°C	Gold	30 min
Azuma 1994	4.5 GPa	1100°C	? (vermutl. Gold)	?
Kobayashi 1997	3...8 GPa	1018°C	Gold	30 min
Kazakov 1997	6 GPa	1200°C	Platin	1 h
Kluge/Berg 1999	3...6 GPa	950...1200°C	Gold	?

Tabelle 3.1: Hochdruckversuche in der Literatur und eingesetztes Tiegelmateriale.

Alle diese Versuche fanden bei nicht aufgeschmolzener Probe statt. Selbst bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen von 1000 bis 1100°C und kurzen Reaktionszeiten (Haltezeiten) werden die verwendeten Edelmetalle angelöst und in den Kristall eingebaut beziehungsweise eine Reaktionsphase gebildet. Längere Haltezeiten sind bei Hochdrucksynthesen mit Kupferoxiden nicht bekannt. Durch die deutliche Verlängerung der Versuchszeit und der Erhöhung der Temperatur muss die Problematik des Tiegelmateriale ausführlich diskutiert werden.

Im Folgenden werden daher die Anforderungen an das ideale Tiegelmaterial festgelegt und daraufhin verschiedene Werkstoffe einer intensiven Prüfung auf deren Eignung unterzogen. Vorversuche an Au, Mo, Pt und BN wurden von C. Gross [Gross 1999] durchgeführt.

3.1 Anforderungen an das ideale Tiegelmaterial

Die Anforderungen an das gesuchte Tiegelmaterial für die Kristallzucht unter hohem Druck ergeben sich durch zusätzliche Bedingungen zum idealen Tiegelmaterial bei Normaldruck. Im Einzelnen ergeben sich die folgenden Forderungen:

- *Keine Reaktion mit der Probe*
Diese grundlegende Eigenschaft sollte so gut wie möglich erfüllt werden, da bereits kleine Verunreinigungen die Eigenschaften der Probe verändern können. Allerdings müssen die Erwartungen niedrig angesetzt werden, da bereits für YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) wegen der hohen Reaktivität des Kupferoxids kein vollständig inertes Tiegelmaterial existiert. Auch eine stabile Reaktionschicht, die kein weiteres Material durchdringen lässt, wäre akzeptabel.
- *Keine Reaktion mit dem Umgebungsmedium*
Die Kapsel sollte auch nicht von außen durch das CaF_2 korrodiert werden. Allerdings ist diese Voraussetzung nicht so entscheidend, wie die in obigem Punkt, da eine gewisse Reaktion, die die Tiegeldichtigkeit nicht angreift und die Eigenschaften des CaF_2 nicht verändert, nicht von Bedeutung ist.
- *Duktilität*
Das Tiegelmaterial darf nicht spröde sein, so dass es bei Druckeinwirkung und leichter Verformung nicht bricht und seine Dichte behält. Die Duktilität ist weiterhin notwendig um den Druck des Hydraulikzylinders möglichst ohne Abschirmung an die Probe weiterzugeben.
- *Gasdicht verschließbar, leichte Bearbeitbarkeit*
Um die Sauerstoffstöchiometrie in der Probe zu erhalten, muss sie weitgehend gasdicht vom Außenbereich abgeschlossen sein. Das bedeutet, dass das Tiegelmaterial im Idealfall leicht zu schweißen ist, da hiermit die Dichtigkeit optimal gewährleistet ist. Natürlich muss der Tiegel bei den späteren Zuchttemperaturen auch thermisch stabil sein.

3.2 Versuche zur Eignung verschiedener Tiegelwerkstoffe

In diesem Kapitel werden die untersuchten Tiegelmaterialien vorgestellt und auf ihre Eignung geprüft. Zunächst werden einige Metalle und weitere Verbindungen diskutiert, bevor am Ende auf das einkristalline MgO eingegangen wird.

3.2.1 Verschiedene Metalle

Vier Metalle wurden auf ihre Eignung geprüft. Da es sich hier um Verbrauchsmaterial handelt, wurde vom Test sehr schwer zu bearbeitender Metalle abgesehen. Außerdem wurden von vorne herein die Lanthaniden und Actiniden ausgeschlossen, da hier eine starke Oxidationsbereitschaft zu erwarten ist. Die Alkali- und Erdalkalimetalle reagieren stark mit Sauerstoff, weshalb sie nicht näher untersucht wurden. Ferner lassen sich Metalle mit einem Schmelzpunkt unter 1050°C pauschal ausschließen.

Es bieten sich die Edelmetalle als Kandidaten an, da hier eine geringe allgemeine Reaktionsbereitschaft erwartet werden kann. Außerdem wurde Tantal ausgewählt, da es bei sehr hohen Temperaturen noch stabil ($T_m=3000^\circ\text{C}$) und ausreichend duktil ist. Molybdän wurde ebenfalls als Kandidat in Erwägung gezogen.

Platin wird relativ häufig als Tiegelmaterial für Hochdruckversuche verwendet. Es besitzt schon bei Normaldruck einen Schmelzpunkt von 1772°C, ist gut zu schweißen und nur schwach reaktiv. Für Metallschmelzen ist es weniger zu empfehlen, da Platin insbesondere mit den Elementen seiner Hauptgruppe vollständig mischbar ist.

Die Experimente mit Platin ergeben folgendes Bild: Wie in Abb. 3.1 zu sehen ist, beginnt sich sehr schnell eine Reaktionsschicht zu entwickeln.

Es bildet sich als Reaktionsphase vor allem $\text{Sr}_3\text{CuPtO}_6$ und Phasen wie Sr_2PtO_y , Sr_2CuO_3 sowie Cu_xO . Damit ist Platin für Kristallzüchtungsversuche nicht geeignet, da die geplante Züchtungsdauer größer ist, als bei den Experimenten, deren Resultate in Abb. 3.1 gezeigt sind. Für polykristalline Proben kann es, je nach geforderter Reinheit, für kurze Experimente bedingt verwendet werden. Wang empfiehlt Platin in Sr-Cu-O-Synthesen nur unter 1050°C zu verwenden [Wang u.a. 1997].

Gold wurde als zweites Edelmetall untersucht. Allerdings bestand eine gewisse Skepsis, da die Schmelztemperatur von Gold bei Atmosphärendruck bei vergleichsweise niedrigen 1064°C liegt. Unter Druck erhöht sich jedoch im Allgemeinen der Schmelzpunkt, wie in Abb. 2.3 für Platin gezeigt ist. Die Steigung für Gold liegt für die ersten 3 GPa bei circa 60 K/GPa. Bei 1300°C und 6 GPa sollte Gold demnach noch fest sein, aber bereits nahe an seinem Schmelzpunkt. Im Experiment erwies sich Gold als nicht ausreichend thermisch stabil. Es ist

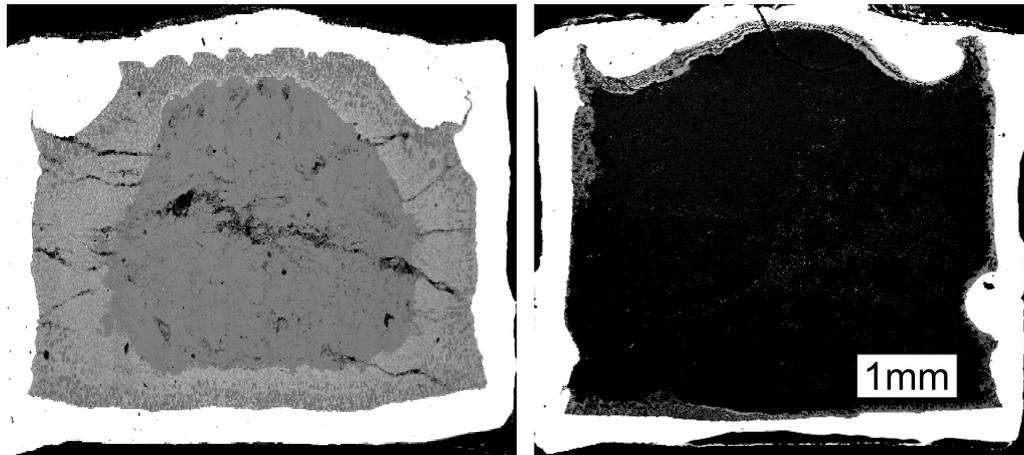


Abbildung 3.1: Axialer Schnitt eines Platintiegels im REM mit Z-Kontrast: Entwicklung der Reaktionsschicht vom Tiegelrands (weiß) zur Mitte hin. Versuchssparameter: 6 GPa, 1300°C. Links: 30 Minuten Haltedauer. Die Reaktionsschicht hat sich schnell entwickelt und ist klar erkennbar. Rechts: 5 Minuten Haltedauer. Die Reaktionsschicht beginnt sich herauszubilden.

möglich, dass es bereits sehr leicht verformbar war und der Tiegel durch eine nicht hydrostatische Komponente näher an den Heizer gedrückt wurde, was zum Aufschmelzen führte.

Tantal gehört zu den Elementen mit dem höchsten Schmelzpunkt. Die thermische Stabilität wurde daher nicht in Zweifel gezogen. Da die Duktilität aus anderen Experimenten bei Normaldruck aus [Fischbach u.a. 1998] bekannt ist, und ferner eine Technik im Labor vorhanden ist, Tantaltiegel durch Verpressen in kaltem Zustand gasdicht zu verschließen, bestand die Frage, ob es genügend stabil gegen Reaktionen mit dem Probenmaterial ist. In der zitierten Arbeit von Fischbach hatte sich Tantal als anfällig für Sauerstoffkorrosion gezeigt. Allerdings ließen andere Publikationen eine Eignung auch bei Sauerstoffkontakt vermuten.¹ Der Einfachheit wegen wurden hierfür Vorversuche bei Normaldruck durchgeführt, da die Erfahrung zeigt, dass Reaktionen, die unter Atmosphärendruck stattfinden, häufig auch unter Druck stattfinden. Versuche bei 1000°C zeigen jedoch eine vollständige Korrosion durch Sauerstoff. Hauptsächlich wurden die Phasen Ta_2O_5 und $CuTa_2O_6$ gebildet.

Auch *Molybdän* besitzt einen hohen Schmelzpunkt ($T_m=2617^\circ C$), lässt sich aber nicht gut schweißen, da die erforderliche Temperatur bereits sehr hoch ist; zudem

¹„Durch Reaktion mit Luftsauerstoff bildet sich spontan eine sich selbst regenerierende oxidische Passivschicht aus, die sich durch hohe Dichte, Stabilität und Haftfestigkeit auszeichnet. Diese Passivschicht wird von den aggressiven Medien nicht angegriffen. Im Vergleich [...] zeigt Tantal sowohl gegenüber oxidierenden als auch gegenüber reduzierenden Säuren optimale Korrosionsbeständigkeit. Tantal gehört zu den korrosionsbeständigsten Werkstoffen überhaupt und lässt sich in dieser Eigenschaft nur noch mit Gold und Platin vergleichen.“ Aus [Fa. Cometec].

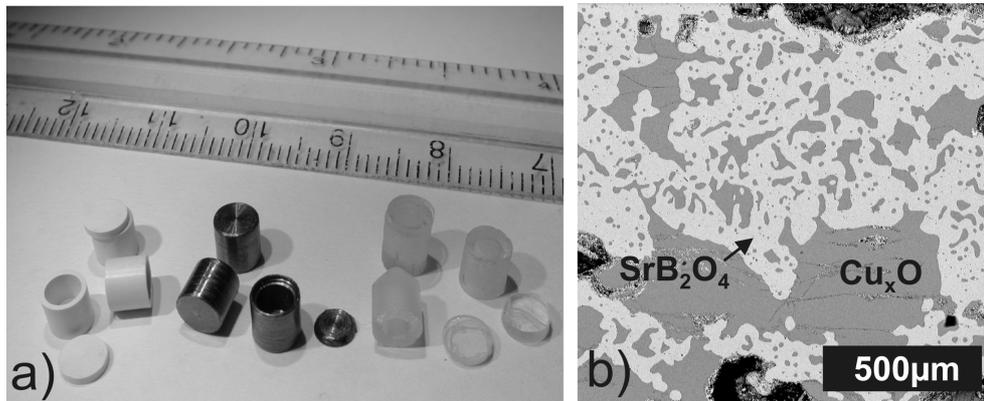


Abbildung 3.2: (a) Verschiedene Innentiegel als potentielle Tiegelwerkstoffe. Bornitrid, Tantal, einkristallines MgO (v.l.n.r.). (b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Schnittbildes einer Probe, die mit einem BN-Tiegel hergestellt wurde.

ist es auch spröde. Es zeigten sich starke Reaktionen am Tiegelrand. Es bildeten sich auch bei Molybdän verschiedene Oxide. Die Valenz des Molybdäns ist recht variabel, was zum Auftreten vieler unterschiedlicher Oxide führt. Erinnerung sei in diesem Zusammenhang an die große Vielfalt von farbigen Molybdänbronzen. Eine Eignung ist auch hier zusammen mit der Schweißproblematik nicht gegeben.

3.2.2 Oxidkeramiken und andere Werkstoffe

In Hochdruckexperimenten werden neben Metallen auch andere Materialien eingesetzt. Auch die Eignung von Bornitrid (BN), Aluminiumoxid (Al₂O₃), Titanitrid (TiN), Tantalcarbid (TaC) und polykristallinem Magnesiumoxid soll daher untersucht werden.

Bornitrid ist unter Schutzgas bis über 2000°C chemisch stabil und sehr leicht zu bearbeiten. Daraufhin wurden, wie in Abb. 3.2a zu sehen ist, aus BN kleine Tiegel angefertigt, die in eine Platin-Kapsel eingesetzt wurden, da BN nicht gasdicht zu verschließen ist.

Bornitrid ist jedoch vor allem in nichtoxidierender, neutraler Umgebung beständig. Daher kommt es zur Reaktion wenn Oxide in einen Prozess einbezogen sind [Elektroschmelzwerk Kempten] und es bilden sich entsprechende Borate. Im Falle der Strontiumkupferoxide kommt es zur Zersetzung der Ausgangsmaterialien und bereits nach Minuten zur Bildung von SrB₂O₄ und einer Mischung von CuO und Cu₂O, wie es in Abb. 3.2b zu sehen ist. Die Reaktionsphasen wurden mit Röntgendiffraktometrie und Wellenlängendispersiver Röntgenanalyse (s. Kap. 4.1 und 4.2.2) analysiert.

Aluminiumoxid ist eine sehr harte und spröde Keramik. Es war daher zu erwarten, dass es bei Druckbelastung nicht zur Verformung, sondern zum Bruch kommt.

Außerdem ist auch dieses Material nicht gasdicht verschleißbar. Wang untersuchte unter anderem auch die Eignung von Al_2O_3 für Sr-Cu-O Pulver [Wang u.a. 1997]. Er bestätigt, dass Al_2O_3 bis 1150°C ein brauchbares Tiegelmateriale ist. Bei höheren Temperaturen würde das Pulver sehr stark mit dem Tiegel versintern und es sei nur noch schwer herauszulösen. In den ersten Experimenten konnte bereits bei Versuchen zur Herstellung des Ausgangsmaterials (s. Kap. 5.1) festgestellt werden, dass bei Temperaturen über 1060°C , wo CuO bereits schmelzflüssig wird, eine deutliche Benetzung des Tiegels einsetzt. Diese Benetzung ist bereits aus anderen Arbeiten, insbesondere der Herstellung von YBCO bekannt. Dieser enge Kontakt von Tiegel und Schmelze führt häufig zu Reaktionen oder zu Lösungsprozessen. So wird auch in diesen Versuchen Aluminium aus dem Tiegel gelöst.

Titannitrid und *Tantalcarbid* wurden ebenfalls bei Experimenten unter Normaldruck getestet. Titannitrid wurde vollständig benetzt und allein vom Augenschein als Tiegelmateriale ausgeschlossen, während mit Tantalcarbid beschichtetes Tantal keine stabile Passivierung bieten konnte. Das Ergebnis war in diesem Fall mit dem für Tantal identisch.

Polykristallines Magnesiumoxid wurde aufgrund der Angaben in Tabelle 1.5, zweier Arbeiten von Krauns [Krauns u.a. 1994, Krauns 1995], von Angaben aus Gmelin [Gmelin 1939] und einem Hinweis von G. Brey in Erwägung gezogen. Detaillierter wird das Magnesiumoxid im kommenden Kapitel vorgestellt. Hier soll nur auf die erwähnten Arbeiten von Krauns verwiesen werden, der unter anderem auch polykristallines und einkristallines Magnesiumoxid auf seine Eignung als Tiegelmateriale für Ba-Cu-O-Schmelzen untersucht hat.

Krauns untersuchte mehrere potentielle Tiegelmateriale, in Einzelnen Y_2O_3 , MgO, Al_2O_3 sowie mit Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) und stellte fest, dass für wenige Stunden polykristallines MgO geeignet sein könnte, da es sich nur in geringen Mengen in der Schmelze löst, sowie Y_2O_3 , da dies die Schmelze nicht verunreinigt, dafür aber sehr stark benetzt wird, wie in Abb. 3.3 gezeigt ist.

Da die größte Reaktivität vom Kupferoxid ausgeht und Barium und Strontium in der II. Hauptgruppe direkt übereinander stehen -und sich damit chemisch ähnlich verhalten- ist die Übertragbarkeit der Ergebnisse zu erwarten. Da sich die Ergebnisse für einkristallines Magnesiumoxid sich noch erheblich günstiger darstellen, wurden eigene Experimente mit diesem Material begonnen.

3.2.3 MgO-Einkristalle

Bezieht man in die Ergebnisse zur Benetzung und Beständigkeit auch Einkristalle ein, ergibt sich daraus eine klare Empfehlung: Erstens ist die Benetzung bei hohen Temperaturen um 1000°C , wie in Abb. 3.4 gezeigt ist, sehr gering und zudem quasi unabhängig von der Einwirkungszeit. Zweitens ist die Löslichkeit des Tiegelmateriale in der Schmelze für die dort untersuchten Verbindungen am geringsten für einkristallines MgO. Das bedeutet, dass die Kontamination der

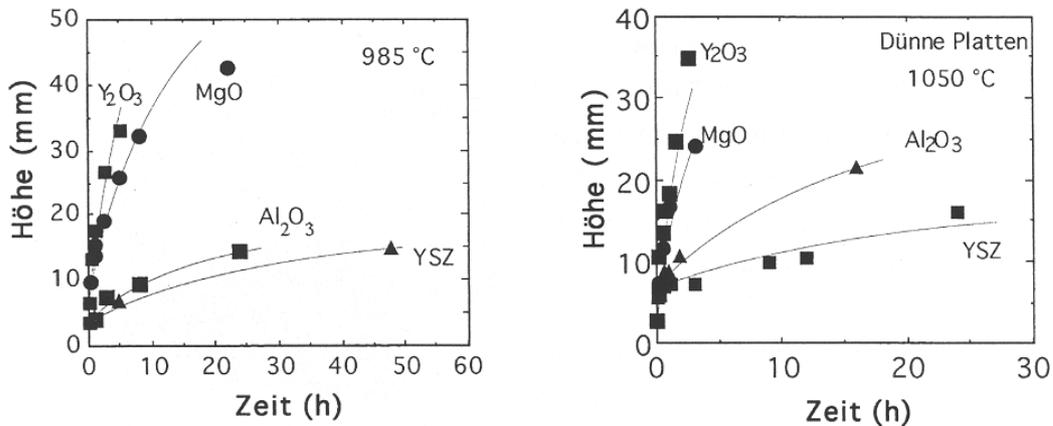


Abbildung 3.3: Benetzungsverhalten einer Ba-Cu-O-Schmelze bei verschiedenen Tiegelwerkstoffen. Polykristalle bei 985 °C (links), Gepresste polykristalline Platten bei 1050 °C (rechts), aus [Krauns 1995].

Schmelze mit Fremdstoffen sehr gering sein wird. Die Benetzungsexperimente von Krauns fanden bei Normaldruck statt.

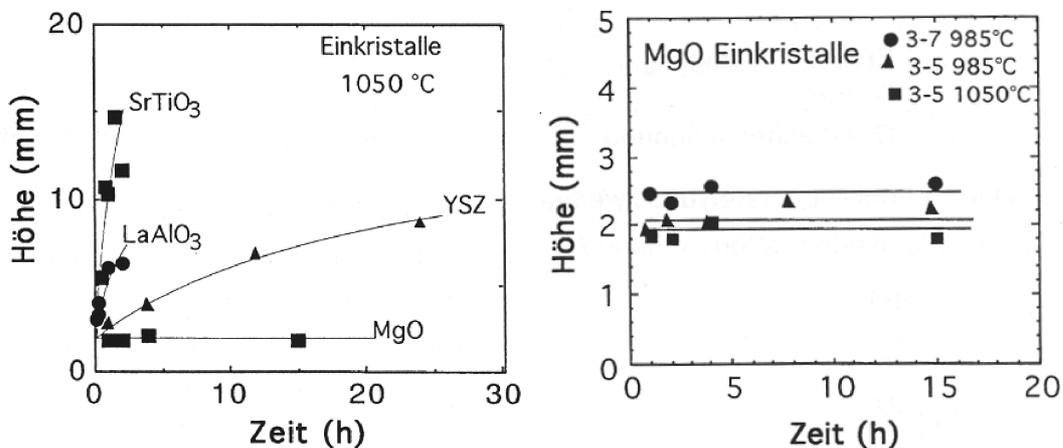


Abbildung 3.4: Benetzung verschiedener einkristalliner Tiegelwerkstoffe mit einer Ba-Cu-O-Schmelze (links). Zeitliches Benetzungsverhalten von einkristallinem MgO bei 985 °C und 1050 °C und Ba-Cu-Verhältnissen von 3:5 beziehungsweise 3:7 (rechts). Materialproben wurden definiert in eine Ba-Cu-O-Schmelze gehalten und die Benetzungshöhe in Abhängigkeit von der Zeit gemessen, aus [Krauns 1995].

Bezieht man nun weitere thermodynamische Informationen ein, ergibt sich, dass kaum Phasen im System CuO-MgO bekannt sind, wie aus Abb. 3.5 her-

vorgeht [Gmelin 1939, NIST 2001]. Im Detail betrachtet kann das MgO-Gitter 10 bis 20 mol% CuO aufnehmen, was gut an der veränderten Gitterkonstanten des dann grünlichen Mischkristalls nachzuweisen ist. Die einzige publizierte Verbindung ist MgCu_2O_3 , die erstmals von Drenkhahn und Müller-Buschbaum beschrieben wurde. Es gibt allerdings auch andere Angaben wie $\text{Mg}_{0.825}\text{Cu}_{2.175}\text{O}_3$; die genaue Zusammensetzung ist aber nicht ganz geklärt [Drenkhahn und Müller-Buschbaum 1975, NIST 2001].

Einkristallines MgO würde ‚nur‘ als Innentiegel fungieren können da es nicht dicht verschleißbar ist. Zusätzlich muss es sich inert zu Platin als umgebendes Medium verhalten. Nach Angaben von Swanger und Caldwell kann in reinen MgO-Tiegeln sowohl Gold, Eisen, Nickel, sowie Platin ohne Verunreinigungen aufgeschmolzen werden [Gmelin 1939]. Da MgO einen Schmelzpunkt von etwa 2800°C hat, ist es in dieser Hinsicht bestens geeignet.

Eigene Experimente ergaben im Vergleich zu den anderen diskutierten Werkstoffen eine sehr gute Beständigkeit, auch bei Temperaturen bis zu 1500°C . Die Abb. 3.6 belegt die sehr gute Stabilität.

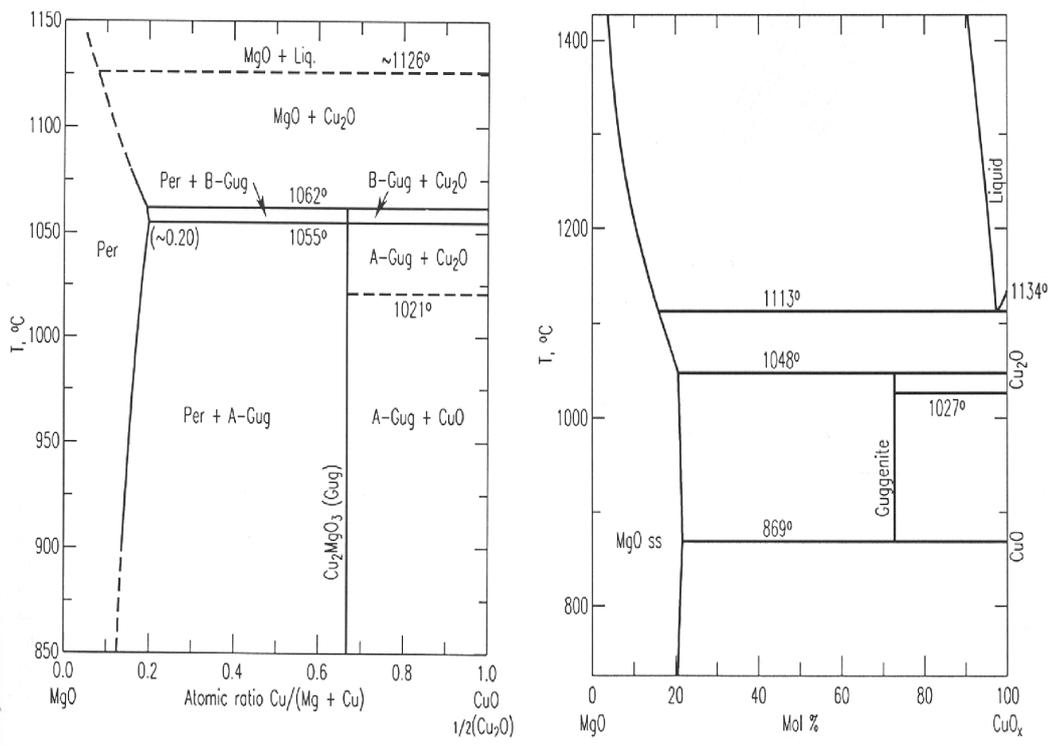


Abbildung 3.5: Phasendiagramm von MgO-CuO. Experimentelle (links) und berechnete Daten (rechts), aus [NIST 2001]. (Gug = Guggenite MgCu_2O_3 , Per = Periklas MgO)

Wie Mügge bereits zu Beginn des vergangenen Jahrhunderts festgestellt hat, er-

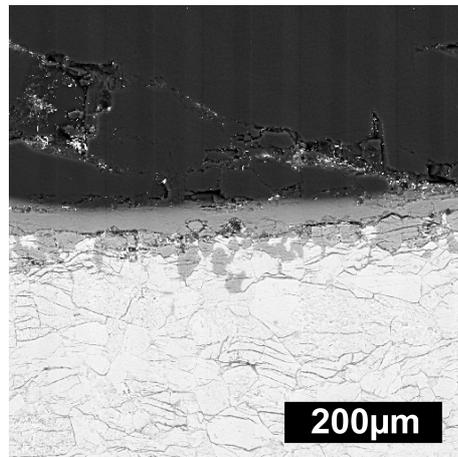


Abbildung 3.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Schnittbildes eines MgO-Tiegels im Kontakt mit dem Probenmaterial. Oben ist dunkel das MgO, unten ist hell SrCu₂O₃ und dazwischen eine schmale Reaktionszone zu erkennen. Man beachte den Maßstab im Vergleich zu den anderen REM-Aufnahmen. Versuchparameter: 4 GPa, 1300 °C, 5h

folgt die Verformung von MgO-Kristallen durch einfache Translation der Gleitfläche $\langle 110 \rangle$, entsprechend der Gleitrichtung $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Diese Verformungsexperimente wurden an in Salpeter eingebetteten Kristallen bei 1.6 bis 3.0 GPa vorgenommen. Damit ist einkristallines MgO weniger „deformationsfähig als ein NaCl-Krystall“ [Mügge 1920], aber für den angestrebten Druckbereich ausreichend nachgiebig. Wegen der leichten Verformbarkeit beziehungsweise Fließfähigkeit unter Druck wird NaCl gerne als druckübertragendes Medium verwendet. Das bedeutet, dass bei einkristallinem MgO als Tiegelmateriale keine bedeutende Druckabsorption beziehungsweise -abschirmung auftreten sollte, da die Elektronenkonfiguration der von NaCl gleicht.

Die Bindung zwischen Magnesium und Sauerstoff hat ionischen Charakter. Die damit verbundene Sprödigkeit bei Normaldruck führt dazu, dass es sich recht gut mit Schleif- und Bohrwerkzeugen bearbeiten lässt. Allerdings, und darauf wird im folgenden Kapitel eingegangen, neigt es zum Spalten, was bei der Herstellung der Tiegel eine gewisse Vorsicht erfordert.

3.3 Die Doppeltiegelkonstruktion

Mit einkristallinem MgO wurde ein Tiegelmateriale gefunden, welches den Anforderungen aus Kap. 3.1 weitgehend entspricht. Nun muss ein Aufbau entwickelt werden, der es ermöglicht viel Probenmateriale herzustellen, also das Innenvolumen zu maximieren.

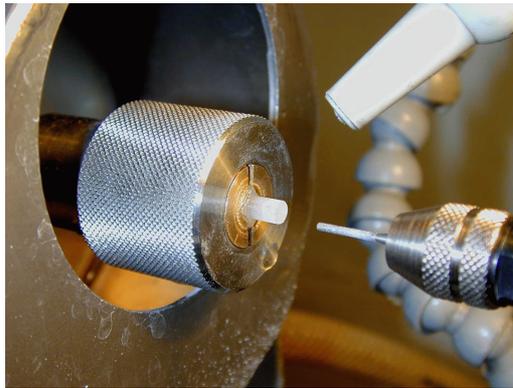


Abbildung 3.7: Herstellung eines einkristallinen MgO-Tiegels auf der Drehbank.

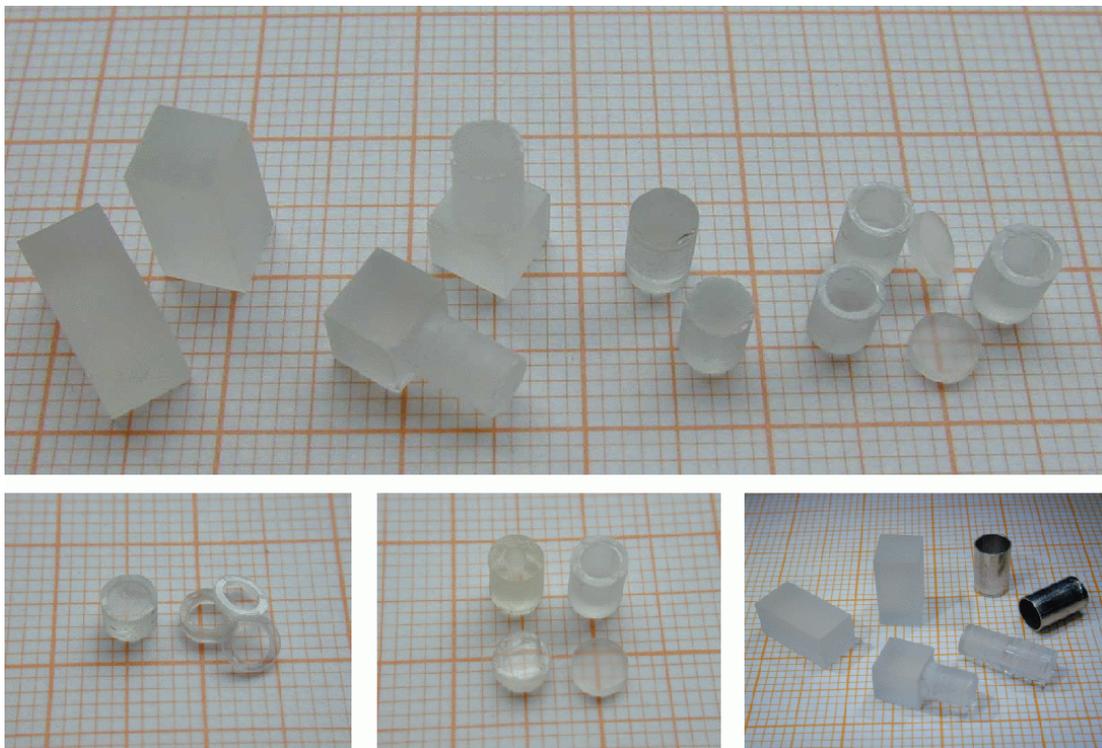


Abbildung 3.8: Bearbeitungsschritte zum einkristallinen MgO-Tiegel; Erläuterung im Text.

