

# Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften undotierter und dotierter Seltenerdcuprate



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

**Dissertation**

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Roland Hord**

aus Arad

Referentin:	Prof. Dr. B. Albert
Korreferent:	Prof. Dr. L. Alff
Tag der Einreichung:	22. Oktober 2013
Tag der mündlichen Prüfung:	16. Dezember 2013

Darmstadt 2014

D17

*Für Nadine*

Diese Arbeit wurde im Zeitraum November 2009 bis Oktober 2013 im Arbeitskreis von Frau Prof. Barbara Albert am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

### Publikationen

R. Hord, G. Pascua, K. Hofmann, G. Cordier, J. Kurian, H. Luetkens, V. Pomjakushin, M. Reehuis, B. Albert, L. Alff, „Oxygen stoichiometry of low-temperature synthesized metastable T'-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>“, *Supercond. Sci. Technol.* **26**, 105026 (2013).

K. I. Lilova, R. Hord, L. Alff, B. Albert, A. Navrotsky, „Thermodynamic Study of orthorhombic T\* and tetragonal T' lanthanum cuprate, La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>“, *J. Solid State Chem.* **204**, 91-94 (2013).

R. Hord, G. Cordier, K. Hofmann, A. Buckow, G. Pascua, H. Luetkens, L. Alff, B. Albert „Transitions Between Lanthanum Cuprates: Crystal Structures of T', Orthorhombic, and K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-type La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **637**, 1114-1117 (2011).

R. Hord, H. Luetkens, G. Pascua, A. Buckow, K. Hofmann, Y. Krockenberger, J. Kurian, H. Maeter, H.-H. Klauss, V. Pomjakushin, A. Suter, B. Albert, L. Alff „Enhanced two-dimensional behavior of metastable T'-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, the parent compound of electron-doped cuprate superconductors“, *Phys. Rev. B* **82**, 180508-1-180508-4 (2010).

## Sonstige

R. Hord, A. Buckow, G. Pascua, H. Luetkens, K. Weber, M. Günther, H.-H. Klauss, L. Alff, B. Albert „Stabilisierung von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  in der  $T'$ -Modifikation durch Dotierung“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **638**, 1613 (2012).

## Tagungsbeiträge

R. Hord, A. Buckow, G. Pascua, H. Luetkens, K. Weber, M. Günther, H.-H. Klauss, L. Alff, B. Albert „*Stabilisierung von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  in der  $T'$ -Modifikation durch Dotierung*“, Poster, 16. Vortragstagung, Materialchemie für Energie- und Ressourcennutzung, 17.-19. September 2012, Darmstadt.

R. Hord, A. Buckow, L. Alff, B. Albert „*Low-temperature synthesis and structure refinement of  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$* “, Poster, European Powder Diffraction Conference, 27.-30. August 2010, Darmstadt.

R. Hord, K. Hofmann, A. Buckow, J. Kurian, H. Luetkens, G. Pascua, B. Albert, L. Alff „*New low-temperature synthesis method of  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$* “, Poster, International Conference on Spectroscopies in Novel Superconductors, 23.-25. Mai 2010, Shanghai, China.

R. Hord, B. Albert „*Superconducting Cuprates*“, Vortrag, 3. Workshop im Rahmen des Austauschprogrammes IntenC zum Themengebiet Nanomaterialien und Nanotechnologie, 16.-18. November 2009, Ankara, Türkei.



---

---

# Danksagung

Ich danke Frau Prof. Dr. Barbara Albert und Herrn Prof. Dr. Lambert Alff für die interessante Aufgabenstellung, ihre kompetente und freundliche Betreuung, sowie ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft,

Frau Prof. Alexandra Navrotsky und Frau Dr. Kristina Lilova von der University of California, Davis, für die hervorragende Betreuung während meines Forschungsaufenthaltes,

Herrn Dr. Gerhard Cordier, Frau Dr. Kathrin Hofmann und Herrn Dr. Christian Litterscheid für ihre zahlreichen Ideen und Ratschläge,

Herrn Dr. Hubertus Lütkens und Frau Gwendolyne Pascua für zahlreiche Diskussionen und die Durchführung der  $\mu$ SR-spektroskopischen Messungen,

Herrn Helmut Schneider für die Messungen am Rasterelektronenmikroskop,

Christina Mokou für ihre Einsatzbereitschaft während ihres Praktikums,

Sebastian Beutel, Murat Gürsoy, Christin Hamm, Dennis Henge, Rita Klemens, Matthias Möller, Andreas Reitz und allen anderen Arbeitskollegen für die angenehme Zusammenarbeit und die zahlreichen netten Unterhaltungen sowohl innerhalb als auch außerhalb des Labors.

Ein besonderer Dank gebührt meinen Eltern, die mir das Studium der Chemie und damit das Anfertigen dieser Arbeit erst ermöglicht haben.

Mein herzlichster Dank gilt Nadine. Ohne Deine Geduld, Dein Verständnis und die aufmunternden Worte in schwierigen Zeiten wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

---

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>4</b>
2.1	Präparationsmethoden . . . . .	4
2.1.1	Niedertemperatursynthese mit Flussmittel . . . . .	4
2.1.2	Hochtemperatursynthese durch direkte Umsetzung . . . . .	5
2.1.3	Citrat-Synthese-Route . . . . .	6
2.1.4	Vakuum-Schutzgas-Technik . . . . .	6
2.1.5	Öfen . . . . .	8
2.2	Charakterisierungsmethoden . . . . .	9
2.2.1	Diffraktometrie . . . . .	9
2.2.1.1	Allgemein . . . . .	9
2.2.1.2	Erzeugung von Röntgenstrahlung . . . . .	9
2.2.1.3	Erzeugung von Neutronenstrahlung . . . . .	11
2.2.1.4	Beugung von Strahlung . . . . .	11
2.2.1.5	Auswertung . . . . .	13
2.2.2	Probenpräparation . . . . .	15
2.2.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie . . . . .	15
2.2.2.2	Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie . . . . .	16
2.2.2.3	Neutronenpulverdiffraktometrie . . . . .	17
2.2.3	Mikroskopische und spektroskopische Methoden . . . . .	17
2.2.3.1	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	17
2.2.3.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	18
2.2.4	Kalorimetrische Methoden . . . . .	19
2.2.4.1	Differenzkalorimetrie . . . . .	19
2.2.4.2	Hochtemperaturkalorimetrie . . . . .	20
2.2.4.3	Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie . . . . .	21
2.2.5	Myonen-Spin-Relaxations-Spektroskopie . . . . .	29

<b>3</b>	<b>Spezieller Teil</b>	<b>32</b>
3.1	Stand der Literatur	32
3.2	Praseodymcuprat	39
3.2.1	Hochtemperatursynthese von $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$	39
3.2.2	Charakterisierung von $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$	39
3.2.2.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	39
3.2.2.2	Neutronen-Pulverdiffraktometrie	43
3.2.3	Schlussfolgerung	45
3.3	Lanthancuprat	46
3.3.1	Hochtemperatur- und Niedertemperatursynthese von $\text{La}_2\text{CuO}_4$	46
3.3.2	Charakterisierung von $\text{La}_2\text{CuO}_4$	47
3.3.2.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	47
3.3.2.2	Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie	53
3.3.2.3	Neutronen-Pulverdiffraktometrie	61
3.3.2.4	Rasterelektronenmikroskopie	67
3.3.2.5	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	67
3.3.2.6	Differenzkalorimetrie	69
3.3.2.7	Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie	71
3.3.2.8	Myonen-Spin-Relaxations-Spektroskopie	74
3.3.3	Schlussfolgerung	76
3.4	Substitution von Lanthan durch Nd, Sm, Eu, Gd	78
3.4.1	Darstellung mittels Niedertemperatursynthese	78
3.4.2	Charakterisierung von $\text{La}_{2-x}\text{SE}_x\text{CuO}_4$ ( $\text{SE} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd}$ )	81
3.4.2.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	81
3.4.2.2	Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie	95
3.4.2.3	Rasterelektronenmikroskopie	104
3.4.2.4	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	111
3.4.3	Schlussfolgerung	112
3.5	Substitution von Lanthan durch Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	113
3.5.1	Darstellung mittels Niedertemperatursynthese	113
3.5.2	Charakterisierung der Produkte der Substitutionsversuche von Lanthan durch Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	114
3.5.2.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	114
3.5.2.2	Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie	120
3.5.3	Schlussfolgerung	125

<b>4 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>126</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>129</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>134</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>136</b>

---

# 1 Einleitung

Nachdem der niederländische Physiker Heike Kamerlingh Onnes es im Jahre 1908 als Erster schaffte, flüssiges Helium herzustellen, machte er 1911 die erstaunliche Entdeckung, dass Quecksilber seinen Widerstand für elektrischen Strom verliert, sofern es mit flüssigem Helium ( $-272,3\text{ °C}$ ) abgekühlt wird. Damit hatte er die Supraleitung entdeckt. Für seine Untersuchungen der Eigenschaften von Materie bei tiefen Temperaturen wurde er 1913 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Während Metalle bei Raumtemperatur über einen endlichen elektrischen Widerstand verfügen, sind Supraleiter vollkommen widerstandslos und leiten den elektrischen Strom verlustfrei. Die Elektronen werden nicht mehr am Kristallgitter des Metalls gestreut, so dass es zu keiner Umwandlung von elektrischer Energie in Wärmeenergie kommt. Aus diesem Grund bleiben Überhitzungen in Supraleitern aus. Die Einsatzmöglichkeiten dieser herkömmlichen, metallischen Supraleiter sind aufgrund der Tatsache, dass zum Erreichen der Sprungtemperatur mit flüssigem Helium gekühlt werden muss, sehr stark eingeschränkt. Obwohl stets auf dem Gebiet der Supraleiter geforscht wurde, ging man viele Jahre nicht davon aus, dass jemals ein Material gefunden werden könnte, welches höhere Sprungtemperaturen als 30 K aufweist.

Im Jahre 1986 entdeckten J. Georg Bednorz und K. Alexander Müller den ersten keramischen Supraleiter im Ba-La-Cu-O-System mit einer Sprungtemperatur von etwa 30 K<sup>[1]</sup>. Für ihren wichtigen Durchbruch, die Entdeckung der Supraleitung in keramischen Materialien, erhielten sie 1987 den Nobelpreis für Physik. Zur gleichen Zeit begann die intensive Suche nach weiteren keramischen Verbindungen mit immer höheren Sprungtemperaturen, den so genannten Hochtemperatursupraleitern. Wichtige Meilensteine auf diesem Gebiet waren die Entdeckung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ <sup>[2]</sup> ( $T_c \approx 93\text{ K}$ ),  $\text{TlCa}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ <sup>[3]</sup> ( $T_c \approx 110\text{ K}$ ) und  $\text{Hg}_{0,8}\text{Tl}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ <sup>[4]</sup> ( $T_c \approx 138\text{ K}$ ). Der entscheidende Vorteil dieser Hochtemperatursupraleiter ist, dass die Kühlung mit flüssigem Stickstoff relativ kostengünstig und mit geringem technischen Aufwand erreicht werden kann, was die Forschung an diesen Materialien auch wirtschaftlich interessant macht.

Die 1957 von John Bardeen, Leon N. Cooper und John R. Schrieffer entwickelte BCS-Theorie, die 1972 mit dem Nobelpreis der Physik ausgezeichnet wurde, liefert ein brauchbares quantenmechanisches Modell zur Beschreibung von herkömmlichen Supraleitern<sup>[5]</sup>. Allerdings lässt sich damit die Hochtemperatursupraleitung keramischer Supraleiter nicht erklären.

Bei den meisten keramischen Hochtemperatursupraleitern handelt es sich um Kupferoxid-Verbindungen, ein Beispiel ist die Verbindungsklasse dotierter Lanthanocuprate,  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ . Solche 214-Verbindungen (die Kennzeichen 214 bezieht sich auf die Zusammensetzung) können auf zwei unterschiedliche Arten dotiert werden: zum einen durch zweiwertige Erdalkalimetalle (Lochdotierung), und zum anderen durch vierwertige Lanthanoide/Actinoide (Elektronendotierung). Seltenerdcuprate haben eine relativ einfache Kristallstruktur, die sich vom Perowskit-Strukturtyp ableiten lässt<sup>[6]</sup>. Dabei unterscheidet sich der Aufbau der lochdotierten Lanthanocuprate ( $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Strukturtyp) von dem der elektronendotierten Lanthanocuprate ( $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -Strukturtyp).

Während lochdotierte Lanthanocuprate (z.B.  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ <sup>[7]</sup>) in der Literatur beschrieben sind<sup>[1,8]</sup>, existieren elektronendotierte Lanthanocuprate ( $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ) lediglich in mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) abgeschiedenen dünnen Schichten<sup>[9-13]</sup>. Sowohl die loch- als auch die elektronendotierten Verbindungen weisen supraleitende Eigenschaften auf. Neben der Art der Dotierung sind weitere die Supraleitung beeinflussende Faktoren der Sauerstoffgehalt und die Sauerstoffatompositionen im Kristallgitter. Beides kann mit Neutronenbeugung untersucht werden. Hierfür sind jedoch phasenreine Volumenproben im Gramm-Maßstab erforderlich, so dass solche Messungen nicht an den bereits hergestellten dünnen Schichten durchgeführt werden können. Die vollständige Charakterisierung und der Vergleich der magnetischen Eigenschaften loch- und elektronendotierter Substanzen der gleichen Mutterverbindung ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ), würde es ermöglichen, langfristig Erkenntnisse über den Mechanismus der Supraleitung dieser Verbindungsklasse zu gewinnen. Die Forschung an Lanthanocupraten ist aus diesem Grund für systematische Untersuchungen von besonderem Interesse.

Ziel dieser Arbeit war es zunächst, undotiertes  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  im  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -Strukturtyp ( $T'$ -Modifikation) als phasenreine Volumenprobe im Gramm-Maßstab über ein neuartiges Niedertemperatur-Verfahren zu synthetisieren. Charakterisierungsuntersuchungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie, enerdispersiver Röntgenspektroskopie, Differenzther-

moanalyse und Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie sollten dabei helfen, mehr über die strukturellen Variationen und die Stabilitätsbereiche dieser Verbindung zu erfahren.

Weiterhin wurde das ebenfalls im  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -Strukturtyp kristallisierende  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  mittels literaturbekannter Hochtemperatursynthese dargestellt. Neutronenbeugungsuntersuchungen sowohl an  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  als auch an  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  dienten dazu, den Sauerstoffgehalt und die exakte Besetzung sämtlicher Sauerstoffatompositionen zu ermitteln. Der Vergleich der Daten sollte Aufschluss darüber geben, ob diese durch die Synthesebedingungen beeinflusst werden. Darüber hinaus wurde  $\text{T}'\text{-La}_2\text{CuO}_4$  mittels Myonen-Spin-Spektroskopie auf magnetische Eigenschaften hin untersucht.

Außerdem wurde mithilfe der Niedertemperatursynthese die Dotierbarkeit, also die Substitution von Lanthan durch dreiwertige Seltenerdmetalle (Nd-Lu), überprüft. Die Eigenschaften dotierter Verbindungen der allgemeinen Form  $\text{La}_{2-x}\text{SE}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{SE} = \text{Nd-Lu}$  wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie, enerdispersiver Röntgenspektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert.

---

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Präparationsmethoden

#### 2.1.1 Niedertemperatursynthese mit Flussmittel

Die häufigste Syntheseroute in der Festkörperchemie ist die direkte Umsetzung der einzelnen Ausgangsstoffe miteinander. Festkörperreaktionen sind in der Regel durch niedrige Reaktionsgeschwindigkeiten gekennzeichnet, da die Diffusionsgeschwindigkeit von Atomen und Ionen in Festkörpern sehr gering ist. Die Diffusion stellt somit den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Aus diesem Grund sind in der Festkörperchemie gänzlich andere Synthesemethoden als beispielsweise in der Molekülchemie nötig. Bei dieser werden die Ausgangsmaterialien vorzugsweise in Lösung zur Reaktion gebracht, wodurch sich sehr hohe Diffusionsgeschwindigkeiten ergeben. Ein weiterer Vorteil einer Reaktion in Lösung stellt die perfekte Durchmischung sämtlicher Ausgangssubstanzen dar. Bei einer Festkörperreaktion muss diese mechanisch, z.B. mit Hilfe eines Mörsers oder einer Kugelmühle, vorgenommen werden. Doch selbst bei inniger Homogenisierung der Ausgangsstoffe können die langen Diffusionswege wegen der kleinen Diffusionskoeffizienten nur sehr schwer überwunden werden. Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, sind sehr hohe Temperaturen notwendig. Dabei wird bevorzugt das thermodynamisch stabile Produkt gebildet.

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bietet der Einsatz eines Flussmittels. Dieses muss zum einen bei niedrigen Temperaturen schmelzen und die Ausgangsstoffe zumindest teilweise lösen, zum anderen sollte es keine Reaktion mit den Ausgangsstoffen eingehen. Durch die erhöhten Diffusionsgeschwindigkeiten in der Schmelze und die damit verbundene Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ist es oftmals möglich, Festkörpersynthesen bei niedrigen Temperaturen durchzuführen und auf diese Weise auch metastabile Produkte zu erhalten.



### 2.1.2 Hochtemperatursynthese durch direkte Umsetzung

Ist die Verwendung eines Flussmittels für eine Festkörperreaktion nicht möglich, so müssen die Ausgangsstoffe zerkleinert und innig vermischt werden. Durch anschließendes Zusammenpressen mittels einer hydraulischen Presse wird der Kontakt zwischen den Reaktanden erhöht und die Diffusionswege werden minimiert.

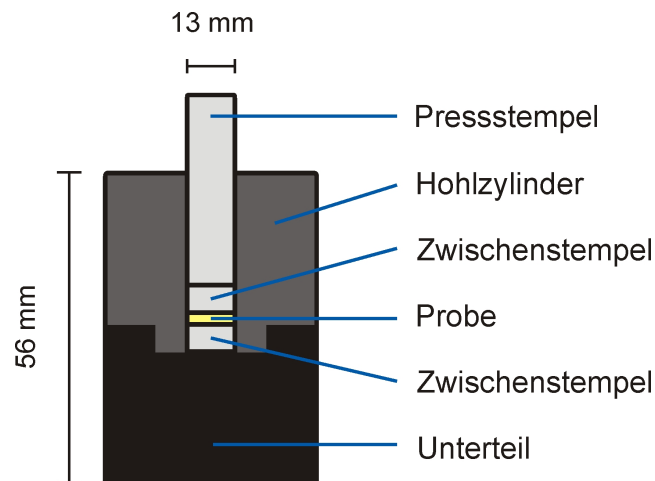


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Presswerkzeugs.

Der schematische Aufbau des Presswerkzeugs ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Für die Anfertigung von Presslingen werden die Ausgangsstoffe zunächst gründlich mittels eines Achatmörser oder einer Kugelmühle (Fa. Retsch) feinst pulverisiert und miteinander vermischt. Anschließend wird das Pulvergemisch mittels eines kleinen Trichters in die Pressform überführt. Nachdem der obere Zwischenstempel sowie der längere Pressstempel in den Hohlzylinder gesteckt wurden, wird die Pressform in die hydraulische Presse (Fa. Specac) eingespannt und mit einer Kraft von 10 t etwa 10 min gepresst. Der resultierende Druckverlust wird dabei manuell ausgeglichen. Danach wird die Presse durch langsames Aufdrehen eines Ventils entspannt und der Pressling aus der Form entnommen. Für die vorliegende Arbeit wurden hauptsächlich kleine Tabletten ( $d = 13 \text{ mm}$ , Höhe  $\approx 2 \text{ mm}$ ; ca. 250 mg Substanz) hergestellt und für die Synthese eingesetzt.