Die MgO-Kristalle werden von der Firma Crystal-GmbH (Berlin) bezogen. Es handelt sich um kleine Quader mit Kantenlängen von 5 mm und 10 mm, die noch bis zur Tiegelform nachbearbeitet werden müssen. Wie in Abb. 3.7 gezeigt, wird der Kristall in eine Spannzange geklemmt, die in einer Drehbank befestigt wird. Man kann links den Spritzschutz erkennen, der für die notwendige Wasserkühlung (oben rechts) angefertigt wurde und wegen der Übersichtlichkeit des Bildes nicht

über den Probenhalter geschoben ist. Für den äußeren Materialabtrag bis zur Zylinderform werden Bohrer -wie er im Bild zu sehen ist- und Schleifscheiben (beide diamantbesetzt) verwendet. Die einzelnen Bearbeitungsstufen sind in Abb. 3.8 (oben) zu sehen. Der Kristall wird dann gewendet und die Kanten der zweiten Seite abgetragen, bevor dann der lange Zylinder mit einer Fadensäge in zwei Teile geteilt wird. Aus einer Hälfte können Deckel mit einer Stärke von 1 mm gesägt werden, während die zweite Hälfte wieder eingespannt wird und mit einem Bohrer ein Loch von etwa 2.8 mm bis 3 mm Weite und Tiefe gebohrt wird. Je tiefer und je breiter das Loch ist und je zügiger der Bohrer in das Loch gefahren wird, d. h. je schneller der Materialabtrag stattfindet, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass der Tiegel Ringe abspaltet, wie sie in der Abb. 3.8 (unten links) zu sehen sind.

Zu Anfang wurden natürliche Kristalle verwendet, die von G. Brey (Institut für Mineralogie) zur Verfügung gestellt wurden. Wegen der gleichmäßigeren Proben und dem begrenzten Angebot wurden bald darauf industriell gefertigte Einkristalle eingesetzt.

Unten rechts sind teilbearbeitete MgO-Kristalle mit Platin-Kapseln zu sehen. Man erkennt am Zylinder, dass die Oberfläche allein durch sorgfältige Bearbeitung eine glatte Oberfläche erhält.

Nach Abschluss der mechanischen Arbeiten wird der Tiegel in Ethanol gereinigt und getrocknet. Das Probenmaterial wird eingefüllt und manuell verdichtet bis der Tiegel gestrichen voll mit Pulver ist. Dann wird er mit einer Pinzette in die Platin-Kapsel eingesetzt und der MgO-Deckel eingelassen. Anschließend wird der Platin-Deckel aufgesetzt und die Kanten verschweißt. Der weitere Ablauf ist in Kap. 2.3 beschrieben.

Kapitel 4

Charakterisierungsmethoden

Die in dieser Arbeit hergestellten Proben wurden mit verschiedenen Methoden untersucht. Es handelt sich dabei insbesondere um röntgenographische Methoden, die im Folgenden vorgestellt werden und um die Polarisationsmikroskopie, auf deren Erläuterung aber verzichtet wird.

Durch die Verwendung von Röntgenstrahlen mit Wellenlängen, die vergleichbar mit den Atomabständen in einem Festkörper sind und wegen der elementspezifischen charakteristischen Röntgenstrahlung, finden röntgenografische Methoden breite Anwendung in der Materialcharakterisierung.

4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie kann eine qualitative Phasenanalyse einer gegebenen pulverisierten Probe vorgenommen werden.

Hierzu steht in Labor ein Zweikreisdiffraktometer vom Typ Siemens D500 zur Verfügung, dessen Röntgenröhre mit einer Kupferanode betrieben wird. Die Reflexaufnahme übernimmt ein Ortsempfindlicher Detektor (OED). Die registrierten Daten werden über einen Zwischenspeicher einem Rechner übermittelt, an dem die weitere Verarbeitung der Messung, insbesondere der Vergleich zu vorhergehenden Messungen und mit vorliegenden Standards, vorgenommen wird.

Die verwendete Röntgenstrahlung ist weitgehend monochromatisch (Cu-K $_{\alpha}$ -Linie, $\lambda = 1.54\text{\AA}$). Wenn eine Netzebenenschar vorhanden ist, die die Bragg-Bedingung erfüllt und Pulverkörner vorliegen, die auf dem Probenträger entsprechend orientiert sind, kommt es zu einem Signal im Detektor. Aufgrund der Gesamtheit dieser Signale, das heißt die Lage der Reflexe und deren Höhe, kann eine Phase sehr zuverlässig erkannt werden. Daher ist es erforderlich, dass die zermahlene Körner in statistischer Orientierung auftreten. Gewährleistet wird dies durch eine dünne Schicht aus Vakuumpfett, die auf ein Diagonalglas aufgebracht wird und auf die das Pulver aufgestreut wird. Hierdurch wird eine Textur weitgehend verhindert.

Für Messungen bei tiefen Temperaturen ist eine Kältemaschine mit geschlossenem Helium-Kühlkreislauf vorhanden. Auf diese Weise kann der Proben­träger, der wegen der sehr guten Wärmeleitfähigkeit aus Kupfer besteht, gekühlt werden. Damit sind Messungen bei Temperaturen bis zu 10 K möglich.

Zur Untersuchung von Strukturänderungen beziehungsweise Anomalien der Gitterkonstanten bei hohen Temperaturen steht eine Hochtemperaturmesskammer bereit. Der Proben­träger ist aus Platin gefertigt, damit auch Messungen von sauerstoffhaltigen beziehungsweise -freisetzenden Pulvern bis zu hohen Temperaturen möglich sind. Die Atmosphäre ist ebenfalls einstellbar. Die mit dieser Kammer getätigten Messungen wurden nur unter einer Argon-Atmosphäre bei 200 mbar Druck vorgenommen.

Die Temperatur kann über den Stromfluss durch den Proben­träger geregelt werden. Um die Temperatur stabil zu halten und Abstrahlungseffekte klein zu halten, ist ein Umgebungsheizer installiert, der die Abstrahlung reduziert ohne den Röntgenstrahl abzuschatten. Kontrolliert wird die Temperatur mit einem Thermoelement vom Typ S (Pt/Pt10%Rh).

Die Datenaufnahme des Diffraktometers läuft automatisiert, während eine neue Temperatur bei dieser Messkammer von Hand eingestellt wurde.

4.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) können speziell präparierte Proben in einem weiten Größenbereich analysiert werden. Für die Untersuchungen steht ein Gerät der Firma Zeiss (Typ DSM940A) bereit.

4.2.1 Z-Kontrast

Eine geheizte Wolframkathode emittiert Elektronen, die nach Durchlaufen von 30 kV¹ Beschleunigungsspannung auf die Probe gelangen. Durch magnetische Linsen wird der Auftreffort des Elektronenstrahls auf der Probe abgerastert. Dabei entstehen Sekundärelektronen, Rückstreuelektronen und Röntgenstrahlen, die Informationen über die Probe liefern. Für diese Untersuchungen werden hauptsächlich die Rückstreuelektronen (back-scattered electron, BSE) ausgewertet, die von einem Detektor aufgenommen werden. Das generierte Bild liefert dann einen Kontrast für die mittlere Gesamtelektronendichte (freie und gebundene Elektronen), da umso mehr Elektronen rückgestreut werden, je größer die Elektronendichte und damit die mittlere Ordnungszahl im Festkörper ist. Da hier im Wesentlichen Strontiumkuprate unterschieden werden müssen, also in den Phasen sehr oft die gleichen Elemente auftreten, bedeutet das, dass Phasen unterschiedlicher Dichte einen Materialkontrast liefern. Den gleichen Effekt können

¹In dieser Arbeit wurde mit 30 kV gearbeitet, sonst sind 1 bis 30 kV möglich.

von der Oberflächentopographie abhängige Schatteneffekte liefern, weshalb alle Proben auf 1 μm plan geschliffen werden.

Es bereite allerdings Probleme SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ durch den Z-Kontrast zu unterscheiden, da sie aus identischen Elementen bestehen, vergleichbare Strukturelemente und Dichte besitzen. Im folgenden Abschnitt wird darauf näher eingegangen.

Für die Analyse der Proben im REM sind leitfähige Proben von Vorteil, da auf diese Weise Aufladungseffekte vermieden werden können. Da die Strontiumkupferoxide nicht ausreichend leitfähig sind, werden sie dünn mit Kohlenstoff beschichtet. In einer Aufdampfanlage wird hierzu ein Kohlenstoffaden zwischen zwei Elektroden eingespannt. Nach der Evakuierung des Rezipienten wird der elektrische Kontakt geschlossen und der Faden verdampft. Dabei wird Kohlenstoff auf die Probe und die benötigten Standards aufgebracht. Es ist wichtig, dass die Proben gemeinsam mit dem Standard bedampft werden, um sicherzustellen, dass die Dicke der Kohlenstoffschicht gleich ist.

4.2.2 Wellenlängendispersive Röntgenanalyse (WDX)

Die bei der Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe entstehende Röntgenstrahlung kann zur Materialanalytik genutzt werden. Da das Emissionsspektrum für ein Element charakteristisch ist, kann durch die Analyse dieses Spektrums auf die vorhandenen Elemente geschlossen werden. Es ist möglich diese Quanten energiedispersiv auszuwerten, was jedoch im vorliegenden Gerät zu einer nicht ausreichenden Genauigkeit führt (Fehler ca. 5%). Das Microspec WDX-3PC arbeitet wellenlängendispersiv und lässt eine genaue quantitative Elementanalyse zu (Fehler ca. 1%), da die Strahlung -je nach Wellenlänge- von verschiedenen Analytorkristallen per Braggbeugung diskriminiert und so mit hoher Wellenlängenauflösung detektiert werden kann. Die gemessene Intensität für die bekannten Elemente wird mit der Intensität für die reinen Elemente oder bekannten reinen Verbindungen (Standards) verglichen. Daraus wird eine Aussage über die relative Häufigkeit der Elemente an der Messstelle gewonnen. Die verwendeten Standards sind in der Tabelle 4.1 gegeben.

Die Ausgabe des WDX-Files enthält die prozentuale Häufigkeit der Elemente. Das

Element	Standard
Strontium	Strontiumfluorid (SrF_2)
Kupfer	Kupfer (rein)
Sauerstoff	Aluminiumoxid (Al_2O_3)
Platin	Platin (rein)
Magnesium	Magnesiumoxid (MgO)

Tabelle 4.1: Standards für WDX-Messungen.

Element	SrCu ₂ O ₃	Sr ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁
Strontium	16.67	17.72
Kupfer	33.33	30.38
Sauerstoff	50	51.9

Tabelle 4.2: Elementhäufigkeit in den Verbindungen SrCu₂O₃ und Sr₁₄Cu₂₄O₄₁. Alle Angaben in Mol% .

Problem der Unterscheidbarkeit von SrCu₂O₃ und Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ wird deutlich an der Auflistung der Elementhäufigkeiten, die in Tabelle 4.2 zu sehen sind. Der Gedankengang zu Lösung dieses Problems sieht wie folgt aus:

Da Sauerstoff aufgrund der niedrigen Streuraten und strahlungsloser Übergänge nicht viel zur Intensität beiträgt und der Unterschied im Sauerstoffgehalt nur knapp zwei Prozent beträgt, kann der Sauerstoffgehalt nicht zur Unterscheidung herangezogen werden. Die Differenzen in den relativen Häufigkeiten betragen bei Strontium etwa ein Prozent, bei Kupfer etwa drei Prozent. Eine Unterscheidungsmöglichkeit lässt sich also am ehesten durch Kupfer vermuten, jedoch ist die Qualität dieses Standards nicht sehr gut. Die Ursache ist in der niedrigen Festigkeit zu suchen, die dazu führt, dass während des Poliervorgangs sehr kleine Partikel aus dem Abrieb der anderen Standards in das Kupferstück eingetragen werden.² Die besten Ergebnisse lassen sich letztlich durch Verhältnisbildung Strontium:Kupfer erreichen. Dabei gehen beide Werte gleichzeitig in die Bewertung ein und es wird eine Spreizung des Verhältnisses erreicht, da beispielsweise bei SrCu₂O₃ weniger Sr aber mehr Cu als in Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ vorhanden ist. Insgesamt ließ sich aber nicht immer eine eindeutige Unterscheidung vornehmen. Größtenteils kann aber durch den Vergleich mit den Ergebnissen der Diffraktometrie eine Aussage zur Phase getroffen werden.

4.3 Laue-Methode

Mit dieser Methode kann die Symmetrie einkristalliner Bereiche vermessen werden und somit die Größe eines Einkristalls ermittelt werden. Eine Orientierung eines Einkristalls ist damit ebenfalls möglich. Um möglichst viele Reflexe zu erhalten, die zur Orientierung genutzt werden können, wird weißes Röntgenlicht verwendet. Die Anlage vom Typ Müller Mikro 91 erlaubt die Aufnahme der Reflexe in Reflexionsgeometrie. Abgebildet wird das Reflexionsbild mit Hilfe einer ZnS-Schicht, die Röntgenlicht in sichtbares Licht konvertiert, auf einem Polaroid-Fotopapier Typ 57 (3000 ASA/36 DIN) mit einer Bildgröße von ca. 9 cm x 12 cm. Die Aufnahmen wurden meist mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV bei 20 mA Stromstärke und einer Belichtungszeit von 4 bis 5 Minuten vorgenommen.

²Die Standards sollten stets auf den gleichen Probenhalter geklebt sein, damit der Winkel zum Detektor und die Probenhöhe identisch sind.

Kapitel 5

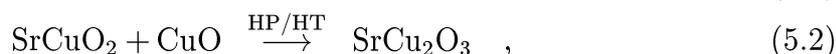
Herstellung von SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$

In diesem Kapitel werden die Experimente zur Synthese und Einkristallzüchtung beschrieben. Zunächst wird die Herstellung des für die Versuche benötigten Ausgangsmaterials dargestellt. Im Anschluss an die Kristallzüchtung wird auf die ablaufenden Reaktionen und die beobachteten Fremdphasen eingegangen.

5.1 Herstellung des Ausgangsmaterials

Vor den Hochdruckversuchen muss Ausgangsmaterial hergestellt werden, da keine Niederdruckverbindung mit dieser Stöchiometrie existiert, die ‚nur‘ strukturell umgewandelt werden müsste. In Kapitel 1.4 wurde bereits die Literatur zu diesem Thema vorgestellt. In dieser Arbeit wird der dort auch erwähnte Herstellungspfad über SrCO_3 und CuO gewählt, da die Herstellung über die reinen Oxide wegen der Hydroxidbildung des SrO als nicht vorteilhaft angesehen wurde.

Aus diesen Gründen werden Kupferoxid und Strontiumcarbonat als Ausgangsverbindungen gewählt und eine Pulvermischung erzeugt. Dies erlaubt zudem in einfacher Weise die Ausgangszusammensetzung für Züchtungsversuche im binären Schnitt SrO-CuO zu variieren. Die Möglichkeiten für Vorprodukte beschränken sich somit auf Strontiumkupferoxide und Kupferoxid. Im Einzelnen sind dies



mit Sr_2CuO_3 und SrCuO_2 als jeweilige Vorprodukte, die selbst hergestellt werden müssen. Auf die Möglichkeit $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ mit CuO zu mischen wurde verzichtet, da bei der Herstellung Sauerstoff frei wird und somit nicht mehr im binären Schnitt SrO-CuO gearbeitet wird.



Wie der Abb. 1.7 entnommen werden kann, ist eine Pulvermischung von SrCO_3 und CuO im Verhältnis 2:1, also zur Verbindung Sr_2CuO_3 , bei relativ hohen Temperaturen kalzinierbar¹, da teilweises Aufschmelzen erst über 1200°C auftritt. Allerdings können auch Teilbereiche in den schmelzflüssigen Zustand übergehen, da eine ideale Mischung in diesem Verhältnis nicht überall sichergestellt ist, und lokal auch Mischungsverhältnisse im Bereich des Eutektikums vorliegen können, die sich bei niedrigeren Temperaturen um 960°C verflüssigen. Ein Sinterprozess bei 1100°C führt außerdem dazu, dass das Pulver sehr fest versintert ist und sich nur sehr mühsam aus dem Tiegel entfernen lässt. Zusätzlich wird leichter Aluminium aus dem Al_2O_3 -Tiegel gelöst.

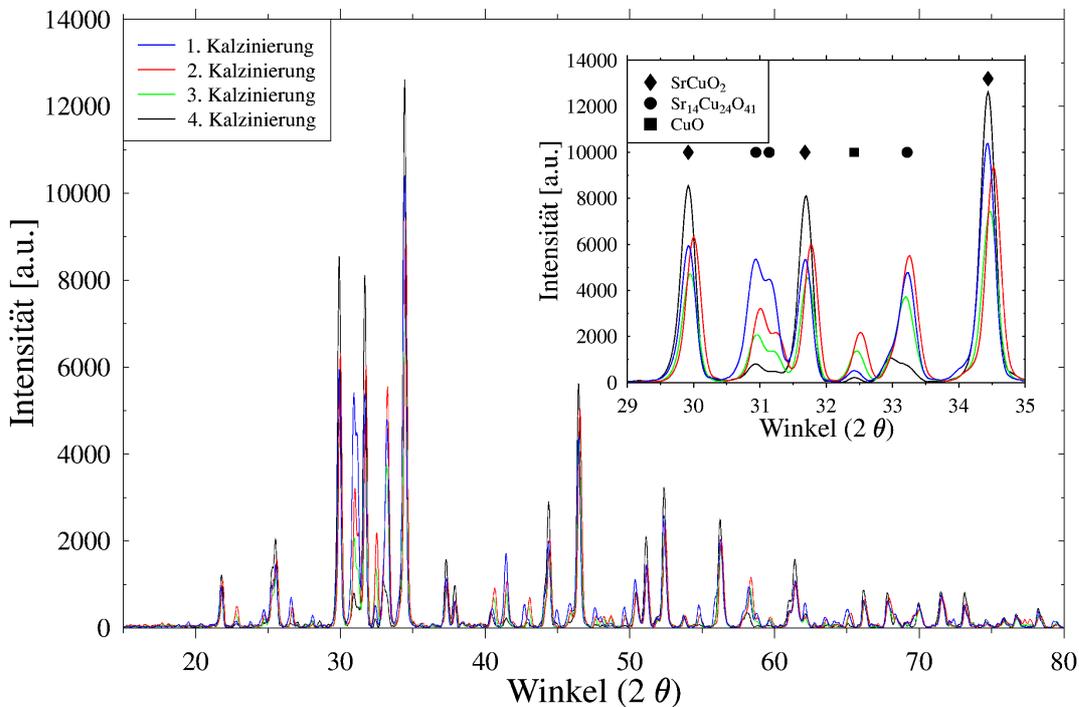


Abbildung 5.1: Röntgendiffraktogramme verschiedener Kalzinierungsschritte bei $850\text{-}900^\circ\text{C}$ und zwischenzeitlicher Mahlung. Das Inset zeigt die Abnahme der Fremdphasen $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ und CuO , während der Gehalt an SrCu_2O_2 ansteigt.

Da eine möglichst niedrige Sintertemperatur vorteilhaft ist, wurde der Prozess mit SrCu_2O_2 als Zwischenprodukt ausgewählt. Die Ausgangsmaterialien sind in Tabelle 5.1 aufgelistet².

Die beiden Verbindungen wurden in stöchiometrischer Zusammensetzung eingewogen und in einer Borcarbid-Reibschale sorgfältig vermischt, bis sich das weiße

¹Kalzinierung wird ein Sinterprozess genannt, bei dem CO_2 frei wird.

²Hersteller beider Chemikalien ist Cerac, Specialty Inorganics, Milwaukee, WI, USA

Verbindung	Reinheit
SrCO ₃	99.999% -20mesh
CuO	99.999% -20mesh

Tabelle 5.1: Art und Reinheit der Ausgangsmaterialien.

Carbonat und das schwarze CuO in ein homogenes grau vermengt haben. Das Pulver wird in ein Al₂O₃-Schiffchen gefüllt, da so das Oberfläche-Volumen-Verhältnis groß ist und CO₂ leicht entweichen kann. Das Temperaturprogramm läuft jeweils zwölf Stunden bei 850°C bis 900°C. Diese Temperatur gewährleistet, dass kein Aufschmelzen möglich ist und das Pulver gut vom Tiegel lösbar ist. Dieser Kalzinierungsprozess wurde vier bis fünf Mal durchgeführt. Dazwischen wurde jeweils eine Mahlung in einer Kugelmühle durchgeführt und ein Probe-Diffraktogramm aufgenommen, um die Phasenreinheit zu kontrollieren, wie das in Abb. 5.1 dargestellt ist.

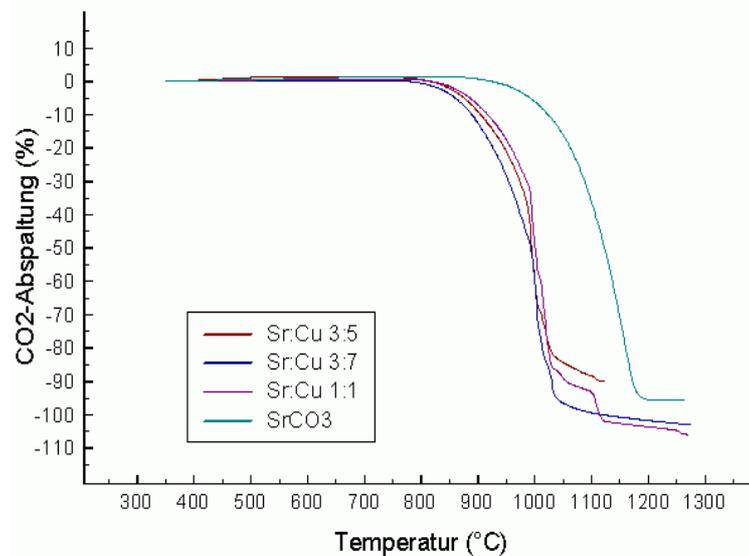


Abbildung 5.2: Beschleunigte Kalzinierung unter Anwesenheit von CuO: Thermogravimetrie-Signal (TG) eines Gerätes zur Differentiellen Thermoanalyse (DTA). Die grüne, obere Kurve (Sättigung bei knapp 1200°C) bezeichnet reines SrCO₃, die anderen Kurven sind Mischungen aus verschiedenen großen Anteilen von SrCO₃ mit CuO.

SrCO₃ kann auch in reiner Form ‚gebrannt‘ werden, d.h. es gibt ab einer Schwelltemperatur CO₂ ab [Holleman und Wiberg 1995], wie es in Abb. 5.2 zu sehen ist. In der Literatur wird der Beginn der CO₂-Abspaltung bei etwa 900°C angegeben, was sehr gut mit den Messwerten der oberen Kurve in der Abbildung übereinstimmt. In dieser Abbildung sind neben reinem SrCO₃ verschiedene Mi-

schungen mit CuO gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass durch den Einfluss von CuO CO₂ bereits bei niedrigeren Temperaturen abgespalten wird, als bei der Erwärmung in reiner Form. Dies ist überaus günstig für die Herstellung des Precursors SrCuO₂. In Abhängigkeit von der Zielzusammensetzung für das Hochdruckexperiment wird eine Mischung von SrCuO₂ mit CuO sorgfältig homogenisiert und in den entsprechenden Tiegel gefüllt.

5.2 Die Wahl des Drucks und des Temperaturfeldes

Die ersten Experimente von Hiroi [Hiroi u.a. 1991] zur Synthese von SrCu₂O₃ wurden bei 6 GPa durchgeführt.

Daher erschien es zweckmäßig mit diesem Druck die ersten eigenen Versuche zu beginnen. Zudem bestand die Erwartung, dass die zwischen 3 und 6 GPa entstehende Phase bei höherem Druck leichter stabilisiert werden kann und ein größerer Umsatz dieser Verbindung erreicht werden wird.

Für die reine Festkörperreaktion ist es nur erforderlich, dass eine Temperatur gewählt wird, die im Existenzgebiet der Phase SrCu₂O₃ liegt, eine ausreichende Reaktionszeit für die Kinetik der Phasenbildung und eine sorgfältige Homogenisierung vorausgesetzt. In der Literatur haben sich 30 Minuten bewährt.

In dieser Arbeit sollen neben der Synthese auch die Einkristallzüchtung dieser Verbindung erstmals ausgeführt werden. Für die Einkristallzüchtung ist das Aufschmelzen des Ausgangsmaterials einer Festkörperreaktion im Allgemeinen vorzuziehen, da die Wachstumsraten bei Festkörperreaktionen sehr niedrig sind. Die Ursache liegt in der fehlenden Durchmischung des Ausgangsmaterials; nur über den Diffusionspfad ist ein Transport von Molekülen möglich. Die Züchtung aus einer von der Stöchiometrie von SrCu₂O₃ abweichenden Zusammensetzung ist dann mit dem Problem des fehlenden Materialtransports von den Wachstumsflächen verkoppelt. Daher wurde eine Schmelze angestrebt, die als vielversprechender für das Kristallwachstum angesehen wird, leider aber auch die Reaktivität erhöht.

Zu diesem Zweck muss die Liquiduskurve der jeweiligen Startzusammensetzung näherungsweise ermittelt werden, da hierzu bisher keinerlei Daten vorliegen. Notwendigerweise muss auch die Temperatur am Ort der Kapsel bekannt sein. In der Arbeit von Brey [Brey u.a. 1990], wurde ermittelt, wie sich die am Thermoelement gemessene Temperatur von der Temperatur am Ort der Kapsel unterscheidet. Der Abstand dieser beiden Messpunkte ist zwar nur wenige Millimeter groß, aber es besteht durch die große wassergekühlte Masse von Stempel und Belt ein hoher Temperaturgradient der – praktisch unabhängig vom Druck – etwa 50°C/2.3mm (\cong 220°C/cm) beträgt. Der Temperaturgradient wird bei der Einstellung der Zieltemperatur für die Kapsel am Programmierer entsprechend berücksichtigt.

Simuliert man die Temperaturverteilung in der Kapsel kann man Aufschluss darüber gewinnen, welche Stellen im Tiegel bevorzugte Kristallisationspunkte sind. In die einfache Simulation, die in Abb. 5.3 gezeigt ist, gehen nur wenige Parameter ein. Neben den geometrischen Randbedingungen und Bemaßungen wurde die Wärmeleitfähigkeit aller Materialien als von Druck und Temperatur unabhängig angenommen und Werte für Zimmertemperatur verwendet. Außerdem ist kein spezieller Innentiegel berücksichtigt. Die Heizleistung oder die Temperatur an einer Stelle kann vorgegeben werden und das Temperaturprofil bestimmt werden. Die Rechnung gibt somit den ungefähren Zustand wieder, da die vorgenommenen Näherungen die Neigungen der Isothermen leicht verändert haben können. In beiden Bildern ist der Tiegel mit dem Temperaturprofil zu sehen, sowie die Umrisse des Graphit-Heizers, erkennbar durch die beiden schwarzen Linienpaare.

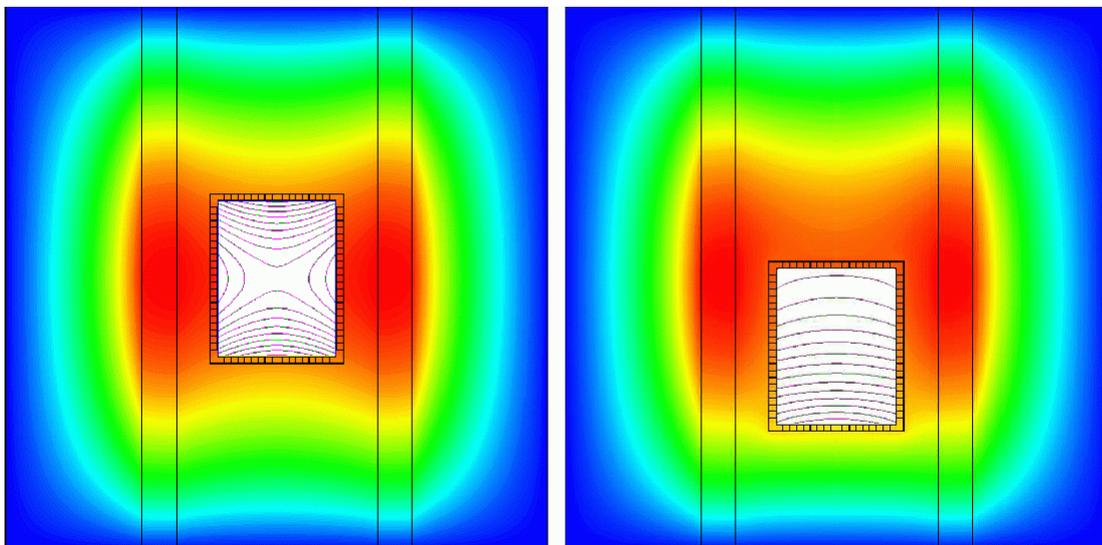


Abbildung 5.3: *Simuliertes Temperaturprofil im Heizer und in der Probe, [Gr98]. Links: Kristallisationspunkte entstehen oben und unten. Rechts: Durch axiale Verschiebung kann eine gerichtete Erstarrung erreicht werden. Die Farbverteilung entspricht der Temperatur in willkürlichen Einheiten.*

Man erkennt im linken Bild, dass bei einer Temperaturabsenkung oben und unten in der Tiegelachse Kristallisation auftritt. Durch eine Verschiebung des Tiegels, wie es im rechten Bild gezeigt ist, kann erreicht werden, dass sich ein lineares Temperaturprofil einstellt und gerichtet erstarrt werden kann. In der Praxis ließ sich wegen der Kalibrierung der Presse keine so große Verschiebung erreichen. Aber durch die Länge der Kapsel (ca. 5.6 mm, der geometrische Mittelpunkt des gesamten Innenaufbaus liegt bei 2.4 mm) und die Asymmetrie des MgO-Tiegels (der Boden ist ca. 2mm dick, der Deckel etwa 1mm) kann eine ausreichende Verschiebung erreicht werden.

5.3 Synthese und Einkristallzüchtung

5.3.1 Vorüberlegungen

Für die Einkristallzüchtung aus der Schmelze bieten sich zwei im Prinzip unterschiedliche Wege an: Die Züchtung aus stöchiometrischer Zusammensetzung, die vor allem bei kongruent erstarrenden Systemen vorteilhaft ist, sowie die Züchtung aus einem Flux³. Durch die gezielte Abweichung der Schmelzstöchiometrie von der Stöchiometrie des erwünschten Kristalls wird die Erstarrungstemperatur reduziert. Hierfür kann die Startzusammensetzung im Schnitt SrO–CuO in einfacher Weise variiert werden. Von SrCu₂O₃ zu strontiumreicheren Zusammensetzungen hin, bestehen mit Sr₂Cu₃O₅, SrCuO₂ und Sr₂CuO₃ gleich eine Reihe von Phasen. Die unter sauerstoffreichen Bedingungen entstehenden sowie vom binären Schnitt abweichende Verbindungen mit Sauerstoffmangel oder -überschuss (Sr₁₄Cu₂₄O₄₁) kommen noch hinzu. Um möglichst die Bildung dieser Phasen zu unterdrücken, wurde der CuO-Anteil erhöht, sofern die Einwaage von den Zielstöchiometrien SrCu₂O₃ und Sr₂Cu₃O₅ abgewichen hat. Auf der kupferreichen Seite des Phasendiagramms sind keine weiteren Phasen dokumentiert. Zusätzlich liefert das publizierte Phasendiagramm in Abb. 1.9 den Hinweis, dass bei 1050°C und 75% CuO bereits eine Teilschmelze vorliegen sollte. Das bedeutet, dass der Schmelzpunkt sinkt, wenn man sich von 66% CuO (SrCu₂O₃) zu höherem Kupferoxidanteil bewegt. Somit besteht auch die Möglichkeit Versuche aus inkongruent zusammengesetzter kupferoxidreicher Schmelze zur Kristallisation von SrCu₂O₃ und Sr₂Cu₃O₅ durchzuführen.

In der nachfolgenden Beschreibung der durchgeführten Experimente stellt sich die Frage, nach welchen Gesichtspunkten die Darstellung geordnet werden soll, da sowohl Versuche mit 3, 4, 5 und 6 GPa, wie auch in einem Temperaturbereich von 900 bis 1500 °C (mit und ohne Temperatur-Rampen) und bei Einwaagenzusammensetzungen von 50, 60, 66, 75 und 85% CuO, sowie mit unterschiedlichen Innentiegeln durchgeführt worden sind⁴. Da die Versuche mit verschiedenen Innentiegeln bereits diskutiert wurden (Kap. 3), werden hier nur die Versuche mit Platin und einkristallinem MgO beschrieben, die im allgemeinen Erscheinungsbild typisch für die jeweiligen HP/HT-Parameter sind oder bestimmte Charakteristika zeigen. Die Kristallzüchtung und Versuche, in denen Fremdreaktionen beobachtet wurden, werden anschließend dargestellt.

In allen Experimenten werden die Proben mit einer Heizrate von 50 °C/min bis zur Zieltemperatur erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur schließt sich eine Homogenisierungsphase an. Im Anschluss daran, wird in der Abkühlungsphase die

³Unter einem Flux wird häufig ein Material verstanden, das nicht die Elemente der angestrebten Verbindung enthält. Aber auch eine Züchtung aus einer inkongruenten, nicht-stöchiometrischen Zusammensetzung kann als ein ‚Eigen‘flux angesehen werden. Die Grenzen sind fließend.

⁴Alle Daten zu den Hochdruckversuchen sind im Anhang tabelliert.

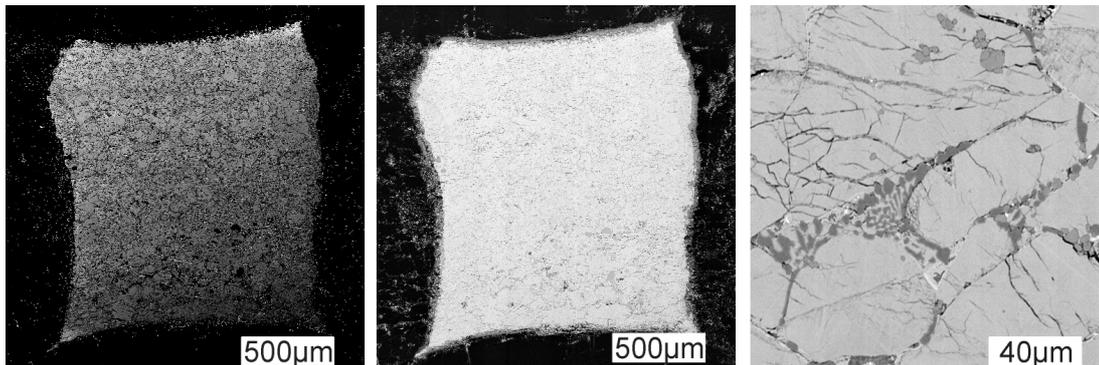


Abbildung 5.4: REM-Aufnahmen nach reiner Festkörperreaktion zur Synthese. (In Klammern sind die Nummern der abgebildeten Versuche notiert. Die Versuchsparameter dazu finden sich im Anhang. P11/P11/P4)

Temperatur langsam abgesenkt. Die Abschaltung der Heizung beendet ein Einkristallzüchtungsexperiment. Bei den reinen Syntheseexperimenten entfällt das Abkühlungssegment.

5.3.2 Synthese durch Festkörperreaktion

Zunächst soll die reine Synthese diskutiert werden. Tiegelschnitte, die mit dem REM aufgenommen wurden, sind in Abb. 5.4 zu sehen. Die Bilder links und in der Mitte zeigen die gleiche Probe mit unterschiedlichem Kontrast. Während links ein Gemisch aus helleren und dunkler erscheinenden Phasen erkennbar ist, ist im anderen Bild eine Reaktionsphase mit dem Tiegel gut zu sehen. Der Syntheserfolg ist hier mäßig gut, da ein Gemisch aus $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ und SrCu_2O_3 entstanden ist. Im rechten Bild sind zusammenhängende Körner zu erkennen, die an ihren Grenzen Fremdphasen zeigen. In diesen Bereichen lassen sich CuO und Sr_2CuO_3 nachweisen. Das bedeutet, dass die Reaktion nicht vollständig abgelaufen ist oder es hat eine nachträgliche Zersetzung an den Korngrenzen stattgefunden. Es ist ein häufig auftretendes Phänomen, dass die Parameter Druck und Temperatur im Entstehungsgebiet von SrCu_2O_3 liegen, aber keine vollständige Reaktion umgesetzt wurde. Die Phasen $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ und CuO lassen sich besonders häufig in den Proben nachweisen, zum Teil sogar als Hauptphase.

In Fig. 5.5 ist ein Diffraktogramm einer Charge gezeigt, die eine gute Ausbeute an SrCu_2O_3 erbracht hat. Etwas $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ und CuO sind ebenfalls neben der Reaktionsphase $\text{Sr}_3\text{CuPtO}_6$ in der Probe verblieben. Abschließend kann festgestellt werden, dass die Syntheseexperimente umso erfolgreicher waren, je höher der Druck und die Temperatur gewesen ist. Die benötigte Reaktionszeit ist unter Bedingungen von 6 GPa und 1300 °C so kurz, dass 5 Minuten Haltezeit für eine hohe Ausbeute ausgereicht haben. Im nächsten Schritt wird von der Festkörperreaktion zu einer Schmelze übergegangen.

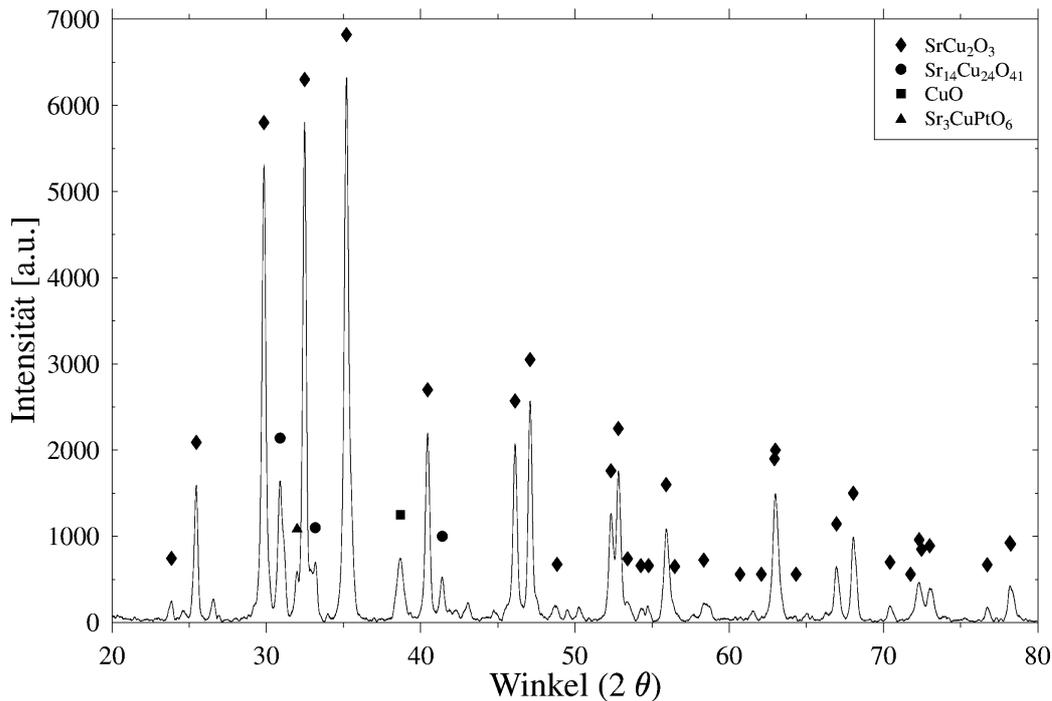


Abbildung 5.5: Diffraktogramm nach einer Festkörperreaktion zur Synthese von SrCu_2O_3 .

5.3.3 Einkristallzüchtung von SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$

In einer Reihe von Versuchen wurden Erstarrungsmorphologien gefunden, die zuverlässige Hinweise auf ein einkristallines Wachstum zeigen und im Folgenden diskutiert werden. Es wurden bei verschiedenen Züchtungsparametern und Einwaagenzusammensetzungen, wie in Tab. 5.2 zu erkennen ist, ein teilweise großer Volumenanteil einkristallin hergestellt.

Einwaage	Druck	Temperaturrampe	Kristall
60%CuO	4	1400R1100 15°C/h	$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$
66%CuO	5	1500R1350 10°C/h	SrCu_2O_3
66%CuO	5	1400R1300 6.6°C/h	SrCu_2O_3 , $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$
66%CuO	4	1300°C, 64h	$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$
66%CuO	3.4	1350R1200 10°C/h	SrCu_2O_3
75%CuO	5	1500R1350 10°C/h	SrCu_2O_3
75%CuO	3	1400R1100 10°C/h	SrCu_2O_3

Tabelle 5.2: Versuchsparameter bei erfolgreichem Einkristallwachstum. R bezeichnet eine Temperaturrampe von T_1 zu T_2 bei gegebener Abkühlungsrate. Die fehlenden Prozentangaben zu 100% in Spalte 1 sind jeweils durch SrO zu ergänzen.

Im Abschnitt ‚Vorüberlegungen‘ wurden bereits die Vorteile einer Schmelzzüchtung für die Einkristallsynthese erwähnt. Folgerichtig konnten die besten Züchtungsergebnisse durch eine langsame Temperaturabsenkung, die den schmelzflüssigen Zustand in den kristallinen Zustand überführt, erreicht werden. Im einzigen hier gezeigten Versuch ohne Rampe ist ein $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Kristall gewachsen. Die Ursache hierfür liegt im vergleichsweise hohen Anteil an entstandener Reaktionsphase (MgCu_2O_3 und Mg_2CuO_3), bedingt durch die lange Dauer des Versuchs: Die zu deren Bildung ablaufenden Reaktionen binden freies Kupferoxid und verschieben somit die effektive Zusammensetzung der Schmelze in die SrO-Richtung, also in Richtung $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($\cong 58.3\%$ CuO). Der Erstarrungsvorgang lief folgendermaßen ab: Es bildete sich zunächst eine (Teil-) Schmelze. Die Phasengrenze hat sich durch eine fortschreitende Verdichtung des gesamten Insets während der 64 Stunden Züchtungsdauer so verschoben, dass eine gerichtete Kristallisation erfolgen konnte. Eine durch die MgO-CuO-Reaktion bedingte ‚waagerechte‘ Verschiebung der Schmelzzusammensetzung im Phasendiagramm könnte in vergleichbarer Weise zur Kristallisation beigetragen haben.

Die Phasengrenze

Eine wesentliche Frage bei vielen Kristallzüchtungsexperimenten ist die Lage der Phasengrenze, da die eingestellte Temperatur und deren Gradient starken Einfluss auf deren Form und Lage haben. Die Experimente zur reinen Synthese durch eine Festkörperreaktion zeigen bei stöchiometrischer Einwaage, dass bei 4 GPa ab etwa 1300 °C eine (Teil-) Schmelze auftritt. Bei einem Druck von 6 GPa steigt dieser Wert bis auf etwa 1350 °C.

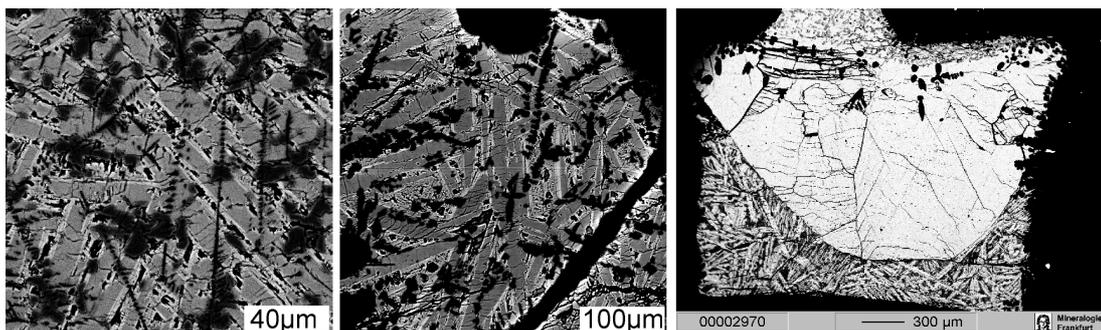


Abbildung 5.6: REM-Aufnahmen bei aufgeschmolzenen Proben. Links und Mitte: Eutektika nach abschrecken. Rechts: abschrecken nach gerichteter Erstarrung (P21/P25/P28).

Wenn aufgeschmolzene Proben durch rasche Temperaturabsenkung abgeschreckt werden, können sie eutektisch erstarren. In Abb. 5.6 sind zwei eutektische Erstarrungsvorgänge dokumentiert. Das Abschrecken der schmelzflüssigen Probe führt

zu schneller Erstarrung und unkontrolliertem Wachstum. Die im Bild grau erscheinende Phase besteht aus SrCu_2O_3 , die schwarze aus CuO , während die helle Phase wegen der kleinen Strukturgrößen mit WDX nicht präzise vermessen werden konnte. Das bedeutet, dass es einen eutektischen Punkt zwischen SrCu_2O_3 und CuO gibt.

Das dritte Teilbild zeigt die eutektische Erstarrung einer Restschmelze nach dem Abschrecken und vorausgegangenem Kristallwachstum. In diesem Bild lief der erste Kristallisationsvorgang durch langsame Temperaturabsenkung gerichtet ab. Der Verlauf der Phasengrenze ist deutlich zu erkennen. Der Vergleich mit der errechneten Temperaturverteilung in Abb. 5.3 macht deutlich, dass die Annahmen für diese Rechnung weitgehend gerechtfertigt sind. Bei einer Temperatur von 1200°C besitzt die Isotherme in diesem Experiment eine stärkere Krümmung als in der Rechnung. Die Ursache dafür liegt in den Abmessungen des MgO -Innentiegels und seiner -im Vergleich zu Platin- geringeren Wärmeleitfähigkeit begründet: Die seitliche Wandstärke des Innentiegels ist deutlich kleiner, als die des Deckels oder Bodens. Dadurch kommt es zu einem stärkeren Durchgriff der Wärmeleitung über die Seiten des Tiegels und somit zu einer deutlicheren Krümmung der Isotherme.

Züchtung von SrCu_2O_3 aus einer stöchiometrischen Schmelze

Bei der Schmelzzüchtung ist es naheliegend mit Experimenten zu beginnen, die von einer stöchiometrischen Schmelze ausgehen und versuchsweise darauf zu setzen, dass das gewünschte Material stöchiometrisch erstarrt. Wenn diese Möglichkeit nicht aus anderen Gründen ausgeschlossen ist (z.B. wegen peritektischem Wachstum), bietet sie einige Vorteile:

- Ein Materialtransport zur Phasengrenze ist nicht notwendig.
- Ein geringer Anteil an Restschmelze nach der Kristallisation⁵.
- Die Zusammensetzung der Schmelze verändert sich nicht.
- Die Schmelztemperatur bleibt konstant.

Um nach Möglichkeit von diesen Vorteilen profitieren zu können, wurden auch Versuche bei stöchiometrischer Einwaagenzusammensetzung unternommen.

Der Versuch P24 wurde stöchiometrisch eingewogen. Bei 5 GPa ist der Tiegel auf eine Temperatur von 1500°C erhitzt worden, von der bekannt war, dass sie zum Aufschmelzen des Pulvers führt. Nach der Homogenisierungsphase wurde die Probe mit einer Rate von $10^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 1350°C abgekühlt und anschließend abgeschreckt. Der Tiegel wurde axial aufgesägt und angeschliffen. Das Schlibbild ist in Abb. 5.7 zu sehen.

⁵Wenn keine Tiegelreaktionen zu erwarten sind, könnte theoretisch der gesamte Tiegelinhalt einkristallin wachsen.

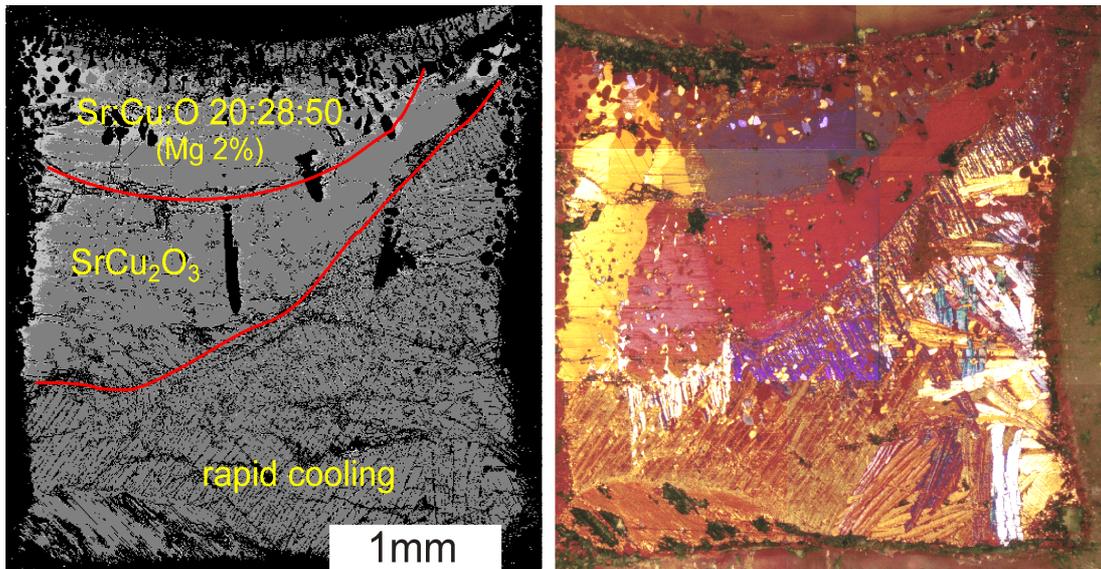


Abbildung 5.7: Schnittbild des Tiegels P24. Links ist eine Aufnahme mit dem REM, rechts mit dem Polarisationsmikroskop bei gleichem Bildausschnitt zu sehen. (Das rechte Bild ist aus 6 Einzelbildern zusammengesetzt.)

Das Bild zeigt eine Zweiteilung des Tiegels. In der oberen Hälfte ist langsam erstarrtes Material zu erkennen, das einen klaren Kontrast im Polarisationsmikroskop zeigt. Im unteren Teil ist die Schmelze schnell und eutektisch erstarrt. Wie dem Bild zu entnehmen ist, erstreckt sich ein Kristall von rechts oben zur Mitte hin (rot). Er konnte durch die Kombination von Messungen mit WDX und XRD eindeutig als SrCu_2O_3 indentifiziert werden. In der Verlängerung befinden sich noch zwei kleinere Kristalle, die aber eine andere Orientierung besitzen, was an einer unterschiedlichen Färbung im rechten Bild zu erkennen ist. Darüber befindet sich ein durch mehrere Messungen verifizierter Bereich, der Kristalle enthält, in denen das Verhältnis Sr:Cu etwa 20:28 beträgt. Eine solche Phase ist nicht bekannt, kann aber mit hoher Wahrscheinlichkeit der 4-Bein-Leiter zugeordnet werden, wie die Tabelle 5.3 zeigt.

Element	Vermutung	Messung	Differenz
Sr	21.4	20.4	1
Cu	28.6	28.1	0.5
O	50	50	0

Tabelle 5.3: Neue Phase mit dem Elementverhältnis der 4-Bein-Leiter von 3:4:7, in der Tabelle in Molprozent angegeben. Die fehlenden 1.5 % zu 100% bestehen aus eingelagertem Magnesium. Die Messung ist ein Mittelwert aus 4 Einzelmessungen bei geringer Standardabweichung.

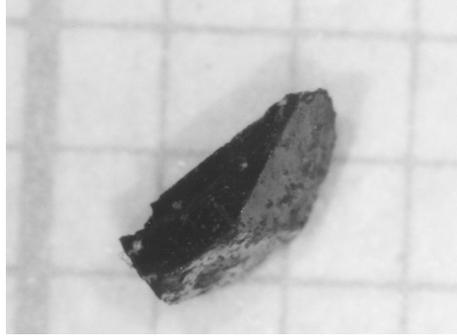


Abbildung 5.8: Foto des herauspräparierten SrCu_2O_3 -Kristalls.

Außerdem ist im Bild zu erkennen, dass innerhalb der beschriebenen Kristalle einige kleinere Ausscheidungen⁶ vorhanden sind. Insbesondere fallen im linken Bild die schwarzen ‚Kleckse‘ auf. Sie bestehen aus Mg_2CuO_3 . Durch die sehr hohen Temperaturen ist viel Reaktionsphase entstanden, die sich in der Schmelze gut über den Tiegel verteilen konnte. Messungen am Diffraktometer haben ergeben, dass die schnell erstarrte Restschmelze im Wesentlichen aus SrCu_2O_3 besteht, also ein spürbares Driften der Schmelzzusammensetzung in ein Eutektikum nicht eingetreten ist, sondern die Züchtung nur durch das Abschrecken der Schmelze beendet worden ist. Eine Aufnahme des herauspräparierten Kristalls ist auf einem Millimeterraster in Fig. 5.8 zu sehen.

Daraus folgt, dass die Wahl einer niedrigeren Endtemperatur zu einem noch höheren Anteil an langsam erstarrtem, kristallinem Material geführt haben müsste. Aufgrund der Tiegelreaktion hätte auch eine Absenkung der Starttemperatur zu besseren Ergebnissen führen können.

Im Versuch mit der Bezeichnung P26 wurden diese Überlegungen umgesetzt. Bei ebenfalls 5 GPa wurde die Probe auf 1400°C erhitzt und mit $6.4^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 1300°C abgekühlt. In Fig. 5.9 ist ein Schnitt des Tiegelinhalts gezeigt.

Der größte Anteil der Schmelze ist langsam kristallisiert. Nur ein kleiner Teil –im linken Bild rechts unten– ist eutektisch erstarrt. Allerdings stellte sich die Untersuchung anfangs nicht ganz einfach dar. Verschiedene Diffraktogramme zeigen einen deutlichen Anteil von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, zum Teil den überwiegenden Anteil. Der Rest besteht im Wesentlichen aus SrCu_2O_3 und den üblichen, bereits beschriebenen Phasen, die in geringer Menge auftreten. Messungen mit WDX zeigen nicht eindeutige Ergebnisse. Die Unterscheidbarkeit von SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ist wie in Kap. 4.2.2 angesprochen, auch mit WDX nicht trivial, weil der Anteil der Elemente an der jeweiligen Phase sehr ähnlich ist (s. Tab 4.2). Die Verhältnisbildung Sr:Cu führt bei SrCu_2O_3 zu einem Wert von 0.5, bei $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ zu etwa 0.58. Die meisten Messungen an dieser Probe ergeben Verhältnisse von 0.53 bis

⁶Sie bestehen neben CuO und Magnesiumkupferoxidverbindungen vor allem aus $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$, s. Kap. 5.4.1.

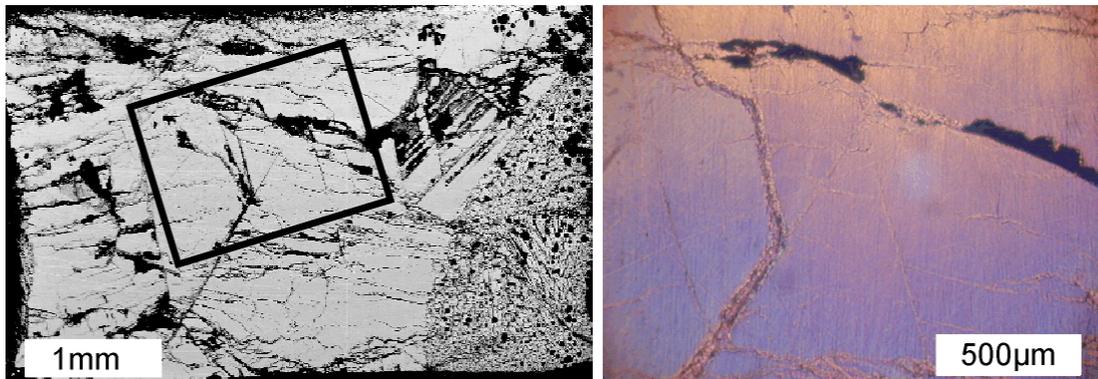


Abbildung 5.9: Schnittbild des Tiegels P26. Links ist eine Aufnahme mit dem REM, rechts mit dem Polarisationsmikroskop zu sehen. Das Viereck deutet etwa die Lage des rechts gezeigten Ausschnitts an.

0.54, liegen also etwa zwischen beiden Phasen. Eine zweite Messreihe, vor der die Standards nochmals sorgfältig angeschliffen und mit Graphit bedampft wurden, zeigte dann erwartungsgemäß Werte um 0.58. Auch hier scheint sich, wie weiter oben angedeutet, wegen der Tiegelreaktionen die Schmelzzusammensetzung in Richtung SrO verschoben zu haben und somit die Erstarrung von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ermöglicht zu haben. Das manifestiert sich an der Messung der Zusammensetzung der eutektischen Restschmelze: Sie besteht fast ausschließlich aus $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

Vor dem nächsten Schritt, wurde durch Tankano und Mitarbeiter [Tankano u.a. 2001] bekannt, und später von Yoshida [Yoshida u.a. 2002] publiziert, dass es einen Phasenübergang von SrCu_2O_3 gibt. Mit Hilfe einer Diamantstempelzelle konnte am Synchrotron SPring-8 ein reversibler, struktureller Phasenübergang in situ nachgewiesen werden. Die bekannte Leiterstruktur von SrCu_2O_3 verändert sich – nach den Angaben – oberhalb von 3.6 GPa zu einer gewellten Leiter, ähnlich wie sie in CaCu_2O_3 vorliegt. Diese Arbeiten machen jedoch keine Aussage darüber, was bei einer Temperatur von 1300°C passiert, da das Experiment bei Zimmertemperatur durchgeführt wurde. Diese Überlegungen werden im Kapitel 7 näher erörtert. Für die Züchtungsexperimente bedeutete dies vorerst, die Drücke oberhalb 3.5 GPa nur wenig einzusetzen, um unter der Annahme einer geringen Temperaturabhängigkeit einen strukturellen Phasenübergang nach einem Kristallwachstum zu vermeiden.

Der Versuch P28 wurde dementsprechend bei 3.4 GPa durchgeführt. Die Probe wurde auf 1350°C erwärmt und mit 10°C/h auf 1200°C abgekühlt. Durch den geringeren Druck als zuvor war die Probe bereits bei 1350°C schmelzflüssig. Das Ergebnis nach dem Abkühlen ist in Abb. 5.10 zu sehen: Ein großer Kristall, der fast den halben Tiegel ausfüllt, ist gewachsen. Außerdem ist ein deutlicher ‚Schnappschuss‘ der Lage und Form der Phasengrenze gelungen.

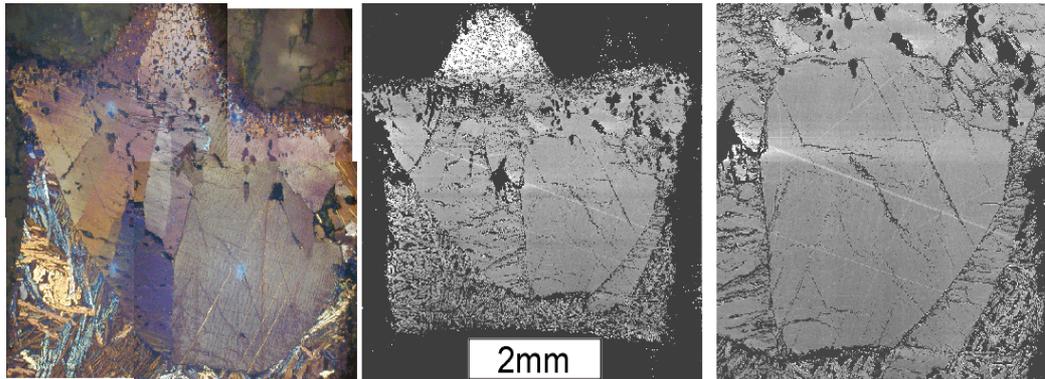


Abbildung 5.10: Schnittbild des Tiegels P28. Links ist ein zusammengesetztes polarisationsmikroskopisches Bild, in der Mitte das entsprechende REM-Bild und rechts der Kristall als Ausschnitt des mittleren Bildes.

Die polarisationsmikroskopische Aufnahme zeigt eindeutig einen Kristall, da die Färbung über das Materialstück hinweg – von Kratzern abgesehen – gleichmäßig ist. Die Färbung allein belegt natürlich noch keine Kristallinität, da der Kristall ja kubisch sein könnte. Durch die Bestimmung der Zusammensetzung mit Hilfe einer Mikrosonde⁷ konnte SrCu_2O_3 zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die Mikrosonde besitzt den Vorteil eines sehr stabilen und vergleichsweise hohen Strahlstroms und die Möglichkeit die Messungen zu automatisieren. Die Messungen können über Nacht störungsfrei laufen. Da die Standards vor jeder Messung nachgemessen werden, erhält man sehr präzise Messergebnisse. Der Preis des hohen Strahlstroms ist die im Vergleich zu REM/WDX etwas geringere Ortsauflösung. In Abb. 5.11 sind Messungen der Zusammensetzung entlang der Wachstumsrichtung des Kristalls gezeigt. Es sind keine signifikanten Veränderungen der Zusammensetzung während des Wachstumsprozesses zu beobachten. Das gilt auch für die drei Messreihen, die senkrecht zur Wachstumsrichtung aufgenommen wurden.

Dieser Befund zeigt, dass das Wachstum während der Züchtungsdauer stabil verlaufen ist und die Wachstumsrate, die über die Abkühlrate aufgeprägt wird, nicht zu hoch war.

Züchtung von SrCu_2O_3 aus einem Kupferoxid-Flux

Es wurden eine Reihe Experimente mit erhöhtem CuO-Anteil in der Schmelze durchgeführt, um die damit zusammenhängenden Veränderungen im Erstarrungsprozess zu ermitteln.

Im Versuch P22 wurde bei einem Druck von 5 GPa die Temperatur innerhalb von 15 h von 1500°C auf 1350°C abgesenkt. Messungen am Diffraktometer zeigen, dass SrCu_2O_3 klar als Hauptphase entstanden ist. Zu erwarten war ebenfalls

⁷Institut für Mineralogie, Fachbereich Geowissenschaften

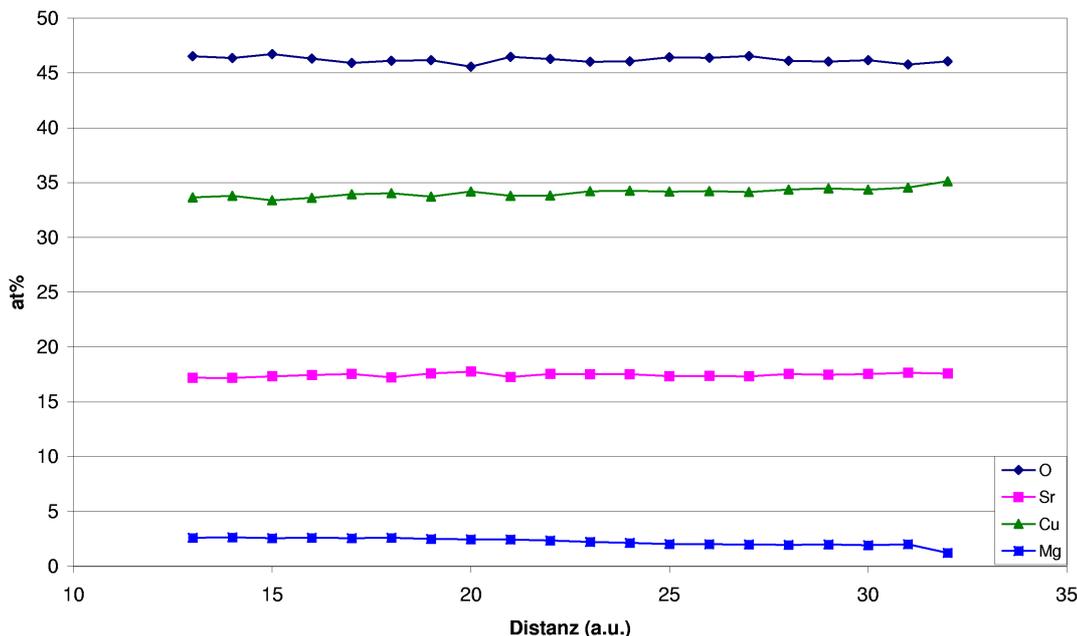


Abbildung 5.11: Serie von EPMA-Messungen⁹ entlang der Wachstumsrichtung von P28. Auch die Mess-Reihen senkrecht zur Wachstumsrichtung enthalten keinen Trend in der Stöchiometrieverschiebung.

das Auftreten von CuO beziehungsweise Cu₂O, da es als Überschuss der Probe zugegeben wurde. Bei hohen Temperaturen kann CuO ein Sauerstoffatom abgeben, was zu einem höheren Anteil von freiem Sauerstoff führt. Diese Tatsache begünstigt jedoch die Entstehung¹⁰ von Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ und tatsächlich findet sich auch ein kleiner Teil Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ in der Probe. Den größten Beitrag unter den Reaktionsphasen lieferte in diesem Versuch allerdings Sr₂CuO₂(CO₃) (Vgl. Kap 5.4.1), wie der Abb. 5.12 entnommen werden kann.