### 2.1.3 Citrat-Synthese-Route

Alternativ zu klassischen Festkörpersynthesen bieten Precursormethoden den Vorteil, durch Verwendung von löslichen Ausgangsverbindungen eine Durchmischung auf atomarer Ebene zu erreichen. So können z.B. Nitrat-Salze im gewünschten Verhältnis eingesetzt und in Wasser gelöst werden und werden auf diese Weise perfekt durchmischt. Durch anschließende Zugabe von Zitronensäure und vorsichtiges Abdampfen des Lösungsmittels bleibt ein Niederschlag zurück, in dem die Ausgangsverbindungen homogen verteilt vorliegen. Anschließendes Tempern führt zur thermischen Zersetzung unter Abspaltung flüchtiger Reste und zur Produktbildung. Eine Vielzahl der in dieser Arbeit verwendeten Seltenerdoxide wurde auf diese Weise dargestellt, so z.B.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , für das ausgehend von  $\text{SmCl}_3$  zunächst mit Hilfe von Salpetersäure das entsprechende Nitrat synthetisiert wurde. Dieses wurde anschließend in Wasser gelöst, mit Zitronensäure versetzt und bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  16 h thermisch behandelt. Dabei entsteht als Produkt phasenreines  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

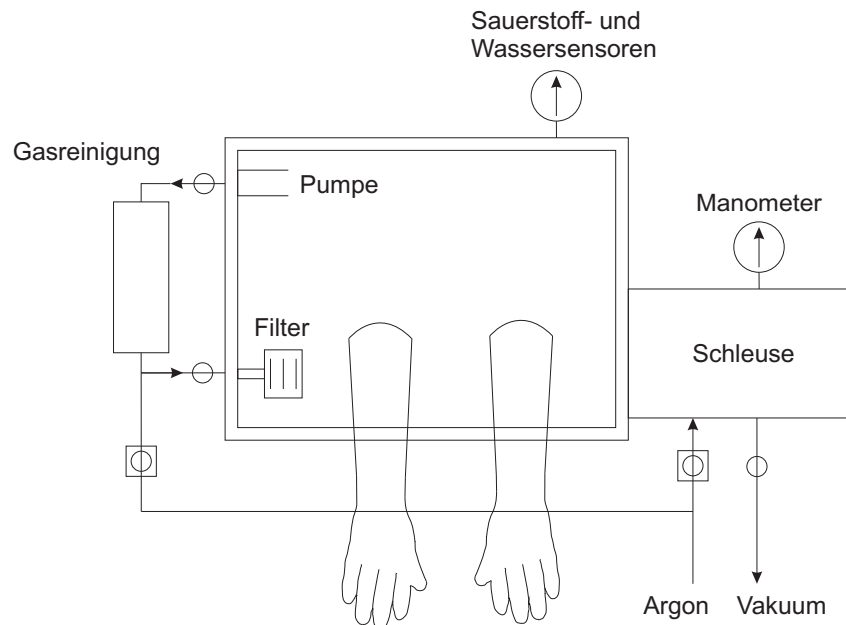
### 2.1.4 Vakuum-Schutzgas-Technik

Sowohl für die Präparation der undotierten Verbindung  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  als auch der dotierten Verbindungen  $\text{La}_{2-x}\text{SE}_x\text{CuO}_4$  ist Arbeiten unter Schutzgas notwendig. Da der verwendete Ausgangsstoff  $\text{La}_2\text{O}_3$  an Luft zu  $\text{La}(\text{OH})_3$  hydrolysiert und das für die Niedertemperatursynthese verwendete Flussmittel CsOH stark hygroskopisch ist, müssen die Substanzen vor und während der Reaktion unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit aufbewahrt und gehandhabt werden.

Eine Möglichkeit hierfür bietet der Handschuhkasten (s. Abb. 2.2). Dieser besteht aus einem Edelstahlgehäuse, welches frontseitig mit Fenstern versehen ist. An der Vorderseite befinden sich gasdichte Handschuhe, die das Arbeiten ermöglichen. Die für eine Synthese benötigten Ausgangssubstanzen und Reaktionsgefäße werden über evakuierbare Kammern unter Schutzgas (Argon) ins Innere eingeschleust. Hierfür wird eine solche Kammer zunächst evakuiert und anschließend mit Schutzgas (Argon) aus dem Inneren des Handschuhkastens geflutet. Um das Risiko einer Kontamination zu minimieren, ist dieser Vorgang drei mal zu wiederholen, bevor die Schleuse innen geöffnet und die Materialien in den Handschuhkasten befördert werden.

Die im Handschuhkasten gepressten Tabletten, bestehend aus  $\text{La}_2\text{O}_3$ , CuO und, im Falle der Dotierungsversuche, anderen Seltenerdoxiden, sowie dem Reaktionsmedium

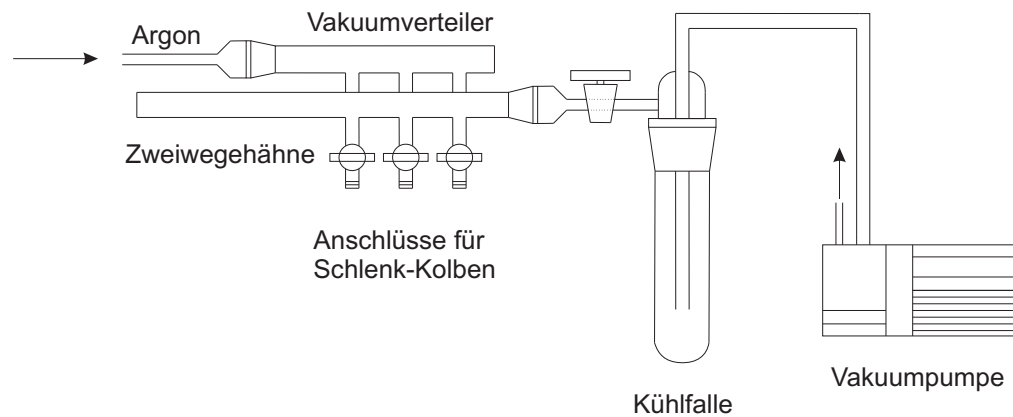
CsOH, werden in geschlossenen Schlenk-Gefäßen ausgeschleust und umgehend an eine Schutzgasanlage angeschlossen.



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung eines Handschuhkastens.

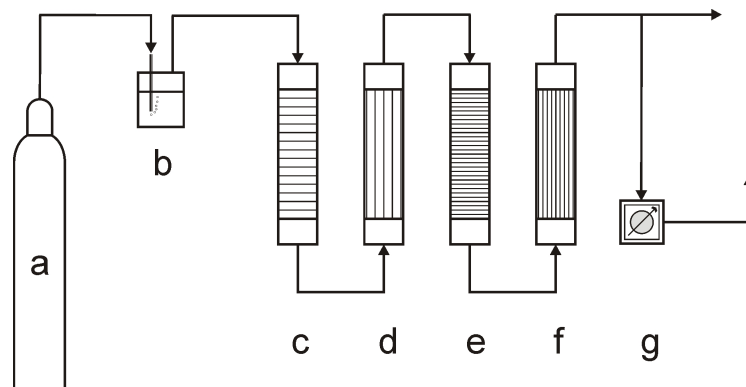
Schlenk-Gefäße bestehen aus Glas und besitzen neben den Schliffverbindungen einen zusätzlichen Hahn, über den sie mit Hilfe einer Inertgasanlage und einer Vakuumpumpe (Abb. 2.3) entweder evakuiert oder aber mit Schutzgas befüllt werden können. Vor der Synthese werden alle Schliffverbindungen gesichert, die Apparatur evakuiert, ausgeheizt und mit einem Schutzgas geflutet. Ebenso ist mit Schlenk-Kolben zu verfahren, um zu gewährleisten, dass sie von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit befreit sind. Die für diese Arbeit verwendete Schutzgasanlage besteht aus einer Vakuumpumpe, einem Vakuumverteiler, Zweiwegehähnen, einer Kühlfalle und wird mit Argon aus der hauseigenen Leitung betrieben.

Eventuelle Restfeuchtigkeit im Argon wird durch mehrere hintereinander geschaltete Trockentürme entfernt. Die Trockentürme, welche schematisch in Abb. 2.4 gezeigt sind, sind mit Blaugel (c), Kaliumhydroxid (d), Molsieb 3 Å (e) und Phosphorpentoxid auf Silica-Träger (f) gefüllt. Restsauerstoff und -stickstoff werden in einem Titanofen, einem mit Titanschwamm gefülltem Quarzrohr, das in einem Röhrenofen auf etwa 800 °C temperiert wird, als Titandioxid und Titanitrid entfernt. Bei der Befüllung der Schlenk-Gefäße mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen ist darauf zu



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung einer Schutzgasanlage.

achten, dass diese nur im Schutzgas-Gegenstrom eingebracht werden. Mit Hilfe der Inertgasanlage, die in Abb. 2.3 schematisch dargestellt ist, ist es möglich, durch Drehen der Zweiwegehähne am Vakuumverteiler entweder im Vakuum oder aber im Schutzgas-Überdruck zu arbeiten. Sowohl die Ausgangsstoffe als auch die Zwischenstufen und die Produkte der Reaktion sind auf diese Weise stets vor Luft und Feuchtigkeit geschützt.



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung einer Gasreinigungsanlage. (a) Argonflasche, (b) Blasenähler, Trockentürme mit (c) Blaugel, (d) Kaliumhydroxid, (e) Molsieb 3 Å, (f) Phosphorpentoxid, (g) Manometer.

### 2.1.5 Öfen

Für die Darstellung der Lanthancuprate wurden Öfen mit Kanthaldrahtwicklungen der Firmen HORST GmbH (Typ: HT 500) sowie HTM Reetz GmbH (Typ: LOSA 600-40-180) verwendet. Während die Öfen der HTM Reetz GmbH Maximaltemperaturen von

600 °C erreichen, sind mit HORST GmbH Öfen Temperaturen von 1100 °C möglich, so dass diese für das Ausheizen des eingesetzten  $\text{La}_2\text{O}_3$  bei 1000 °C verwendet wurden. Das Trocknen der Produkte bei 80 °C im Unterdruck erfolgte mit beiden Modellen.

## 2.2 Charakterisierungsmethoden

### 2.2.1 Diffraktometrie

#### 2.2.1.1 Allgemein

Die räumliche Anordnung aller Atome einer kristallinen chemischen Verbindung nennt man Kristallstruktur. Aus ihrer Kenntnis lassen sich weitere Informationen, wie z.B. die Packung im Festkörper, dessen Zusammensetzung und Dichte, aber auch Bindungslängen und Bindungswinkel gewinnen.

Interatomare Abstände liegen im Bereich von ca. 100-300 pm und können somit nicht mit lichtmikroskopischen Untersuchungen ( $\lambda \approx 300\text{-}700\text{ nm}$ ) ermittelt werden. Max v. Laue erkannte jedoch 1912, dass Untersuchungen möglich sind, wenn man Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge  $\lambda \approx 50\text{-}230\text{ pm}$  verwendet. In diesem Fall kommt es aufgrund des dreidimensional geordneten Kristallaufbaus zu Interferenzerscheinungen. Wenn die dabei eingesetzte Strahlung ohne eine Änderung der Wellenlänge zu zahlreichen in verschiedenen Raumrichtungen beobachtbaren Reflexen abgelenkt wird, spricht man von Röntgenbeugung. Röntgenstrukturanalyse bezeichnet die Methode, diese Reflexe zu vermessen und aus ihrer Lage und Intensität auf die Geometrie und Atomanordnung in der Kristallstruktur zu schließen<sup>[14]</sup>.

#### 2.2.1.2 Erzeugung von Röntgenstrahlung

Für Röntgenbeugungsuntersuchungen verwendet man meist Generatoren mit unter Hochvakuum abgeschmolzenen Röntgenröhren (s. Abb. 2.5). Durch eine angelegte Hochspannung von ca. 40 kV wird ein exakt fokussierter Elektronenstrahl auf die Anode, eine Platte eines hochreinen Metalls (z.B. Molybdän, Kupfer, Cobalt), gelenkt und abgebremst. Der Großteil der kinetischen Energie dieser Elektronen wird dabei in Form von Wärme frei, sodass die Anode mit Wasser gekühlt werden muss. Der kleinere Restanteil der kinetischen Energie wird als Bremsstrahlung bzw. charakteristische Röntgenstrahlung freigesetzt. Letztere entsteht dadurch, dass ein kernnahes Elektron aus der K-Schale herausgeschlagen wird, was zur Ionisierung des Atoms führt. Aufgrund

des Elektronenlochs ist dieser Zustand instabil und sehr kurzlebig, so dass unmittelbar ein Elektron einer höheren Schale (z.B. L-Schale) in die Lücke der K-Schale springt. Dieser Vorgang, schematisch in Abbildung 2.6 gezeigt, emittiert polychromatische Röntgenstrahlung scharf definierter Wellenlängen, die für jedes Element charakteristisch sind und sich aus der Energiedifferenz beider Niveaus ergeben. Da für Beugungsexperimente monochromatische Strahlung benötigt wird, ist es zwingend erforderlich, die Strahlung anderer Wellenlängen zu eliminieren. In der Praxis verwendet man in der Regel die besonders starke  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung und eliminiert die  $K_{\alpha 2}$ - und die  $K_{\beta}$ -Strahlung durch Verwendung eines Einkristallmonochromators aus z.B. Germanium. Dieser kann bis zu einigen  $\text{cm}^2$  groß sein und wird in definierter Orientierung derart im Röntgenstrahl positioniert, dass die Bedingung für konstruktive Interferenz lediglich für die  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung erfüllt ist. Auf diese Weise erhaltene monochromatische Strahlung wird oftmals auch als Primärstrahl bezeichnet.

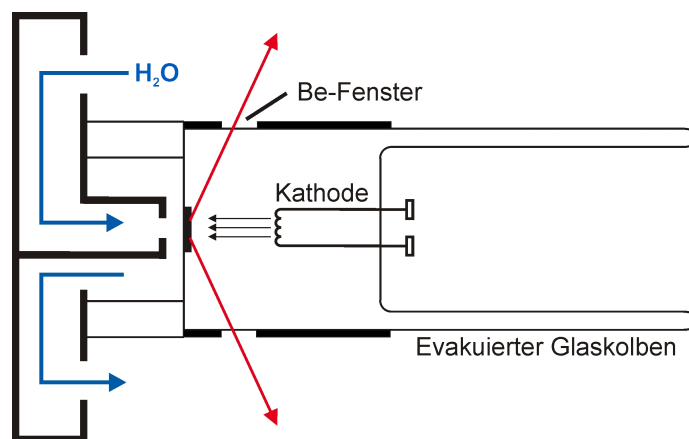


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau einer Röntgenröhre<sup>[14]</sup>.

Eine andere Möglichkeit zur Erzeugung von Röntgenstrahlen bietet ein Synchrotronspeicherring. Die Wellenlänge von Synchrotronstrahlung ist durchstimmbare und die Intensität um ein Vielfaches höher. Die einzelnen Elektronen, die sich zu einem Elektronenstrahl zusammensetzen, werden von Magneten auf einer kreisförmigen Bahn gehalten und beschleunigt und emittieren fortlaufend Strahlung. Im Synchrotron erzeugte Strahlung deckt den Bereich von Infrarot bis Röntgenstrahlung ab.

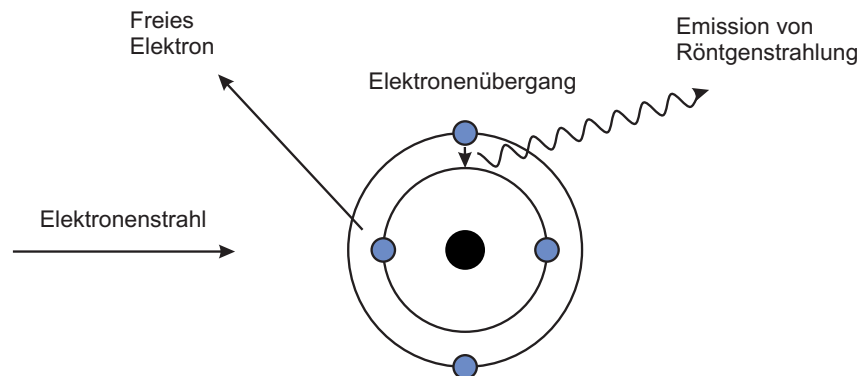


Abbildung 2.6: Erzeugung von Röntgenstrahlung.

### 2.2.1.3 Erzeugung von Neutronenstrahlung

Während Röntgenstrahlen mit der Elektronenhülle eines Atoms wechselwirken und deshalb besonders für schwere Atome geeignet sind, wechselwirken Neutronenstrahlen mit dem Atomkern. Hieraus resultieren besondere Vorteile bei Streuexperimenten mit leichten Elementen. Streufaktoren sind im Gegensatz zu Atomformfaktoren nicht proportional zur Ordnungszahl  $Z$ , sondern variieren individuell von Element zu Element. Dies ist auch der Grund, warum sich mit dieser Methode im Periodensystem direkt benachbarte Elemente, die röntgenographisch eine ähnliche Streukraft aufweisen, sehr gut voneinander unterscheiden lassen.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden am Paul-Scherrer Institut in Villigen, Schweiz vorgenommen. Zur Erzeugung der Neutronenstrahlung wird hier eine Spallationsquelle (SINQ - The Swiss Spallation Neutron Source) verwendet, in welcher ein Protonenstrahl von 590 MeV auf ein Targetmaterial trifft, das dadurch Neutronenstrahlung abgibt. Als Folge dessen verringert sich die Energie des Protonenstrahls auf 570 MeV, kann aber durch entsprechende apparative Methoden zurück in die Spallationsquelle gelenkt werden. Das SINQ erzeugt einen kontinuierlichen Strahl mit einem Neutronenfluss von  $10^{14}$  n/cm<sup>2</sup>/s.

### 2.2.1.4 Beugung von Strahlung

Röntgenstrahlung kann für ein Beugungsexperiment verwendet werden, da die Wellenlänge  $\lambda$  dieser Strahlung in der gleichen Größenordnung liegt, wie die Atom-/Netzebenenabstände im Kristall. Dies führt zu einer Wechselwirkung zwischen dem monochromatischen Röntgenstrahl und dem Kristallgitter. Abbildung 2.7 zeigt die

Beugung an den Netzebenen, die formal als Reflexion der Röntgenstrahlung beschrieben werden kann. Sie tritt immer dann auf, wenn die in der Bragg'schen Gleichung enthaltenen Beugungsbedingungen erfüllt sind. Die Bragg'sche Gleichung lautet:

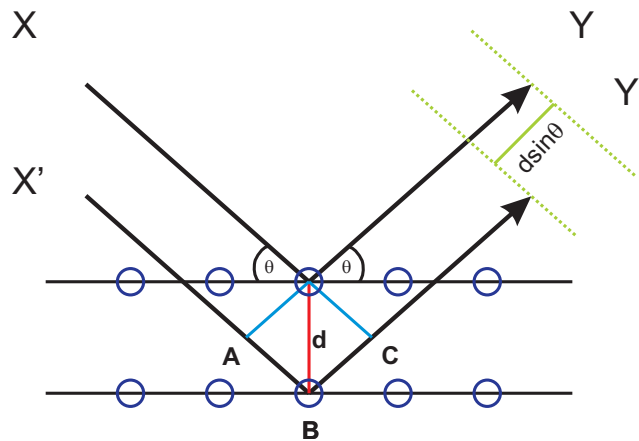
$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

mit  $n$  = Beugungsordnung

$\lambda$  = Wellenlänge der Strahlung [ $\text{\AA}$ ]

$d$  = Abstand der Netzebenen [ $\text{\AA}$ ]

$\theta$  = Beugungswinkel [ $^\circ$ ]



**Abbildung 2.7:** Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter.

In Abbildung 2.7 sind zwei parallele Strahlen X und X' gezeigt. Bei der Reflexion der monochromatischen Röntgenstrahlung an den Netzebenen des Kristalls ändern sich die Phasen der gebeugten Strahlung untereinander. Die Strecke X'Y' ist um den Betrag  $AB+BC$  länger als die Strecke XY. Wenn dieser Betrag ein ganzzahliges Vielfaches ( $n$ )  $d$  der Wellenlänge ( $\lambda$ ) ist, verstärken sich die Amplituden der Wellen. Kommt es hingegen zur destruktiven Interferenz, schwächen sich die beiden Strahlen bis zur völligen Auslöschung ab.

Die Wellenlänge  $\lambda$  der eingesetzten Strahlung ist konstant, demnach können aus den Beugungswinkeln die Netzebenenabstände ( $d$ ) berechnet werden.



### 2.2.1.5 Auswertung

Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten, bei Raumtemperatur aufgenommenen Pulverdiffraktogramme wurden auf einem STADIP Pulverdiffraktometer (Fa. STOE Cie GmbH, Darmstadt) mit  $\text{Cu-K}\alpha_1$ -/ bzw.  $\text{Co-K}\alpha_1$ -Strahlung auf Klebestreifen vermessen. Die Hochtemperaturmessungen bis 800 °C hingegen erfolgten auf einem STADIP Pulverdiffraktometer (Fa. STOE Cie GmbH, Darmstadt) unter Verwendung von  $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung. Die Probe wurde hierfür in Quarzglas-Lindemann-Kapillaren überführt. Die Detektion gebeugter Strahlen erfolgt mittels ortsempfindlicher Detektoren.

Für die qualitative Auswertung der erhaltenen Pulverdaten wurde das Programm WinXPOW eingesetzt. Mit diesem kann man auf die PDF-Datenbank (eng.: powder diffraction file)<sup>[15]</sup>, in welcher experimentelle und berechnete Diffraktogramme von bekannten Substanzen katalogisiert sind, zugreifen. So können beispielsweise gemessene Diffraktogramme mit denen der Ausgangsstoffen verglichen werden, um zu überprüfen, inwieweit eine Reaktion vollständig verlaufen ist. Ebenso wird eine Aussage darüber gewonnen, ob das Produkt phasenrein in der gewünschten Modifikation vorliegt.

Sofern in der PDF-Datenbank keine direkte Referenzsubstanz zu finden ist, bietet es sich an, das Strukturmodell ähnlicher Verbindungen als CIF-Datei aus der ICSD-Datenbank<sup>[16]</sup> zu exportieren, um dieses mittels Rietveld-Methode mit dem gemessenen Diffraktogramm zu vergleichen. Die Strukturverfeinerung auf Basis von Röntgenpulverdaten wurde nach ihrem Entwickler, dem niederländischen Physiker Hugo Rietveld, benannt. Reflexmuster einer gemessenen Probe werden mathematisch, mit Hilfe der geringsten Fehlerquadrat-Methode, an ein theoretisches Diffraktogramm, das mittels eines vorgegebenen Modells berechnet wurde, angepasst.

Zunächst werden mess- und gerätespezifische Parameter, wie die verwendete Wellenlänge, die Messgeometrie usw. vorgegeben und der Untergrund der Messung und die Profilform der Reflexe mit Hilfe eines Polynoms möglichst genau angepasst. Im Anschluß daran wird ein geeignetes Strukturmodell aus der Datenbank importiert. Als geeignete Linienprofilfunktion hat sich die modifizierte Pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings-Funktion (PV-TCHZ) herausgestellt. Nachdem die Gitterparameter freigegeben und verfeinert sind, kann der Nullpunkt des Diffraktogramms ebenfalls freigegeben und verfeinert werden. Sind die gemessenen Reflexe hinreichend genau angepasst, werden Nullpunkt und Gitterparameter konstant gehalten und die Atomlagen einzelner Atome freigegeben und verfeinert. Da die Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter korrelieren, werden diese abwechselnd und nicht zeitgleich verfeinert. Zuletzt

empfiehlt es sich, Gitterparameter, Atomlagen und Auslenkungsparameter zeitgleich freizugeben, um zu überprüfen, ob die ermittelten Werte physikalisch sinnvoll sind.

Die Güte einer Strukturanpassung wird graphisch anhand der Differenzkurve bzw. anhand von Profil- und Struktur-R-Werten beurteilt. Das Verhältnis zwischen gemessener Güte und der durch die Verfeinerung erwarteten spiegelt sich im Goodness of Fit wieder. Die Gütekriterien einer Anpassung können den nachfolgenden Gleichungen 2.1 bis 2.5 entnommen werden<sup>[17]</sup>.

Profil-R-Wert,  $R_p$  (engl.: „R-Profile“, „R-Pattern“):

$$R_p = \frac{\sum_{m=1}^M |Y_{o,m} - Y_{c,m}|}{\sum_{m=1}^M |Y_{o,m}|} \quad (2.1)$$

Gewichteter Profil-R-Wert,  $R_{wp}$  (engl.: „R-Weighted-Profile“, „R-Weighted-Pattern“):

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^M (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2}{\sum_{m=1}^M w_m Y_{o,m}^2}} \quad (2.2)$$

Erwartete Profilanpassung,  $R_{exp}$  (engl.: „R-Expected“):

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{M - P}{\sum_{m=1}^M w_m Y_{o,m}^2}} \quad (2.3)$$

Güte der Profilanpassung,  $GOF$  (engl.: „Goodness of Fit“):

$$GOF = \chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^M w_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2}{M - P}} \quad (2.4)$$

„R-Bragg“,  $R_B$ :

$$R_B = \frac{\sum_{k=1}^N |I_{„o“,k} - I_{c,k}|}{\sum_{k=1}^N |Y_{„o“,k}|} \quad (2.5)$$

$Y_{o,m}$  sind die beobachteten,  $Y_{c,m}$  die berechneten Daten am Punkt  $m$ .  $M$  ist die Anzahl der Datenpunkte und  $P$  ist die Anzahl der Parameter. Die Wichtung  $w_m$  eines Datenpunktes  $m$  ist bezüglich der Zählstatistiken definiert mit  $w_m = \frac{1}{\sigma} (Y_{o,m})^2$ , mit  $\sigma Y_{o,m}$  als Fehler in  $Y_{o,m}$ .  $I_{„o“,k}$  und  $I_{c,k}$  sind die beobachteten und berechneten Intensitäten des  $k$ -ten Reflexes.

Die in dieser Arbeit gezeigten und verfeinerten Diffraktogramme von Röntgen- und Neutronenmessungen wurden mit den Programmen GSAS<sup>[18]</sup> und TOPAS 4.2<sup>[19]</sup> erstellt.

## 2.2.2 Probenpräparation

### 2.2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Diffraktometrie wird genutzt, um die genaue räumliche Anordnung und Lage aller Atome einer kristallinen chemischen Verbindung zu untersuchen. Die Ermittlung der Kristallstruktur erfolgt durch Identifikation des charakteristischen Beugungsmusters der zu untersuchenden Substanz. Hierfür ist eine Gesamtmenge von wenigen Milligramm mehr als ausreichend. Die Korngröße des zu untersuchenden Pulvers sollte idealerweise ca. 1-10  $\mu\text{m}$  betragen, um durch die statistische Orientierung Reflexverbreiterungen zu minimieren. Bei zu großkörnigen Pulvern kann es durch die geringere Wahrscheinlichkeit, dass genügend Kristallite die passende Orientierung aufweisen, zu Intensitätsschwankungen kommen. Ist die zu untersuchende Probe stark absorbierend, ist es erforderlich, einen Teil der Probenmenge durch Glas- oder Diamantpulver zu ersetzen.

Die Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie in Transmission kann auf zwei verschiedene Weisen erfolgen. Das fein zermahlene Pulver wird in eine dünn ausgezogene Glaskapillare mit einem Innendurchmesser von 0,1-0,5 mm gefüllt oder dünn auf möglichst rötgenamorphe Klebestreifen aufgetragen. Bei der Verwendung von Glaskapillaren ist darauf zu achten, dass diese aus wenig absorbierendem Glas bestehen und sehr dünnwandig sind (ca. 0,01 mm Wandstärke). Mit dieser Analyseme-

thode lassen sich auch luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen untersuchen, indem die Glaskapillare nach Befüllung abgeschmolzen wird. Zudem erlaubt es die Verwendung von Quarzglas-Kapillaren, Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie zu betreiben, um Hinweise auf mögliche Strukturänderungen in Abhängigkeit der Temperatur zu erhalten.

Bei einem in Transmission arbeitenden Diffraktometer kann die pulverförmige Substanz auch dünn auf röntgenamorphe Klebestreifen aufgetragen werden. Geeignet hierfür ist Acetatfolie oder handelsübliches Klebeband der Firma Scotch (3M Scotch Magic 810). Anschließend wird die Probe im Diffraktometer mittels geeigneter Halter fixiert. Im Gegensatz zur Verwendung von Glaskapillaren bietet dieses Vorgehen den Vorteil, dass weder die Präparation der Proben noch deren genaue Justierung im Diffraktometer zeitaufwendig ist. Jedoch ist die Untersuchung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen genausowenig möglich, wie die Untersuchung mittels Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie. Ein weiterer Nachteil dieser Methode sind mögliche Anisotropieeffekte bei Proben mit hoher Vorzugsorientierung, z.B. bei plättchenförmigen Kristallen.

### 2.2.2.2 Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie

Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie kann eingesetzt werden, um Informationen über Phasenumwandlungen und die Stabilität einer Verbindung zu gewinnen. Hierfür wird die Probe auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt und anschließend bei selbiger röntgenpulverdiffraktometrisch vermessen. Für diese Untersuchungen werden Kapillaren verwendet, die je nach Temperaturbereich aus Glas (bis zu 600 °C) bzw. Quarzglas (oberhalb 600 °C) beschaffen sind. Die zu untersuchende Probe wird hierfür zunächst sehr gründlich gemörsert und anschließend in kleinen Mengen durch Aufklopfen auf die Arbeitsplatte in die möglichst dünne Kapillare (Innendurchmesser 0,1-0,5 mm) überführt. Alternativ kann ein Ultraschallbad verwendet werden, um das feine Pulver hinabgleiten zu lassen. Die befüllte Kapillare wird derart in eine Halterung eingelassen, dass sich deren unterer Teil in einem Graphit-Heizelement befindet. Dieses Heizelement kann durch Anlegen einer elektrischen Spannung bis zu einer Temperatur von 800 °C aufgeheizt werden. Die Regelung der Temperatur bzw. des Temperaturprofils erfolgt mit dem Programm WinXPOW<sup>[20]</sup>. Durch eine Bohrung in der Mitte des Graphit-Heizelementes trifft der Röntgenstrahl auf die beheizte Probe, wird auf diese Weise gebeugt und von einem ortsempfindlichen Detektor registriert.

### **2.2.2.3 Neutronenpulverdiffraktometrie**

Während für die Röntgenstreuung Probenmengen von einigen wenigen Milligramm ausreichen, beträgt die für die Neutronenstreuung benötigte Menge, je nach Dichte der Substanz, bereits einige Gramm. Die Probe wird in Vanadiumzylinder gefüllt, die eine Höhe von etwa 6 cm und einen Durchmesser von 0,6-1,0 cm besitzen. Aufgrund des geringen Einfangquerschnittes können Neutronen metallisches Vanadium ungehindert passieren. Diese Probencontainer werden mit Aluminiumdeckel verschlossen, die wiederum mit Cadmiummetall (mit hohem Neutroneneinfangquerschnitt) abgedeckt werden. Anschließend wird das verschlossene Probengefäß unter Verwendung einer geeigneten Haltevorrichtung im Neutronenstrahl positioniert.

## **2.2.3 Mikroskopische und spektroskopische Methoden**

### **2.2.3.1 Rasterelektronenmikroskopie**

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist insbesondere für Morphologieuntersuchungen von Feststoffen geeignet und liegt mit einem Vergrößerungsbereich von 100-100,000-fach zwischen der Transmissionselektronenmikroskopie und der Lichtmikroskopie. Bei diesem Verfahren werden hochbeschleunigte Elektronen (1-30 keV) im Hochvakuum mittels einer Glühkathode aus Wolfram oder Lanthanhexaborid und einer Beschleunigungsanode erzeugt. Diese werden mit Hilfe elektromagnetischer Linsen zu einem Elektronenstrahl gebündelt und auf die zu untersuchende Substanz gerichtet. Der fokussierte Strahl wird nicht nur auf einen einzelnen Punkt der Probe gelenkt, sondern zeilenweise über deren gesamte Oberfläche. Bei diesem Prozess kommt es aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und der Probe zur Erzeugung von Streu- und Sekundärelektronen. Ein geeigneter Detektor registriert die Sekundärelektronen. Anschließend werden diese elektronisch weiterverarbeitet und in ein plastisches Abbild der Probenoberfläche überführt.

Der schematische Aufbau eines solchen Gerätes ist in Abb. 2.8 dargestellt. Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop Jeol JSM-6400 mit APOLLO X Silicon Drift Detektor durchgeführt. Hierfür wurden pulverförmige Proben auf eine mit Kohlenstoff beschichtete Klebefolie präpariert. Um eine Aufladung der Proben zu verhindern und dadurch die Qualität der REM-Aufnahmen zu steigern, wurden sämtliche Substanzen nach der Präparation mit Gold bedampft.

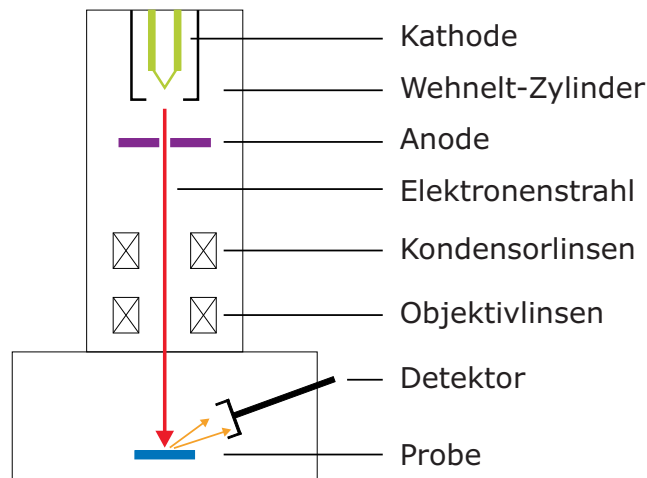


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.

### 2.2.3.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) wird zur Bestimmung der Elementzusammensetzung von Feststoffen genutzt. Das Verfahren beruht auf Effekten, die Röntgenstrahlung erzeugen. Durch die im Rasterelektronenmikroskop beschleunigten Elektronen eines Elektronenstrahls werden kernnahe Elektronen, z.B. aus der K-Schale, herausgeschlagen. Aufgrund der Relaxation von kernfernen Elektronen, z.B. aus der L-Schale, werden Röntgenquanten emittiert, deren Energie elementspezifisch ist (s. Abb. 2.6).

Der Detektor, der für die Messung bis auf wenige Millimeter an die Probe herangeführt werden kann, wird zur Rauschunterdrückung mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Da für jedes Element unterschiedliche Übergänge mit unterschiedlich hohen Wahrscheinlichkeiten möglich sind, können im bestrahlten Probenbereich enthaltene Elemente durch die Detektion der emittierten Röntgenquanten auf diese Weise identifiziert werden. Ein Rechnersystem generiert aus detektierten Messimpulsen ein EDS-Spektrum, in welchem die Impulse gegen die Energie der Quanten aufgetragen ist. Da die Lage eines Signalmusters elementspezifisch ist und dessen Intensität vom Anteil des jeweiligen Elements in der Probe abhängt, lassen sich mit dieser Methode nicht nur qualitative, sondern auch quantitative Aussagen über die Zusammensetzung treffen.

## 2.2.4 Kalorimetrische Methoden

### 2.2.4.1 Differenzkalorimetrie

Unter Kalorimetrie versteht man die Messung von Wärmemengen, die bei chemischen oder physikalischen Prozessen entweder aufgenommen (endothermer Prozess) oder abgegeben (exothermer Prozess) werden. Die Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry, DSC) gehört, wie die Differenzthermoanalyse (DTA) und die Thermogravimetrie (TG), zu den Analysemethoden, mit deren Hilfe sich thermodynamische Daten chemischer Substanzen bestimmen lassen. Im allgemeinen wird bei diesem Verfahren neben einer Probe eine Referenzsubstanz einem Temperaturprogramm unterworfen. Auf diese Weise können sowohl chemische Reaktionen (Wasserabspaltung, thermische Zersetzung) als auch physikalische Änderungen (Schmelzen, Verdampfen, Phasenumwandlung, Strukturumwandlung) erfasst werden, da diese stets mit dem Freisetzen oder der Aufnahme bestimmter Wärmemengen verbunden sind.

Es kann zwischen der dynamischen Leistungsdifferenzkalorimetrie und der dynamischen Wärmestromdifferenzkalorimetrie unterschieden werden. Im ersteren Fall werden sowohl die Probe als auch die Referenzsubstanz in thermisch isolierten Öfen platziert, die elektrisch so geregelt werden, dass in beiden jederzeit eine identische Temperatur vorherrscht. Chemische oder physikalische Änderungen der Probe wirken sich in einer im Vergleich zur Referenz erhöhten bzw. erniedrigten elektrischen Leistung als Funktion der Temperatur aus.

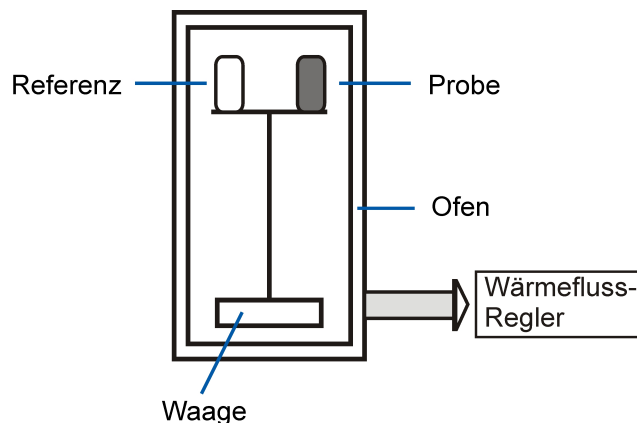


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Wärmestromdifferenzkalorimetrie.

Bei der dynamischen Wärmestromdifferenzkalorimetrie (s. Abb. 2.9) werden die Probe und die Vergleichssubstanz innerhalb eines Ofens in geeigneten Tiegeln vorgelegt, die an der Unterseite mit Temperaturfühlern versehen sind. Wird das Temperaturprogramm gestartet, der Ofen also erhitzt, fließt Wärme durch Probe und Referenz. Chemische und physikalische Umwandlungen der Probe spiegeln sich in einer Wärmestromdifferenz wider und können derart in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt werden.