Das Experiment zeigt, dass die kohlenstoffhaltige Phase zuerst erstarrt sein muss, da ihre Morphologie auf ein ungestörtes Wachstum, ausgehend von in der Schmelze verteilten Kristallisationskeimen, zurückgeführt werden kann. Erst im Anschluss daran ist die Matrix, bestehend aus SrCu₂O₃, erstarrt. Zum Zeitpunkt des Abschreckens war noch nicht die gesamte Schmelze verfestigt, wie eutektische Bereiche, die sich aus SrCu₂O₃ und CuO zusammensetzen, zeigen.

Im letzten hier diskutierten Experiment wurde mit einem CuO-Anteil von ebenfalls 75% gestartet. Bei einem Druck von 3 GPa wurde die Probe zunächst aus technischen Gründen für 47 Stunden auf 300°C erwärmt und anschließend auf 1400°C erhitzt. Die Kühlrate von 10°C/h ergab bei einer Laufzeit von weiteren 30 Stunden eine Endtemperatur von 1100°C, bei der die Probe abgeschreckt wurde.

¹⁰Vgl. die potentielle Rückreaktion in Reaktionsgleichung 5.3

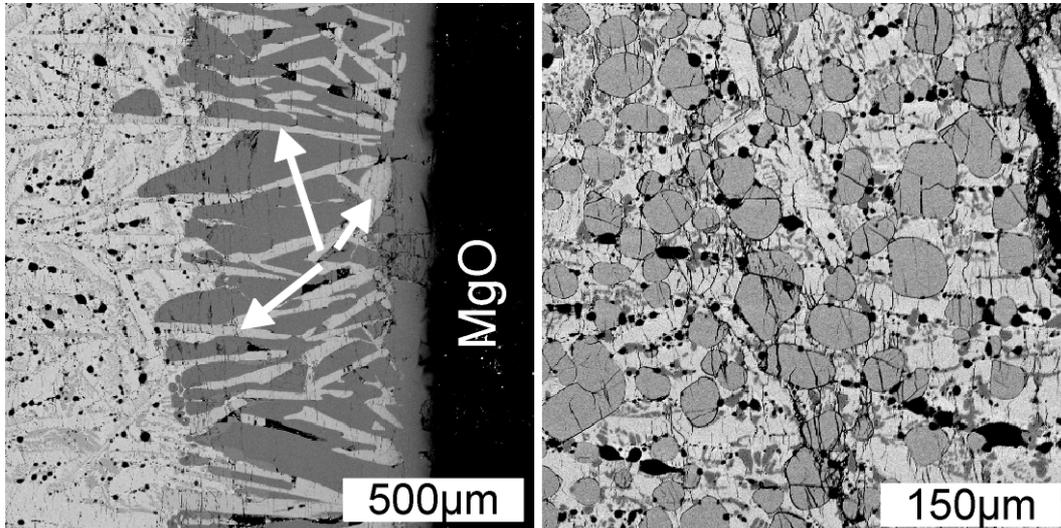


Abbildung 5.12: REM-Aufnahmen von P22. Links: Der Randbereich zeigt starke Reaktionen, und zwischen der Mg-Cu-O-Randschicht (grau) die Phase $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ (Pfeile). Rechts: In der Mitte der Probe ist $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ zuerst erstarrt, erkennbar an der kugelartigen Morphologie der Phase

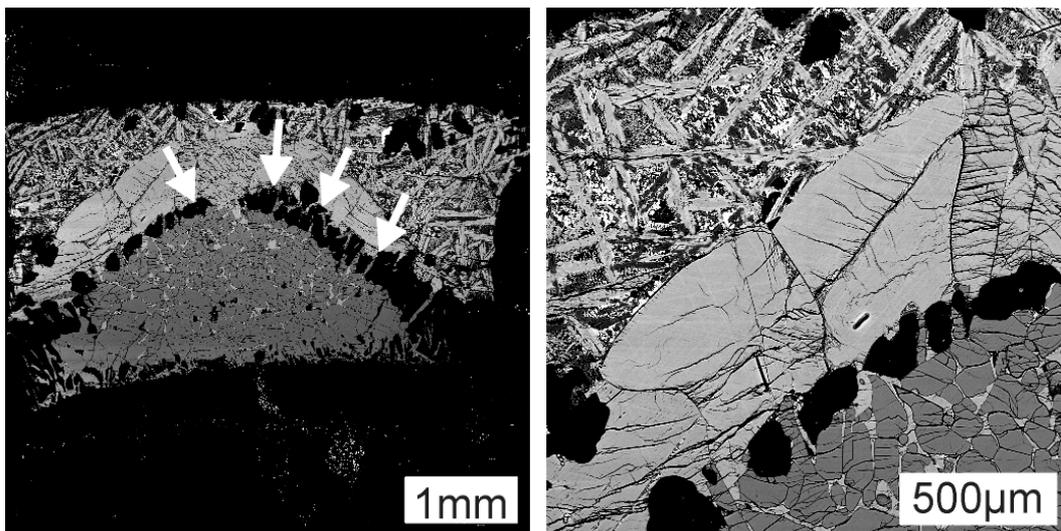


Abbildung 5.13: REM-Aufnahmen von P37. Links: Gesamtansicht. Die Pfeile markieren den Halbring aus Mg-Cu-O-Reaktionsphase. Rechts: Vergrößerung eines Teilbereichs, der große SrCu_2O_3 -Kristalle zeigt.

Die aufgeschnittene Probe zeigt im REM ein sehr heterogen strukturiertes Erscheinungsbild, wie in Abb. 5.13 zu sehen ist. Es lassen sich 4 unterschiedliche Zonen (von unten nach oben) identifizieren: Innerhalb des Halbrings, der (schwarze) Ring selbst, die direkt davor erstarrten Kristalle und die eutektische Restschmelze.

Eine wesentliche Rolle im Entstehungsprozess hat erneut die Bildung von $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ gespielt. Nachdem am unteren Rand zunächst eine normale Reaktion der Schmelze mit dem Tiegel begonnen hat, ist Schmelze durch die sich bildende Reaktionsschicht an den Tiegelrand gedrungen und hat dort einen kohlenstoffhaltigen Reaktionspartner vorgefunden. Die Reaktion zu $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ setzt ein und verdrängt die konventionelle Reaktionsphase vom Tiegelrand weit in die Mitte des Tiegels hinein. Hinter dem Ring aus Reaktionsphase entsteht SrCu_2O_3 , wie Messungen mit WDX und XRD zeigen. Die Restschmelze enthält wie erwartet freies CuO_x und SrCu_2O_3 .

Erstaunlich bleibt das große Volumen, welches durch die kohlenstoffhaltige Phase eingenommen wird. Hier muss ein zu anderen Experimenten vergleichsweise großer Kohlenstoffanteil im Tiegelmateriale vorhanden gewesen sein. Einschränkend sei aber erwähnt, dass der Massenanteil von Kohlenstoff in $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ nur 5% beträgt, also relativ kleine Partikel größere Mengen an Fremdphase erzeugen können.

5.3.4 Züchtung von $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt zwar auf Seiten von SrCu_2O_3 , aber es wurden auch Experimente zur Züchtung von $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ vorgenommen. Neben reinen Syntheseversuchen wurden auch Schmelzzüchtungsexperimente durchgeführt, wovon das Folgende ein interessantes Beispiel darstellt und daher ausführlicher diskutiert wird.

Die Einwaagenzusammensetzung wurde auf stöchiometrisches $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ eingestellt. Die Probe wurde auf 1400°C erhitzt, die Temperatur 5 Minuten konstant gehalten und mit $15^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 1100°C abgekühlt. Bei 900°C wurde die Abkühlrate auf $100^\circ\text{C}/\text{h}$ erhöht und das Experiment bei Erreichen der Zimmertemperatur beendet. Hintergrund für die Abkühlung bis Zimmertemperatur (statt abschrecken) ist die mögliche Stabilität von $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ bis Zimmertemperatur (Vgl. Abb. 1.9). Der Versuch fand bei 4 GPa statt.

Das Erscheinungsbild ist sehr facettenreich. Es lassen sich vier Bereiche deutlich unterscheiden, wie in Abb. 5.14 zu erkennen ist:

- Der klar einphasige Bereich auf der linken Seite,
- der daran angrenzende Bereich,
- die Körner im Mittelbereich und

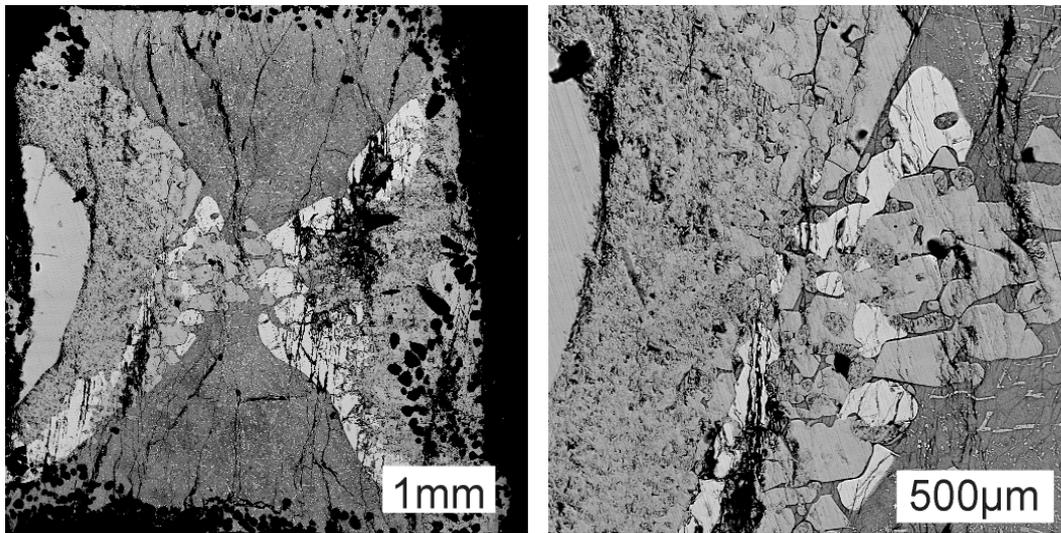


Abbildung 5.14: REM-Aufnahmen von P34. Links: Gesamtansicht. Rechts: Ausschnitt mit allen 4 verschiedenen Zonen.

- die oben wie unten vorhandenen eutektischen Bereiche.

Die Reihenfolge der Erstarrung ist relativ offensichtlich, wenn die Ergebnisse der WDX-Untersuchung hinzugezogen werden: Der homogene Bereich ist einphasiges, im Polarisationsmikroskop auch als einkristallin identifizierbares $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. Die kleinen und wenigen Ausscheidungen bestehen aus SrO_2 . Dies ist nur insoweit ungewöhnlich, da bisher Einwaagenzusammensetzungen für Schmelzzüchtungen verwendet wurden, die auf der kupferoxidreichen Seite lagen. Die hohe Temperatur führt offenbar nicht zu einer sekundären Erstarrung von Sr_2CuO_3 , das noch näher an $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ liegt, sondern es erstarrt das sauerstoffreiche Randsystem SrO_2 . Die zweite Zone, die ein inhomogenes Oberflächenbild zeigt, besteht ebenfalls aus $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ – wie auch manche Körner, die sich an diese Zone anschließen. Die im Bild etwas heller erscheinenden Körner bestehen aus einer neuen, bisher nicht dokumentierten Phase mit den Elementverhältnissen Sr:Cu:O von etwa 2:4:3 (kurz 243)(s. auch Kap.6.2.1).

Die Matrix des eutektischen Bereichs besteht aus SrO_2 mit Einschlüssen von $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. Hier liegt also der umgekehrte Fall des einphasigen Gebietes vor. Aus der Morphologie und der Zusammensetzung wird klar, dass die obige Bezeichnung der Zonen auch die Erstarrungsreihenfolge angibt.

Ein Blick auf das ternäre Phasendiagramm zeigt, dass die 243-Phase nur unter sehr sauerstoffarmen Bedingungen entstanden sein kann. Die Ergebnisse aus der Röntgendiffraktometrie zeigen neben $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ auch Cu_2O , Sr_2CuO_3 und SrO_2 .

Die 243-Phase ist sauerstoffarm und liegt nicht im binären Schnitt SrO–CuO. 3 Sauerstoffatome mehr pro Summenformel würde zu SrCu_2O_3 führen. Der fehlende

Sauerstoff ist allerdings in SrO_2 gebunden, und zwar so fest, dass ein Austausch offenbar nicht möglich gewesen ist.

Durch die Reaktion mit dem Tiegel und durch Binden von CuO ist die Schmelzzusammensetzung in Richtung SrO verschoben worden, was zum Entstehen von SrO_2 in nennenswertem Umfang geführt hat.

In einem weiteren Versuch (P39), der aber hinsichtlich der Morphologie oder der Erstarrungsprozesse keine Besonderheiten aufweist, zeigte sich nach Untersuchungen zur Kristallstruktur von $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ -Kristallen, dass eine neue Modifikation dieser Phase entstanden ist. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Kap. 6.2.2 dargestellt.

5.4 Reaktionen im System SrO-CuO-MgO und SrO-CuO-Pt

5.4.1 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$

Ein unerwartetes Charakteristikum vieler Versuche ist das Auftreten von kleinen, meist runden Ausscheidungen, die sich oft in der Umgebung des Tiegelrandes befinden, zum Teil aber auch in der Mitte der Probe auftreten. Einige REM-Aufnahmen dieser Fremdphase sind in Abb. 5.15 zu sehen. Das Auftreten dieser Verbindung ist nicht an die Temperatur, den Druck oder die Laufzeit gekoppelt. Sie tritt nur bei Experimenten mit MgO -Tiegel auf.

Zunächst konnte die Verbindung nicht identifiziert werden, da bei WDX-Untersuchungen nur die Elemente Sr, Cu, O, und Mg gemessen werden, also alle Elemente die in Probe und Tiegel vorkommen. Die gemessenen Elementverhältnisse von etwa 25% Strontium, 12.5% Kupfer und 62.5% Sauerstoff passen zu keiner Verbindung, die nur diese Elemente enthält. Bezieht man auch Kohlenstoff in die Untersuchungen ein, lässt sich die Phase $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ einwandfrei durch Messungen am Röntgendiffraktometer nachweisen. (Siehe hierzu auch Abb. 5.19)

Da die Ausgangsmaterialien sehr rein sind, nährt das die Vermutung, dass der MgO -Tiegel die Ursache sein könnte: Bei der Herstellung der MgO -Einkristalle wird ein quasi tiegelfreies Verfahren angewendet, um die hohen Temperaturen von 2800 °C erreichen zu können. Bei diesem Verfahren wird das MgO -Pulver in einen wassergekühlten Tiegel gefüllt und mit einer Tri-Arc-Lichtbogenanlage erhitzt. Es werden Kohlenstoffelektroden in das Pulver gesteckt und ein Lichtbogen gezündet. Durch Strahlungsheizung wird das Magnesiumoxid aufgeschmolzen¹¹. Teile der Kohlenstoffelektroden brennen dabei ab, beziehungsweise werden in der Schmelze gelöst. Diese Verunreinigungen verbleiben in der Schmelze und werden später in die MgO -Kristalle eingebaut.

¹¹Eine Sinterkruste als Schmelzbehälter bleibt wegen der Wasserkühlung stets bestehen.

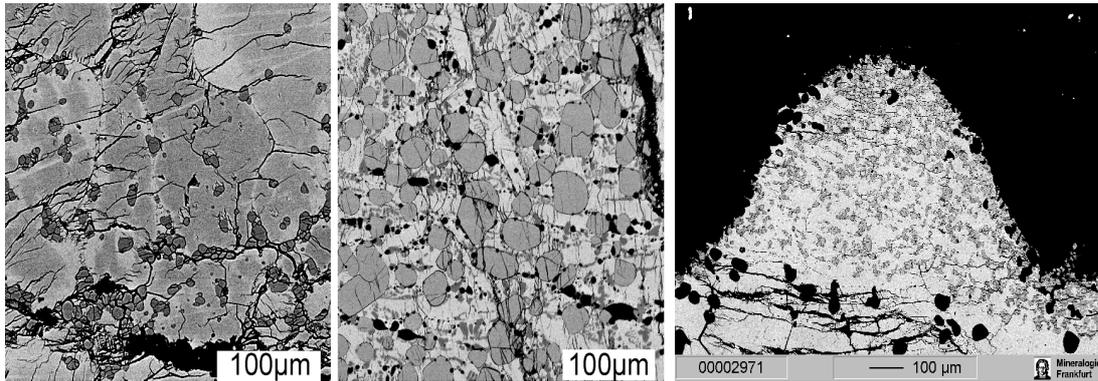


Abbildung 5.15: Die drei REM-Aufnahmen zeigen $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ als Flecken in der Probenmatrix (P13/P22/P28).

Freund untersuchte Kohlenstoffverunreinigungen in hochreinen Magnesiumoxid-Kristallen [Freund 1981]. Er konnte zeigen, dass herstellungsbedingt etwa 0.8 wt% Kohlenstoff in die Kristalle eingebaut werden. Der atomare Kohlenstoff besitzt sehr hohe Diffusionsraten, die insbesondere bei Erwärmung des Kristalls zu starker Anreicherung an der Oberfläche führen¹².

Damit lässt sich das Auftreten von kohlenstoffhaltigen Verbindungen schlüssig erklären: Der Magnesiumoxid-Tiegel reichert während der Züchtung an der Oberfläche (d.h. auch auf der Tiegellinnenseite) Kohlenstoff an, der in Reaktion mit dem Pulver beziehungsweise der Schmelze treten kann. Insbesondere die Erläuterung von Abb. 5.13 gewinnt dadurch an Grundlage: Durch die ungewöhnliche 48 stündige Haltezeit bei 300 °C wurde verhältnismäßig viel Kohlenstoff an die Innenseite des Tiegels transportiert. Dadurch wurde anschließend vergleichsweise viel von dieser Reaktionsphase gebildet, wie der Abb. zu sehen ist.

Mit Energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) kann bei einer nicht-quantitativen Messung eindeutig ein Kohlenstoff-Peak bei der Untersuchung einer Tiegellinnenseite identifiziert werden.

Dass das Auftreten von Verunreinigungen nicht direkt mit den Versuchsparametern verknüpft ist und teils mehr, teils weniger viel Fremdphase gefunden wird, kann die Ursache in der unterschiedlichen Stärke von Wandung und Deckel/Boden haben oder durch eine nicht-statistische Verteilung der Kohlenstoffkonzentration im MgO-Mutterkristall begründet sein.

5.4.2 Reaktionen mit MgO und Pt

Wie in Kapitel 4 beschrieben, reagiert MgO zwar nicht stark mit der Sr-Cu-O Probe, aber es ist nicht völlig inert. An der Kontaktzone zwischen Tiegel und

¹²etwa 10^{-12} (210K), $\approx 10^{-6}$ (470K). Die Züchtungsexperimente in dieser Arbeit fanden bei etwa 1500K statt.

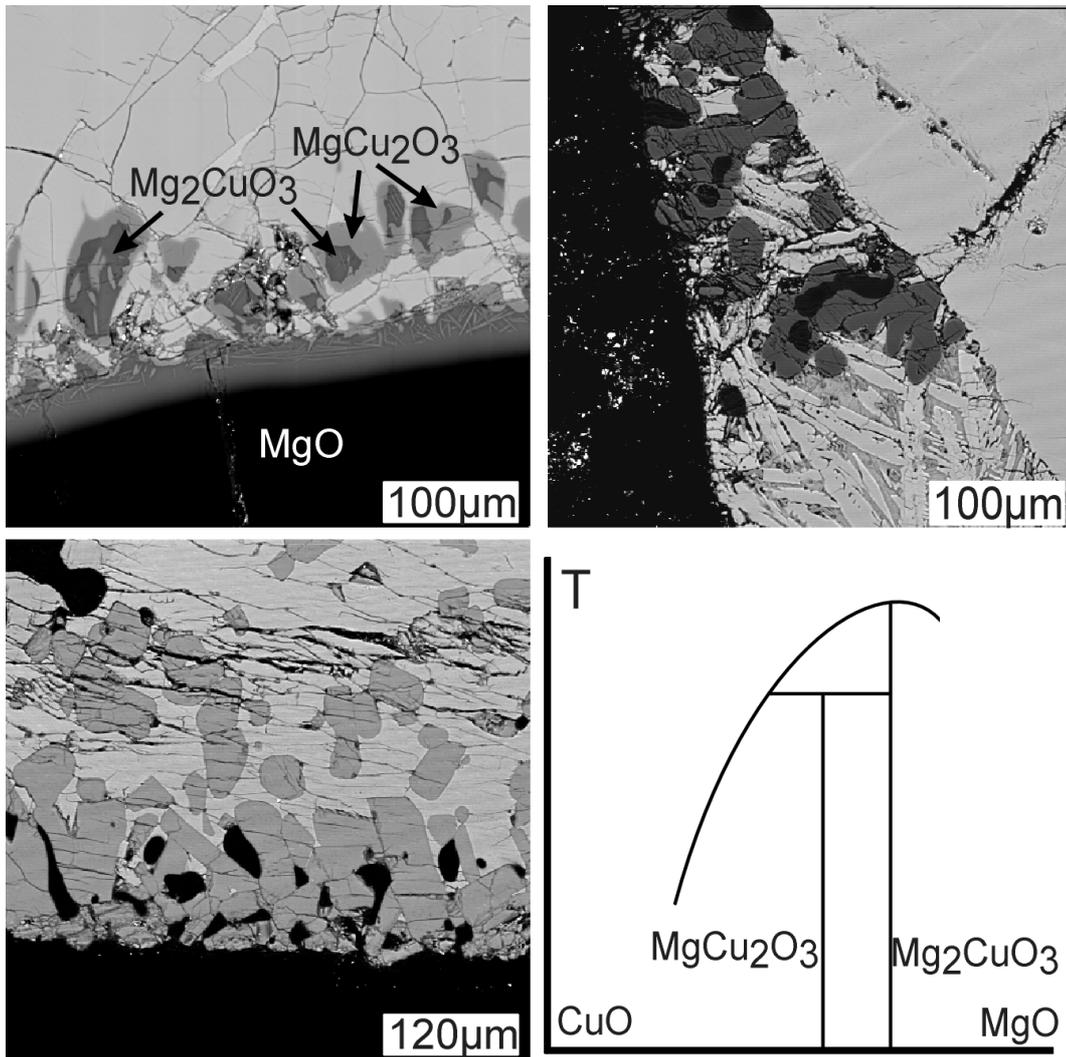
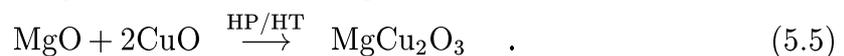


Abbildung 5.16: REM-Aufnahmen: Peritektische Umwandlung von Mg_2CuO_3 und CuO zu $MgCu_2O_3$. Im Bild oben links sind exemplarisch die Phasen eingezeichnet: Schwarz ist jeweils der MgO -Tiegel zu erkennen. Die dunkelgraue Phase Mg_2CuO_3 ist stets umhüllt von der helleren Phase $MgCu_2O_3$. Die Kontrasteinstellung des REM ist nicht für jedes Bild gleich, daher kommt es zu Helligkeitsunterschieden bei gleicher Zusammensetzung (P28, P37, P39). Rechts unten: vermuteter Ausschnitt des Phasendiagramms.

Schmelze/Pulver findet eine Reaktion von MgO mit freiem CuO statt, oder die vorliegende Verbindung $SrCuO_2$ beziehungsweise $SrCu_2O_3$ wird aufgespalten, so dass CuO mit MgO in Reaktion treten kann: Dabei entstehen die Verbindungen



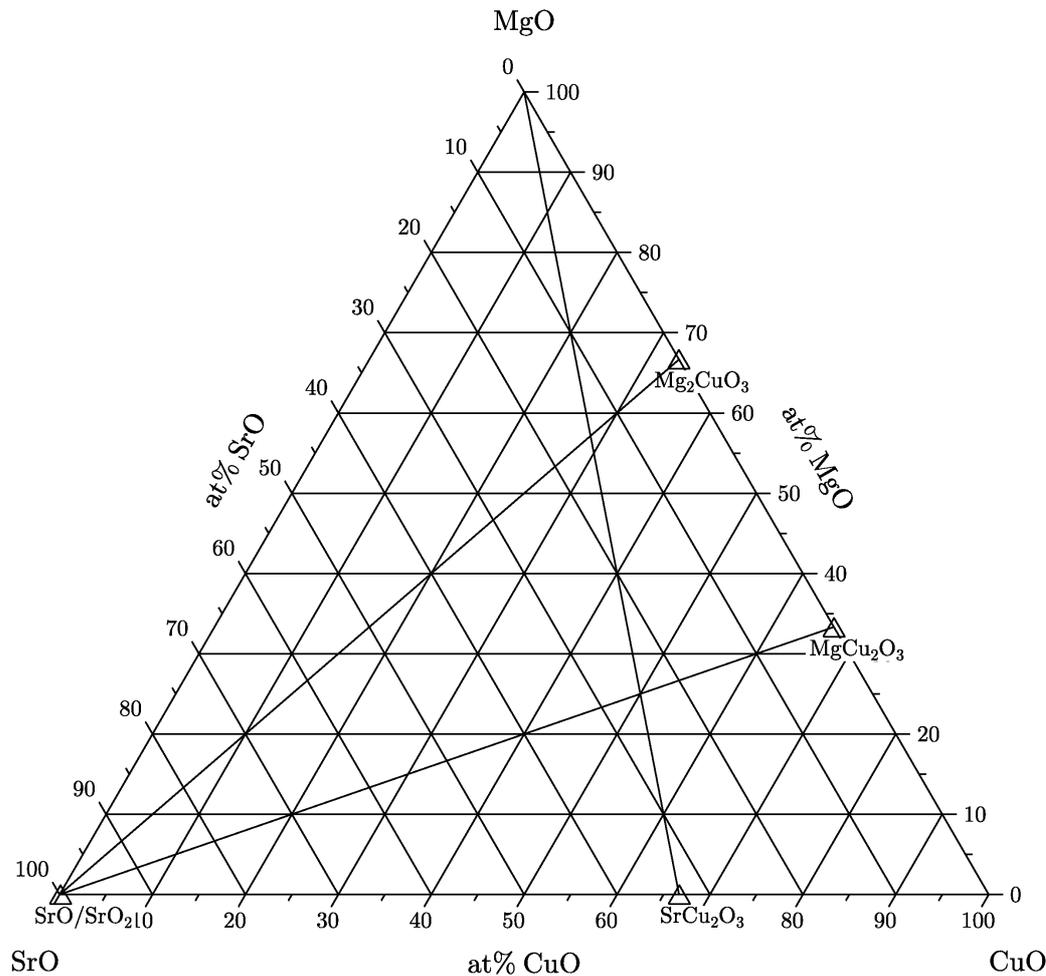


Abbildung 5.17: Ternäres Phasendiagramm des Systems MgO-SrO-CuO. Zur Erläuterung siehe den Text.

In der Abb. 5.16 sind beide Reaktionsphasen durch den unterschiedlichen Z-Kontrast zu erkennen. Deutlich ist zu sehen, dass die dunkel erscheinende Phase stets von der heller erscheinenden Phase umschlossen ist. Aufgrund der geringeren Gesamt-Elektronendichte und durch WDX-Messungen wurde Mg_2CuO_3 als dunklere und MgCu_2O_3 als die heller erscheinende Substanz identifiziert. Die Erstarrungsmorphologie liefert einen klaren Hinweis darauf, dass sich MgCu_2O_3 durch eine peritektische Umwandlung aus Mg_2CuO_3 und CuO gebildet hat, da MgCu_2O_3 stets eine Hülle um Mg_2CuO_3 bildet.

Der Zusammenhang ist im MgO-SrO-CuO-Phasendiagramm in Abb. 5.17 (Vgl. auch Abb. 5.19) dargestellt. Dort ist die Lage der beteiligten Verbindungen eingezeichnet. Wie in der Abbildung bereits angedeutet wird können Reaktionen oder Zersetzungen gemäß dem Hebelgesetz vorkommen. In diesem Fall entstehen die beiden Reaktionsphasen mit Magnesium. Die Massenerhaltung des Hebelgesetzes

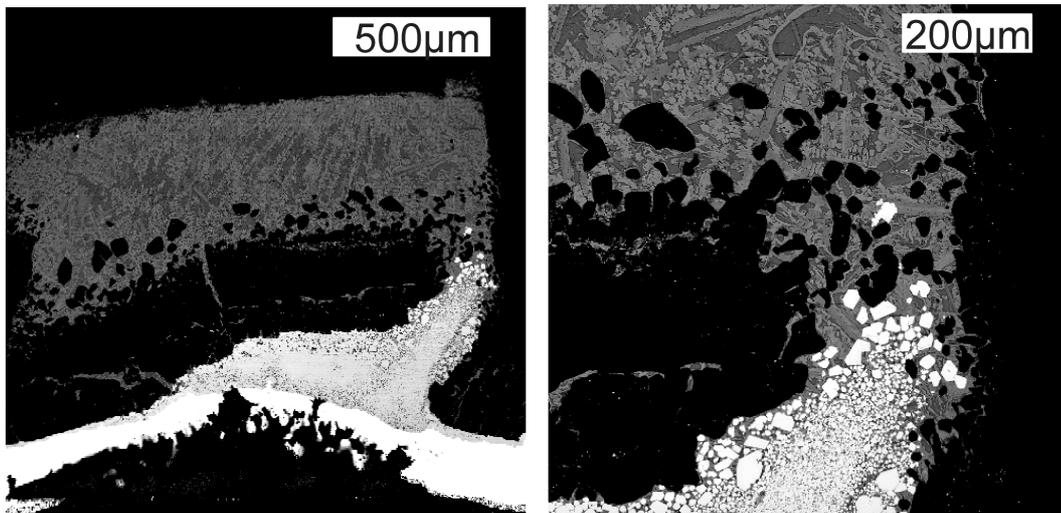


Abbildung 5.18: REM-Aufnahmen einer Probe bei beschädigtem MgO-Innentiegel. Das rechte Teilbild zeigt einen Ausschnitt. Der dunkle Hintergrund besteht aus MgO, der helle Streifen, der in Kontakt mit der Probe steht ist der Platintiegel. Eine nähere Beschreibung ist im Text gegeben. (P35)

bestimmt, dass durch die Entstehung der Magnesiumverbindungen Strontium als SrO/SrO_2 in der Probe zu finden ist. Das Auftreten von SrO_x wird im nachfolgenden Abschnitt behandelt.

Untersucht man den Bereich zwischen den genannten beiden Reaktionsphasen und MgO, findet man eine Inkorporation von Kupfer in den MgO-Kristall (Vgl. 3.5). Auch optisch ist die Einlagerung an einer typischen Grünfärbung zu erkennen. In der Referenzdatenbank (JCPDF) sind Diffraktogramme bis zu einer Konzentration von maximal 22% Cu vorhanden, was aber nur Einfluss auf die Gitterkonstante hat. Für größere Kupferanteile ist die Struktur nicht mehr stabil und es bildet sich Mg_2CuO_3 .