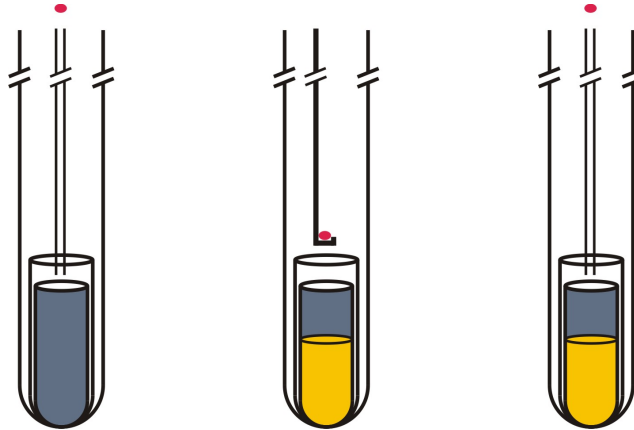
#### 2.2.4.2 Hochtemperaturkalorimetrie

Unter Hochtemperaturkalorimetrie versteht man die Messung von Wärmemengen chemischer Reaktionen bei Temperaturen oberhalb 400 °C. So lassen sich die Reaktionsenthalpien von z.B. dem Schmelzprozess eines Silicates<sup>[21]</sup>, der Oxidation eines Manganoxides<sup>[22]</sup> oder der Dehydratisierung eines Zeolithes<sup>[23,24]</sup> vergleichsweise einfach bestimmen. Die zu untersuchenden Reaktionen können jedoch auch einzelne Schritte thermodynamischer Zyklen repräsentieren. Ein literaturbekanntes Beispiel hierfür sind die in geschmolzenem Bleiborat ( $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ) gemessenen Lösungsenthalpien von Olivin und Spinell, Polymorphe von  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ <sup>[25]</sup>, mit Hilfe derer sich die Phasenumwandlungsenthalpie beider Modifikationen berechnen lässt.

Der Überbegriff Hochtemperaturkalorimetrie lässt sich in verschiedene Experimenttypen unterteilen, die schematisch in Abb. 2.10 gezeigt sind. Bei der *transposed temperature drop calorimetry* befindet sich die Reaktionskammer (bestehend aus Quarzglaskammer, Quarzglastiegel, Platintiegel und Fallrohr) im Inneren des Kalorimeters. Die Probe, in Form eines kleinen Presslings, wird bei Raumtemperatur durch das Fallrohr in den Platintiegel fallen gelassen. Als Messwert wird die Enthalpieänderung der Probe bei Erwärmung von Raumtemperatur auf Kalorimetertemperatur erhalten. Im Gegensatz dazu beinhaltet der Platintiegel bei der *solution calorimetry* ein Lösungsmittel (z.B.  $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ), welches bei Kalorimetertemperatur in Form einer Schmelze vorliegt. Zudem befindet sich der Probenpressling ebenfalls im Inneren der Reaktionskammer und wird bei Kalorimetertemperatur so lange getempert, bis das gesamte System seinen Gleichgewichtszustand erreicht hat. Erst im Anschluß daran wird der Pressling in der Schmelze aufgelöst, so dass daraus die Reaktionsenthalpie des Lösungsvorgangs der Probe in der Schmelze (Lösungswärme) erhalten wird. Die integrale Lösungswärme, die sich aus der Summe der Enthalpieänderungen aus Erwärmung von Raumtemperatur auf Kalorimetertemperatur und der Lösungswärme zusammensetzt, kann mittels *drop solution calorimetry* erhalten werden. Diese Metho-



de stellt die Kombination der bisher beschriebenen dar. Die Reaktionskammer befindet sich mitsamt Lösungsmittel im Inneren des Kalorimeters, während der Probenpressling mit Raumtemperatur durch das Fallrohr in die Schmelze fallengelassen wird.



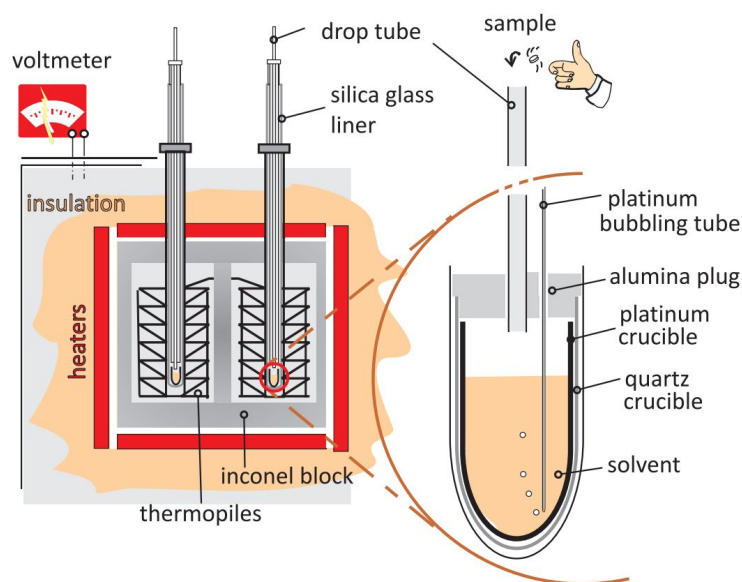
**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung verschiedener hochtemperaturkalorimetrischer Methoden: *transposed temperature drop calorimetry* (links), *solution calorimetry* (mitte), *drop solution calorimetry* (rechts).

Die hochtemperaturkalorimetrischen Messungen, die in dieser Arbeit gezeigt werden, wurden mittels *transposed temperature drop calorimetry* und *drop solution calorimetry* an der UC Davis, USA, in der Arbeitsgruppe Navrotsky durchgeführt. Hierfür wurden an der UC Davis gebaute Calvet-Zwillingskalorimeter sowie das kommerziell erhältliche Calvet-Zwillingskalorimeter Alexsys der Firma Setaram verwendet. Diese werden im Folgenden detaillierter beschrieben.

### 2.2.4.3 Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie

Das von Calvet 1948 für die Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie entwickelte Zwillingskalorimeter besteht aus zwei identischen Messzellen, die sich, jeweils von einer Thermosäule umgeben, in einem isothermen Metallblock befinden. In die Messzellen wird je ein Platintiegel, befüllt mit oxidischen Lösungsmitteln (z.B.  $3 \text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{MoO}_3$ ,  $2 \text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ), mittels geeigneter Quarzglaseinsätze eingebracht. Die Temperaturentwicklung im Inneren der Tiegel wird von Temperaturfühlern in den Thermosäulen registriert. Diese werden in Differenz betrieben, darunter versteht man die simultane Temperaturmessung an zwei Orten, von denen einer vom Wärmeumsatz der Probe unbeeinflusst bleibt. Temperaturschwankungen innerhalb des Metallblocks werden von ihm umgebenden Heizelementen kompensiert. Dies minimiert zudem eine mögliche

Verschiebung der Temperaturdifferenz-Basislinie. Da die Umgebungstemperatur für die Gesamtdauer eines Experiments als konstant angenommen werden kann und die Zeitkonstante mit 15-60 min sehr groß ist, kann von einer isoperibolen Betriebsweise gesprochen werden (s. Abb. 2.11). Zu Beginn des Experiments wird die Probe bei Raumtemperatur in einen der Tiegel fallen gelassen. Das Aufheizen und der Lösungsvorgang erzeugen eine Temperaturänderung auf dieser Seite, während der leere Tiegel als Referenz fungiert. Die daraus resultierende Temperaturdifferenz in Abhängigkeit der Zeit stellt die Messkurve dar, aus der durch Integration die Wärmemenge ermittelt werden kann.<sup>[26,27]</sup>

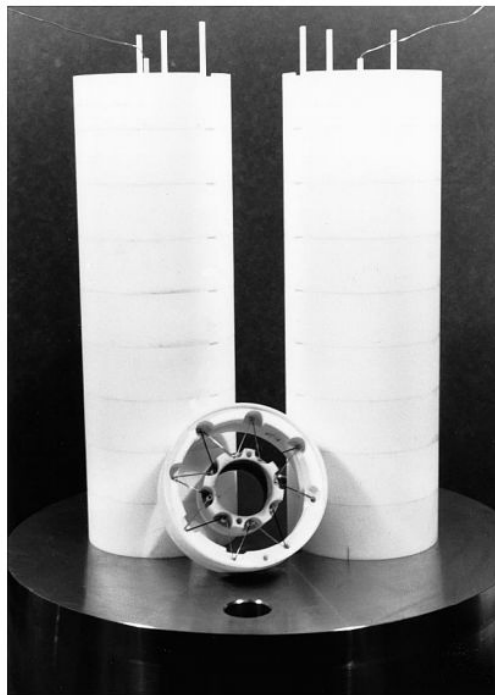


**Abbildung 2.11:** Schematische Darstellung eines Hochtemperatur-Lösungskalorimeters des Calvet-Typs und *drop solution calorimetry* Experiment.<sup>[28]</sup>

Calvet-Kalorimeter sind sehr selten und entstammen so gut wie immer dem Selbstbau, da sie bis vor einigen Jahren nicht kommerziell erhältlich waren. Aus diesem Grund gibt es weltweit sehr wenige Arbeitsgruppen, die erfolgreich Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie betreiben. Da die Ergebnisse dieses Verfahrens sowohl im Hinblick auf die Versuchsvorbereitung als auch auf die Versuchsdurchführung sehr sensibel und stark von der Erfahrung des Experimentators abhängen, werden im Folgenden der Aufbau und sämtliche Arbeitsprozeduren detailliert beschrieben.<sup>[26,27,29]</sup>

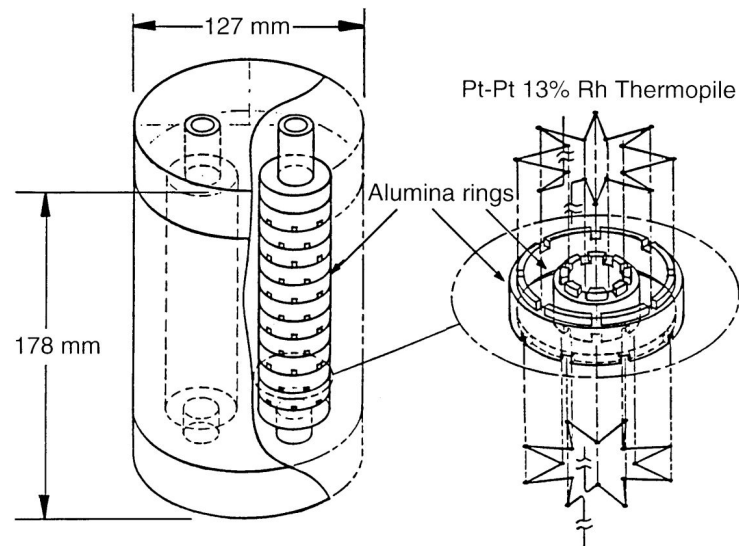
Das verwendete Calvet-Kalorimeter verfügt über zwei Thermosäulen (s. Abb. 2.12 und Abb. 2.13), die die thermischen Aktivitäten beider Probenkammern aufzeichnen.

Eine Thermosäule setzt sich aus jeweils acht übereinandergestapelten Ringen zusammen, die wiederum aus jeweils acht Thermoelementen des Typs R (Pt/PtRh) bestehen (s. Abb. 2.13). Die acht Thermoelemente jedes Rings sind sternförmig in speziell gefertigte Teile aus Korundkeramik eingebaut. Somit besteht jede Thermosäule aus 64 in Reihe geschalteten Thermoelementen. Beide Baueinheiten befinden sich, umgeben von geeignetem Isolationsmaterial, im Inneren eines Metallblocks.



**Abbildung 2.12:** Thermosäulen eines Calvet-Hochtemperatur-Kalorimeters. Zwei zusammengesetzte Thermosäulen sind im Hintergrund zu sehen. Auf dem Metallblock im Vordergrund befindet sich ein einzelner Ring einer Thermosäule.<sup>[27]</sup>

Der Metallblock besteht aus einer kreisförmigen Bodenplatte, einem zylindrischen Block sowie einer kreisförmigen Deckplatte, welche miteinander verschraubt sind. Die Bodenplatte weist zwei kreisförmige Vertiefungen auf, in welche die Sockel der Thermosäulen passgenau eingelassen werden. Zwei zylindrische Bohrungen im Mantel bieten Platz für die Thermosäulen oberhalb derer die Deckplatte positioniert ist. Diese verfügt über zwei kreisförmige Aussparungen, um die Messkammern in das Innere der Apparatur zu schieben. Der Metallblock wird von mehreren Widerstandsheizelementen umgeben, die sich sowohl ober- und unterhalb, als auch in zylindrischen Schichten um



**Abbildung 2.13:** Schematische Darstellung der Thermosäulen. Im Metallblock montierte Thermosäulen sind links gezeigt, rechts ein einzelner Ring einer Thermosäule. <sup>[27]</sup>

den Messblock befinden (s. Abb. 2.14). Auf diese Weise wird eine isotherme Umgebung beider Messkammern gewährleistet. Der gesamte Aufbau, bestehend aus Metallblock, Thermosäulen und Heizelementen nimmt eine innenzentrierte Position im Kalorimeter ein und wird großzügig von Isolationsmaterial umgeben. Um den inneren Aufbau vor äußeren Einflüssen zu schützen, befindet sich das Kalorimeter auf einem Keramikblock der auf einem eigens dafür angefertigten Betonsockel positioniert ist. Somit wird der direkte Kontakt mit dem Fußboden unterbunden. <sup>[26,27,29]</sup>

Die verwendeten Platintiegel haben eine Höhe von 8 cm und werden mittels Quarzglaseinsätzen (s. Abb. 2.15) in der richtigen Höhe innerhalb des Metallblocks positioniert und bilden auf diese Weise die Messkammer. Durch das sich wiederholende Erstarren und Schmelzen des Lösungsmittels werden die Platintiegel sehr stark strapaziert und infolgedessen leicht deformiert. Mit der Zeit können diese physikalischen Schäden dazu führen, dass die Tiegel undicht werden und Lösungsmittel verlieren. Problematisch kann dies vor allem bei Verwendung von Bleiborat sein, das bei hohen Temperaturen mit Quarzglas reagiert. Um das Quarzglasrohr zu schützen, wird der Platintiegel deshalb zunächst in einen 10 cm hohen Quarzglasstiegel eingebracht und dieser vorsichtig in das Rohr abgesenkt. Stoßschäden können dabei durch Gebrauch von Glaswolle, die zwischen den Einsätzen platziert wird, vermieden werden. Die Quarztiegel, welche die Platintiegel beinhalten, werden mittels speziell angefertigter

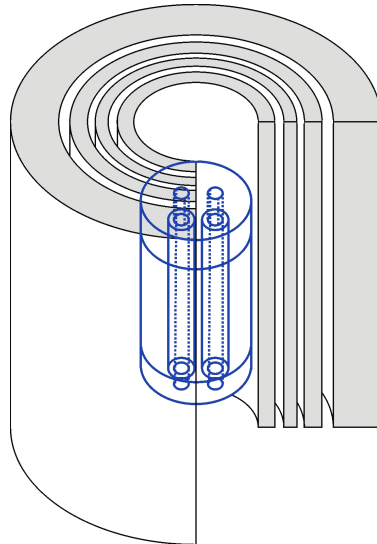


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung des Metallblocks eines Kalorimeters für die Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie.

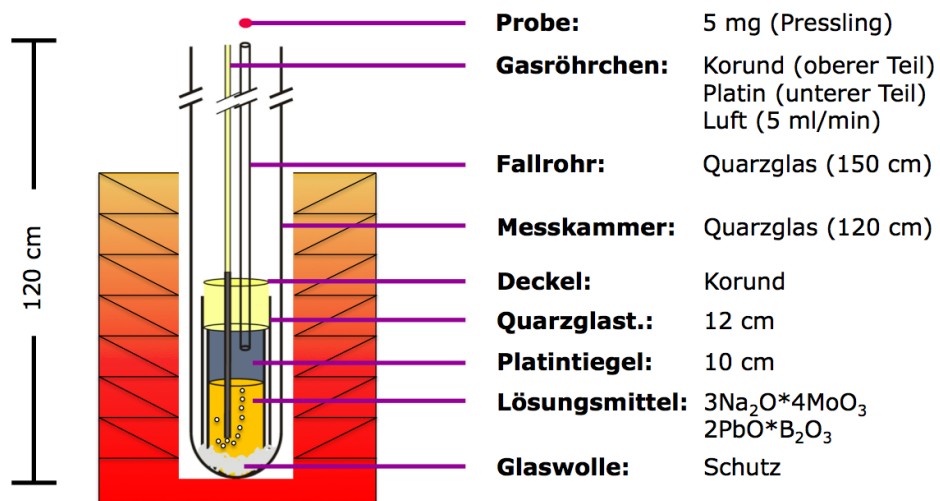


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Messkammer.

Korundstopfen deckelartig verschlossen. Zwei passgenaue Bohrungen in den Korundstopfen sorgen für den Einlass von Fallrohr und Gasröhrchen. Sowohl das Fallrohr als auch das Gasröhrchen werden gemeinsam durch das innere Quarzglasrohr geschoben und an dessen oberen Ende mittels eines Teflonstopfens und Teflonspannrades fixiert. Da sich dieser Teil der Apparatur während der Messung außerhalb des Kalorimeters befindet und somit nicht allzu hohen Temperaturen ausgesetzt ist, ist die Verwendung von Teflon unproblematisch. Diese zusammengesetzten und fixierten Teile werden vorsichtig in das äußere Quarzglasrohr eingeschoben. Dabei ist darauf zu achten, dass das Fallrohr und das Gasröhrchen den zweifach durchbohrten Korundstopfen durchdringen und sich letztendlich im Inneren des Platintiegels befinden.<sup>[26,27,29]</sup>

Das Gasröhrchen setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Der obere Teil besteht aus Korundrohr mit einem Innendurchmesser von etwa 2 mm. An dieses Rohr, welches in etwa 1 m lang ist, wird ein 20 cm langes Platinröhrchen mit einem Innendurchmesser von etwa 3 mm gesteckt und an der Steckstelle gasdicht verklebt. Um den Innendurchmesser des Platinröhrchens zu verkleinern, wird es mit Hilfe eines kleinen Schraubstocks am unteren Ende zusammengedrückt. Durchströmendes Gas sorgt für eine schnellere Auflösung der Probe und vertreibt zeitgleich freiwerdende Gase, die sich eventuell während des Lösungsvorgangs bilden.

Bevor die Quarzglas-Messkammer (Vergleich Abb. 2.15) aufgebaut werden kann, gilt es die Platintiegel mit Lösungsmittel zu befüllen. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene Lösungsmittel,  $3 \text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{MoO}_3$  und  $2 \text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ , verwendet. Exemplarisch wird nachfolgend die Befüllung mit  $2 \text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  beschrieben.