Die Reaktion der Probe mit dem Tiegelmateriale Platin wurde bereits in Kap. 4.2.1 erörtert. Der MgO-Tiegel dichtet unter Druck genügend gegen den Austritt von Schmelze ab. Wenn der Innentiegel jedoch beschädigt ist kommt es zum Kontakt der Schmelze mit der Tiegelinenseite. Das Ergebnis der dann ablaufenden Reaktion ist in Abb. 5.18 gezeigt.

Die Schmelze reagiert sofort mit dem Platintiegel und bildet die Reaktionsphase $\text{Sr}_3\text{CuPtO}_6$, die zwischen der Probe und dem Tiegel als helle Phase zu erkennen ist. Bei einer anderen Kontrasteinstellung kann zwischen elementarem Platin und dieser Reaktionsphase unterschieden werden.

5.4.3 SrO/SrO₂

Innerhalb der am Rand auftretenden Reaktionsphasen, lässt sich ein allgemeines Merkmal feststellen, das im Zusammenhang mit den Mg-Cu-O-Phasen steht: Häufig befinden sich helle und schmale Nadeln innerhalb fremdphasiger Gebiete, wie in Abb. 5.20 gezeigt ist. Dieses Erscheinungsbild ist ausgeprägter bei den Experimenten, in denen die Probe den schmelzflüssigen Zustand erreicht hat, da dann mehr Reaktionsphase entsteht.

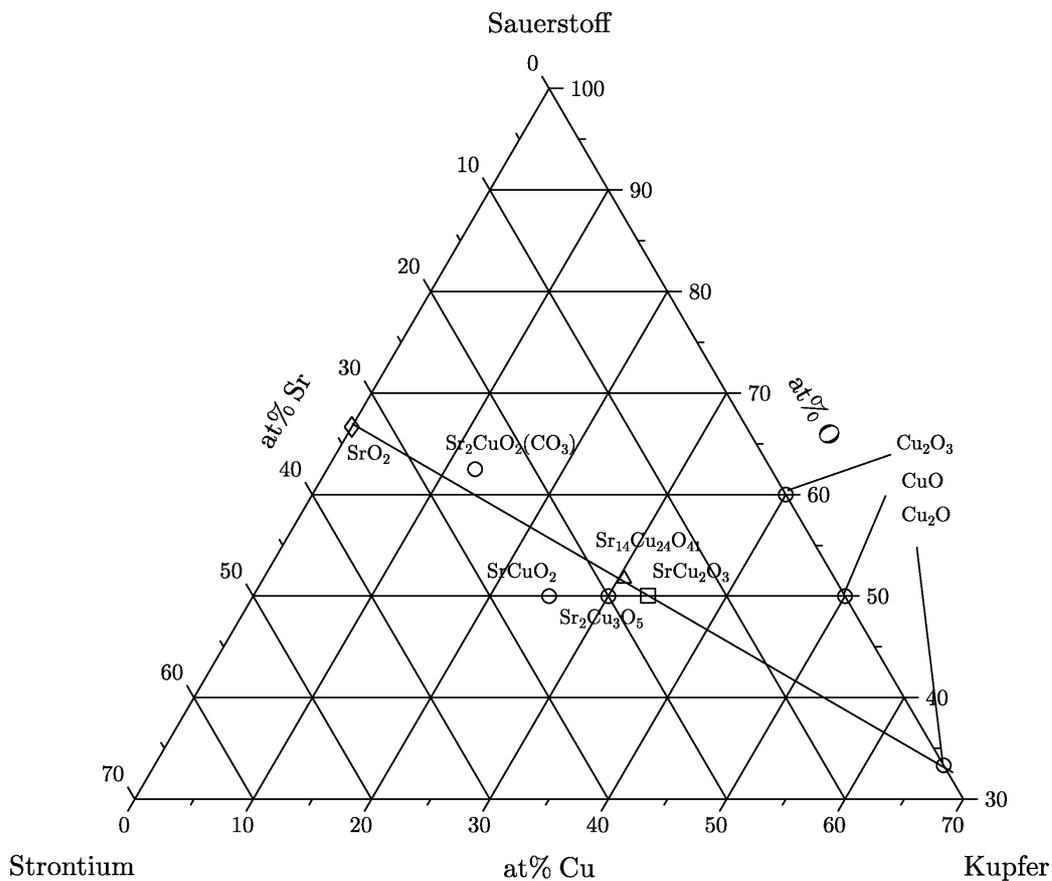


Abbildung 5.19: Ausschnitt des pseudo-ternären Phasendiagramms des Systems Sr-Cu-O. Gezeigt sind die wichtigsten Phasen in diesem System. Die Linie deutet die Zersetzung von SrCu₂O₃ durch die Reaktion mit MgO in SrO₂ und Cu₂O an. Auf dieser Linie liegt auch Sr₁₄Cu₂₄O₄₁; diese Phase profitiert also von der Zersetzung der Hauptphase.

Die Matrix, in die die Nadeln eingebettet sind, besteht aus SrO_x. Die Nadeln selbst setzen sich aus unterschiedlichen Sr-Cu-O-Verbindungen zusammen (SrCu₂O₃, Sr₂Cu₃O₅), wenn sie wegen der geringen Breite genügend präzise mit EDX beziehungsweise WDX vermessen werden konnten. Die SrO_x-Matrix entstand durch die Reaktion von Kupferoxid mit dem Tiegelmaterial MgO. Durch

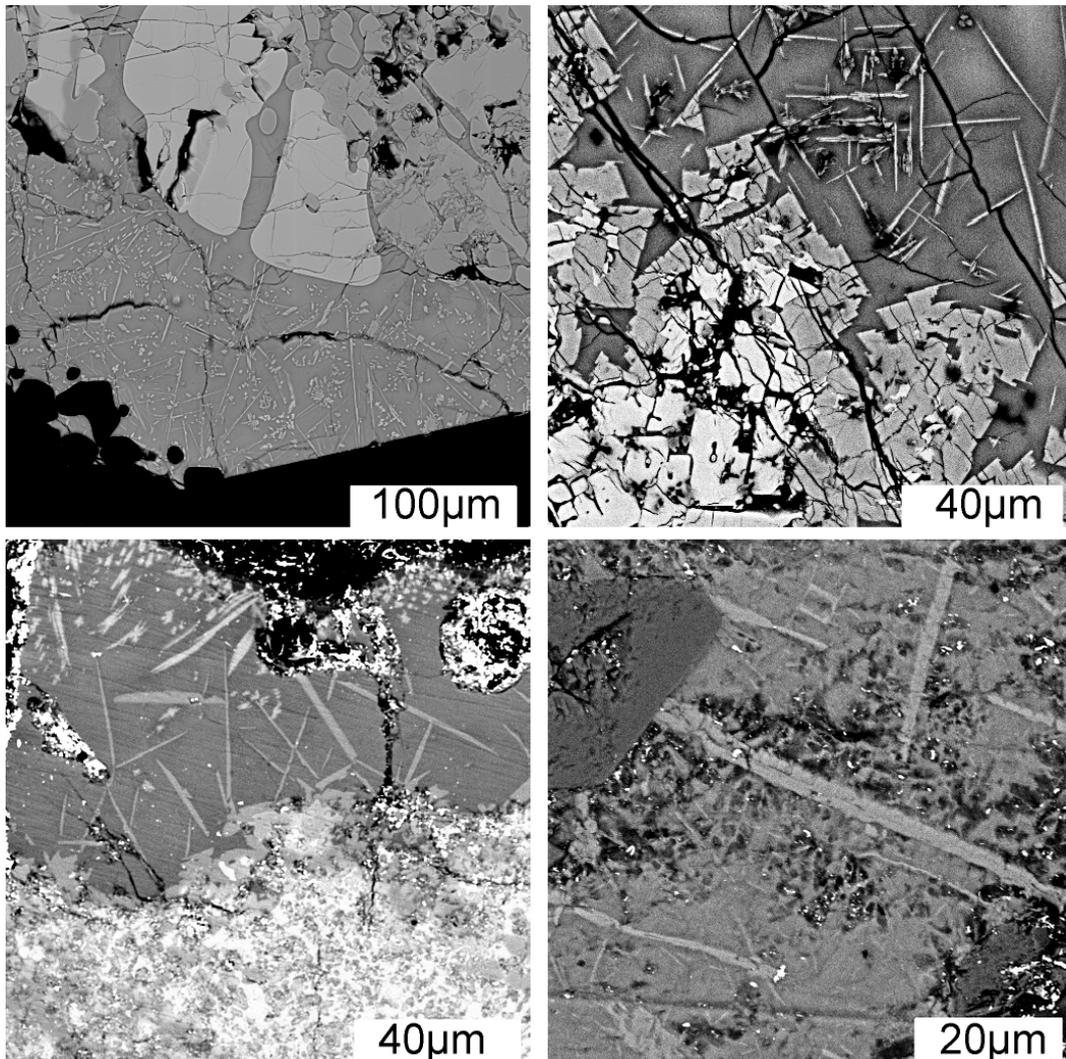


Abbildung 5.20: REM-Aufnahmen: Regelmäßiges Auftreten einzelner Nadeln in einer homogenen Matrix (v.l.n.r.:P34, P23, P7, P10, siehe auch Anhang)

die Reaktion zu Magnesiumkupferoxid wurde der Schmelze Kupfer entzogen und es bildete sich eine SrO_x -Phase. Die erwünschten Phasen sind in nadelartiger Morphologie in der Matrix eingeschlossen worden. Erstaunlich war die Messung von SrO_x auch bei dem Experiment mit dem BN-Tiegel. Hier kommt es allerdings zur Reaktion mit BN und es entsteht SrB_2O_4 ¹³.

¹³Bor ist mit EDX und WDX aufgrund der niedrigen Ordnungszahl 5 bereits qualitativ schwer zu messen. Bei den Sr_x -Messungen wurde kein Sauerstoffgehalt bestimmt.

Kapitel 6

Ergebnisse

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zur Stabilität der Verbindungen, neue Phasen sowie Elemente des Phasendiagramms vorgestellt. Ferner werden Messungen zur thermischen Ausdehnung, Raman- und IR-Spektroskopie sowie Laueuntersuchungen erläutert.

6.1 Stabilität von SrCu_2O_3

6.1.1 Thermische Stabilität

Nach Aussagen von Kobayashi (vgl. Abb. 1.9) liegt die Temperaturgrenze für die Phasenbildung von SrCu_2O_3 bei etwa 1025°C . Die Auswertung der eigenen Versuche konnte diese Angaben im Rahmen der Messgenauigkeit bestätigen: In keinem Versuch, der eine niedrigere Endtemperatur als 1000°C besaß, konnte unabhängig vom Druck und der Einwaagenzusammensetzung SrCu_2O_3 nachgewiesen werden.

In der Abb. 6.1 ist die im jeweiligen Versuch erreichte minimale Temperatur vor dem Abschrecken gegen die Versuchsnummer aufgetragen. Unterhalb des eingezeichneten Balkens entstand kein SrCu_2O_3 , darüber dagegen schon. Für die Ergebnisse für 1000°C und 1050°C muss der jeweilige Druck hinzugezogen werden. Aus diesem Grund besitzt der Balken eine gewisse Breite, der sowohl die Unsicherheit, der in der Probe vorliegenden Temperatur, als auch die Druckabhängigkeit der Phasenbildung ausdrückt.

Zu hohen Temperaturen bis 1500°C konnte keine Temperaturobergrenze festgestellt werden, bei der wieder Zersetzung eintritt. Die Temperaturstabilität bei Normaldruck wird in Kap. 6.3 mit dem Röntgendiffraktometer untersucht.

Im Gegensatz dazu ist $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ auch unter 1000°C stabil, was ebenfalls mit den Angaben von Kobayashi übereinstimmt. In jedem Versuch bei 950°C wurde die Verbindung nachgewiesen, bei 750°C (nach einem Versuchsabbruch) jedoch nicht. Für die Temperaturen dazwischen liegen keine Ergebnisse vor.

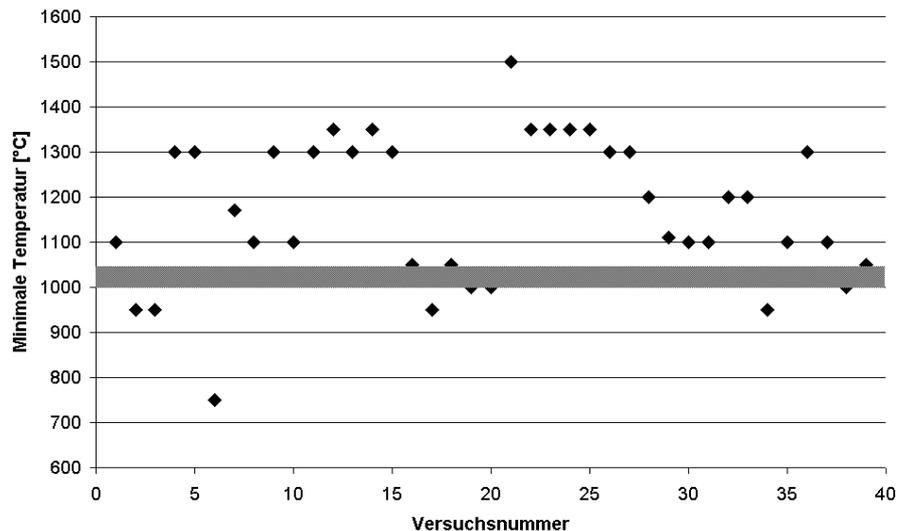


Abbildung 6.1: Auftragung der minimalen Versuchstemperatur vor dem Abschrecken gegen die Versuchsnummer. Der Beginn der Phasenbildung von SrCu_2O_3 beginnt bei 1000°C . Der graue Balken deutet die Unsicherheit an.

6.1.2 Chemische Stabilität

Die chemische Stabilität wurde nicht systematisch untersucht. Die Beobachtungen wurden hauptsächlich in Verbindung mit Flüssigkeiten gemacht, mit denen die Proben in Berührung kamen.

Wasser ist nicht verträglich mit SrCu_2O_3 . Besonders deutlich wurde die Tatsache bei Untersuchungen am Ultraschallmikroskop. Dort wird Wasser oder Ethanol als Koppelmedium eingesetzt. Kurz nach dem Benetzen wurde die Oberfläche angegriffen und war nicht mehr abbildbar. Dies ist vermutlich auf die Bildung eines Hydroxids zurückzuführen.

Ethanol ist besser verträglich mit SrCu_2O_3 als Wasser. Kurzzeitiger Kontakt mit der Probe, z.B. beim Anscheifen der Proben, ergab keine Verschlechterung der Oberfläche. Ethanol enthält einen Wasseranteil von etwa 4%, so dass möglicherweise nur dieser Wasseranteil für die leichte Reaktion ursächlich ist.

Aceton hat keinen Einfluss auf die Stabilität von SrCu_2O_3 . Im Kontakt ist es gut beständig. Es konnten keine negativen Einflüsse festgestellt werden.

6.1.3 Stabilität gegenüber Druck

Bei den Züchtungsversuchen ist keine unmittelbare Trennung von Auswirkungen und Einflüssen von Temperatur beziehungsweise Druck möglich. Aus Gründen der Druckkalibrierung der Presse wurden keine Versuche bei weniger als 3 GPa

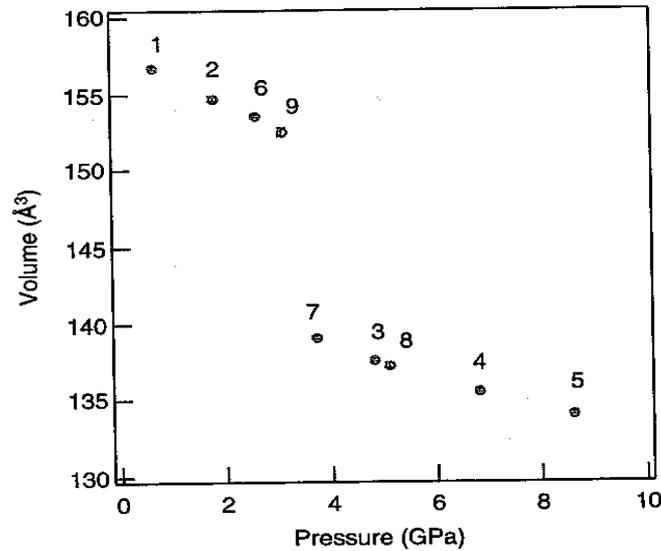


Abbildung 6.2: Neue Hochdruckphase von SrCu_2O_3 . Die Phase entsteht bei etwa 3.4 GPa bei Zimmertemperatur [Yoshida u.a. 2002]. Im Experiment wurde der Druck mehrfach erhöht und wieder abgesenkt, um die Lage des Phasenübergangsdruck möglichst präzise zu bestimmen.

und mehr als 6 GPa durchgeführt. Im gesamten, von der Presse erreichbaren, Druckbereich von 3 bis 6 GPa wurden SrCu_2O_3 -Proben hergestellt.

Takano und Yoshida [Takano u.a. 2001, Yoshida u.a. 2002] berichten allerdings von einer weiteren Phase von SrCu_2O_3 . Aus Experimenten am Synchrotron SPring-8 in Japan konnten die Autoren eine Phase nachweisen, die oberhalb von etwa 3.4 GPa bei Zimmertemperatur entsteht. Die Kristallstruktur besitzt als Strukturelement eine gewellte Leiter, ähnlich derjenigen von CaCu_2O_3 . Der strukturelle Phasenübergang ist reversibel, wie in Abb. 6.2 anhand der Volumenänderung zu sehen ist. Das hat zur Folge, dass die neue Phase nicht der Presse entnommen werden kann, ohne sich wieder in die bekannte SrCu_2O_3 -Phase umzuwandeln. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente können daher die Entstehung dieser neuen Phase nicht nachweisen. Zu höheren Temperaturen – insbesondere über 1000°C – existieren keine in-situ-Experimente und daher keine Informationen zur Phasenbildung.

Für die Umwandlung sind die bereits im Kapitel 3.1 eingeführten Größen von Bedeutung: Der Sprung des Molvolumens V bei der Phasenumwandlung (1. Ordnung), der Sprung der Entropie S und der Sprung der Enthalpie H stehen bei einer Umwandlung in folgendem Zusammenhang:

$$\Delta G = dH - TdS + pdV \quad (6.1)$$

Nach Abb. 6.2 besitzt die neue Phase ein etwa 10% kleineres Molvolumen, als die

bekannte SrCu_2O_3 -Phase. Ob der Volumenterm in Gl. 6.1 dominiert, lässt sich nicht entscheiden, da dH und dS nicht bekannt sind, auch nicht nach dem Vorzeichen. Eine Annahme ist, dass bei einem kleineren Molvolumen der neuen Phase, bei Druckerhöhung die Umwandlungstemperatur absinken sollte. Das bedeutet, bei höherem Druck als 3.4 GPa wird die Umwandlung auch bei Temperaturen unterhalb der Zimmertemperatur stattfinden. Allerdings sind alle genannten Größen neben dem Volumen auch temperatur- und druckabhängig, so dass eine abschließende Entscheidung nicht getroffen werden kann.

Zusammengefasst kann nicht mit Sicherheit vorhergesagt werden bei welchem Druck sich der Phasenübergang einstellt wenn die Probe erhitzt wird – und ob überhaupt. Da Kristallite dieser neuen Phase die Presse nicht verlassen können, ohne sich wieder in die Ausgangsstruktur umzuwandeln, ist es nicht auszuschließen, dass die Phase auch in der genutzten Belt-Anlage entsteht und bei verlassen des Existenzbereichs wieder in die bekannte SrCu_2O_3 -Struktur umsetzt.

Eine mögliche Folge wäre, dass die ‚HHP-Phase‘ einkristallin bei beispielsweise 5 GPa entsteht, aber durch Abschrecken und anschließende Druckentlastung die erwähnte Rückumsetzung in die erwünschte und bekannte SrCu_2O_3 -Phase erfolgt. Die Art der Mängel in der Qualität der SrCu_2O_3 -Kristalle scheinen hierin ihren Ursprung zu haben. Dieser Punkt wird in Kap. 6.6 noch einmal aufgegriffen.

6.2 Die Phasenentstehung und neue Phasen

6.2.1 Die ‚243‘-Phase

Bei Abkühlung von 1400°C auf 1100°C bei 4 GPa und einer Stöchiometrie der Einwaage von $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ kommt es, wie im Kapitel 5.3.3 beschrieben, zu einer sehr komplexen Erstarrungsmorphologie. Unter anderem entsteht eine Phase in der Mitte des Tiegels, die eindeutig eine unbekannte Stöchiometrie aufweist. In Tabelle 6.1 sind die Ergebnisse der beiden WDX-Messungen dargestellt. Die Resultate lassen ein Elementverhältnis von 2:4:3 (Sr:Cu:O) vermuten. Die Tabelle zeigt auch den Vergleich der Ergebnisse mit dieser Annahme. In dieser Phase konnte kein Magnesium nachgewiesen werden.

Element	Vermutung	Messung 1	Messung 2	Fehler 1	Fehler 2
Sr	22.2	22.5	23.2	0.3	1.0
Cu	44.4	43.7	45	0.7	0.6
O	33.3	33.8	31.8	0.5	1.5

Tabelle 6.1: Neue Phase mit vermutetem Elementverhältnis von Sr:Cu:O 2:4:3. Alle Angaben sind in Molprozent. ‚Fehler‘ bezeichnet die Differenz der Vermutung (243) zum jeweiligen Messwert und liegt im Rahmen der in dieser Arbeit erreichten durchschnittlichen Präzision der WDX-Untersuchungen.

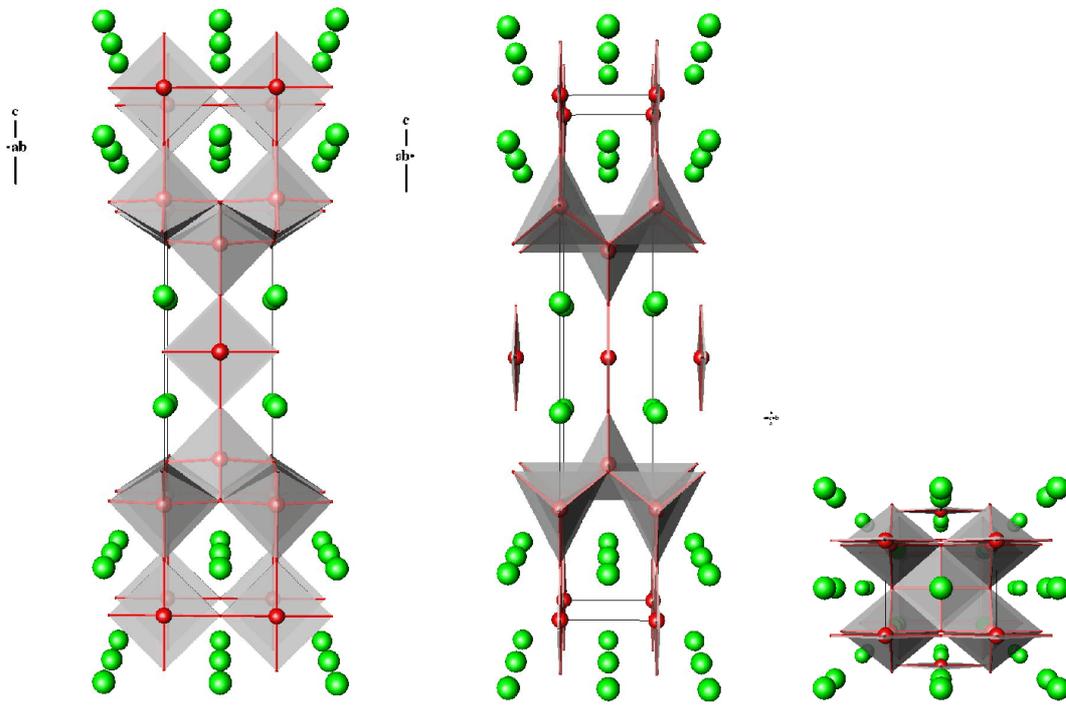


Abbildung 6.3: Struktur einer neuen $Sr_2Cu_3O_5$ -Modifikation, nach Roth. Abgebildet sind von links nach rechts die Blickrichtungen entlang a , b und c .

Wie der Vergleich zeigt, liegt die Vermutung sehr nahe bei den Messwerten. Leider war es bisher nicht möglich eine Strukturbestimmung durchzuführen.

6.2.2 Die neue ‚235‘-Phase

Wie bereits in Kap. 5.3.4 weiter oben angedeutet, wurde eine neue Modifikation von $Sr_2Cu_3O_5$ gefunden. Aus Versuch P39 konnte eine Phase mit der Zusammensetzung von $Sr_2Cu_3O_5$ mit WDX-Messungen identifiziert werden. G. Roth (Aachen) führte eine Strukturbestimmung mit einem Einkristalldiffraktometer durch und konnte eine bisher unbekannte Struktur von $Sr_2Cu_3O_5$ ermitteln.

In Abb. 6.3 ist die Struktur dieser Verbindung zu sehen, die Atompositionen und die Gitterkonstanten sind in der Tab. 6.2 aufgelistet. Es ist zu erkennen, dass diese Phase nicht die Struktur aus Leiter und Kette besitzt, sondern aus einer Kette und einer Schicht mit einer Kantenverknüpfung von CuO_5 -Polyedern besteht.

Die Polyeder, die an trigonale Bipyramiden erinnern, zeigen sehr ungewöhnliche Cu–O–Abstände ($3 \cdot 1.98\text{\AA}$, $2 \cdot 2.17\text{\AA}$) und eine eigenwillige Verknüpfung ([Roth]).

Die Gitterparameter sind ähnlich der bekannten Struktur, die lange Achse ist aber deutlich kürzer. Außerdem unterscheidet sich die Symmetrie (Immm statt Cmmm).

Die Proben verblieben für weitere Untersuchungen bei G. Roth (RWTH Aachen).

	$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5\text{-alt}$	$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5\text{-neu}$
Raumgruppe	Immm	Cmmm
a	3.931	3.4005
b	19.408	18.6583
c	3.495	3.9491

Tabelle 6.2: Gitterparameter der neuen $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ -Phase, nach [Roth]

Atom	x	y	z
Sr1	-0.500000	-0.500000	-0.105117
Cu1	0.000000	0.000000	0.000000
Cu2	0.000000	0.000000	0.211071
O1	0.000000	-0.500000	0.217475
O2	0.000000	-0.500000	0.000000
O3	0.000000	0.000000	0.104622

Tabelle 6.3: Atompositionen der neuen $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ -Phase, nach [Roth]

6.2.3 Das Phasendiagramm

Die Darstellung des Phasendiagramms erfolgt nicht anhand eines Schaubildes, da das thermische Gleichgewicht aufgrund der raschen Temperaturabsenkung (abschrecken) und der unterschiedlich großen Temperaturrampen nicht unmittelbar gegeben ist. Bereits im Kap. 5.4 wurden die bedeutensten Reaktionen der beteiligten Phasen dargestellt. Außerdem sprechen folgende Argumente gegen ein Schaubild:

- Die gewonnenen Daten stammen aus Kristallzüchtungsexperimenten und nicht aus Phasengleichgewichtsexperimenten.
- Es treten Reaktionen auf, die außerhalb des hauptsächlich betrachteten binären Schnitts SrO-CuO liegen¹.
- Durch die Abdichtung des Tiegels durch Schweißen entsteht eine grundsätzlich unbekannte und nicht reproduzierbare Unsicherheit in der Startzusammensetzung.

¹Durch die endliche - aber der Stärke nach unbekannte - Durchlässigkeit von Sauerstoff durch die Tiegelmateriale und die Reaktion von CuO mit MgO ist die Schmelzzusammensetzung nicht vollständig festgehalten

Die voraussichtlich ablaufenden Reaktionen sollen stattdessen mit Hilfe zweier Beispiele aufgezeigt werden.

Bei einer stöchiometrischen Einwaage² von SrCu_2O_3 wird zunächst der Druck aufgebaut und anschließend die Temperatur auf (in diesem Beispiel) 1400°C eingestellt. Bei gut 1100°C wird das CuO aufschmelzen und unabhängig davon Sauerstoff abgeben. Bei spätestens 1350°C wird das restliche Pulver aufschmelzen. Aus der Vorreaktion verbliebenes SrCO_3 wird CO_2 abgeben, das gemäß dem Boudoir-Gleichgewicht ebenfalls Sauerstoff abgibt. Durch die Rückreaktion in Gleichung 5.3 entsteht durch das Überangebot an Sauerstoff vermehrt $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Bei langsamer Abkühlung kommt es zur Kristallisation von SrCu_2O_3 bei etwa 1350°C . Wegen kaum vermeidbarer Ungenauigkeiten in der Pulverzusammensetzung (Einwaage, Vorreaktion, Zuschweißen der Kapsel) entfernt sich die Schmelzzusammensetzung von der stöchiometrischen Zusammensetzung. Durch den Kontakt der Schmelze mit dem MgO -Tiegel kommt es an der Kontaktfläche außerdem zur Reaktionen von CuO mit MgO zu Magnesiumkupferoxiden, was die Anreicherung von SrO_x in der Schmelzzusammensetzung die Entstehung der sogenannten ‚Telefonnummerverbindung‘ $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ begünstigt.

Neben diesen genannten Phasen mit den in der Regel größten Mengenanteilen entstehen daneben vereinzelt in kleinen Mengen SrCuO_2 und Sr_2CuO_3 und freies Cu_xO .

Wird stattdessen von Anfang an ein erhöhter Anteil CuO dem Pulver beigegeben (im Beispiel 70% CuO) gestaltet sich das Bild leicht verändert. Durch den höheren CuO -Anteil wird die Gesamtheit des Pulvers bei einer niedrigeren Temperatur aufgeschmolzen. Das überschüssige CuO schmilzt wiederum zuerst auf und wirkt in diesem Falle als Flux, in dem sich das restliche Pulver löst. Dieser Überschuss an CuO kann zu einem Teil in der Tiegelreaktionsphase den Magnesiumkupferoxiden gebunden werden, was größtenteils nicht zu einer Verschiebung der Schmelzzusammensetzung in den Entstehungsbereich von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ geführt hat. Naturgemäß ist in diesem Fall Cu_xO die größte Fremdphase.

Inwieweit sich die neue kürzlich nachgewiesene Hochdruckphase von SrCu_2O_3 hier gebildet hat, ist nicht bekannt und kann auch nicht mit den vorhandenen Methoden festgestellt werden (Vgl. Kap. 6.1.3).

Festzuhalten bleibt, dass zwischen den verschiedenen Druckbereichen (3, 4, 5 und 6 GPa) keine signifikanten Unterschiede im Erstarrungsprozess gefunden werden konnten, abgesehen von der leichten Erhöhung des Schmelzpunktes von etwa 1300°C bei 3 GPa zu ca. 1350°C bei 5 GPa. Gute Resultate wurden bei stöchiometrischer Einwaage, wie auch bei CuO -Überschuss erzielt.

² SrCuO_2 aus der Vorreaktion und CuO werden in gleichen molaren Anteilen abgewogen

6.3 Thermische Ausdehnung

Zur weiteren Charakterisierung der Proben wurden Messungen der thermischen Ausdehnung mit dem Röntgenpulverdiffraktometer durchgeführt. Für die Untersuchungen im Temperaturbereich von 20 K bis 900 K wurden zwei unterschiedliche Probenhalter eingesetzt:

Der Probenhalter für die Tieftemperaturmessungen ist der Kaltkopf einer angeschlossenen Stirling-Maschine, der für einen schnellen Wärmetransport aus Kupfer gefertigt ist. Für diese Messungen wurde im Hochvakuum bei ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mbar gearbeitet.

Der zweite Probenhalter besteht aus einem Streifen Platinblech, das an den Stirnseiten von zwei Elektroden eingespannt ist und von einem regelbaren Strom durchflossen wird. Ein Umgebungsheizer deckt einen Teil des Raumwinkels ab und sorgt für eine möglichst zeitlich stabile und räumlich homogene Temperaturverteilung auf dem Probenträger. Die Hochtemperaturmessungen wurden unter 200mbar Argon durchgeführt, das die Funktion eines Koppelgases zur Temperaturübertragung wahrnimmt.