Die benötigte Gesamtmenge von 30 g wird in zwei Durchgängen je 15 g abgewogen und in den Platintiegeln plaziert. Dabei ist darauf zu achten, dass am inneren oberen Tiegelrand möglichst kein  $2 \text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  Pulver anhaftet, um eine Beschädigung des Quarzglas-Außentiegels bei hohen Temperaturen zu vermeiden. Die mit jeweils 15 g befüllten Platintiegel werden in 10 cm lange Quarzglastiegel gesteckt und anschließend in einem Rundofen auf etwa 600 °C erhitzt. Dies führt zum Aufschmelzen des Lösungsmittels. Nach etwa 15 min werden die Tiegel aus dem Ofen genommen, in einem Gestell auf Raumtemperatur abgekühlt, anschließend nochmals mit 15 g Lösungsmittelpulver befüllt und erneut für 15 min bei 600 °C getempert. Sobald auch die zweite Hälfte des Pulvers aufgeschmolzen ist, können die Tiegel auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Bleiborat ist ein bei Raumtemperatur durchsichtiges gelbes Glas, und sofern nach dem Tempervorgang zwischen Platintiegel und Quarzglas-Außentiegel

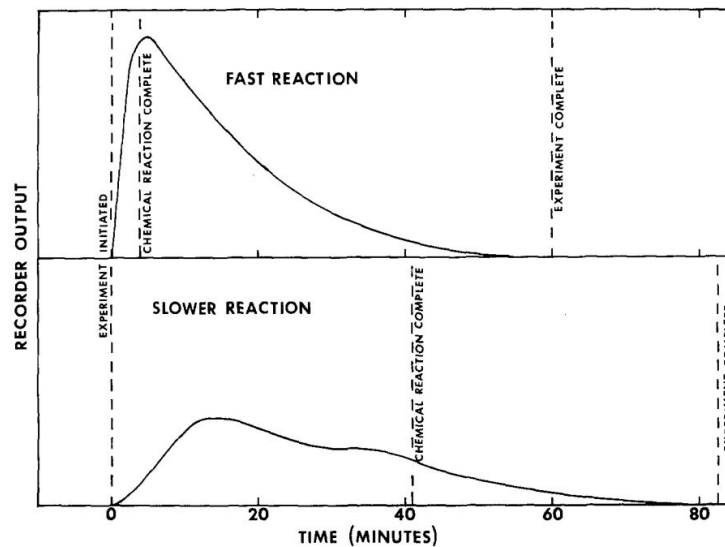
kein solches zu erkennen ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Platintiegel dicht sind.

Als nächstes werden die beiden Messkammern, bestehend aus Platintiegel, Quarzglasiegel, Glaswolle, Korundstopfen, Gasröhrchen, Fallrohr, innerem Quarzglasrohr, Teflonspannrad und äußerem Quarzglasrohr unter Verwendung von Handschuhen zusammgebaut. Nachdem in das äußere Quarzglasrohr sowie in den Quarzglasiegel etwas Glaswolle gesteckt wurde, kann der Platintiegel darin eingelassen werden. Sobald der passgenaue Korundstopfen deckelartig den Quarzglasiegel mitsamt Platintiegel verschließt, können Gasröhrchen und Fallrohr, welche mittels Teflonspannrads am inneren Quarzglasrohr fixiert sind, durch die zwei dafür vorgesehenen Bohrungen im Korundstopfen eingeschoben werden. Darauf folgt der Einbau der beiden Messkammern in das Kalorimeter. Der äußere Durchmesser der Messkammer unterscheidet sich nur um wenige Millimeter vom Innendurchmesser des Kalorimeters, zudem dehnt sich das Quarzglas unter Temperaturerhöhung aus. Aus diesem Grund erfolgt das Absenken der Messkammern in vier Schritten mit je 15-minütiger Haltezeit. Daran anschließend wird das Gasröhrchen in das inzwischen aufgeschmolzene Lösungsmittel abgesenkt und mittels der Teflonschraube des inneren Quarzglasrohres befestigt. Um eine rasche Auflösung der Probe zu gewährleisten, wird das Gasröhrchen von Luft mit einem Volumenstrom von 5 ml/min durchströmt. Luft dient ebenfalls als Spülgas für die gesamte Messkammer und wird mit 90 ml/min durch zwei Öffnungen an deren Oberseite geleitet.

Die Quarzglaseinsätze müssen mindestens 30 min in diesen Zustand belassen werden, bevor sie für die Messungen fixiert werden. Sobald sich das thermische Gleichgewicht, erkennbar an einer stabilen Basislinie, eingestellt hat, kann mit der Messung begonnen werden. Hierzu werden 5 mg sehr gründlich gemörserter Probe exakt abgewogen und mittels eines Edelstahlpresswerkzeugs mit einem Innendurchmesser von 1,5 mm zu einer kleinen Tablette gepresst. Diese wird mit Hilfe eines geeigneten Mikro-Löffelspatels durch das Fallrohr ins Lösungsmittel geworfen. Das Fallrohr darf nicht mit dem Mikro-Löffelspatel berührt werden, um das thermische Gleichgewicht nicht zu stören und die Messergebnisse nicht zu verfälschen.

Abbildung 2.16 zeigt schematisch die Messkurve eines einzelnen Lösungskalorimetrie-experiments. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  fällt der Probenpressling in das flüssige Lösungsmittel und beginnt sich aufzulösen. Damit ist unmittelbar ein thermischer Effekt zu beobachten. Die aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge wird durch die Integration der Messkurve, unter Zuhilfenahme der Kalibrierung einer Standardsubstanz

( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), berechnet. Nach Beendigung des Lösungsvorgangs relaxiert die Apparatur in ihren Gleichgewichtszustand. Ein Experiment dauert in der Regel etwa 30 min und setzt sich aus der Einstellung einer konstanten Basislinie, dem Auflösungsprozess der Probe und der Rückkehr in den thermischen Gleichgewichtszustand, zusammen. Ein aussagekräftiger Messwert ist dann gegeben, wenn von einer Probe mindestens acht einzelne Messpunkte ermittelt wurden, deren Abweichung zueinander deutlich unter 2 % liegt. Aufgrund der sehr genauen, aber auch sehr sensiblen Methode werden üblicherweise mehr als acht Messungen durchlaufen. Dabei werden die zu Tabletten gepressten Proben jeweils abwechselnd in die beiden Messkammern eingeworfen.



**Abbildung 2.16:** Schematische Messkurve eines einzelnen Hochtemperatur-Lösungs-kalorimetrieexperiments<sup>[26]</sup>.

Nach Beendigung des Experiments wird die Luftzufuhr des Gasröhrchens sowie der Luftspülung abgestellt und abgeklemmt, die Messkammern in zwei Schritten mit dazwischenliegender 15-minütiger Pause aus dem Kalorimeter gezogen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Quarzglas-einheit wird vorsichtig in ihre Einzelteile demontiert und gründlich auf Beschädigungen und ausgelaufenes Lösungsmittel untersucht. Die Platintiegel werden im 600 °C warmen Rundofen erhitzt, so dass nach 15 min das aufgeschmolzene Lösungsmittel ausgegossen werden kann. Rest-rückstände in den Platintiegeln werden entfernt, indem diese in einem 1:1-Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure und vollentsalztem Wasser bei 100 °C mehrere Tage eingelagert und währenddessen wiederholt ausgespült werden. Das innere und das



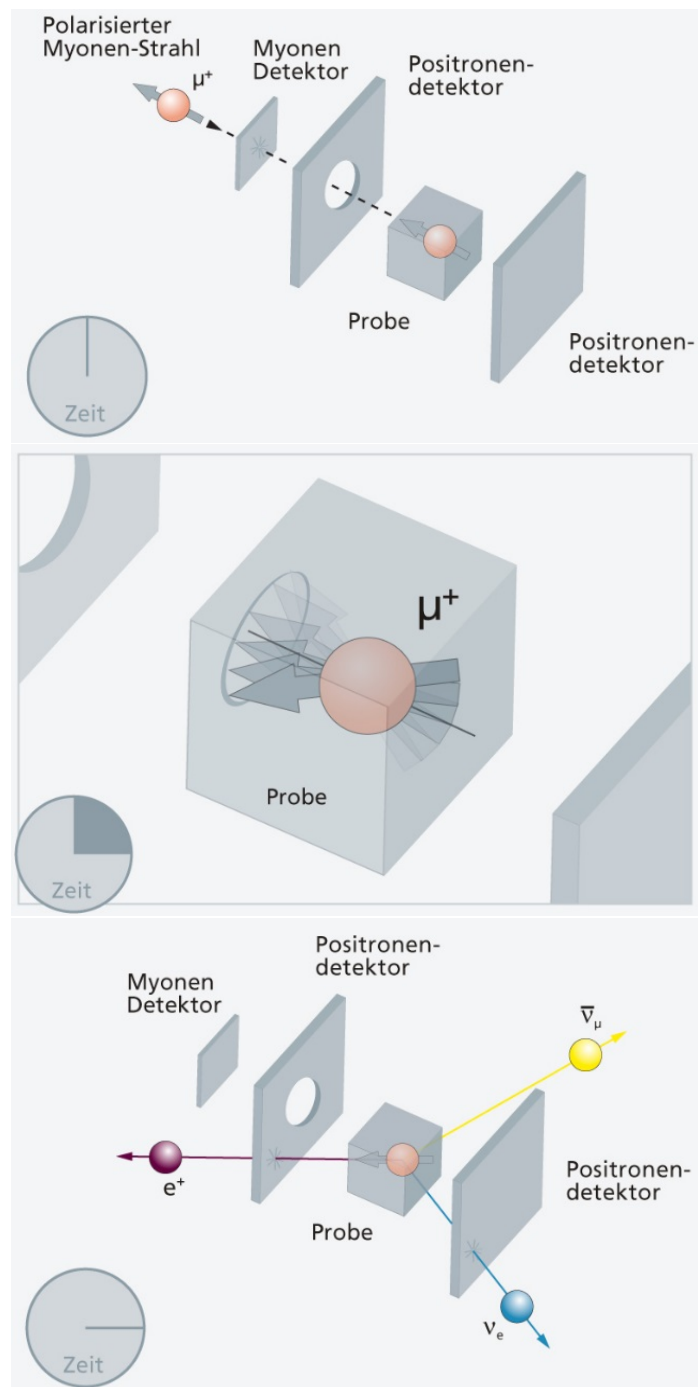
äußere Quarzglasrohr können bei fachgerechter Benutzung über mehrere Monate verwendet werden. Im Gegensatz dazu werden die Quarzglasiegel nach einmaliger Nutzung nicht mehr verwendet, da sie meist von Bleiborat angegriffen werden und als Konsequenz dessen weiße Trübungen aufweisen. Die Fallrohre sind ebenfalls Verbrauchsmaterialien, deren beschädigten Stellen abgeschnitten werden, bevor sie für weitere Experimente eingesetzt werden.

### 2.2.5 Myonen-Spin-Relaxations-Spektroskopie

Carl D. Anderson entdeckte 1936 bei der Untersuchung von kosmischer Strahlung erstmals Myonen<sup>[30]</sup>. Diese Elementarteilchen sind, ebenso wie Elektronen, negativ geladen und besitzen einen halbzahligen Spin. Allerdings ist die Masse eines Myons deutlich größer als die eines Elektrons. Myonen ( $\mu^-$ ) gehören, genau wie Antimyonen ( $\mu^+$ ) und Elektronen, zur Klasse der Leptonen. Im Vergleich zu Atomkernen verfügen Myonen über ein sehr großes gyromagnetisches Verhältnis, wodurch sie bestens dafür geeignet sind, lokale Magnetfelder im Festkörper zu untersuchen. In der Praxis werden die für die  $\mu$ SR-Messung notwendigen Myonen erzeugt, indem ein hochenergetischer Protonenstrahl ( $E > 500$  MeV) auf ein geeignetes Target auftrifft. Dabei werden positive Teilchen, Pionen, generiert, die wiederum nach einer Lebensdauer von 26 ns in ein Antimyon und ein Myonneutrino (Zweikörperzerfall) zerfallen. Antimyonen, die aus solchen Pionen entstehen, weisen eine definierte kinetische Energie und einen definierten Impuls auf. Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft besteht darin, dass aufgrund der Paritätsverletzung des Pionzerfalls der Spin der entstandenen Antimyonen antiparallel zum Impuls ausgerichtet ist. Die sich vom Target entfernenden Myonen sind zu nahezu 100 % spinpolarisiert. Ein geeigneter Apparaturaufbau ermöglicht es, diese Myonen mit Hilfe von elektrischer Spannung auf eine definierte Geschwindigkeit zu bringen und somit direkt deren Eindringtiefe in die Probe zu beeinflussen. Anfangs noch zu 100 % spinpolarisiert, wechselwirkt das Magnetfeld der Probe mit dem magnetischen Moment der Myonen. Nach  $2,2 \mu\text{s}$  zerfallen die Antimyonen in ein Positron, ein Antimyonneutrino und ein Elektronenneutrino (Dreikörperzerfall). Der anfangs diskrete Wert der Energie und des Impulses des Positrons ist nicht mehr gegeben und das Positron wird entsprechend einer bestimmten Winkelverteilung emittiert.

Abb. 2.17 zeigt das Prinzip einer  $\mu$ SR-Messung. Der Myonenstrahl wird auf die Probe, die sich zwischen einem Myonendetektor und einem Positronendetektor befindet, gerichtet, so dass Myonen in die Probe implantiert werden. Sobald der polarisierte Myonenstrahl den Myonendetektor passiert, wird eine Stoppuhr gestartet. Nach der

Implantation der Myonen in die Probe und dem damit einhergehenden Dreikörperzerfall der Myonen in Positronen, Antimyonenneutrinos und Elektronenneutrinos werden die Positronen zeit- und winkelaufgelöst mit dem Positronendetektor nachgewiesen und die Stoppuhr angehalten. Eine Messung läuft so lange, bis die erforderliche Anzahl an Zählereignissen (vorzugsweise mindestens einige 100.000 für eine verbesserte Statistik bei langen Zeiten) registriert ist. Anhand der Asymmetrie, also der Differenz der Zählraten aus Myonen- und Positronendetektor, werden die Proben charakterisiert. Aus der zeitabhängigen Winkelverteilung der Positronendetektion können Rückschlüsse über die magnetischen Eigenschaften der untersuchten Probe erhalten werden. Vor der Implantation sind alle Myonen spinpolarisiert und präzidieren dementsprechend mit derselben Lamorfrequenz. Ist die untersuchte Probe magnetisch homogen, so werden die Positronen nur in einem bestimmten Winkel detektiert. Wird die Probe z.B. aufgrund von Temperaturänderungen supraleitend und damit magnetisch inhomogen, so verlieren die implantierten Myonen ihre Kohärenz. Dies führt dazu, dass sie mit unterschiedlichen Lamorfrequenzen präzidieren, was wiederum zu einer Winkelverteilung der Positronenmessung führt.



**Abbildung 2.17:** Prinzip des  $\mu$ SR-Experiments. Polarisierte Myonen werden in die Probe implantiert und bleiben auf Zwischengitterplätzen stecken (oben). Durch das magnetische Feld beginnt die Achse des Myons zu rotieren (Mitte). Zerfall in ein Positron und zwei Neutrinos (unten).<sup>[31]</sup>

---

---

## 3 Spezieller Teil

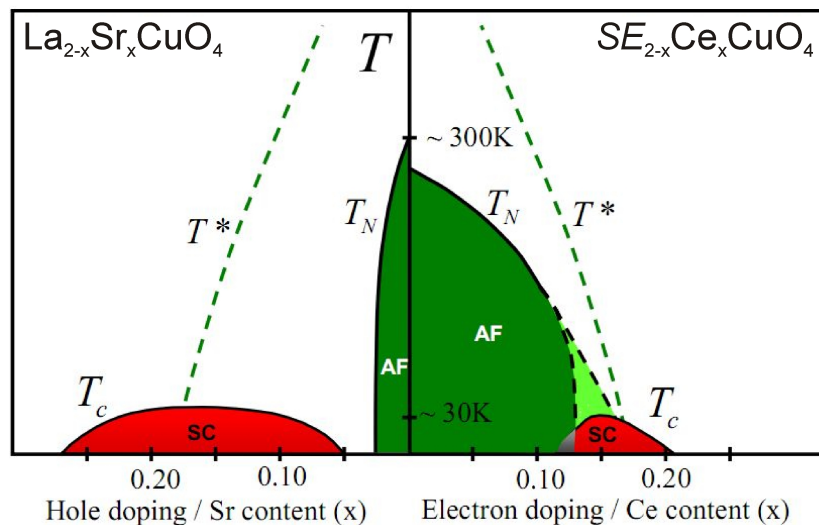
### 3.1 Stand der Literatur

Die Substanzklasse der Cuprate ist aufgrund der supraleitenden Eigenschaften einiger ihrer Vertreter ein sehr interessantes und intensiv untersuchtes Forschungsgebiet. Die Entdeckung von Supraleitung in  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ <sup>[1]</sup> mit einer Sprungtemperatur von 30 K stellte einen Durchbruch dar, da es die erste Kupferoxid-haltige Verbindung mit solchen Eigenschaften war. Zudem glaubte man noch Jahre zuvor, dass Sprungtemperaturen 30 K nicht übersteigen würden<sup>[32]</sup>. Durch die damit verbundene Intensivierung der Forschung auf dem Gebiet der Kupferoxid-haltigen Hochtemperatursupraleiter gelang es, eine Vielzahl an neuen Verbindungen mit Sprungtemperaturen bis 138 K synthetisieren zu können. Tabelle 3.1 zeigt eine kleine Auswahl dieser<sup>[33]</sup>.

**Tabelle 3.1:** Sprungtemperaturen ausgewählter supraleitender Cuprate<sup>[33]</sup>.

Verbindung	Sprungtemperatur /K
$\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	39
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x(\text{Ba}_x)\text{CuO}_4$	35
$\text{La}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_2\text{O}_6$	60
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	93
$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	80
$\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$	93
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	10
$\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$	92
$\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	128
$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$	30
$\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$	40
$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$	110

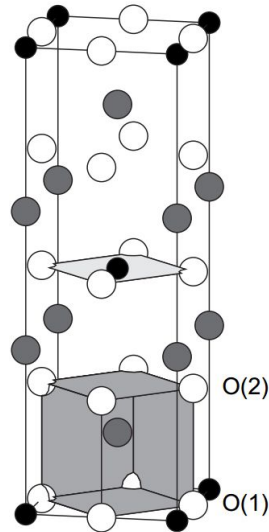
Die bisherigen Untersuchungen auf dem Gebiet der Hochtemperatursupraleiter und der Vergleich der Phasendiagramme (s. Abb. 3.1<sup>[34]</sup>) von loch- und elektronendotierten Cupraten zeigen eine Asymmetrie. Im Gegensatz zu lochdotiertem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  hat elektronendotiertes  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  einen antiferromagnetischen Bereich, der zu höheren Dotierungskonzentrationen reicht. Zugleich ist die Region, in der Supraleitung beobachtet wird, deutlich kleiner. Während in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  supraleitende Eigenschaften in einem Bereich von  $0,05 < x < 0,27$  beobachtet werden, wird diese Eigenschaft im Falle von  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  lediglich in einem Bereich von  $0,11 < x < 0,21$  erreicht. Die Ursache der asymmetrischen Ausdehnung kann zum einen in der Dotierungsart, zum anderen an den unterschiedlichen Mutterverbindungen liegen. Zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen waren  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  auf der lochdotierten Seite und  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  bzw.  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  auf der elektronendotierten Seite bestens untersucht und sehr gut zugänglich<sup>[6,35]</sup>. Diese Verbindungen werden entweder aus den jeweiligen Oxiden durch klassische Festkörpersynthesen bei Temperaturen oberhalb  $1000^\circ\text{C}$  an Luft als phasenreine Volumenproben erhalten oder mittels Molekularstrahlepitaxie in Form von dünnen Schichten abgeschieden.



**Abbildung 3.1:** Phasendiagramme von lochdotiertem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (links) und elektronendotiertem  $\text{SE}_2\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $\text{SE} = \text{Nd}$ ) (rechts)<sup>[34]</sup>.

Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{SE}_2\text{CuO}_4$  mit  $\text{SE} = \text{La-Tm}$  kristallisieren in unterschiedlichen Strukturen. Seltenerd-cuprate  $\text{SE}_2\text{CuO}_4$  mit  $\text{SE} = \text{Nd, Pr, Sm, Eu}$  und  $\text{Gd}$  kristallisieren im  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -Strukturtyp. Diese Modifikation wird auch als  $T'$  bezeichnet und lässt sich für kleinere Kationen ( $\text{Tb-Tm}$ ) nur unter Hochdruck

darstellen. Im Falle von noch kleineren Ionenradien (Yb, Lu) sind keine analogen Verbindungen in der Literatur bekannt.  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  lässt sich ebenfalls nicht durch klassische Hochtemperatursynthese erhalten.