Ein Thermoelement liefert in beiden Fällen die Temperaturinformation. Die Ermittlung der thermischen Ausdehnung verläuft nach folgender Methode: Etwa alle 50 °C wird ein Diffraktogramm aufgezeichnet. In den Gleichungen 6.2 ist der lineare Ausdehnungskoeffizient α und der Zusammenhang der Gitterkonstante (hier: a) mit dem Netzebenenabstand d , der mit h , k und l indiziert ist, wiedergegeben.

$$l = l_0(1 + \alpha T) \tag{6.2}$$

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Über einen bekannten und indizierten Reflex und seine Verschiebung in Abhängigkeit der Temperatur kann somit die Ausdehnung in die jeweilige Richtung errechnet werden. SrCu_2O_3 besitzt ein orthorhombisches Kristallgitter und somit drei verschiedene Ausdehnungskoeffizienten. Sie lassen sich am einfachsten über Reflexe der Hauptkristallachsen³ bestimmen. Hierfür sollte die Intensität möglichst hoch sein, was die Fokussierung auf eher niedrigindizierte Netzebenen zur Folge hat. Außerdem sind bei niedrigen Beugungswinkeln die Peakverzerrungen durch die $K_{\alpha 2}$ -Strahlung klein. In Tabelle 6.4 sind die berechneten Peaklagen und Intensitäten für SrCu_2O_3 wiedergegeben.

In Abb. 6.4 sind die temperaturabhängigen Messungen aufgetragen. Gut zu erkennen ist, dass die c -Achse den größten Ausdehnungskoeffizient besitzt, während die b -Achse die geringste Ausdehnung aufweist.

³Unter Hauptkristallachsen werden die Reflexe $[00x]$, $[0x0]$ und $[x00]$ verstanden.

Miller Indices [hkl]	Beugungs- winkel (2θ)	Netzebenen- abstand [nm]	Intensität [calc]	
0 0 1	25,464	3,4950	23	✓
0 2 1	29,841	2,9917	78	
1 3 0	32,479	2,7544	73	
1 1 1	35,183	2,5487	100	✓
0 4 1	40,439	2,2287	34	
2 0 0	46,108	1,9670	34	✓
0 6 0	47,075	1,9288	32	✓
0 0 2	52,309	1,7475	22	✓
1 5 1	52,794	1,7326	30	
2 2 1	55,895	1,6436	25	
1 3 2	62,936	1,4756	22	
2 4 1	62,974	1,4748	17	
1 7 1	66,919	1,3971	14	
2 6 0	68,017	1,3772	18	
2 0 2	72,260	1,3064	15	
0 6 2	72,995	1,2950	14	
2 6 2	90,817	1,0817	16	

Tabelle 6.4: Netzebenenwahl für die thermische Ausdehnung (berechnete Werte). Die für die Berechnung der thermischen Ausdehnung verwendeten Peaks sind mit einem ‚✓‘ versehen. Es sind nur Reflexe mit $I/I_0 > 10\%$ angegeben

Außerdem lässt sich der Abbildung entnehmen, dass die Tieftemperaturmessungen generell eine größere Unsicherheit besitzen, erkennbar an dem unruhigeren Verlauf der Kurven.

Diese Schwankungen sind bedingt durch den Probenträger und wurden bereits in der Vergangenheit dokumentiert (u.a. [Löffert 1997]). Auf einen Standard, wie er in der zitierten Arbeit eingesetzt wurde, wurde wegen der geringen Probenmengen verzichtet, da der Standard keine störende Überdeckung der beobachtbaren Reflexe verursachen sollte.

Bei den Ergebnissen der Hochtemperaturmessungen lässt sich die b-Achse hervorheben, da sie einen ebenfalls unruhigeren Verlauf zeigt. Erklärbar ist dieser Befund durch die höhere Indizierung (060) des zur Auswertung benutzten Reflexes und die im Vergleich zu den anderen Peaks niedrigere Intensität mit der Folge, dass die Peakform nicht sehr gut ausgeprägt ist und somit die Peakmaxima mit einem größeren Fehler detektiert wurden, als bei den anderen Reflexen. Bestimmt man die Steigungen erhält man folgende Ergebnisse, die in Tabelle 6.5 aufgetragen sind.

Die Unterschiede in der thermischen Ausdehnung müssen vermutlich den nicht ganz befriedigenden Messungen bei tiefen Temperaturen zugesprochen werden.

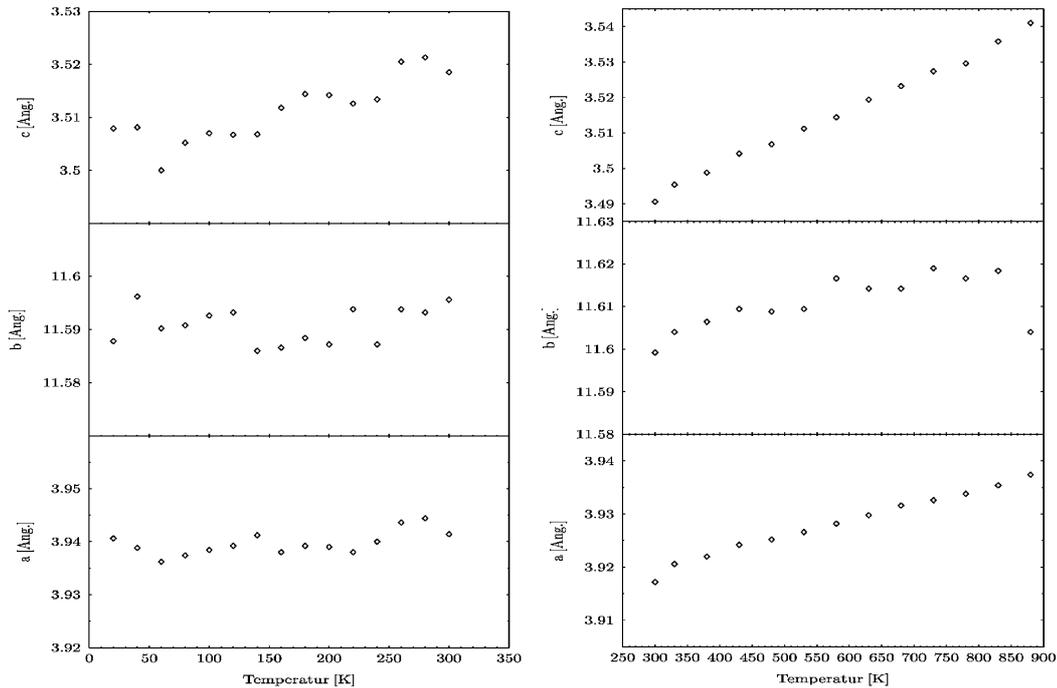


Abbildung 6.4: Temperaturabhängige Messungen der Gitterkonstanten von zwei verschiedenen Proben im Bereich von 20 K bis 900 K.

Temperaturbereich [K]	a [10^{-6}m/K]	b [10^{-6}m/K]	c [10^{-6}m/K]
20 – 300	7,41	1,02	58,59
280 – 880	31,16	20,44	81,12

Tabelle 6.5: Thermische Ausdehnungskoeffizienten, ermittelt aus Tief- und Hochtemperaturmessungen. Zum Vergleich: Kupfer (Probenteller bei TT) besitzt in diesen Messungen einen linearen Ausdehnungskoeffizienten von $17.1 \cdot 10^{-6}\text{m/K}$ bei einem Literaturwert von $16.7 \cdot 10^{-6}\text{m/K}$ (2,4% Fehler)

Festzustellen bleibt eine starke Ausdehnung der c-Achse in beiden Temperaturbereichen. Entlang der c-Achse sind die Leitebenen – getrennt durch Sr-Atome – gestapelt. Generell muss eine eher schwache Ausdehnung der b-Achse festgestellt werden, die auch bei der a-Achse insbesondere bei tiefen Temperaturen vorliegt. Entlang der b-Achse, also entlang der Sprossen, besteht demnach das größte Kompensationsvermögen der Struktur, die Ausdehnung aufzufangen.

Bei den Hoch- und Tieftemperaturmessungen wurde kein eindeutiger reversibler Phasenübergang detektiert. Die Zersetzungstemperatur liegt bei 200mbar Argon bei etwa 850K.

Somit besteht keine Möglichkeit den in Kap. 6.1.3 erwähnten strukturellen Phasenübergang durch reine Variation der Temperatur zu triggern. Die strukturelle Änderung ist nur durch Druck möglich. Der Einfluss der Temperatur auf den Umwandlungsdruck bleibt ungeklärt.

6.4 Untersuchungen mit optischen Verfahren

6.4.1 Ramanstreuung an SrCu_2O_3 – Messmethode

Mit Hilfe der Ramanstreuung können Elementaranregungen (Magnonen, Phononen) eines Festkörpers im Energiebereich von etwa 10 bis 6000 cm^{-1} untersucht werden.

Mit Proben, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, sind an der TU Berlin temperaturabhängige Messungen mit einem He/Ne- und einem Ar^+ -Laser mit einem in Abb. 6.5 gezeigten DILOR-Labram-Spektrometer bei den Wellenlängen 488 , 514 und 633 nm durchgeführt worden.

Durch Verwendung eines Objektivs mit 80-facher Vergrößerung konnte der Fokus der Laserstrahlen auf 2 bis $3\text{ }\mu\text{m}$ reduziert werden. Damit waren auch kleine Kristallite einer Messung zugänglich.

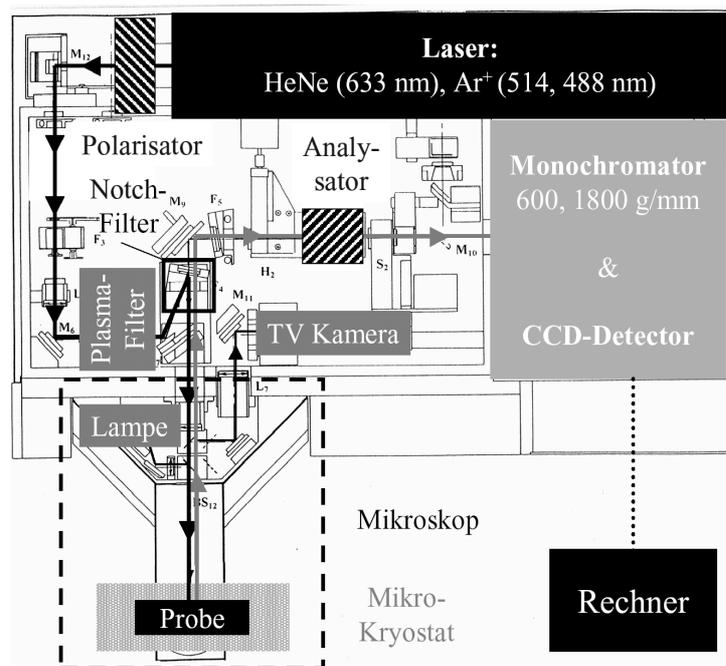


Abbildung 6.5: Schematischer Aufbau des DILOR-Labram-Spektrometers, aus [Göbbling 2002]

Ziel der Untersuchung war es die Stärke der vorherrschenden Wechselwirkungen bzw. magnetischen Kopplungen der Verbindung zu bestimmen. Die Messungen konzentrierten sich daher vorwiegend auf die Bestimmung der Austauschkonstanten J_{\perp} und J_{\parallel} und die Aufklärung der Bedeutung des sogenannten Ringaustausches. Zur Erläuterung wird auf Abb. 6.6 verwiesen.

In den anderen Einstellungen ist das Licht elliptisch polarisiert und Licht kann den Analysator passieren. Im zweiten Fall liegt bei parallel zur optischen a-Achse einfallendem Licht Rotationssymmetrie vor. Das Bild bleibt auch bei Drehung des Kristallits um 360° schwarz.

6.4.2 Ramanstreuung an SrCu_2O_3 – Ergebnisse

Ein typisches Ramanspektrum für SrCu_2O_3 ist in Abb. 6.7 zu sehen. Darin lassen sich der phononische und der magnetische Bereich unterscheiden. Eine Übersicht über die in Abb. 6.7 auftretenden Peaks ist in Tabelle 6.6 gezeigt.

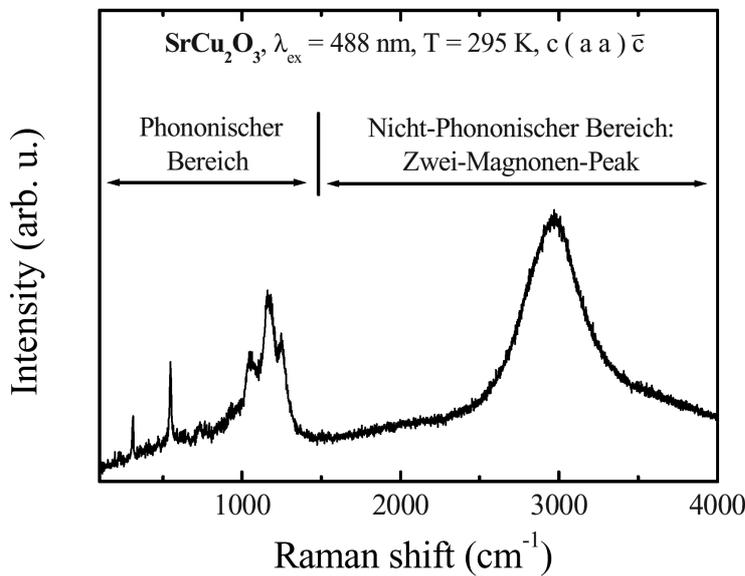


Abbildung 6.7: Übersichts-Ramanspektrum bei $T = 295 \text{ K}$, $\lambda = 488 \text{ nm}$, Polarisation (aa) , aus [Göbbling 2002].

Quelle	Form	Raman-Shift [cm^{-1}]
phononisch	scharf	310
phononisch	scharf	550
phononisch	relativ scharf	1050
phononisch	relativ scharf	1130
phononisch	relativ scharf	1200
magnetisch	breit	3000

Tabelle 6.6: Übersicht über die auftretenden Peaks aus Abb. 6.7

Wie Abb. 6.8 zeigt wird in bb-Polarisation bei 488 nm und bei 514 nm ebenfalls ein Phonon bei 550 cm^{-1} beobachtet. Bei 633 nm treten in aa-Polarisation zusätzlich Moden auf.

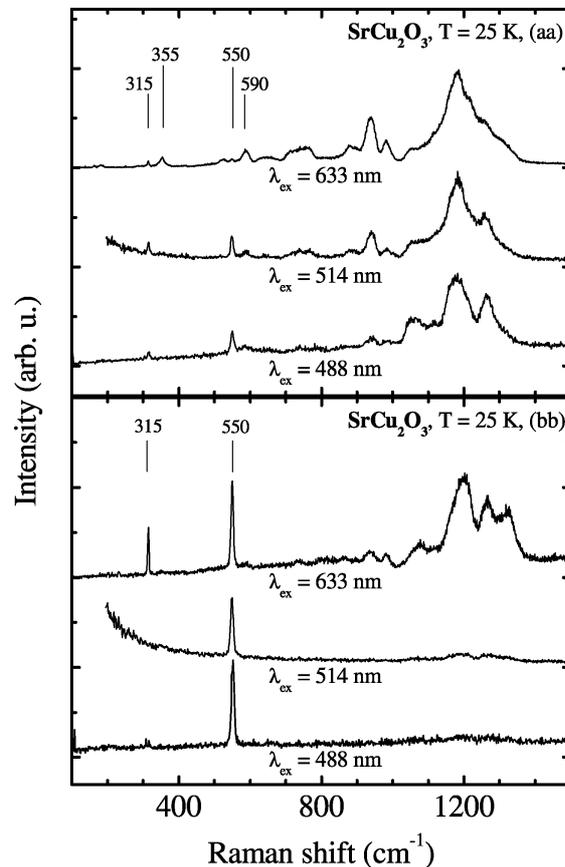


Abbildung 6.8: Ramanspektren gemessen bei $T = 25\text{ K}$ mit $\lambda = 488, 514$ und 633 nm in aa- und bb-Polarisation, aus [Göbbling 2002].

Durch eine Faktorgruppenanalyse (FGA) können insgesamt 18 erlaubte Moden in SrCu_2O_3 ermittelt werden. Die in (aa)- und (bb)-Polarisation beobachteten Phononen bei 310 und 550 cm^{-1} können den im Rahmen der FGA zu erwartenden beiden A_g -Moden zugeordnet werden [Göbbling 2002]. Die Ursache der beiden zusätzlichen Moden bei 350 und 590 cm^{-1} aus Abb. 6.9 wird in einer elektronischen Resonanz gesehen, die außerhalb des Gültigkeitsbereichs der FGA auftreten kann. Da die FGA von nicht-resonantem Verhalten ausgeht, können Raman-verbote Phononen nicht vorhergesagt werden. Der Peak, der bei 633 nm ($=1.96\text{ eV}$) angeregt wird, kann vermutlich auf einen Interbandübergang zurückgeführt werden, da die elektronische Bandlücke am Z-Punkt 1.87 eV beträgt und damit der Anregungsenergie nahe kommt. Die 3-Peak-Struktur um 1150 cm^{-1} kann durch einen Vergleich mit $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ erklärt werden. Dort sind ähnliche Peaks beobachtet und einer 2-Phononen-Anregung zugeordnet worden.

Die Untersuchung des magnetischen Bereichs des Ramanspektrums stützt sich auf die Annahme, dass es sich um den 2-Magnonen-Peak handelt, der auch aus $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ bekannt ist [Popovic u.a. 2000].

Die nichtphononischen Anteile der Ramanspektren, gemessen bei verschiedenen Anregungswellenlängen und Temperaturen, sind in Abb. 6.9 aufgetragen. Bei allen Spektren tritt ein Peak bei etwa 3150 cm^{-1} auf, der sich bei steigender Temperatur zu niedrigeren Energien hin verschiebt. Für tiefe Temperaturen bei $\lambda = 488$ und 514 nm wird der Peak bei (aa)-Polarisation sehr scharf, während er für (bb)-Polarisation für alle Temperaturen eine große Halbwertsbreite besitzt. Bei 633 nm treten zwischen (aa) und (bb)-Polarisation keine großen Unterschiede auf.

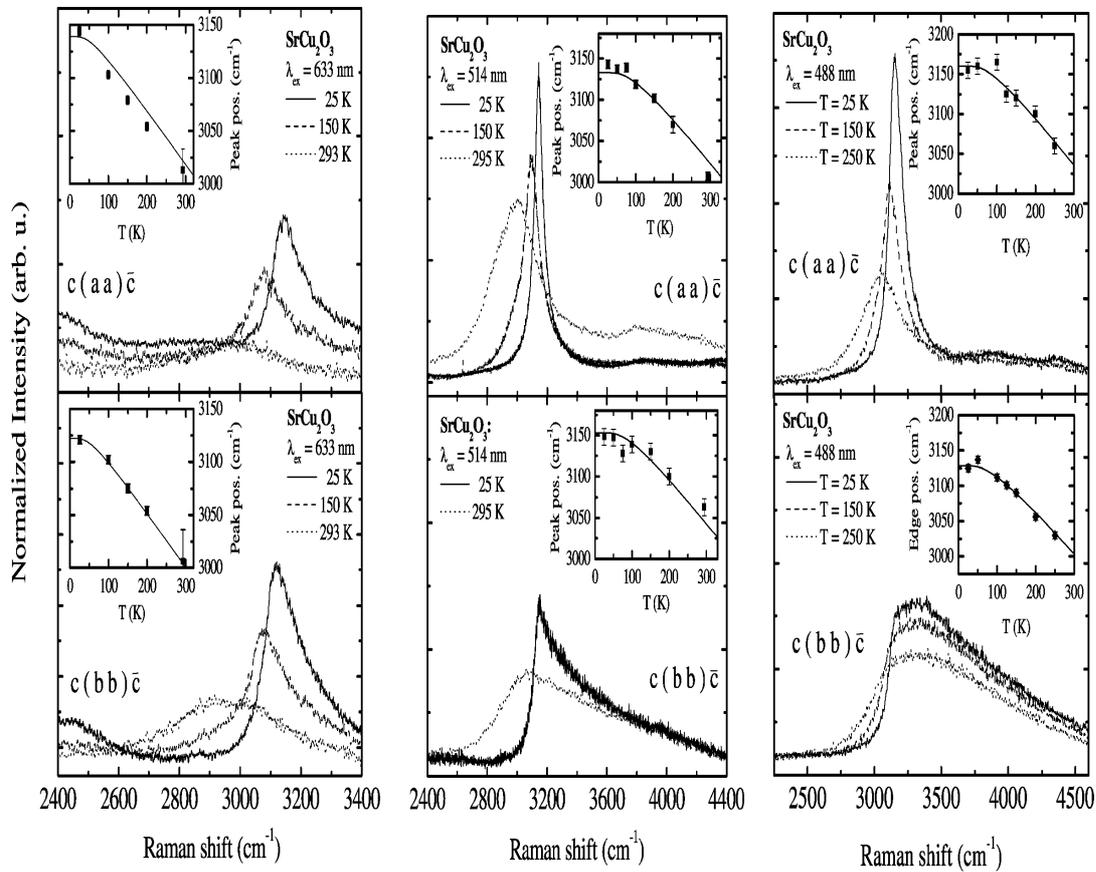


Abbildung 6.9: Nichtphononische Anteile der Ramanspektren, gemessen in den Anregungswellenlängen 633 nm (links), 514 nm (mitte) und 488 nm (rechts). Die Einsätze zeigen die Abhängigkeit der Peakposition von der Temperatur mit der jeweiligen theoretischen Anpassung, aus [Göbbling 2002].

Die Verschiebung des Maximums des 2-Magnonen-Peaks bei steigender Temperatur zu niedrigen Energien kann mit der thermischen Ausdehnung des Kristalls

erklärt werden [Gößling 2002]. Die Anregungsenergie des 2-Magnonen-Peaks skaliert mit der magnetischen Austauschkopplung J . Durch steigende Temperatur wird der Abstand der Atome größer und der Orbitalüberlapp verringert sich. Das verminderte hüpfen der Löcher geht mit einer Verminderung von J einher.

Die Vergrößerung der Halbwertsbreite der Streuintensität bei steigender Temperatur ist durch ein halbklassisches Bild zu verstehen. Die Temperaturerhöhung bewirkt eine Störung der magnetischen Korrelation benachbarter Spins und damit eine Verringerung der Lebensdauer der Anregung. Nach der Heisenbergschen Unschärferelation führt dies zu einer Verbreiterung des Peaks.

Der 2-Magnonen-Peak ist nur bei den Polarisierungen in (aa)-Richtung (Leiterbeine) und (bb)-Richtung (Leitersprossen) messbar. Dies ergibt sich durch Auswahlregeln für die 2-Magnon-Streuung an einer Heisenberg-Leiter [Gößling 2002]. Diese theoretische Voraussage wird in der zitierten Arbeit experimentell bestätigt. Für die Entwicklung eines quantitativen Modells zur Beschreibung des Temperaturverhaltens und des Vergleichs mit dem Verhalten von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ mit seiner verwandten Kristallstruktur wird auf die Arbeit von Gößling et al. verwiesen [Gößling u.a. 2003]. Darin wird auch durch den Vergleich mit $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ eine Plausibilisierung des Auftretens des 2-Magnon-Peaks vorgenommen.

Um die Energie des 2-Magnon-Peaks zu bestimmen, muss zunächst die Spinlücke bestimmt werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Energie dieser Anregung nicht von der Polarisation abhängt. Daher kann der Quotient J_{\parallel}/J_{\perp} nicht direkt aus dem Ramanspektrum bestimmt werden. Basierend auf ab initio Rechnungen von de Graaf [de Graaf u.a. 1999] wird der Quotient zu 1.1 angenommen und in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten ein Ringaustausch von

$$J_{\circlearrowleft}/J_{\perp} = 0.09 \dots 0.25 \quad (6.3)$$

angesetzt. Durch Rechnungen für eine Heisenbergleiter mit Ringaustausch wurde gezeigt, dass

$$E_0/J_{\perp} = 2.6 \pm 0.1 \quad (6.4)$$

gilt. Zur Berechnung der Spinlücke Δ benutzt man anschließend nach Nunner ([Nunner u.a. 2002]):

$$\Delta \approx 0.48 \cdot J_{\perp} - 1.08 \cdot J_{\circlearrowleft}. \quad (6.5)$$

Aus diesen Annahmen ergibt sich nach [Gößling u.a. 2003] für die Kopplungskonstante entlang der Sprossen $J_{\perp} = 1170 \dots 1260 \text{cm}^{-1}$. Der Mittelwert 1215cm^{-1} führt unter Verwendung der Gl. 6.3 und 6.5 zu einer Spinlücke von $\Delta = 260 \dots 470 \text{cm}^{-1} = 380 \dots 680 \text{K}$. Die Bandbreite des Ergebnisses wird durch die Unsicherheit des Ringaustausches in Gl. 6.3 bestimmt.

Dieses Ergebnis stimmt gut mit anderen Ergebnissen in der Literatur aus Suszeptibilitätsmessungen (420K), NMR-Messungen (680K) und aus Neutronenstreuung (380K) überein. Ohne die Berücksichtigung eines Ringaustauschs ergäbe sich eine Spinlücke von 840K was deutlich über den bisher ermittelten Werten läge. Die Ergebnisse aus den Ramandaten stützen demnach die Existenz eines Ringaustausches in der Größenordnung $J_{\parallel}/J_{\perp} = 0.09 \dots 0.25$ in SrCu_2O_3 .

6.4.3 IR-Spektroskopie an SrCu_2O_3

Die Messungen wurden an einem Bruker IFS66v/S Fourierspektrometer, wie es schematisch in Abb. 6.10 zu sehen ist, im mittleren Infrarot (MIR) im Bereich 400 bis 4000 cm^{-1} an der Universität zu Köln von E. Benckiser durchgeführt.

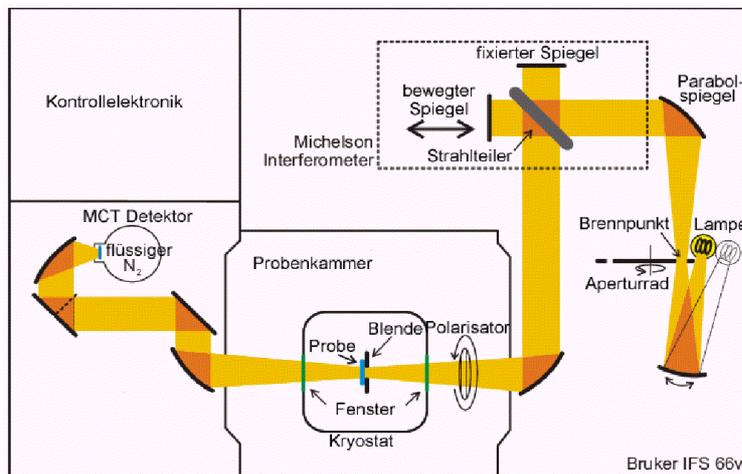


Abbildung 6.10: *Prinzipzeichnung des Fourierspektrometers, aus [Benckiser 2003]*

Die Fourierspektrometrie bietet im Vergleich zu Gitter- oder Prismenspektrometern den Vorteil einer hohen Empfindlichkeit. Der Kern des Spektrometers besteht aus einem klassischen Michelson-Interferometer, wie es im gestrichelten Kasten in Abb. 6.10 zu sehen ist. Aus der im Detektor gemessenen zeitlichen Überlagerung der Intensitäten aller Wellenlängen, dem Interferogramm, erhält man durch diskrete Fouriertransformation das frequenzabhängige Spektrum. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 4 K bis 400 K durchgeführt.

Das Hauptaugenmerk der Untersuchung lag bei einem möglichen Nachweis des gebundenen Zustands zweier Magnonen⁴, der kurz zuvor bei $(\text{Ca, La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ nachgewiesen werden konnte [Windt u.a. 2001] und aufgrund der verwandten Struktur auch in SrCu_2O_3 vermutet wurde.

Für diese Messungen wurde ein Kristall aus dem Versuch P26 verwendet. Die Oberfläche stellt sich nach dem Anschliff unter dem Polarisationsmikroskop wie

⁴in der Literatur als ‚two-magnon bound state‘ bezeichnet

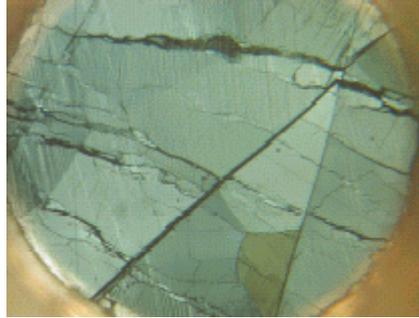


Abbildung 6.11: $105\ \mu\text{m}$ -dickes Probenstück für IR-Messungen. Es ist ein schwacher Kontrast erkennbar, der auf leicht gegeneinander verkippte Kristallite hindeutet

in Abb. 6.11 zu sehen dar. Mit der Laue-Methode war die Probe nicht orientierbar, da das Reflexbild zu schwach und zu diffus war. Dennoch konnte durch drehen der Probe unter dem Polarisationsmikroskop festgestellt werden, dass die Probe offenbar aus mehreren Kristalliten besteht, die nur gering gegeneinander verkippt sind [Benckiser 2003]. Dieser Befund entspricht auch eigenen Erfahrungen zur Orientierung der Proben (Vgl. Kap. 6.6).

Da die Probe nach Laue nicht orientierbar war, wurde von Benckiser ursprünglich eine polykristalline, d. h. eine statistische Verteilung sehr kleiner Kristallite in der Probe erwartet. Gestützt durch die Erkenntnisse aus der Polarisationsmikroskopie konnte stattdessen eine klare Anisotropie in der Transmission verifiziert werden, wie in Abb. 6.12 deutlich zu erkennen ist. Die kleinste Apertur in dem Spektrometer hat einen Durchmesser von $2.5\ \text{mm}$, so dass eine Fokussierung auf kleinere Kristallite nicht möglich war. Dies gibt einen Hinweis auf die Größe der untersuchten Kristallite. Die Untersuchungen wurden mangels Kenntnis daher nicht auf die kristallographischen Achsen bezogen, sondern auf die beiden Fälle der minimalen und maximalen Transmission durch die Probe.

Die Messungen in Abb. 6.12 wurden mit zwei senkrecht aufeinander stehenden Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichtes durchgeführt, die sich aus minimaler und maximaler Transmission ergaben (P_{\min} und P_{\max}). In P_{\min} lässt sich eine kleine Struktur etwas oberhalb von $2000\ \text{cm}^{-1}$ erkennen, die temperaturabhängig breiter wird. Über $2200\ \text{cm}^{-1}$ ist bei P_{\min} keine Transmission mehr messbar. Die kleine Struktur (unteres Teilbild) führt in der näherungsweise berechneten Absorption zu zwei Peaks. Bei dem bei höheren Wellenzahlen befindliche Peak ergibt sich das Problem, dass wegen der geringen Transmission Messfehler großen Einfluss nehmen können.

Die unterhalb von $2000\ \text{cm}^{-1}$ vorkommenden Strukturen erscheinen bei beiden Polarisationsrichtungen bei etwa den gleichen Frequenzen. P_{\max} erscheint in der Absorption dagegen relativ strukturlos.

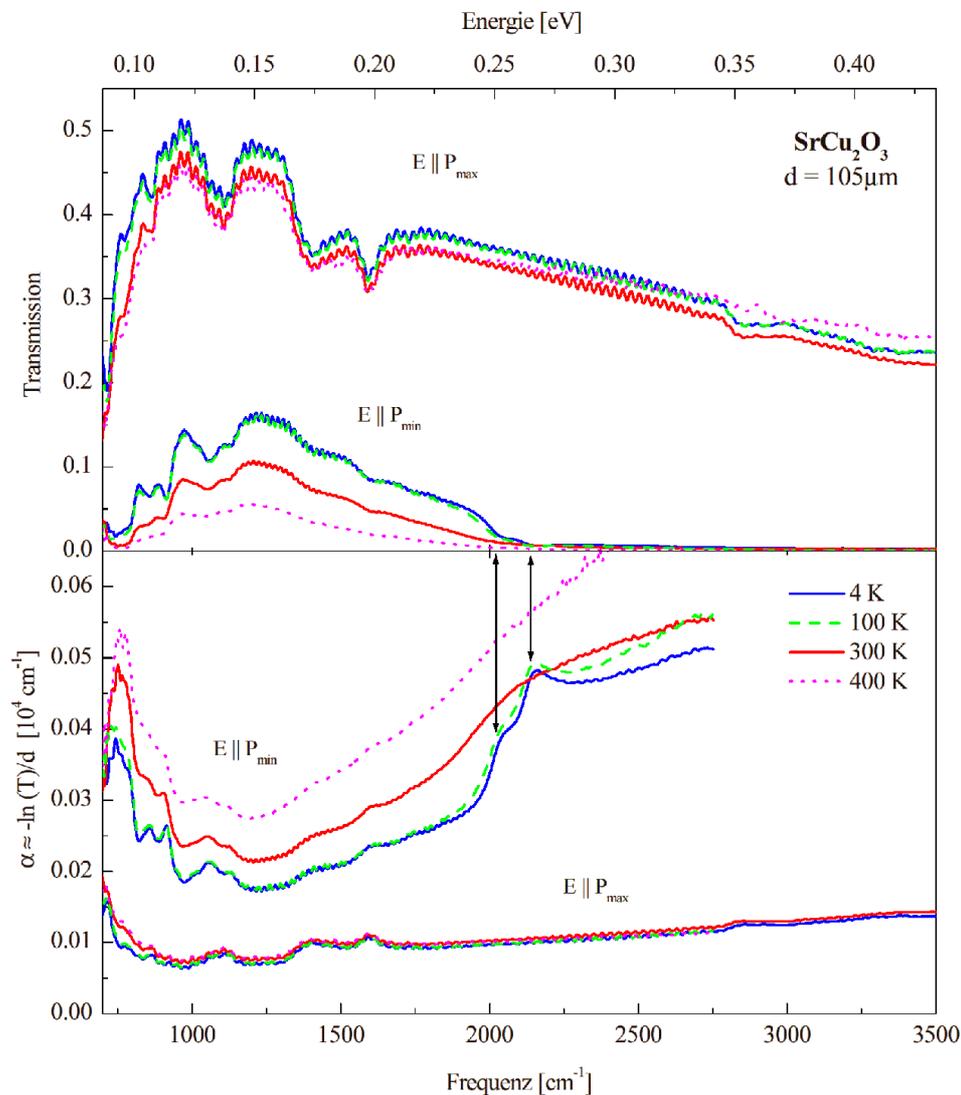


Abbildung 6.12: Transmission (oben, gemessen) und Absorption (unten, berechnet) einer 105 μm dicken SrCu_2O_3 -Probe bei Temperaturen zwischen 4 K und 400 K. aus [Benckiser 2003].

Die Absorption wird näherungsweise durch $-\ln(T)/d$ errechnet und ist mit Ergebnissen aus anderen Phasen in Abb. 6.13 dargestellt⁵.

Eine Interpretation der beiden Peaks ergibt sich aus einem qualitativen Vergleich mit den Spektren in der genannten Abbildung. In $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ werden die beiden Peaks mit Phononenmoden in Verbindung gebracht, die für die zwei-Magnon-

⁵Ohne Reflexionsmessung kann die Absorption nur näherungsweise bestimmt werden. Bei Halbleitern und bei Frequenzen unterhalb der Bandlücke ist die Reflexion klein und praktisch konstant. Die Abschätzung ist daher zulässig.

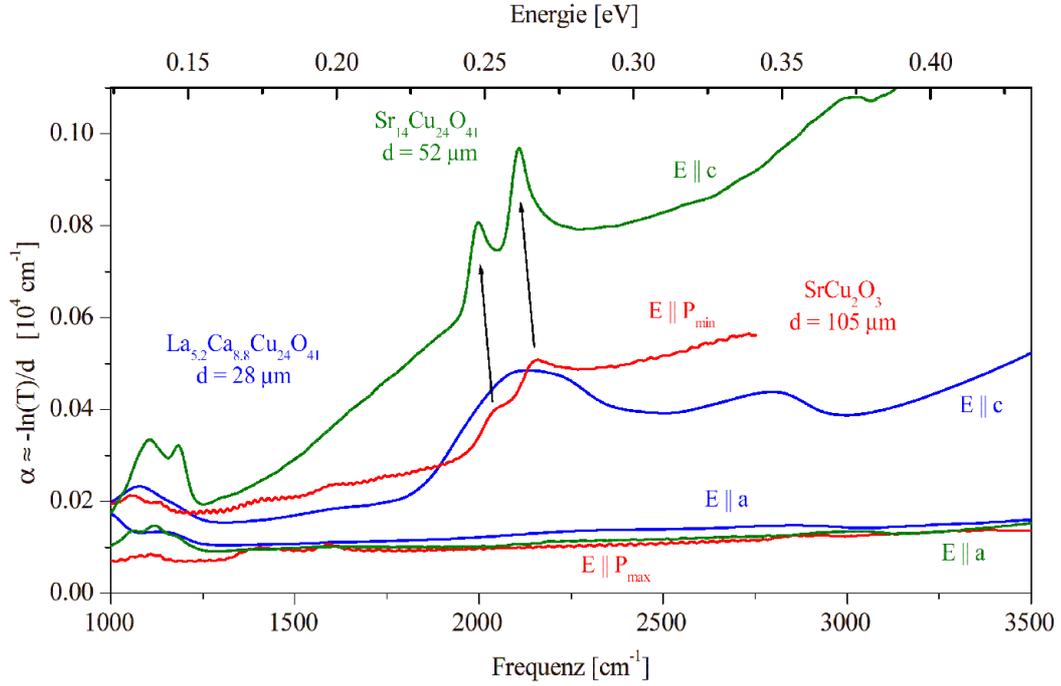


Abbildung 6.13: Näherungsweise berechnete Absorption der SrCu_2O_3 -Probe bei 4 K. Zum Vergleich sind die entsprechenden Daten der ‚Telefonnummer-Verbindungen‘ $\text{La}_{5.2}\text{Ca}_{8.8}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ und $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ dargestellt, aus [Benckiser 2003].

plus-Phonon-Absorption relevant sein können. Bei Benckiser [Benckiser 2003] wird dieser Zusammenhang auch für die vorliegende Messung an SrCu_2O_3 vermutet. Weiterhin wird angenommen, dass das Spektrum der gemessenen P_{\min} -Richtung hauptsächlich durch die magnetische Absorption der kristallographischen a-Achse (Holmrichtung) bestimmt ist. Eine Trennung des magnetischen Beitrags vom elektronischen Hintergrund war hier nicht möglich.

Die Lage und Aufspaltung der beiden Peaks von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ stimmen überraschend gut mit den Peaks von SrCu_2O_3 , ebenfalls parallel zur Holmrichtung ($E \parallel P_{\min}$), überein. Eine Verschiebung von etwa 50 cm^{-1} ist erkennbar. Durch die genaue Frequenzbestimmung können die Peaks in SrCu_2O_3 nicht durch Fremdannteile von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ in der SrCu_2O_3 -Probe verursacht worden sein. Die Aufspaltung des Peaks ist mit etwa 100 cm^{-1} etwa gleich groß.

Aus den ermittelten Peakpositionen können folgende Werte für die Kopplungskonstanten abgeschätzt werden:

$$J_{\perp} \approx 1040 \text{ cm}^{-1}, \quad J_{\circ} \approx 325 \text{ cm}^{-1}, \quad J_{\circ}/J_{\perp} \approx 0.31 \quad (6.6)$$

Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit den für $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ gemessenen Wer-

ten. Wie zu erwarten war, liegt eine stärkere Kopplung parallel zu den Sprossen der Leitern vor. Abschließend soll bemerkt werden, dass es sich hierbei nur eine Abschätzung handelt, bedingt durch die Unsicherheit der Orientierung der Probe.

Die Unterschiede in der Transmission deuten klar auf eine nicht polykristalline Probe hin. Auch die Beobachtungen mit dem Polarisationsmikroskop zeigen die Einkristallinität der Probe.

6.5 Thermische Leitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit charakterisiert die Wärmetransportvorgänge in einer Probe und erlaubt z.T. Aussagen über die Aufteilung in phononische und magnetische Anteile des Transports. Die spezifische thermische Leitfähigkeit ist eine temperaturabhängige Stoffeigenschaft und beschreibt den Zusammenhang von Wärmestromdichte und Temperaturgefälle.

C. Hess hat an der RWTH Aachen Untersuchungen zur Wärmeleitfähigkeit an einer SrCu_2O_3 -Probe, die in Abb. 6.14 zu sehen ist, zwischen 5 K und 300 K durchgeführt [Hess]. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.15 gezeigt.

Das Maximum bei etwa 70 K liegt für eine rein phononische Wärmeleitfähigkeit bei etwas zu hoher Temperatur. Bei ähnlich hohen Temperaturen haben sonst sehr harte Verbindungen ihr Maximum, die auch eine sehr hohe Phononenwärmeleitfähigkeit in der Größenordnung von einigen Tausend $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ besitzen. Außerdem ist das gemessene κ bei Raumtemperatur relativ groß⁶, so dass ein Zusatzbeitrag –zusätzlich zum Phononenbeitrag– denkbar ist.

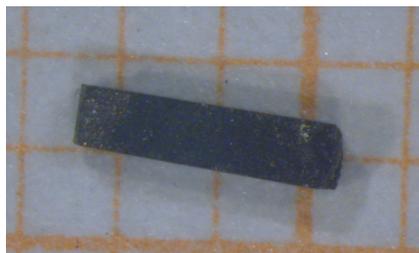


Abbildung 6.14: Probe für Messungen der thermischen Leitfähigkeit auf Millimeterpapier

Das phononische Maximum, das bei tieferen Temperaturen zu erwarten ist, könnte in diesem Fall überdeckt beziehungsweise unterdrückt sein [Hess]. Bei Vorliegen

⁶Zum Vergleich: Konstantan (40% Cu, 60% Fe) besitzt ein κ von $22 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei 0°C .

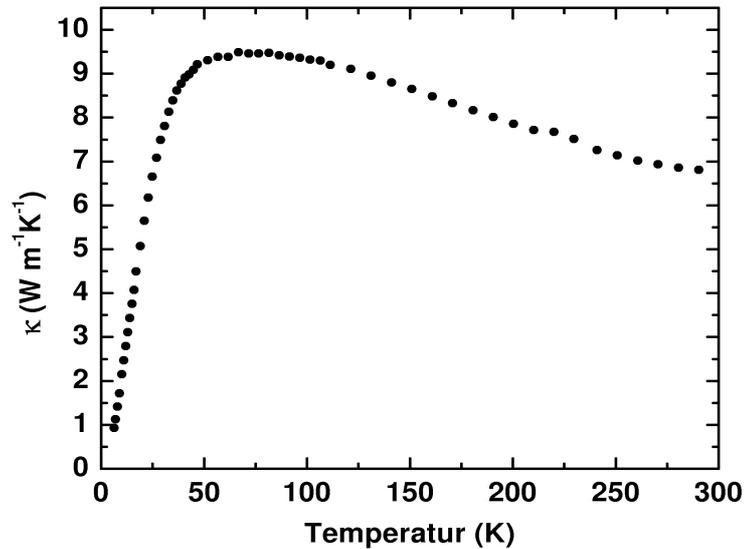


Abbildung 6.15: Messung der thermischen Leitfähigkeit durch Hess (RWTH Aachen).

von Defekten und Verspannungen, die durch den Abschreckvorgang sehr wahrscheinlich sind, kann das phononische κ deutlicher verkleinert werden, als denkbare magnetische Beiträge möglich wären. Grundsätzlich führt starke Defektstreuung zu einer Verschiebung des phononischen Maximums zu höheren Temperaturen. Allerdings erscheint eine Verschiebung von etwa 30 K (wie in $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$) zu 70 K zu stark zu sein um rein von der Defektstreuung herzurühren. Aufgrund der vergleichsweise ungewöhnlichen Herstellungsbedingungen scheint es aber nicht ausgeschlossen.

6.6 Laue-Untersuchungen

Die in dieser Arbeit vorgenommenen Versuche zur Orientierung der Proben führten nicht zum Ziel. Die Aufnahmen wurden mit der Laue-Anlage, wie sie in Kap. 5.3 beschrieben ist, aufgenommen.

Die resultierenden Aufnahmen hatten grundsätzlich das in Abb. 6.16 gezeigte Aussehen. Es ist ein großer Vorhof um das Zentrum zu sehen und wenige schwach ausgeprägte Reflexe mit einem insgesamt hohen diffusen Anteil. Zur Orientierung der Probe führt man einen Vergleich mit berechneten Beugungsbildern durch. Wegen der mangelnden Anzahl gut zuzuordnender Reflexe war eine Orientierung der Proben nicht möglich.

Diese Beobachtung lässt sich auf verschiedene grundsätzlich mögliche Ursachen zurückführen:

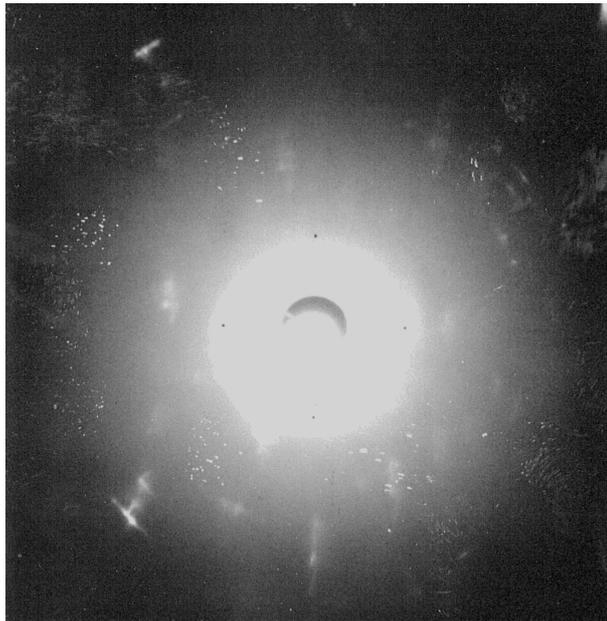


Abbildung 6.16: Laueaufnahme, zur Erläuterung siehe den Text

- Die Probe ist nicht einkristallin.
- Die Probe ist einkristallin, aber so stark gestört, dass definierte Reflexe nicht zu Abbildung kommen.
- Die Reflexe kommen von Fremdphasen, der Rest ist amorph.

Der erste Punkt fordert eine Eingrenzung der Definition für Einkristallinität und wird daher im Punkt 2 abgehandelt. Festzuhalten ist, dass eine polykristalline Probe ein Muster von konzentrischen Ringen um das Zentrum bewirkt. Diese Beobachtung liegt nicht vor. Der dritte Punkt lässt sich ausschließen, da für die maßgeblichen Aufnahmen nur Proben verwendet wurden, die mit WDX die Elementzusammensetzung und mit der Röntgenpulverdiffraktometrie die Struktur von SrCu_2O_3 zeigten. Die Polarisationsmikroskopie lieferte zudem für diese Proben einen deutlichen anisotropen Polarisationskontrast, also einen Hinweis auf Einkristallinität. Auch die Ergebnisse aus der IR-Spektroskopie zeigen die Einkristallinität im Millimeterbereich.

Der zweite Punkt lässt sich in drei Unterfälle unterscheiden:

Zum Einen kann die Störung durch einen strukturellen Phasenübergang verursacht worden sein, wie er nach den Ausführungen in Kap. 6.1.3 wahrscheinlich erscheint. Ein Kristallwachstum der dort beschriebenen neuen ‚HHP‘-Phase unter Druck und Rückumwandlung beim Absenken des Drucks, würde, wegen der Ähnlichkeit der Strukturen, möglicherweise eine quasi-einkristalline Struktur bestehen lassen, da sich die Atome nicht stark umordnen müssten. Die unterschiedlichen

Aussagen der Mikroskopie und der Laue-Aufnahmen könnten sich mit dem eher ‚summierenden Blick‘ der größeren Wellenlänge in der Polarisationsmikroskopie im Vergleich zum dem ‚präziseren Blick‘ der deutlich kleineren Wellenlänge der Röntgenröhre erklären lassen.

Die zweite Erklärungsmöglichkeit liegt in den schwierigen Präparationsbedingungen, d.h. im Abschrecken um 1000°C und der langsamen Druckentlastung bei Zimmertemperatur. Dass diese Form der Versuchsführung – die durch die Kalibrierung der Presse gefordert ist – Störungen der Kristallstruktur bedingt, ist nicht bestreitbar und kann als sicher angenommen werden.

Der dritte Punkt bezieht sich auf den Eintrag möglicher Oberflächenstörungen durch den Anschliff der Proben. Potentiell einkristalline Bereiche können nur mit dem Polarisationsmikroskop vorselektiert werden, da insgesamt wenig einkristallines Material zu Verfügung stand und die Fremdphasen zuvor entfernt werden müssen. Um den Einfluss des Schliffs zu ermitteln wurde die Eindringtiefe der gestreuten Strahlung rechnerisch ermittelt. Hierzu wird der Intensitätsanteil der gestreuten Strahlung nach Gl. 6.7 und 6.8 in Abhängigkeit der Dicke einer Oberflächenschicht berechnet. δ ist die Massendichte, α ein Absorptionskoeffizient, τ der Einfallswinkel und $fr(i)$ der Massenanteil des i -ten Elements und $z(i)$ dessen Ordnungszahl. Diese Rechnung wurde mit dem Programm ABSORB, des Programmpakets Diffrac-AT durchgeführt.

$$\Phi(x) = 1 - e^{-\mu \cdot x \cdot \left(\frac{1}{\sin(\tau)} + \frac{1}{\sin(2\Theta - \tau)} \right)} \quad \text{mit} \quad (6.7)$$

$$\mu = \delta \cdot \sum_i fr(i) \cdot \alpha(z(i), \lambda) \quad (6.8)$$

Die Massenabsorptionskoeffizienten der drei relevanten Elemente Strontium, Kupfer und Sauerstoff wurden den International Tables for x-ray crystallography, Vol III, entnommen [Int. Tables 1962].

Die Ergebnisse zeigen, dass für kleine Einfallswinkel bereits die Hälfte der auf gefangenen Intensität in einer Schichtdicke von 0.5 μm und 75% innerhalb von etwa 1.5 μm gestreut wird. Die Proben wurden bis zu einer Körnung von 1 μm des Schleifpapiers geschliffen. Die besten Oberflächeneigenschaften für Untersuchungen am Polarisationsmikroskop wurden bei 3 μm Korngröße erreicht.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Oberflächenqualität für Laue-Untersuchungen an dieser Verbindung von dem Anschliff abhängt und, abgesehen von der Korngröße, in dieser Oberflächenschicht auch mechanische Störungen eingetragen werden.

Vermutlich haben schließlich mehrere dieser Faktoren sich auf die Qualität der Laue-Aufnahmen ausgewirkt.

Kapitel 7

Diskussion und Ausblick

7.1 Das Tiegelmateriale

Vor der Besprechung der Kristallzüchtung steht die Diskussion um die Festlegung des Tiegelmateriale. Wie bereits aus der Literatur im Zusammenhang mit der Züchtung des Hochtemperatursupraleiters YBCO bekannt ist, besitzen die untersuchten Verbindungen und insbesondere Cu_xO eine hohe Reaktivität unter Züchtungsbedingungen von über 1000°C . Dort wird aus diesen Gründen nach Möglichkeit tiegelfrei gezüchtet. Dieses Verfahren ist für Hochdrucksynthesen offensichtlich ungeeignet. Eine breite Materialpalette wurde auf Eignung geprüft und einkristallines MgO wegen der in der Summe besten Materialeigenschaften für die Züchtung ausgewählt. Die schwache Löslichkeit von Magnesiumoxid in der Schmelze und die Neigung zur Spaltung bei der Bearbeitung verbleiben als Zugeständnisse bei insgesamt guten Materialeigenschaften. Besondere Anforderungen stellen sich daher an die präzise Einpassung in den äußeren Platintiegel. Außerdem muss abgewogen werden, welche Menge Probenpulver auf Kosten der Wandstärke eingefüllt wird. Innendurchmesser des MgO-Tiegels von über 3 mm (d.h. eine Wandstärke von etwa 1.3 mm) haben sich als zu instabil erwiesen. In diesen Fällen spaltet das Material – auch bei besonders vorsichtigem Ausdrehen des Bohrlochs mit frischen Bohrern – häufig. Der Tiegel wird in einen gasdichten äußeren Tiegel eingebettet um die Reaktionen zur Phasenbildung unter inerten Bedingungen ablaufen zu lassen. Das Zuschweißen des Tiegels mit dem Argon-Plasmastrahl muss sehr zügig ablaufen. Dieser Punkt ist für die Reproduzierbarkeit der Züchtungsergebnisse vermutlich von größter Bedeutung. Wird hier mit zu geringer Leistung gearbeitet, besteht mehr Zeit für einen thermischen Ausgleich mit dem Tiegelinernen: Erstens erwärmt sich das Pulver so stark, dass bereits Reaktionen –unter Gasfreisetzung– ablaufen können und somit die Ausgangsbedingungen nicht mehr vergleichbar sind und zweitens die Restluft sich bei Erwärmung so weit ausdehnt, dass beide Tiegeldeckel ‚abgeworfen‘ werden, noch bevor der Pt-Deckel mit der Tiegelseiten-Oberkante verschweißt ist. In solchen Fällen musste oft das ganze Tiegelsenemble verworfen werden. Daher wurde stets

mit maximaler Leistung der Tiegel schnellstmöglich verschweißt. Für den Außentiegel hat sich Platin mit seinem hohen Schmelzpunkt und der vergleichsweise leichten Bearbeitbarkeit bewährt. Alternative Materialkombinationen wurden untersucht, können aber nicht empfohlen werden. Einzig sollte bei der Beschaffung von einkristallinem MgO-Rohmaterial darauf geachtet werden, dass keine herstellungsbedingten Kohlenstoff-Rückstände enthalten sind, um die Bildung von $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ zu minimieren.

7.2 Synthese und Kristallzüchtung

Ein bekanntes und nicht ohne weiteres zu umgehendes Phänomen bei Syntheseexperimenten, insbesondere unter hohem Druck, ist die Entstehung einer häufig großen Varietät von Verbindungen (vgl. Fußnote in Kap. 2.4). Bei einer Reihe von T,P-Kombinationen konnte SrCu_2O_3 klar als Hauptphase reproduzierbar hergestellt werden. Als günstig haben sich ein Druck von 5 oder 6 GPa bei etwa 1300°C und Synthesezeiten von 30 bis 60 min oder ein Druck von 3 bis 4 GPa bei 1100°C bei Haltezeiten von einigen Stunden erwiesen.

Der Aufbau des Insets für ein Druckexperiment ist weitgehend durch die Kalibrierung der Presse bestimmt. Eine wünschenswerte Ergänzung wäre eine bessere Auflösung der Temperatur in der Presse, insbesondere bei Temperaturabsenkung und gleichzeitiger Erstarrung der Probe. Ein mit der differentiellen Thermoanalyse vergleichbares Signal, das einen Temperaturhaltepunkt anzeigt, könnte so gewonnen werden. Die Erstarrungstemperatur könnte auf diese Weise noch genauer ermittelt werden. Wegen der erheblichen Wärmekapazität der im festen Kontakt mit der Kapsel stehenden Massen ist dies allerdings nur schwer realisierbar.

Die Synthese und Kristallzüchtung von $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ wurde nicht in vergleichbarer Tiefe untersucht. Die etwas kompliziertere Struktur und die chemische Ähnlichkeit mit $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ führen häufig zu mehrphasigen Resultaten. Neben $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ wurde durch freien Sauerstoff die Entstehung von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ begünstigt. Bei einem Züchtungslauf bei 4 GPa und einer Abkühlung von 1400°C auf 1100°C innerhalb von 20 h entstand ein $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ -Einkristall von etwa 2 mm Länge. Dieser Versuch war der Einzige, der bei einem $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ -Züchtungsversuch sicher aufgeschmolzen war und bei dem durch eine Temperaturrampe Kristallwachstum ermöglicht wurde. Die Züchtung aus einer stöchiometrischen Schmelze scheint demnach günstig zu sein. Die Entstehung der unbekanntenen ‚243‘-Phase in diesem Versuch zeigt zukünftige Untersuchungsmöglichkeiten des Phasendiagramms auf. Eine vergleichbare Ausweichmöglichkeit auf die CuO-reiche Seite im Phasendiagramm wie bei SrCu_2O_3 besteht für $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ nicht.

Die Einkristallzüchtung aus der Schmelze bei einigen GPa und den hier vorliegenden Probengrößen ist ein Forschungsgebiet mit wenigen erfolgreichen Beispielen. Eine erfolgreiche Einkristallpräparation von SrCu_2O_3 oder SrCu_2O_3 ist bisher nicht publiziert worden. Die Gründe sind vielfältig und in dieser Arbeit bereits

angeklungen. Das –nur wegen der Metastabilität notwendige– Abschrecken um über 1000°C und die anschließende langsame Druckentlastung bei Zimmertemperatur wirkt sich nicht positiv auf die Kristallqualität aus. Die kleinen Kristalle erhalten hierdurch starke Verspannungen und müssen –unabhängig davon– zudem mit mechanischen Methoden aus dem Tiegel entfernt werden. Durch die langsame Versuchsführung mit z.T. Abkühlraten von 1°C/h konnten aber Kristalle gewonnen werden, die mit Polarisationsmikroskopie und IR-Spektroskopie eine befriedigende Qualität und mit WDX-Messungen gute Probenhomogenität zeigten. Auch 10°C/h scheinen sich noch nicht negativ auf die Kristallqualität auszuwirken. Eine Verbesserung könnte durch längeres Tempern bei Temperaturen deutlich unter der Zersetzungstemperatur erreicht werden. Die besten Bedingungen (Vakuum oder Argon-Atmosphäre bei x mbar, Temperatur, Dauer) müssten mit Proben aus einem standardisierten Verfahren experimentell ermittelt werden.

Für die Züchtung ist auf der einen Seite eine langsame Abkühlrate für die Durchmischung an der Phasengrenze zur Vermeidung konstitutioneller Unterkühlung und damit für einen homogenen Kristall wichtig. Auf der anderen Seite führt die langsame Abkühlung zu einer Verlängerung der Züchtungszeit und somit zu einem längeren Kontakt der Schmelze mit dem Tiegelmaterial, was zu einer Lösung von Magnesium beziehungsweise Magnesiumoxid in die Schmelze führt. Ein Kompromiss muss hier gefunden werden. Die Versuche, in denen mit etwas längeren Züchtungsdauern (um 20 h) gearbeitet und dafür Reaktionen am Rand hingenommen wurden, waren häufig erfolgreich. Gute Wachstumsbedingungen fanden sich zwischen 3 und 5 GPa unter Verwendung von Temperaturrampen von 1400°C bis zu Temperaturen zwischen 1100 und 1300°C innerhalb von 10 bis 30 Stunden.

7.3 Diskussion der Messergebnisse

Was den nicht anhand von Fremdphasen sichtbaren Teil des in der Probe gelösten Magnesiums angeht, gibt es offenbar eine Obergrenze von etwa 2.5% liegt. Messungen an der Mikrosonde zeigten einen sehr konstanten Mg-Gehalt, unabhängig vom Abstand zur Tiegelwandung. Die Frage, welche kristallographischen Plätze Magnesium in der SrCu_2O_3 -Struktur besetzt, wurde nicht systematisch aufgeklärt. Ein Vergleich der Atomradien (Mg: 1.36 Å, Sr: 1.91 Å, Cu: 1.17 Å) der in Frage kommenden Sr- und Cu-Plätze weist wegen des größeren Atomradius auf eine Substitution von Sr hin. Die chemische Ähnlichkeit der beiden Erdalkalimetalle spricht ebenfalls für diese Vermutung. Da die Strontium-Ebenen nicht in die magnetischen Wechselwirkungen integriert sind, ist diese Form der Substitution nachrangig für die Messung der für Spin-Leitern charakteristischen Effekte. Die Bildung der Phasen MgCu_2O_3 und Mg_2CuO_3 führt lediglich zu einer Verschiebung der Schmelzzusammensetzung in Richtung $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ und ist somit für die Kristallzüchtung, nicht jedoch für die physikalischen Messungen von Bedeutung.

Neben der Bestimmung der Magnesium-bedingten Effekte zeigen die neue Struk-

tur von $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ und die unbekannt Phase ‚243‘ weitere Perspektiven für die weitere Forschung in diesem Materialsystem auf. Die Arbeit an Phasendiagrammen unter Druck ist wegen des zusätzlichen Freiheitsgrades und des erheblichen Aufwandes pro Synthese mit der Bedeutung der hieraus abzuleitenden Erkenntnisse abzuwägen.

Die Messungen mit Raman- und IR-Spektroskopie geben klare Hinweise auf die in dieser Verbindung vermuteten 2-Magnon beziehungsweise der 2-Magnon-plus-Phonon-Quasiteichen. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit lieferte interessante Ergebnisse, die noch der Präzisierung durch verbesserte Proben bedürfen. Auch die thermische Ausdehnung ergab vielversprechende Ergebnisse, deren Hintergründe noch in weiteren Versuchen mit standardisiertem Material ermittelt werden sollten.

Einen Fortschritt würde die Aufklärung der Ursache erbringen, der die Qualität der Laue-Bilder negativ beeinflusst beziehungsweise die Verifizierung der im vorherigen Kapitel angesprochenen Vermutungen erbringen. Für die Klärung der Frage, ob es eine Phasenumwandlung bei der Druckentlastung gibt, und bei welchem Druck der Phasenübergang bei Temperaturen über 1000°C auftritt, müssten in-situ Experimente durchgeführt werden. Ob das Pulver –wie am SPring-8 in Japan– aufgelöst in einem Methanol/Ethanol-Gemisch in einer Diamant-Stempelzelle mit einem Laser definiert erhitzt werden kann, darf bezweifelt werden. Eher realisierbar scheinen dagegen in-situ-Experimente an einer Multi-Anvil-Pressen an einem Synchrotron zu sein. Der Tiegel müsste in diesem Fall eine Folie mit möglichst guter Beständigkeit und kleiner Ordnungszahl sein. Iridium ist ein Material, was wegen seiner schlechten Bearbeitbarkeit und sehr hohen Schmelzpunktes in dieser Arbeit nicht untersucht wurde, aber für die angesprochenen Experimente als Tiegelfolie trotz hoher Ordnungszahl häufig verwendet wird. Auch Mineralogen verwenden es für ihre meist oxidischen Substanzen wegen seines inerten Verhaltens häufig.

In Pressen mit einer höheren maximalen Druckkraft ließen sich größere Tiegelembles mit einer höheren Probenausbeute einsetzen. Der Einfluss von Fehlern oder Ungenauigkeiten in der Schmelzzusammensetzung würde durch größere Chargen vermindert und das Wachstum größerer Kristalle ermöglicht.

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und der Einkristallzüchtung der beiden Spin-Leiter-Verbindungen SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ unter hohem Druck.

Zunächst wird in einer Reihe von Versuchen ein geeignetes Tiegelmaterial ermittelt. Dabei stellen sich eine Doppeltiegelkonstruktion mit einem einkristallinen Magnesiumoxid-Innentiegel und einem verschweißbaren äußeren Platintiegel als beste Materialkombination heraus. Die Standzeit eines Versuchs lässt sich hiermit von den in der Literatur üblichen 30 Minuten um das 50 bis 100-fache verlängern.

Durch Verwendung dieser Tiegelkombination können erstmals Züchtungsexperimente von SrCu_2O_3 und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ aus der Schmelze erfolgreich durchgeführt werden. Für beide Zusammensetzungen konnten Kristalle mit Kantenlängen bis zu 2 mm hergestellt werden. Die besten Wachstumsbedingungen für SrCu_2O_3 liegen zwischen 3 und 5 GPa und zwischen 1400°C und etwa 1200°C . Diese Bedingungen wurden für stöchiometrische und auf etwa 70% CuO erhöhte Einwaagenzusammensetzungen ermittelt. Für $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ gelten ähnliche Züchtungsparameter.

Durch die Züchtungsexperimente wurden neue Phasen, wie eine unbekannte Modifikation von $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ und eine nicht näher identifizierte ‚243‘-Phase gefunden. Das Auftreten der Fremdphase $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ war zunächst überraschend und klärte sich durch den Herstellungsprozess der MgO-Einkristalle auf.