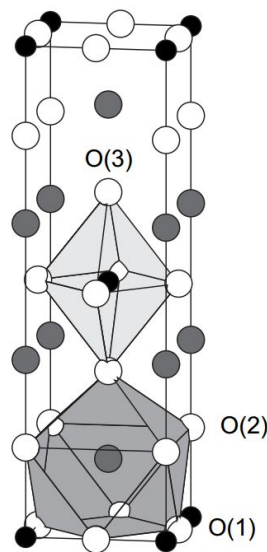


**Abbildung 3.2:** Elementarzelle von  $T'$ - $\text{SE}_2\text{CuO}_4$ ; schwarz = Kupfer, grau = Seltenerdmetall, weiß = Sauerstoff. Abbildung erstellt mit dem Programm Diamond<sup>[36]</sup>.

Seltenerdcuprate in der  $T'$ -Modifikation kristallisieren im tetragonalen Kristallsystem (Raumgruppe  $I4/mmm$ , Nr. 139). Typische Gitterparameter betragen je nach Ionengröße des Lanthanoids  $a = b \approx 3,95 \text{ \AA}$  und  $c \approx 12,20 \text{ \AA}$ . In der  $T'$ -Modifikation ist das Kupferion quadratisch-planar von Sauerstoffatomen umgeben. Diese Sauerstoffatomquadrate sind eckenverknüpft und bilden  $\text{CuO}_2$ -Schichten. Die restlichen Sauerstoffionen bilden eine zweite planare Schicht ( $z = 0,25$  und  $z = 0,75$ ). Auf diese Weise ergibt sich für die Lanthanoidionen eine 8-fache (würfelförmige) Umgebung aus Sauerstoffionen.

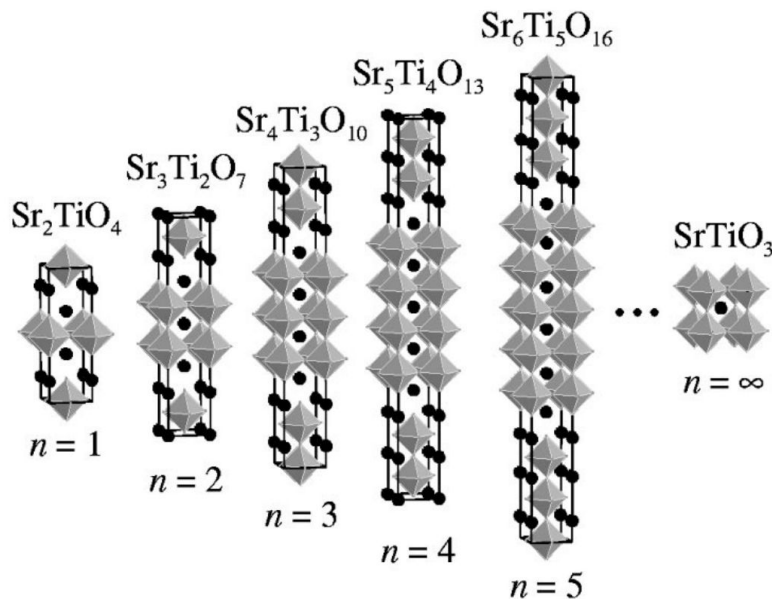
Die in der Literatur als T-Phasen benannten Verbindungen kristallisieren im  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Strukturtyp (s. Abb. 3.3). Dieser Strukturtyp leitet sich vom Perowskit-Typ  $\text{ABO}_3$  ab. Wenn AO in  $\text{ABO}_3$  eingebaut wird, ändert sich die Zusammensetzung zu  $\text{A}_2\text{BO}_4$  (Ruddlesden-Popper-Phase<sup>[37,38]</sup>). Wenn die Struktur dieser Phase aus alternierenden Schichten des Perowskit-Typs ( $\text{ABO}_3$ ) und des Kochsalz-Typs (AO) besteht, ergibt sich daraus die sogenannte T-Phase. Ruddlesden-Popper-Phasen werden mit der allgemeinen Formel  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  beschrieben, wobei diese auch als  $(\text{AO}) \cdot (\text{ABO}_3)_n$  formuliert

werden kann, um die zwei unterschiedlichen Schichten hervorzuheben. In Abbildung 3.4 sind drei Beispiele für  $n = 1, 2, 3$  gezeigt. Die Perowskitschichten können unterschiedlich dick sein, wobei zwei aufeinanderfolgende Schichten um  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$  zueinander versetzt sind. Es ergeben sich tetragonale Elementarzellen (Raumgruppe  $I4/mmm$ , Nr. 139). Obwohl die T'-Modifikation in der gleichen Raumgruppe kristallisiert, unterscheiden sich die T und T'-Struktur. Im  $K_2NiF_4$ -Typ sind die Kupferionen nicht quadratisch-planar, sondern oktaedrisch von vier äquatorialen und zwei apikalen Sauerstoffionen umgeben. Die Sauerstoffoktaeder einer Schicht sind entlang der  $c$ -Achse ausgerichtet und über Ecken miteinander verknüpft, während die Sauerstoffoktaeder zueinander versetzter Perowskitschichten nicht miteinander verbunden sind. Auf diese Weise entstehen Oktaederschichten, aber kein Netzwerk eckenverknüpfter Oktaeder. Die Lanthanoidionen sind nicht wie in der T'-Struktur würfelförmig von Sauerstoff umgeben, sondern 9-fach (4+4+1) in Form eines einfach überdachten Antiprismas.  $La_2MO_4$  mit  $M = Cu, Ni$  kristallisieren oberhalb von 535 K (Cu)<sup>[39]</sup> bzw. 770 K (Ni)<sup>[40]</sup> in diesem Strukturtyp.



**Abbildung 3.3:** Elementarzelle von T- $SE_2CuO_4$ ; schwarz = Kupfer, grau = Seltenerdmetall, weiß = Sauerstoff. Abbildung erstellt mit dem Programm Diamond<sup>[36]</sup>.

In den 1960er Jahren glaubte man, dass Seltenerdcuprate  $SE_2CuO_4$  mit  $SE = La-Gd$  im  $K_2NiF_4$ -Typ kristallisieren. Spätere Untersuchungen an  $La_2CuO_4$ -Einkristallen ergaben jedoch, dass die Struktur orthorhombisch verzerrt ist<sup>[42,43]</sup> (s. Abb. 3.5). Die-

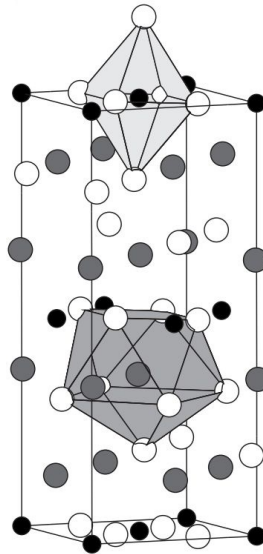


**Abbildung 3.4:** Beispiele von Ruddlesden-Popper Phasen  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  mit  $n=1$  ( $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ),  $n=2$  ( $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ),  $n=3$  ( $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ),  $n=4$  ( $\text{Sr}_5\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ ),  $n=5$  ( $\text{Sr}_6\text{Ti}_5\text{O}_{16}$ ). Abbildung aus<sup>[41]</sup>.

se Modifikation wird im Folgenden als T\*-Struktur benannt. Genau wie im  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Strukturtyp sind die Kupferionen oktaedrisch von Sauerstoffionen umgeben, mit dem Unterschied, dass die Sauerstoffoktaeder nicht mehr perfekt entlang der  $c$ -Achse ausgerichtet, sondern leicht gekippt sind. Dabei sind nicht nur die apikalen Sauerstoffionen, die die Spitzen der  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder bilden, versetzt, sondern auch die vier äquatorialen Sauerstoffionen, welche die Basisfläche des Oktaeders bilden. Die Koordinationssphäre der Lanthanionen ist im Vergleich zum  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ unverändert und besteht immer noch aus einem einfach überdachten Antiprisma.

Während die Lochdotierung für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  mit Barium<sup>[44]</sup>, Strontium<sup>[7]</sup> und Calcium<sup>[45]</sup> für phasenreine Volumenproben mit der T-Modifikation gelingt, ist die Elektrendotierung mit Cer oder Thorium für ein Volumenmaterial, das im T'-Strukturtyp kristallisiert, nicht beschrieben.  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  konnte jedoch in der T'-Modifikation durch Molekularstrahlepitaxie<sup>[9-11]</sup> in Form dünner Schichten abgeschieden werden. Untersuchungen an dünnen Schichten von  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  und  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ <sup>[46]</sup> (s. Abb. 3.6) zeigen eine Begrenzung des supraleitenden Bereiches auf kleinere Dotierungskonzentrationen. Ähnlich wie im Phasendiagramm von  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  wird im Falle von  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  Supraleitung in einem Bereich von

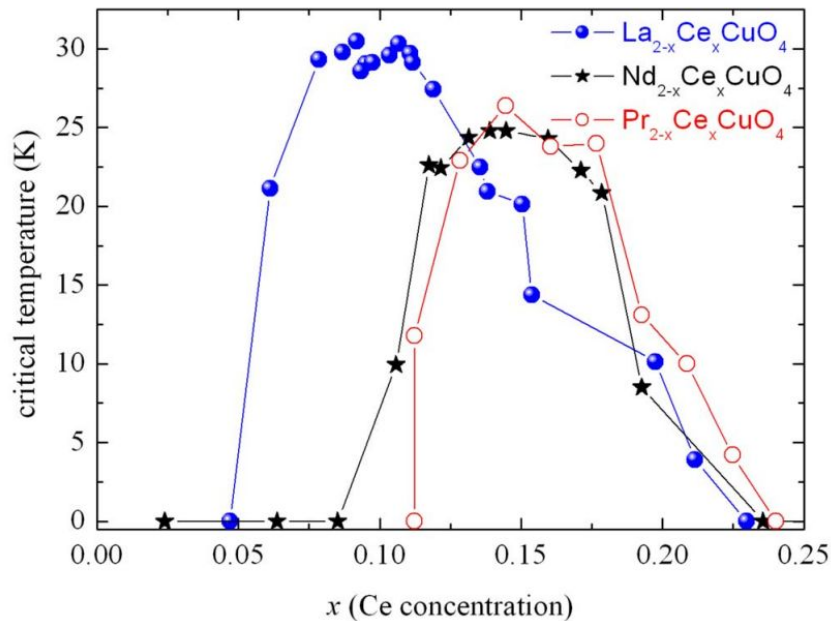




**Abbildung 3.5:** Elementarzelle von orthorhombischem  $T^*$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ; schwarz = Kupfer, grau = Lanthan, weiß = Sauerstoff. Abbildung erstellt mit dem Programm Diamond<sup>[36]</sup>.

$0,05 < x < 0,23$  beobachtet. Der Literatur zufolge müssen nicht-supraleitende Proben reduziert werden, damit auf diese Weise Supraleitung erreicht wird<sup>[47]</sup>. Eine mögliche Teilbesetzung apikaler Sauerstoffpositionen in der  $T^*$ -Struktur wird dafür verantwortlich gemacht, dass die nicht-reduzierten Verbindungen nicht-supraleitend sind. Wird Sauerstoff entfernt, so können supraleitende Eigenschaften für diese Verbindungen beobachtet werden. Die während der Reduktion entfernte Menge an Sauerstoff ist im Falle von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$  bzw.  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  ( $0,01 < \delta < 0,04$ ) recht gering<sup>[48-51]</sup>.

Untersuchungen mittels Neutronenbeugung an  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  zeigten, dass der Reduktionsschritt tatsächlich die Besetzung der apikalen Sauerstoffposition herabsetzt, während die Besetzung der restlichen Sauerstoffpositionen sich von unreduzierten (nicht-supraleitenden) und reduzierten (supraleitenden) Proben kaum unterscheidet<sup>[50,52,53]</sup>. Studien an der Mutterverbindung  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  zeigen an unbehandelten Proben eine Unterbesetzung an Sauerstoff von etwa 2,5 %, sowohl für die O(1)- als auch für die O(2)-Position. Nach Oxidation dieser Verbindung ist die O(1)-Position vollständig besetzt, die O(2)-Position immer noch 2,5 % unterbesetzt und die apikale Sauerstoffposition O(3) gänzlich unbesetzt<sup>[54]</sup>. Neutronenbeugungsuntersuchungen an  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -Einkristallen zeigen für oxidierte Proben eine Besetzung von 0,1 für die O(3)-Position, welche durch den Reduktionsschritt auf 0,04 herabgesetzt



**Abbildung 3.6:** Phasendiagramme von supraleitendem  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  und  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  [46].

wird. Die O(1)- und O(2)-Positionen sind, unabhängig davon, ob die Kristalle reduziert oder oxidiert wurden, nicht vollständig besetzt [55]. Im Vergleich zu undotierten  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -Einkristallen zeigen elektronendotierte  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Einkristalle eine O(3)-Besetzung von 0,06(1) (oxidierte Probe) und 0,04(1) (reduzierte Probe) [56]. Welche Rolle die Besetzung bzw. Nichtbesetzung für die supraleitenden Eigenschaften in diesen Verbindungen spielt, ist nicht abschließend geklärt. Solche Untersuchungen werden mittels Neutronenbeugung durchgeführt und erfordern große Probenmengen (5 g). Mittels Hochtemperatursynthese sind lediglich gemischte Verbindungen des Typs  $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_4$  als Volumenmaterial in der T'-Modifikation zugänglich [57], nicht aber  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . Durch Niedertemperatursynthesen bei etwa 400 °C unter Nutzung eines Flussmittels (KOH/NaOH) gelang es erstmals,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  als Volumenprobe in der T'-Modifikation zu erhalten [58,59]. Der Ionenradius von  $\text{La}^{3+}$  (K.Z. 8) beträgt 116 pm [60], der Ionenradius von  $\text{Na}^+$  118 pm [60]. Durch das Flussmittel KOH/NaOH kann es jedoch zu einem Einbau von  $\text{Na}^+$  in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  gekommen sein.

## 3.2 Praseodymcuprat

### 3.2.1 Hochtemperatursynthese von $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$

$\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  wurde gemäß literaturbekannter Vorschrift<sup>[61]</sup> mittels Hochtemperatursynthese als phasenreine Volumenprobe synthetisiert. Hierzu wurden zunächst 10,4187 g  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (Chempur 99,9 %) und 2,4261 g CuO (Fluka >99 %) auf einer Analysenwaage genau abgewogen und anschließend in einem Achatmörser innig homogenisiert. Im Anschluß wurden mit Hilfe einer hydraulischen Presse 50 Tabletten mit einer Masse von jeweils etwa 250 mg hergestellt. Diese wurden in einem 7 cm langen, 2 cm breiten und 2 cm hohen Korundschiffchen platziert. Hierbei empfiehlt es sich, die Presslinge nicht liegend, sondern nebeneinander stehend zu positionieren, da sie sonst bei den hohen Temperaturen mit dem Korundschiff verbacken und dieses nach der Reaktion unbrauchbar wird. Zuletzt wird das Schiffchen in einen Muffelofen gelegt und vier Tage bei 1100 °C thermisch behandelt. Nachdem der Ofen auf etwa 200 °C abgekühlt war, wurde er geöffnet und das Korundschiffchen herausgezogen. Hatte es Raumtemperatur erreicht, wurden die tiefschwarzen Presslinge mit Spatel/Pinzetten entnommen, in kleinen Stückzahlen in einen Achatmörser gelegt und verrieben.

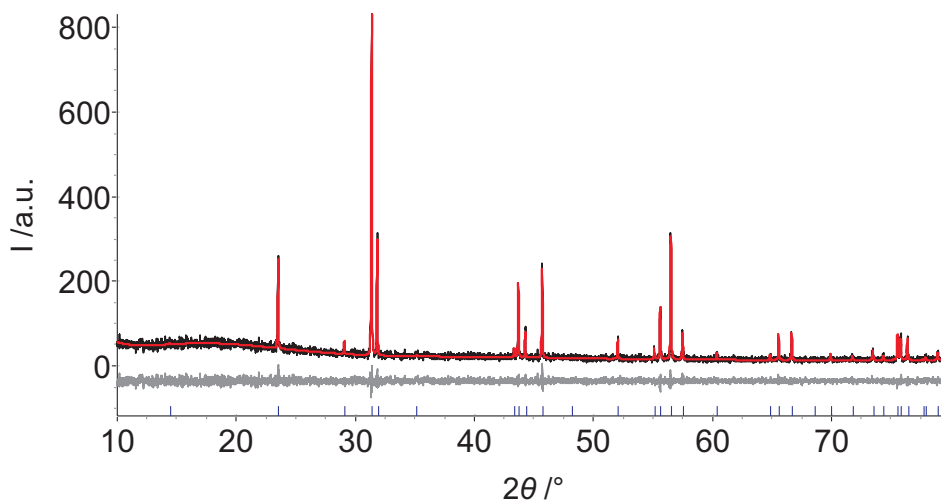
### 3.2.2 Charakterisierung von $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$

#### 3.2.2.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Charakterisierung mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie wurde auf einem STADI P (Fa. STOE, Darmstadt) Röntgenpulverdiffraktometer mit monochromatischer Kupfer-Strahlung ( $\lambda = 154,057$  pm) in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Hierfür wurde eine Probenmenge von wenigen Milligramm auf röntgenamorphes Klebeband (Fa. Scotch) aufgebracht, dieses mittels geeignetem Halter fixiert und vermessen. Zur Identifikation des Produktes wurden mit Hilfe des Programms STOE WinXPOW<sup>[20]</sup> literaturbekannte Reflexmuster mit dem gemessenen Diffraktogramm verglichen. Aufgrund sehr scharfer Reflexe kann von einer hohen Kristallinität dieser Probe ausgegangen werden. Ein flacher Hügel bei niedrigen Beugungswinkeln wird durch die Nutzung des Klebestreifens hervorgerufen und ist bei sämtlichen Messungen dieser Art zu beobachten. Das Programm STOE WinXPOW<sup>[20]</sup> bietet zwar die Möglichkeit, den Untergrund der Messung abzuziehen, jedoch wurde darauf verzichtet. Alle gemessenen Reflexe ließen sich dem in der Literatur hinterlegten Datensatz zuordnen,

so dass von einem phasenreinen Produkt ausgegangen werden kann.

Die mittels Rietveld-Methode auf Basis des Strukturmodells von  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ <sup>[61]</sup> an das beobachtete Diffraktogramm angepasste Kurve zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen Literatur und hier beschriebenem Experiment (s. Abb. 3.7). Zunächst wurden die Profil- und Untergrundfunktionen, daran anschließend die Gitterparameter und der Nullpunkt, freigegeben und angepasst. Besetzungsfaktoren sowie Orts- und Auslenkungsparameter wurden ebenfalls verfeinert, jedoch erst nachdem die zuvor ermittelten Größen festgehalten wurden. Bei der Verfeinerung der Auslenkungsfaktoren ist darauf zu achten, dass diese niemals zeitgleich mit den Orts- und Besetzungsparametern freigegeben werden, da sonst physikalisch unsinnige Werte erhalten werden können. Sofern die zuvor freigegebenen und angepassten Faktoren konstant waren, wurden diese schrittweise in mehreren Durchgängen freigegeben und zeitgleich verfeinert. Der Vergleich sämtlicher literaturbekannter Gitter- und Messparameter mit der eigenen Probe auf Basis von Röntgendaten ist in Tabelle 3.2 gezeigt. Eine Übersicht über die Atompositionen findet sich in Tabelle 3.3.



**Abbildung 3.7:** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode basierend auf dem Strukturmodell von  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ <sup>[61]</sup>; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen.

Tabelle 3.2: Gitter- und Messparameter von  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ .

Parameter	Literatur <sup>[61]</sup>	diese Arbeit
Summenformel	$\text{Pr}_2\text{CuO}_4$	$\text{Pr}_2\text{CuO}_4$
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mmm$ (Nr. 139)	$I4/mmm$ (Nr. 139)
Gitterparameter /Å	$a = 3,9615(1)$ $c = 12,2140(5)$	$a = 3,96025(6)$ $c = 12,2355(3)$
Volumen der Elementarzelle /Å <sup>3</sup>	191,68	191,897(7)
kristallographische Dichte /g/cm <sup>3</sup>	-	7,0847(3)
Temperatur /K	298	298
Wellenlänge /Å	2,371	1,540596
Verfeinerungsbereich $2\theta$ /°	18 - 118	10 - 80
Nullpunktverschiebung $2\theta$ /°	-	0,0000(3)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	-	11
$R_{wp}$	6,5	7,98
$R_p$	-	5,11
$R_{BRAGG}$	-	3,942
GOF	-	1,79

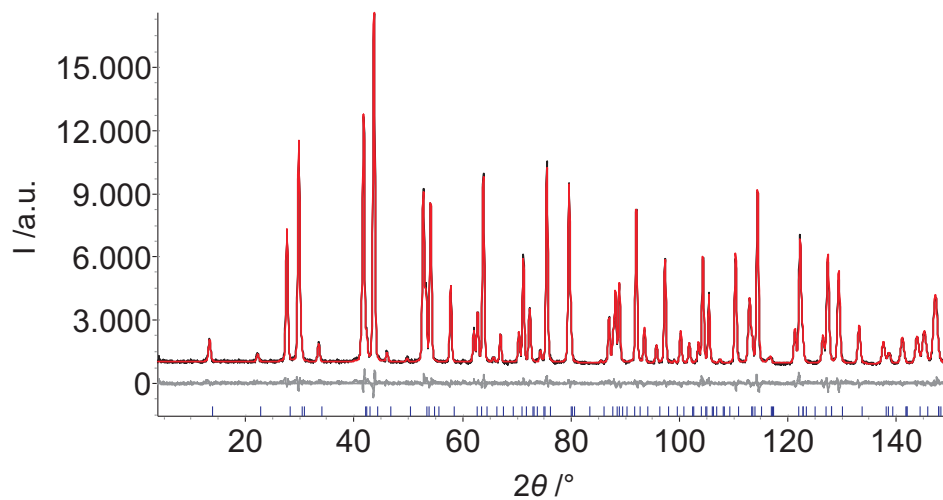
Die experimentell ermittelten Daten stehen in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Ergebnissen. Bei Betrachtung der Gitterparameter sind kleine Abweichungen zu erkennen. So ist  $c$  etwas größer und  $a$  etwas kleiner als die in der Literatur publizierten Gitterparameter.

**Tabelle 3.3:** Atompositionen von  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ , Literaturdaten<sup>[61]</sup> (oben) und eigene Daten (unten).

Atom	Wyckoff-Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
Pr	4e	0	0	0,3512(2)	1	0,2(1)
Cu	2a	0	0	0	1	0,6(1)
O1	4c	0	0,5	0	1	0,4(1)
O2	4d	0	0,5	0,25	1	0,3(1)
Pr	4e	0	0	0,3517(2)	1	0,01(5)
Cu	2a	0	0	0	1	1,0(2)
O1	4c	0	0,5	0	1	0,3(4)
O2	4d	0	0,5	0,25	1	2,9(5)

### 3.2.2.2 Neutronen-Pulverdiffraktometrie

Um die Zusammensetzung und Struktur von  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  zu validieren, wurde die Probe mit Neutronenstrahlung (HRPT, 298 K,  $\lambda = 2,371 \text{ \AA}$ , Vanadiumbehälter mit 6 mm Durchmesser) pulverdiffraktometrisch untersucht. Die Verfeinerung mittels Rietveld-Methode wurde auf Basis von  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  <sup>[61]</sup> durchgeführt (s. Abb. 3.8).



**Abbildung 3.8:** Pulverdiffraktogramm (Neutronenbeugung) von  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode basierend auf dem Strukturmodell von  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  <sup>[61]</sup>, schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Difraktogramm; blaue Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen.

Auch hier wurden zunächst die Profil- und Untergrundfunktionen freigegeben und angepasst, bevor die Gitterparameter und der Nullpunkt verfeinert wurden. Besetzungsfaktoren sowie Orts- und Auslenkungsparameter wurden verfeinert, indem die zuvor angepassten Werte festgehalten wurden. Die Auslenkungsfaktoren wurden unabhängig von Orts- und Besetzungsparametern freigegeben. Sofern die zuvor freigegebenen und angepassten Faktoren konstant waren, wurden diese schrittweise in mehreren Durchgängen freigegeben und zeitgleich verfeinert. Um die Besetzung der apikalen Sauerstoffposition zu diskutieren, wurde zuletzt die O(3)-Position dem verwendeten Strukturmodell manuell beigefügt und deren  $z/c$ -Position entsprechend einer physikalisch sinnvollen Cu-O-Bindungslänge auf einen Wert von  $z/c = 0,2$  festgehalten. Der hier verwendete Ortsparameter mit  $z/c = 0,2$  entspricht einer Cu-O Bindungslänge

von etwa 2,4 Å, die bei anderen Cupraten beobachtet wird. Anschließend wurde der Besetzungsparameter verfeinert und dabei zu 0,0001(2) ermittelt. Der Vergleich zwischen Literaturdaten und der hier beschriebenen Probe ist in Tabelle 3.4 zu finden.

**Tabelle 3.4:** Gitter- und Messparameter von Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (Neutronendaten).

Parameter	Literatur <sup>[61]</sup>	diese Arbeit
Summenformel	Pr <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	Pr <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	<i>I4/mmm</i> (Nr. 139)	<i>I4/mmm</i> (Nr. 139)
Gitterparameter /Å	$a = 3,9615(1)$ $c = 12,2140(5)$	$a = 3,96002(2)$ $c = 12,2367(1)$
Volumen der Elementarzelle /Å <sup>3</sup>	191,68	191,894(3)
kristallographische Dichte /g/cm <sup>3</sup>	-	7,08521(9)
Temperatur /K	298	298
Wellenlänge /Å	2,371	1,494
Verfeinerungsbereich $2\theta$ /°	18 - 118	14 - 160
Nullpunktverschiebung $2\theta$ /°	-	-0,6337(6)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	-	1
$R_{wp}$	6,5	4,05
$R_p$	-	3,10
$R_{BRAGG}$	-	1,172
GOF	-	1,67

Die mittels Neutronenbeugung experimentell ermittelte Daten stehen in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Ergebnissen. Leidglich der Gitterparameter  $c$  ist etwas größer als in der Literatur beschrieben. Die verfeinerten Atompositionen auf Basis von Neutronendaten sind in Tabelle 3.5 gezeigt. Die manuell eingefügte O3-Position wurde trotz freiem Ortsparameter  $z/c$  an dieser Stelle nicht frei verfeinert, so dass hierfür kein Fehler aufgeführt wird. Für den freien Besetzungsfaktor wurde ein Wert von 0,0001(2) erhalten. Somit kann mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass die apikale Sauerstoffposition vollständig unbesetzt ist.



Tabelle 3.5: Atompositionen von  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  (Neutronenbeugung).

Atom	Wyckoff-Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
Pr	4e	0	0	0,35153(6)	1	0,48(2)
Cu	2a	0	0	0	1	0,39(2)
O1	4c	0	0,5	0	1	0,67(1)
O2	4d	0	0,5	0,25	1	0,50(1)
O3	4e	0	0	0,2	0,0001(2)	0,3(4)

### 3.2.3 Schlussfolgerung

$\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  wurde mittels literaturbekannter Vorschrift ausgehend von  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  und  $\text{CuO}$  als Volumenprobe synthetisiert. Die Charakterisierung mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie zeigt ein phasenreines Produkt, welches tetragonal in der Raumgruppe  $I4/mmm$  kristallisiert. Untersuchungen mit Neutronenstrahlung weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Röntgenpulverdaten auf.

Zusätzlich wurde auf Basis der Neutronendaten die Besetzung der theoretisch möglichen apikalen Sauerstoffposition untersucht und als vollständig unbesetzt ermittelt.

### 3.3 Lanthancuprat

#### 3.3.1 Hochtemperatur- und Niedertemperatursynthese von $\text{La}_2\text{CuO}_4$

Die Darstellung von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  mittels Hochtemperatursynthese erfolgte analog der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Synthese von  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ . Hierfür wurden 1,6291 g  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Merck KGaA Darmstadt 99,5 %) und 0,3977 g  $\text{CuO}$  (Fluka >99 %) auf einer Analysenwaage genau abgewogen und anschließend unter Nutzung eines Achatmörser innig homogenisiert. Im Anschluß wurden mit Hilfe einer hydraulischen Presse acht Tabletten mit einer Masse von jeweils etwa 250 mg hergestellt und in einem 7 cm langen, 2 cm breiten und 2 cm hohen Korundschiffchen platziert. Zuletzt wurde das Schiffchen in einen Muffelofen gelegt und zwei Tage bei 1100 °C erhitzt. Nachdem der Ofen auf etwa 200 °C abgekühlt war, wurde das Korundschiffchen herausgezogen. War dieses auf Raumtemperatur abgekühlt, wurden die tiefschwarzen Presslinge mit Spatel oder Pinzetten entnommen, in einen Achatmörser gelegt und verrieben.

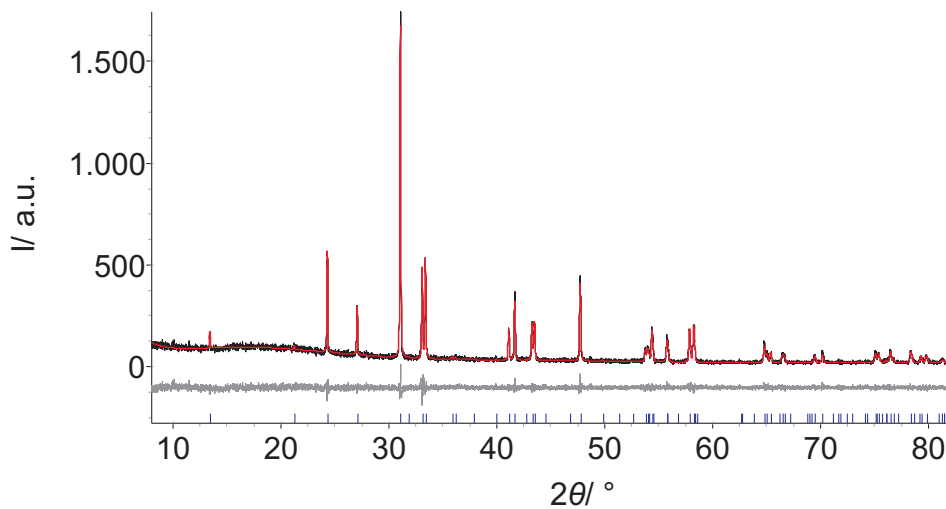
Für die Darstellung von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  mittels Niedertemperatursynthese wurden stöchiometrische Mengen  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Merck KGaA Darmstadt 99,5 %) und  $\text{CuO}$  (Fluka >99 %) auf einer Analysenwaage genau abgewogen und in einem Achatmörser für einige Minuten innig verrieben. Anschließend wurde das Pulvergemisch mit Hilfe einer Kugelmühle 18 min bei einer Frequenz von 15 Hz homogenisiert. Die darauf folgenden Arbeitsschritte wurden in einem Handschuhkasten durchgeführt. Der Schlenkkolben und der Silbertiegel wurden vor Nutzung gründlich ausgeheizt, um Spuren von Feuchtigkeit und Sauerstoff zu entfernen. Das Pulvergemisch, bestehend aus  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{CuO}$ , welches sich im Inneren des Kugelmühlenbeckers befand, wurde nahezu vollständig auf ein Uhrglas geleert, gewogen und mit zuvor getrocknetem  $\text{CsOH}$  in einem molaren Verhältnis von etwa 1:3 vermengt. Dieses Ausgangsgemisch wurde ein weiteres Mal mindestens 15 min unter Nutzung eines Achatmörser homogenisiert. Anschließend wurden mit Hilfe einer hydraulischen Presse bei einem Druck von 10 t aus jeweils etwa 500 mg Substanz Presslinge hergestellt. Die hellgrauen Tabletten wurden, übereinander liegend, in einen Silbertiegel gelegt, ehe dieser in einem verschlossenen Schlenkkolben aus dem Handschuhkasten herausbefördert, an eine Schutzgasanlage angeschlossen und in einem Ofen platziert wurde. Der Schlenkkolben wurde bei 380 °C etwa 24 Stunden im Argonstrom thermisch behandelt, langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und erneut in den Handschuhkasten eingeschleust. Die schwarzen Press-

linge wurden in einem Achatmörser verrieben. Das feinkörnige schwarze Pulver wurde unter Schutzgasatmosphäre ausgeschleust und im Argon-Gegenstrom mit deionisiertem Wasser gewaschen, um das CsOH herauszulösen. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis der pH-Wert der Waschlösung neutral war. Nach nochmaligem Waschen mit Ethanol wurde das tiefschwarze Pulver über Nacht im Vakuum bei etwa 80 °C getrocknet.<sup>[62]</sup>

### 3.3.2 Charakterisierung von $\text{La}_2\text{CuO}_4$

#### 3.3.2.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die röntgenpulverdiffraktometrische Charakterisierung der mittels Hochtemperatursynthese dargestellten Probe wurde auf einem STADI P (Fa. STOE, Darmstadt) Röntgenpulverdiffraktometer mit monochromatischer Kupfer-Strahlung ( $\lambda = 154,057 \text{ pm}$ ) in Transmissionsgeometrie durchgeführt.



**Abbildung 3.9:** Pulverdiffraktogramm (Röntgenbeugung) von  $\text{T}^*\text{-La}_2\text{CuO}_4$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode basierend auf dem Strukturmodell von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ <sup>[43]</sup>; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen.

Zur Identifikation des Produktes wurde eine Rietveldanpassung des Strukturmodells von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ <sup>[43]</sup> vorgenommen, welche in Abb.3.9 gezeigt ist. Nach Anpassung der Profil- und Untergrundfunktionen wurden die Gitterparameter und der Nullpunkt

verfeinert. Orts- und Auslenkungsparameter wurden erst freigegeben und verfeinert, nachdem die zuvor angepassten Werte festgehalten wurden. Die Besetzungsfaktoren wurden zu keinem Zeitpunkt freigegeben und während der gesamten Anpassung als vollständig besetzt angenommen. Der Vergleich sämtlicher Gitter- und Messparameter aus der Literatur mit denen der eigenen Probe, die auf Basis von Röntgendaten ermittelt wurden, ist in Tabelle 3.6 gezeigt. Eine Übersicht über die Atompositionen findet sich in Tabelle 3.7. Es ist anzumerken, dass die in der Literatur in der Raumgruppe *Abma* publizierten Gitterparameter transformiert, und hier in der Standardaufstellung in der Raumgruppe *Cmce* gezeigt sind. Standardabweichungen und Temperaturfaktoren werden in der Literatur nicht angegeben.

**Tabelle 3.6:** Gitter- und Messparameter von T\*-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (Röntgendaten).

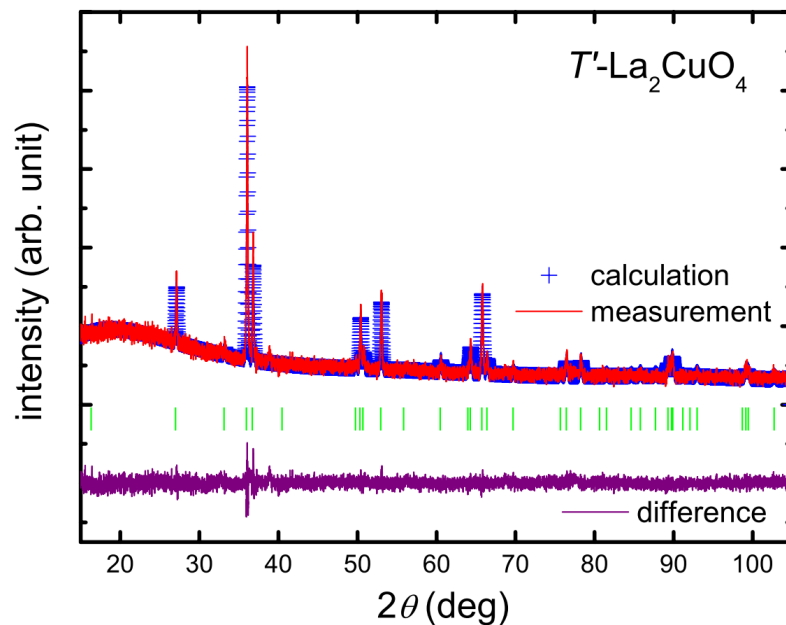
Parameter	Literatur <sup>[43]</sup>	diese Arbeit
Summenformel	La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmce</i> (Nr. 64)	<i>Cmce</i> (Nr. 64)
Gitterparameter /Å	$a = 5,370$ $b = 13,15$ $c = 5,406$	$a = 5,3549(2)$ $b = 13,1494(3)$ $c = 5,4019(2)$
Volumen der Elementarzelle /Å <sup>3</sup>	-	380,36(2)
kristallographische Dichte /g/cm <sup>3</sup>	-	7,0786(3)
Temperatur /K	-	298
Wellenlänge /Å	-	1,540596
Verfeinerungsbereich /°2θ	-	8 - 82
Nullpunktverschiebung /°2θ	-	-0,0599(8)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	-	10
R <sub>wp</sub>	-	12,97
R <sub>p</sub>	-	9,84
R <sub>BRAGG</sub>	-	3,015
GOF	-	0,94

**Tabelle 3.7:** Atompositionen von T\*-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, transformierte Literaturdaten<sup>[43]</sup> (oben) und eigene Daten (unten).

Atom	Wyckoff-Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
La	8 <i>f</i>	0	0,362	0,007	1	*
Cu	4 <i>a</i>	0	0	0	1	*
O1	8 <i>e</i>	0,25	0,007	0,25	1	*
O2	8 <i>f</i>	0	0,187	0,969	1	*
La	8 <i>f</i>	0	0,3613(1)	0,0081(7)	1	0,82(5)(6)
Cu	4 <i>a</i>	0	0	0	1	1,0(1)
O1	8 <i>e</i>	0,25	0,010(2)	0,25	1	0,5(4)
O2	8 <i>f</i>	0	0,1856(9)	0,953(4)	1	0,9(4)

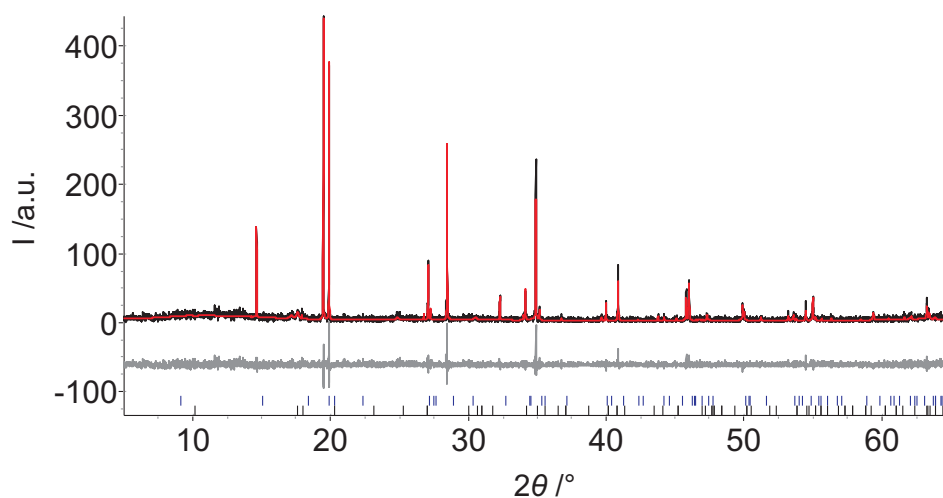
Die röntgenpulverdiffraktometrische Charakterisierung der mittels Niedertemperatursynthese dargestellten Probe wurde auf einem STADIP (Fa. STOE, Darmstadt) Röntgenpulverdiffraktometer mit monochromatischer Cobalt-Strahlung ( $\lambda = 178,896 \text{ pm}$ ) in Transmissionsgeometrie durchgeführt<sup>[62]</sup>.