Der Einbau des aus dem Tiegel stammenden gelösten Magnesiums wird in der die Cu_2O_3 -Schichten trennenden Strontiumschicht erwartet. Damit erlangt es keine Wirkung auf die Spin-Leiter-typischen Effekte. Durch zahlreiche Messungen mit wellenlängendispersiver Röntgenanalyse am Rasterelektronenmikroskop wurden die maßgeblichen Reaktionswege aufgeklärt und die besten Wachstumsbedingungen sowie die Fremdphasenreaktionen ermittelt.

Die Ergebnisse der Raman- und IR-Spektroskopie bestätigen das Auftreten der Struktur- beziehungsweise verbindungstypischen 2-Magnonen- und 2-Magnon-plus-Phonon-Quasiteilchen. Durch Polarisationsmikroskopie und optische Transmissionsuntersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei den Proben um Einkristalle handelt. Die thermische Ausdehnung zeigt eine deutliche Anisotropie. Die Achsen in a- und b-Richtung besitzen niedrige und von der c-Richtung deutliche verschiedene lineare Ausdehnungskoeffizienten.

Anhang: Alle Hochdruckversuche

Nr.	Einwaage	p [GPa]	T [°C]	Dauer
P1	SrCuO ₂	3	1100	2 h
P2	SrCuO ₂	3	950	2 h
P3	SrCuO ₂	3	1100R950	3 h R
P4	SrCu ₂ O ₃	6	1300	30 min
P5	SrCu ₂ O ₃	6	1300	5 min
P6	SrCu ₂ O ₃	6	750	0
P7	SrCu ₂ O ₃	3	≈ 1170	0
P8	SrCu ₂ O ₃	3	1100	17,7 h
P9	SrCu ₂ O ₃	4	1300	18,7 h
P10	SrCu ₂ O ₃	4	1100	4,2 h
P11	SrCu ₂ O ₃	4	1300	5 h
P12	SrCu ₂ O ₃	4	1350	0.3 h
P13	SrCu ₂ O ₃	4	1300	64 h
P14	SrCu ₂ O ₃	4	1350	21,2 h
P15	SrCu ₂ O ₃	5	1300	1 h
P16	Sr ₂ Cu ₃ O ₅	3	1050	1 h
P17	Sr ₂ Cu ₃ O ₅	3	950	1 h
P18	25%SrO,75%CuO	3	1050	1 h
P19	25%SrO,75%CuO	3	1050R1000	50 h R
P20	25%SrO,75%CuO	4	1050R1000	50 h R
P21	25%SrO,75%CuO	5	≈ 1500	1.5 h
P22	25%SrO,75%CuO	5	1500R1350	15 h R
P23	25%SrO,75%CuO	5	≈ 1500R 1350	15 h R
P24	SrCu ₂ O ₃	5	1500R1350	15 h
P25	15%SrO,85%CuO	5	1500R1350	15 h R
P26	SrCu ₂ O ₃	5	1400R1300	15 h R
P27	SrCu ₂ O ₃	3.4(5)	1400R1300	15 h R
P28	SrCu ₂ O ₃	3.4	1350R1200	15 h R
P29	SrCu ₂ O ₃	3	1350R1110	20 h R
P30	SrCu ₂ O ₃	4	1100	6 min
P31	SrCu ₂ O ₃	5	1100	30 min
P32	Sr ₂ Cu ₃ O ₅	4	1200	1 h
P33	Sr ₂ Cu ₃ O ₅	4	1200	10 min
P34	Sr ₂ Cu ₃ O ₅	4	1400R1100	20 h R

Nr.	Einwaage	p [GPa]	T [°C]	Dauer
P35	SrCu ₂ O ₃	3	1350R1100	4 h R
P36	SrCu ₂ O ₃	5	1300	10min
P37	25%SrO,75%CuO	3	1400R1100	30 h R
P38	25%SrO,75%CuO	3	1350R1000	21.2 h R
P39	SrCu ₂ O ₃	3	1400R1050	25 h R

Tabelle 7.1: Alle Synthese- und Züchtungsexperimente unter hohem Druck. ‚R‘ deutet eine Temperaturrampe zwischen beiden Temperaturen an. ‚Dauer‘ beschreibt die für die Temperaturabsenkung investierte Zeit. Bei Versuchen ohne Rampe beschreibt es die Dauer des Temperns bei der jeweiligen Temperatur.

Literaturverzeichnis

- [Affleck u.a. 1987] I. Affleck, T. Kennedy, E.H. Lieb, H. Tasaki: Rigorous results on valence-bond ground states in antiferromagnets. In: Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 799
- [Akimitsu u.a. 1987] J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa, H. Fujiki: Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O System. In: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L2080
- [Alcock and Li 1990] C.B. Alcock, B. Li: Thermodynamic Study of the Cu-Sr-O System. In: J. Am. Ceram. Soc. **73** (1990) 1176
- [Ammerahl 2000] Udo Ammerahl: Einkristallherstellung und physikalische Eigenschaften niedrigdimensionaler Kuprate: Spin-Ketten, -Leitern und Ebenen. Dissertation, Universität zu Köln, 2000. Erschienen im GCA-Verlag, Herdecke, ISBN 3-934389-96-1
- [Anderson 1987] P.W. Anderson: The Resonating Valence Bond State in La_2CuO_4 and Superconductivity. In: Science **235** (1987) 1196
- [Assal u.a. 1996] J. Assal, B. Hallstedt, L. J. Gauckler: Thermodynamic Evaluation of the Mg-Cu-O System. In: Z. Metallkd. **87** (1996) 7
- [Assmus 1990] Wolf Assmus: Züchtung von Zirkonoxid-Einkristallen mit dem Skullschmelz-Verfahren. Habilitationsschrift, Frankfurt, 1990
- [Azuma u.a. 1992] Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano, Y. Takeda: Structure and superconductivity of the infinite-layer compound $(\text{Sr}_y\text{Ca}_{1-y})_{1-x}\text{CuO}_{2-z}$. In: Physica C **208** (1993) 286
- [Azuma u.a. 1994] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida, K. Kitaoka: Observation of a Spin Gap in SrCu_2O_3 Comprising Spin- $\frac{1}{2}$ Quasi-1D Two-Leg Ladders. In: Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 3463
- [Barnes u.a. 1993] T. Barnes, E. Dagotto, J. Riera, E.S. Swanson: Excitation spectrum of Heisenberg spin ladders. In: Phys. Rev. B **47** (1993) 3196
- [Bednorz u. Müller 1986] J. G. Bednorz, K. A. Müller: Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. In: Z. Phys. B **64** (1986) 186

- [Benckiser 2003] Eva Benckiser: Optische Spektroskopie magnetischer Anregungen. Diplomarbeit, Universität zu Köln 2003
- [Berg 1999] Helmut Berg: Präparation und Charakterisierung von elektronendotierten ein- und polykristallinen Hochtemperatur-Supraleitern und strukturell verwandten Systemen. Dissertation, Universität zu Köln, 1999. Erschienen im Shaker Verlag, Aachen, 1999, ISBN 3-8265-6203-8
- [Bethe 1931] H. Bethe: Zur Theorie der Metalle. I. Eigenwerte und Eigenfunktionen der linearen Atomkette. In: *Z. Phys.* **71** (1931) 205-227
- [Brey u.a. 1990] G. P. Brey, R. Weber, K. G. Nickel: Calibration of a Belt Apparatus to 1800°C and 6 GPa. In: *J. Geophys. Res.* **95** (1990) 15603-10
- [Fa. Cometec] Fa. Cometec, Korrosionsschutz mit Tantal, auf www.tantalum.com
- [Dagotto u.a. 1992] E. Dagotto, J. Riera, D. Scalapino: Superconductivity in ladders and coupled planes. In: *Phys. Rev. B* **45** (1992) 5744
- [Dagotto und Rice 1996] E. Dagotto, T.M. Rice: Surprises on the way from One- to Two-Dimensional Quantum Magnets: The Ladder Materials. In: *Science* **271** (1996) 618
- [Dagotto 1999] E. Dagotto: Experiments on ladders reveal a complex interplay between a spin-gapped normal state and superconductivity. In: *Rep. Prog. Phys.* **62** (1999) 1525-71
- [de Graaf u.a. 1999] C. de Graaf, I. de P. R. Moreira, and F. Illas, R.L. Martin: Ab initio study of the magnetic interactions in the spin-ladder compound SrCu_2O_3 . In: *Phys. Rev. B* **60** (1999) 3457
- [Drenkhahn und Müller-Buschbaum 1975] Drenkhahn und Müller-Buschbaum. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **418**[2] (1975) 116-120
- [Elektroschmelzwerk Kempten] Elektroschmelzwerk Kempten, Bornitrid, Bornitrid-Sinterkörper. (Firmenprospekt)
- [Fischbach u.a. 1998] E. Fischbach, A. Loeffert, F. Ritter, W. Assmus: Thermoanalytical investigations to understand the dependence between the growth method and crystal properties of valence changing „ YbInCu_4 “. In: *Cryst. Res. Technol.* **33**(2) (1998) 267-273.
- [Freund 1981] F. Freund: Atomarer Kohlenstoff – wertvoller „Dreck“ in hochreinen Magnesiumoxid-Kristallen. In: *Physikalische Blätter* **37** (1981) 283-288.
- [Frischmuth u.a. 1996] B. Frischmuth, B. Ammon, M. Troyer: Susceptibility and low-temperature thermodynamics of spin-1/2 Heisenberg ladders. In: *Phys. Rev. B* **54** (1996) R3714

- [Geny u.a. 1997] J Geny, J. K. Meen, D. Elthon: 30 kbar Phase Equilibria of the $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{CuO}$ System at 950°C . In: *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997) 176
- [George u.a. 1995] E. George, D. Elthon, J. K. Meen: Phase Equilibria in the SrO-CaO-CuO System at 950°C in 1 atm of Oxygen and at 10 kbar. In: *J Solid State Chem* **80** (1989) 276
- [Gmelin 1939] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. völlig neu bearbeitete Auflage, Magnesium Teil B (die Verbindungen des Magnesiums, sowie Kupfer Teil B (die Verbindungen des Kupfers), System-Nr. 27, Verlag Chemie, Berlin, 1939 (Stand 1937)
- [Göbbling 2002] Alexander Göbbling: Ramansteuerung an den eindimensionalen Spinleiterverbindungen $(\text{Sr, Ca})\text{Cu}_2\text{O}_3$. Diplomarbeit, Technische Universität Berlin 2002
- [Göbbling u.a. 2003] A. Göbbling, U. Kuhlmann, C. Thomsen, A. Löffert, C. Gross, W. Assmus: Magnetic excitations in SrCu_2O_3 : A raman scattering study. In: *Phys. Rev. B* **67** (2003) 52403
- [Gross 1999] Christoph Gross, mündliche Mitteilung, Experimente durchgeführt in der Arbeitsgruppe Paul McMillan/Kurt Leinenweber an der Arizona State University (ASU), Tempe (Arizona), USA
- [Gross 1998] Christoph Gross, mündliche Mitteilung, Die Rechnungen wurden durchgeführt mit dem ANSYS Programmpaket Version 5.3, 1998
- [Haldane 1983] F.D.M. Haldane: Nonlinear Field Theory of Large-Spin Heisenberg Antiferromagnets: Semiclassically Quantized Solitons of the One-Dimensional Easy-Axis Néel State. In: *Phys. Rev Lett.* **50** (1983) 1153
- [Hess] Christian Hess, private Mitteilung.
- [Hiroi u.a. 1991] Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano, Y. Bando: A New Homologous Series $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ Found in the SrO-CuO System under High Pressure. In: *J. Solid State Chem.* **95** (1991) 230
- [Hiroi u.a. 1993] Z. Hiroi, M. Takano, M. Azuma, Y. Takeda: Structure and superconductivity of the infinite-layer compound $(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{1-x}\text{CuO}_{2-z}$. In: *Physica C* **208** (1993) 286
- [Hiroi u.a. 1993] Z. Hiroi, M. Takano, M. Azuma, Y. Takeda: A new family of copper oxide superconductors $\text{Sr}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1+\delta}$ stabilized at high pressure. In: *Nature* **364** (1993) 315
- [Hiroi und Takano 1995] Z. Hiroi, M. Takano: Absence of superconductivity in the doped antiferromagnetic spin-ladder compound $(\text{La,Sr})\text{CuO}_{2.5}$. In: *Nature* **377** (1995) 41

- [Holleman und Wiberg 1995] A.F. Hollemann, E. Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. verbesserte und stark erw. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1995
- [Hwang u.a. 1990] N. Hwang, R. S. Roth, C. J. Rawn: Phase Equilibria in the Systems SrO-CuO and SrO – $\frac{1}{2}$ Bi₂O₃. In: J. Am. Ceram. Soc. **73** (1990) 2531
- [Int. Tables 1962] International Tables for x-ray crystallography, Vol III: Physical and chemical tables, The Kynoch Press, Birmingham, England 1962
- [Ishida u.a. 1994] K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano: Spin Gap Behavior in Ladder-Type of Quasi-One-Dimensional Spin (S=1/2) System SrCu₂O₃. In: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 3222
- [JCPDS 2001] JCPDS. Powder Diffraction File 39-0250
- [Jacob u.a. 1992] K. T. Jacob and T. Mathews: Phase Relations and Thermodynamic Properties of Condensed Phases in the System Sr-Cu-O. In: J. Am. Ceram. Soc. **75** (1992) 3225
- [Johnson 1996] D.C. Johnson: Antiferromagnetic exchange in two-leg spin-1/2 ladders. In: Phys. Rev. B **54** (1996) 13009
- [Johnson u.a. 2000-2] D.C. Johnson, R.K. Kremer, M. Troyer, X. Wang, A. Klümper, S.L. Bud'ko, A.F. Panchula, P.C. Canfield: Thermodynamics of spin S=1/2 antiferromagnetic uniform and alternating-exchange Heisenberg chains. In: Phys. Rev. B **61** (2000) 9558-9606
- [Johnson u.a. 2000-1] D.C. Johnson, M. Troyer, S. Miahara, D. Lidsky, K. Ueda, M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, M. Isobe, Y. Ueda, M.A. Korotin, V.I. Anisimov, A.V. Mahajan, L.L. Miller: Magnetic Susceptibilities of Spin 1/2 Antiferromagnetic Heisenberg Ladders and Applications to Ladder Oxide Compounds. In: cond-mat/0001147 (11.1.2000)
- [Karpinski u.a. 1999] K. Karpinski, G.I. Meijer, H. Schwer, R. Molinski, E. Kopnin, K. Conder, M. Angst, J. Jun, S. Kazakov, A. Wiesniewski, R. Puzniak, J. Hofer, V. Alyoshin, A. Sin: High-pressure synthesis, crystal growth, phase diagrams, structural and magnetic properties of Y₂Ba₄Cu_nO_{2n+x}, HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+δ} and quasi-one-dimensional cuprates. In: Supercond. Sci. Technol. **12** (1999) R153
- [Kazakov u.a. 1997] S.M. Kazakov, S. Pachot, E.M. Kopnin, S.N. Putilin, E.V. Antipov, C. Chailout, J.J. Capponi, P.G. Radaelli, M. Marezio: Synthesis, neutron diffraction study and cation substitutions in Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n} (n=3,5). In: Physica C **276** (1997) 139
- [Klockow 1987] Bettina Klockow: Kristallchemie von kupferhaltigen Silikat- beziehungsweise Germanatsystemen mit MgO, SrO, BaO, PbO, SnO, Fe₂O₃, und Cr₂O₃. Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1987

- [Kluge 1997] Martin Kluge: Hochdruckpräparation von Spinleitern. Diplomarbeit, Universität zu Köln, 1997
- [Knetter u.a. 2001] C. Knetter, K.P. Schmidt, M. Grüninger, G.S. Uhrig: Fractional and Integer Excitations in Quantum Antiferromagnetic Spin- $\frac{1}{2}$ Ladders. In: Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 167204
- [Kobayashi u.a. 1997] N. Kobayashi, Z. Hiroi, M. Takano: Compounds and Phase Relations in the SrO-CaO-CuO System under High Pressure. In: J. Solid State Chem. **132** (1997) 274
- [Kojima u.a. 1995] K. Kojima, A. Keren, G.M. Luke, B. Nachumi, W.D. Lu, Y.D. Uemura, M. Azuma, M. Takano: Magnetic Behavior of the 2-Leg and 3-Leg Spin Ladder Cuprates $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$. In: Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 2812
- [Krauns u.a. 1994] C. Krauns, M. Tagami, Y. Yamada, M. Nakamura, Y. Shiohara: Wetting between prospective crucible materials and the Ba-Cu-O melt. In: J. Mater. Res. **9** (1994) 1513-18
- [Krauns 1995] Christian Krauns: Kristallzucht von $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Hochtemperatursupraleitern nach einem modifizierten Czochralski-Verfahren, Dissertation, Georg August-Universität Göttingen, 1995
- [Liang u.a. 1990] J. Linag, Z. Chen, W. Fu, S. Xie: Phase Diagram of SrO-CaO-CuO Ternary System. In: Solid State Comm. **75** (1990) 247
- [Löffert 1997] Achim Löffert: Züchtung und Charakterisierung von „YbInCu₄“ aus verschiedenen Ausgangszusammensetzungen. Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, 1997
- [de Leeuw u.a. 1989] D.M. de Leeuw, C. A. H. A. Mustars, G. P. J. Geelen, C. Langereis: Compounds and Phase Compatibilities in the System $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{CuO}$ at 950°C. In: J. Solid State Chem. **80** (1989) 276
- [Maeda u.a. 1988] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukotomi, T. Asano, In: Jap. J. Appl. Phys. **27** (1988) L209
- [McCarron u.a. 1988] E.M. McCarron III, M.A. Subramanian, J.C. Calabrese, R.L. Harlow: The incommensurate structure of $(\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($0 < x \sim 8$) a superconductor byproduct. In: Mat. Res. Bull. **23** (1988) 1355-65
- [Michel u.a. 1987] C. Michel, M. Hervieu, M.M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau: Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O System. In: Z. Phys. B **68** (1987) 421
- [Mügge 1920] O. Mügge: Neues Jahrbuch der Mineralogie 1920, S. 30
- [Navrotsky 1998] A. Navrotsky: Thermodynamics of high pressure phases. In: Reviews in Mineralogy **37** (1998) 319-42

- [NIST 2001] National Institute of Standards: Phase Equilibria Diagrams, Vol XIII: Oxides Published by The American Ceramic Society, Westerville, Ohio (USA), 2001
- [Nunner u.a. 2002] T.S. Nunner, P. Brune, T. Kopp, M. Windt, M. Grüninger : Cyclic Spin Exchange in Cuprate Spin Ladders. In: Phys. Rev. B **66** (2002) 180404R
- [Popovic u.a. 2000] Z.V. Popovic, M.J. Konstantinovic, V.A. Ivanov, O.P. Khuong, R. Gajic, A. Vietkin, V.V. Moshchalkov: Optical properties of the spin ladder compound $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. In: Phys. Rev. B **62** (2000) 4963
- [Putnis 1992] A. Putnis, Introduction to Mineral Sciences, Cambridge University Press, Cambridge (Großbritannien) 1992
- [Rice u.a. 1993] T.M. Rice, S. Gopalan, M. Sigrist: Superconductivity, Spin Gaps and Luttinger Liquids in a Class of Cuprates. In: Europhys. Lett. **23** (1993) 445
- [Rice 1997] T.M. Rice: t-J ladders and cuprate ladder compounds. In: Z. Phys. B **103** (1997) 165
- [Risold u.a. 1997,1] D. Risold, B. Hallstedt, L. J. Gauckler: Thermodynamic Modeling and Calculation of Phase Equilibria in the Strontium-Calcium-Copper-Oxygen System at Ambient Pressure. In: J. Am. Ceram. Soc. **80** (1997) 537
- [Risold u.a. 1997,2] D. Risold, B. Hallstedt, L. J. Gauckler: Thermodynamic Assessment of the Strontium-Copper-Oxygen System. In: J. Am. Ceram. Soc. **80** (1997) 527
- [Roth u.a. 1989] R. S. Roth, C. J. Rawn, J.J. Ritter, B.P. Burton: Phase Equilibria of the System SrO-CaO-CuO. In: J. Am. Ceram. Soc. **72** (1989) 1545
- [Roth] G. Roth: Private Mitteilung
- [Sazeev and Grigor'eva 1998] I. Y. Sazeev and L. F. Grigor'eva: Formation of $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_3$ Solid Solutions in the $\text{Sr}_2\text{CuO}_3 - \text{Ca}_2\text{CuO}_3$ System from Oxides and Carbonates. In: Russ. J. Appl. Chem **71** (1998) 20; Übersetzt aus: Zhurnal Prikladnoi Khimii **71** (1998) 20
- [Schilling 1998] J. S. Schilling: The use of high pressure in basic and material science. In: J. Phys. Chem. Solids **59** (1998) 553-568
- [Sekar u.a. 2001] C. Sekar, T. Watanabe, A. Matsuda, H. Shibata, Y. Zenitani, J. Akimitsu: Crystal Growth, Structure, and Transport Properties of the Five-Leg Spin Ladder Compound $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$. In: J. Solid State Chem. **156** (2001) 422

- [Sherman und Stadtmuller 1987] W. F. Sherman, A. A. Stadtmuller, *Experimental Techniques in High-Pressure Research*, John Wiley and sons LTD, New York (USA), 1987
- [Siegrist u.a. 1988] T. Siegrist, S. M. Zahurak, D. W. Murphy, R.S. Roth: The parent structure of the layered high-temperature superconductors. In: *Nature* **334** (1988) 231
- [Siegrist u.a. 1988-2] T. Siegrist, L.F. Schneemeyer, S.A. Sunshine, J.V. Waszczak: A new layered cuprate structure-type $(A_{1-x}A'_x)Cu_{24}O_{41}$. In: *Mat. Res. Bull.* **23** (1988) 1429-38
- [van Smaalen 1999] Sander van Smaalen: Structural aspects of spin-chain and spin-ladder oxides. In: *Z. Kristallogr.* **214** (1999) 786-802
- [Takano 1994] M. Takano *J. Supercond.* **7** (1994) 49
- [Takano 1996] M. Takano: Spin ladder compounds. In: *Physica C* **263** (1996) 468
- [Takano und Onodera 1997] M. Takano, A. Onodera: High pressure synthesis in inorganic systems. In: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2** (1997) 166
- [Takano u.a. 2001] M. Takano, M. Azuma, H. Yoshida, T. Saito, T. Yamada: Pressure Induced Structural Transition of Spin Ladder Compound $SrCu_2O_3$ - Powder X-Ray Diffraction Study in a Diamond Anvil Cell. Abstract auf der AIRAPT-18, Peking, China, 2001
- [Teske und Müller-Buschbaum 1969] Ch. L Teske und H. K. Müller-Buschbaum: Zur Kenntnis von Sr_2CuO_3 . In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **371** (1969) 326
- [Teske und Müller-Buschbaum 1970,1] Ch. L Teske und H. K. Müller-Buschbaum: Zur Kenntnis von $SrCu_2O_2$. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **379** (1970) 113
- [Teske und Müller-Buschbaum 1970,2] Ch. L Teske und H. K. Müller-Buschbaum: Zur Kenntnis von Ca_2CuO_3 und $SrCuO_2$. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **379** (1970) 234
- [Tonkov 1992] E.Y. Tonkov, *High Pressure Phase Transformations. A Handbook. Volume 1-3*, Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia (USA) 1992
- [Uehara u.a. 1996] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mori, K. Kinoshita: Superconductivity in the Ladder Material $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41.84}$. In: *Z. Phys. Soc. Jpn* **65** (1996) 2764
- [Walker u.a. 1998] D. Walker, B.A. Scott, B.-H. Chen, Y. Wang: Anatomy of high-pressure synthesis reactions in the Sr-Cu-O-Cl system. In: *Physica C* **299** (1998) 52-58

- [Wang u.a. 1997] Y. Wang, B.A. Scott, B.-H. Chen, D. Walker: The role of contamination in Sr–Cu–O reactions at high pressure. In: *Physica C* **275** (1997) 52-64
- [Wilke 1973] K.-T. Wilke, *Kristallzüchtung*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973
- [Windt u.a. 2001] M. Windt, M. Grüninger, T. Nunner, C. Knetter, K.P. Schmidt, G.S. Uhrig, T. Kopp, A. Freimuth, U. Ammerahl, B. Büchner und A. Revcolevschi: Observation of Two-Magnon Bound States in the Two-Leg Ladders of $(\text{Ca, La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. In: *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 127002
- [White u.a. 1994] S.R. White, R.M. Noack, D.J. Scalapino: Resonating Valence Bond Theory of Coupled Heisenberg Chains. In: *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 886
- [Yamauchi und Karpinnen 2000] H. Yamauchi, M. Karpinnen: Application of high-pressure techniques: stabilisation and oxidation-state control of novel superconductive and related multi-layered copper oxides. In: *Supercond. Sci. Technol.* **13** (2000) R33-R52
- [Yoshida u.a. 2002] H. Yoshida, T. Saito, T. Yamada, M. Azuma, M. Tankano: Pressure Induced Structural Transitions of Spin Ladder Compounds SrCu_2O_3 and $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. In: *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* **49** (2002) (5) 377-381 (auf japanisch)
- [Zhang und Rice 1988] F.C. Zhang, T.M. Rice: Effective Hamiltonians for the superconducting Cu oxides. In: *Phys. Rev. B* **37** (1988) 3759

Eigene Veröffentlichungen

- K. P. Schmidt, A. Gößling, U. Kuhlmann, C. Thomsen, A. Löffert, C. Gross, W. Assmus:
Raman Response of Magnetic Excitations in Cuprate Ladders and Planes.
In: Phys. Rev. B **72** (2005) 94419
- G. Roth, A. Löffert, C. Gross, W. Assmus: Strukturbestimmung von SrCu_2O_3 . In Vorbereitung
- A. Gößling, U. Kuhlmann, C. Thomsen, A. Löffert, C. Gross, W. Assmus:
Magnetic excitations in SrCu_2O_3 : A Raman scattering study.
In: Phys. Rev. B **67** (2003) 52403
- A. Loeffert, C. Gross, W. Assmus:
Crystal growth under high pressure: preparation of the spin-ladder compound SrCu_2O_3 .
In: J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002) 11161-11166
- C. Gross, M. Anton, A. Löffert, A. Prokofiev, W. Assmus:
Single crystal preparation of HP – $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ by phase transformation under high pressure.
In: High Pressure Research **22** (2002) 581-584.
- A. Löffert, C. Gross, W. Assmus:
Crystal growth of SrCu_2O_3 under high pressure.
In: J. Cryst. Growth **237-239** (2002) 796-800.
- A. Löffert, M.-L. Aigner, F. Ritter, W. Assmus:
Elements of the Phase Diagram of YbInCu_4 .
In: Cryst. Res. Technol. **34(2)** (1999) 267-271.
- A. Löffert, S. Hautsch, F. Ritter, W. Assmus:
The phase diagram of YbInCu_4 .
In: Physica B **259-261** (1999) 134-135.
- E. Fischbach, A. Loeffert, F. Ritter, W. Assmus:
Thermoanalytical investigations to understand the dependence between the

growth method and crystal properties of valence changing „YbInCu₄“.
In: Cryst. Res. Technol. **33(2)** (1998) 267-273.

Danksagung

Ich danke Prof. Wolf Assmus für die Aufnahme in das Physikalische Institut und die präzise Betreuung, die viel Raum für selbständiges Arbeiten ließ. Sehr angenehm empfand ich die stets interessierte Anteilnahme am Fortgang der Arbeit, seine Diskussionsbereitschaft und so manches Gespräch zu privaten Themen. Dankbar habe ich seine Bereitschaft aufgenommen, sich auch nach meinem Berufseintritt, für den zügigen Abschluss dieser Arbeit einzusetzen.

Für die inhaltlich enge Begleitung der Arbeit und zahlreiche kleine und große Gespräche über Kristalle und unseren Nachwuchs danke ich meinem Mitstreiter in ‚Druckfragen‘ Dr. Christoph Gross sehr herzlich. Auch für die Hilfe bei Softwareproblemen sei ihm gedankt. Meiner langjährigen Zimmergenossin Eva Dahlmann möchte ich für die tägliche Ablenkung und die vielseitigen Gespräche dank sagen.

Für die sorgfältige Durchführung der zahlreichen Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop danke ich Dr. Andreas Langsdorf, Dr. Marisa Aigner und Dr. Roland Sterzel sowie Dr. Eckhard Uhrig, die sich immer Zeit für die zum Teil umfangreichen Messungen genommen haben. Ohne deren Engagement wären entscheidende Ergebnisse unerkannt geblieben.

Dr. Franz Ritter möchte ich herzlich für die -leider zu seltenen- Diskussionen rund um das Diffraktometer und zu vielen anderen physikalischen und politischen Themen danken. Gespräche mit ihm haben mir häufig alternative Sichtweisen aufzeigen können. Nicht nur für die zahlreichen Arbeiten an der Fadensäge, sondern auch für Beratungen zu jedweder technischen Fragestellung danke ich Klaus-Dieter Luther auf das nachdrücklichste. Seine Meinung war stets sehr wertvoll für mich.

Die Zusammenarbeit mit dem Institut für Mineralogie hat sich als sehr fruchtbar erwiesen. Prof. Brey sei für die Erlaubnis die Pressen des Instituts zu nutzen Dank gesagt. Großer Dank gebührt ausdrücklich auch Dipl.-Ing. Thomas Kautz und Dr. Daniel Röhnert für die Anleitung zur Durchführung von Hochdruckexperimenten. Sie haben entscheidend zu einem Verständnis der Zusammenhänge und zu einer Umsetzung der Erkenntnisse für die Zwecke der Kristallzüchtung beigetragen.

Generell möchte ich die angenehme Arbeitsatmosphäre im Kristalllabor ansprechen und die zahlreichen ‚Arbeitsabschnitts-Kollegen‘ positiv hervorheben, die sich durchweg positiv in den Laboralltag eingebracht haben. Vielen Dank dafür.

Den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt unter der Leitung der Herrn Hassenpflug und Junk sowie der Elektronikwerkstatt unter der Leitung von Herrn A. Holzmann danke ich für die zuverlässige Erledigung der angefallenen Arbeiten.

In ganz besonderer Weise möchte ich mich bei meiner Frau Gordana Löffert-Kruljac bedanken, die mich während der langen Zeit der Fertigstellung dieser Arbeit nach Kräften unterstützt hat. Auch den lieben Kleinen, Nina und Marko, sei für die Kraft gedankt, die sie mir stets gespendet haben.

Ein Dank sei auch an die DFG gerichtet, die diese Arbeit maßgeblich durch Mittel des Schwerpunktprogramms 1073 der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt hat.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Achim Löffert
Geburtsdatum	17. Februar 1972
Geburtsort	Offenbach am Main
Hauptwohntort	Offenbach am Main
Familienstand	verheiratet seit Juni 1998 2 Kinder, Nina (geb. 2000) und Marko (2002)



Schulbildung

1991 Abitur am Rudolf-Koch-Gymnasium in Offenbach am Main

Hochschulausbildung

4-93 bis 12-97	Studium der Physik an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt am Main
11-94	Vordiplom in Physik, Nebenfach Anorganische Chemie
6-96 bis 12-99	Mitglied im Direktorium des Physikalischen Instituts als studentischer Vertreter
6-96 bis 9-97	Diplomarbeit im Kristall- und Materiallabor des Physikalischen Instituts (Betreuer: Prof. Aßmus). Titel: „Züchtung und Charakterisierung von YbInCu_4 aus verschiedenen Ausgangszusammensetzungen“
16.12.1997	Diplom in Physik („sehr gut“), Nebenfach Physikalische Chemie
3-98 bis 10-03	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Physikalischen Institut, Arbeit an der vorliegenden Dissertation

Berufliche Tätigkeit

seit 11-2003	Referent im Umweltministerium Baden-Württemberg, Abteilung Kernenergieaufsicht, Umweltradioaktivität.
2.12.2004	Verbeamtung zum Gewerberat z. A. auf Probe
16.12.2005	Beamter auf Lebenszeit

Sonstiges

10-91 bis 12-92	Zivildienst an der Uniklinik Frankfurt, Onkologisches Labor, Vertrauensmann für 110 Zivildienstleistende
7-98	Studienförderpreis der Dr. Wilhelm Heinrich Heraeus und Else Heraeus-Stiftung
8-02 bis 12-02	Elternzeit (Reduzierung auf 19.25 Wochenstunden)