Für die Rietveld-Verfeinerung des erhaltenen Datensatzes (s. Abb. 3.10) wurde das Programm GSAS<sup>[18]</sup> verwendet. Als Startparameter wurde das Strukturmodell von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ <sup>[63]</sup> gewählt.



**Abbildung 3.10:** Pulverdiffraktogramm von  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode<sup>[62]</sup> basierend auf dem Strukturmodell von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ <sup>[63]</sup>; rot = gemessen, blau = berechnet, violett = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; grüne Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen.

Die pulverdiffraktometrische Charakterisierung mittels Synchrotronstrahlung wurde am DESY/HASYLAB (Beamline B2,  $\lambda = 99,9615$  pm, Ge(111) Monochromator) durchgeführt. Hierfür wurden einige Milligramm des Produktes sehr gründlich gemörsert und in Glaskapillaren (0,5 mm) bei Raumtemperatur vermessen. Messungen, die zuvor auf Labor-Pulverdiffraktometern mit monochromatischer Cobalt-Strahlung durchgeführt wurden, ließen die hier beschriebene Probe phasenrein erscheinen<sup>[62]</sup>. Bei den Synchrotronmessungen ließ sich jedoch  $\text{La}(\text{OH})_3$  als Nebenphase identifizieren.



**Abbildung 3.11:** Pulverdiffraktogramm (Synchrotronstrahlung) von  $\text{T}^3\text{-La}_2\text{CuO}_4$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode basierend auf dem Strukturmodell von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ <sup>[64]</sup>; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ <sup>[64]</sup>, schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von  $\text{La}(\text{OH})_3$ .

Der erhaltene Datensatz wurde für eine Rietveld-Verfeinerung der Kristallstruktur verwendet, wobei die Strukturmodelle von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{La}(\text{OH})_3$  als Startparameter gewählt wurden. Der Untergrund wurde mit einer Funktion achter Ordnung und die Reflexe mit einer im Programm integrierten pseudo-Voigt-Funktion angepasst. Nach Anpassung der Gitterparameter, wurde der Nullpunkt verfeinert und anschließend beides konstant gehalten. Darauf folgend wurden in mehreren Durchgängen erst die Atompositionen, sowie Besetzungs- und Auslenkungsfaktoren verfeinert. Diese sind dabei nacheinander zu verfeinern, da sie stark miteinander korrelieren und aufgrund dessen bei zeitgleicher Freigabe physikalisch unsinnige Werte erhalten werden können.

Das mit TOPAS 4.2<sup>[19]</sup> angepasste Diffraktogramm findet sich in Abb. 3.11. Tabelle 3.8 zeigt die Mess- und Gitterparameter der Rietveld-Verfeinerungen. Die Atompositionen sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst.

**Tabelle 3.8:** Gitter- und Messparameter von T'-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (Labordaten und Synchrotrondaten im Vergleich).

Parameter	Labordaten <sup>[62]</sup>	Synchrotrondaten
Summenformel	La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	<i>I4/mmm</i> (Nr. 139)	<i>I4/mmm</i> (Nr. 139)
Gitterparameter /Å	$a = 4,0102(2)$ $c = 12,5266(9)$	$a = 4,0090(1)$ $c = 12,5443(5)$
Volumen der Elementarzelle /Å <sup>3</sup>	201,45(3)	201,61(2)
kristallographische Dichte /g/cm <sup>3</sup>	6,683	6,6773(4)
Temperatur /K	298	298
Wellenlänge /Å	1,78896	0,999615
Verfeinerungsbereich /°2θ	15 - 105	5 - 65
Nullpunktverschiebung /°2θ	-	-0.4291(7)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	-	10
R <sub>wp</sub>	9,45	36,57
R <sub>p</sub>	7,41	27,95
R <sub>BRAGG</sub>	-	6,705
GOF	0,9468	1,00



**Tabelle 3.9:** Atompositionen von T'-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, Labordaten<sup>[62]</sup> (oben) und Synchrotrondaten (unten).

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}$ oder $U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23}$
La	4e	0	0	0,3528(4)	0,024(2) 0,024(2) 0,037(3) 0 0 0
Cu	2a	0	0	0	0,023(6) 0,023(6) 0,048(9) 0 0 0
O1	4c	0	0,5	0	0,025
O2	4d	0	0,5	0,25	0,05(2)

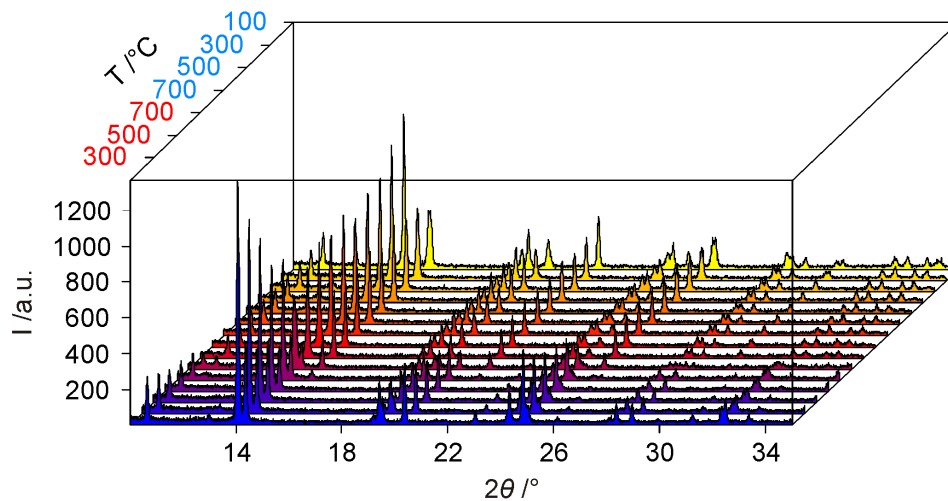
  

					Besetzungs-faktor	Auslenkungs-parameter
La	4e	0	0	0,3519(4)	1	0,9(2)
Cu	2a	0	0	0	1	1,5(3)
O1	4c	0	0,5	0	1	0,4(10)
O2	4d	0	0,5	0,25	1	0,4(10)

### 3.3.2.2 Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie

Um die Frage zu klären, ob die tetragonale T'-Modifikation von La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> temperaturstabil ist oder sich bei hohen Temperaturen in die orthorhombische Modifikation umwandelt, wurde diese Probe mittels Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht<sup>[65]</sup>.

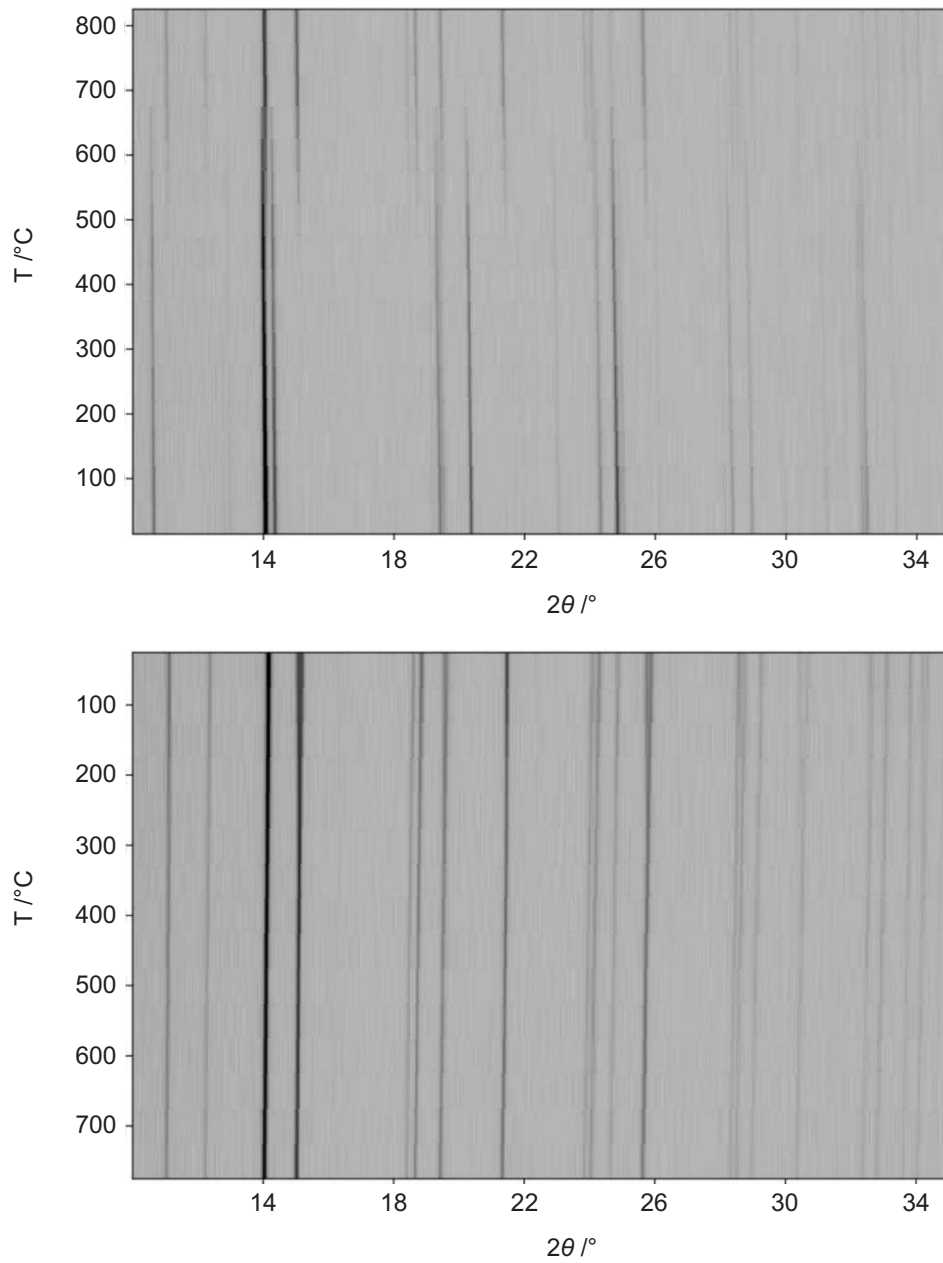
Hierfür wurde die Probe mit Hilfe eines Achatmörser sehr fein gemörsert, in eine Quarzglas-Lindemann-Kapillare überführt und an einem Pulverdiffraktometer STADIP der Firma STOE Darmstadt mit monochromatischer Molybdän-Strahlung ( $\lambda = 70,93$  pm) vermessen. Die Probe wurde zunächst auf 40 °C aufgeheizt, 30 min bei dieser Temperatur gehalten, und anschließend zwischen 10° und 70° 2 $\theta$ , in Schritten von 2,5° 120 s je Schritt vermessen. Diese Prozedur wurde bei 100 °C und 150 °C wiederholt. Im Anschluß daran wurde die Probe in Schritten von 50 °C auf die Maximaltemperatur von 800 °C erhitzt und vermessen. Nach der Aufheizphase wurden analoge Messungen während der Abkühlphase erstellt. Während dieser wurde die Probe von 800 °C in Schritten von 50 °C bis zu einer Temperatur von 50 °C abgekühlt und jeweils pulverdiffraktometrisch untersucht. Heizdauer und sonstige Geräte- und Messeinstellungen des Abkühlvorgangs waren identisch mit denen des Aufheizvorgangs.



**Abbildung 3.12:** Dreidimensionale Darstellung der Hochtemperatur - Pulverdiffraktometrie. Messungen des Aufheizvorgangs (rote Zahlen) sind in der vorderen Hälfte gezeigt, Messungen des Abkühlvorgangs (blaue Zahlen) sind in der hinteren Hälfte gezeigt.

In Abbildung 3.12 sind die auf diese Weise erhaltenen Messungen dreidimensional in einem Diagramm aufgetragen. In dieser Darstellung ist der Winkelbereich in  $^{\circ}2\theta$  der Übersichtlichkeit halber lediglich zwischen  $12^{\circ}$  und  $35^{\circ}$  aufgetragen. Einzelne Messungen sind jeweils hintereinander abgebildet, wobei sowohl Aufheiz- (vorne, rote Zahlen) als auch Abkühlphase (hinten, blaue Zahlen) gezeigt sind. Das Diffraktogramm bei der Maximaltemperatur von  $800^{\circ}\text{C}$  befindet sich dementsprechend in der Mitte.

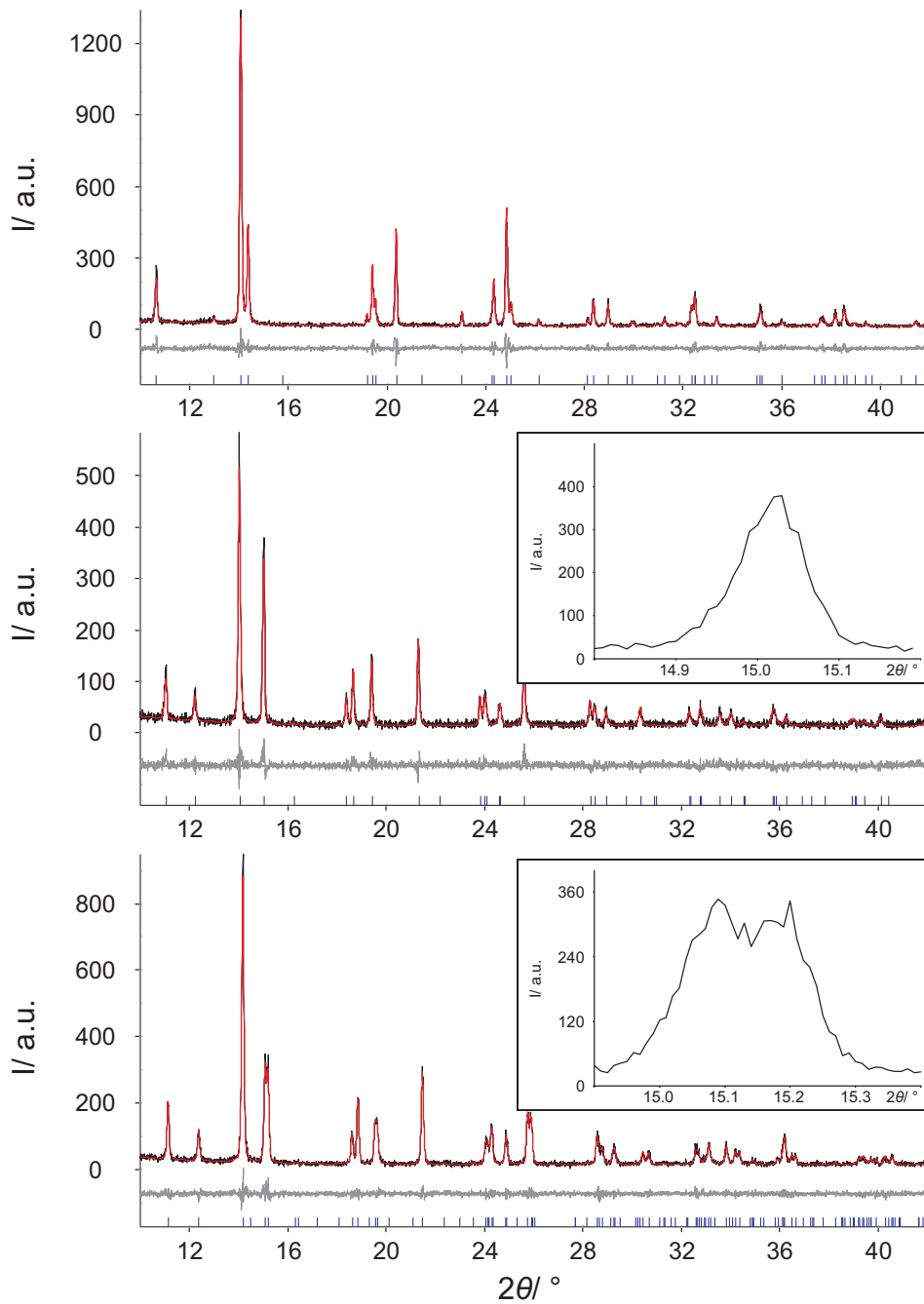
Zur besseren Übersicht sind in Abbildung 3.13 die Aufheizphase (oben) und Abkühlphase (unten) voneinander getrennt, zweidimensional dargestellt. Hierbei ist die Temperatur gegen den Winkelbereich aufgetragen. Ein Reflex ist umso intensiver, je dunkler die Linie ist. Betrachtet man zunächst die Aufheizphase (oben), so ist sehr deutlich zu erkennen, dass ab etwa  $450^{\circ}\text{C}$  bei verschiedenen Winkeln (z.B.  $12,5^{\circ}$ ,  $13^{\circ}$ ,  $15^{\circ}$  usw.) Reflexe auftauchen, die bei niederen Temperaturen nicht existieren. Zudem werden andere Reflexe bei etwas höheren Temperaturen immer schwächer und verschwinden sogar vollständig. Solche drastischen Unterschiede sind während der Abkühlphase zwar nicht zu beobachten, jedoch lässt sich hier bei genauerer Betrachtung erkennen, dass manche Reflexe, wie z.B. bei  $15^{\circ}$  und  $25,5^{\circ}$ , während dieses



**Abbildung 3.13:** Zweidimensionale Darstellung der Hochtemperatur - Pulverdiffraktometrie. Aufheizphase (oben), Abkühlphase (unten).

Vorgangs aufspalten. Dies ist für die 50 °C-Messung nach dem Abkühlen am deutlichsten erkennbar (s. auch Abb. 3.14 unten).

Um die beiden Phasenumwandlungen, die sowohl im Aufheiz- als auch im Abkühlvorgang stattfinden, weiter zu untersuchen, wurden drei einzelne Messungen jeweils einer Rietveld-Verfeinerung unterzogen. Hierfür wurden die Messungen bei 313 K (erste Messung), 1073 K (Maximaltemperatur) und 323 K (nach dem Abkühlen) ausgewählt, da bei diesen die Probe jeweils einphasig vorlag. Die experimentell erhaltenen und berechneten Diffraktogramme dieser Rietveld-Verfeinerungen sind in Abbildung 3.14 dargestellt. Das bei 313 K aufgenommene Diffraktogramm wurde im tetragonalen Kristallsystem indiziert und unter Verwendung des Strukturmodells von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  in der Raumgruppe  $I4/mmm$  (Nr. 139),  $a = 400,95(2)$  pm  $c = 1254,08(7)$  pm verfeinert. Sonstige Messparameter, Gütefaktoren und Atompositionen sind in Tabelle 3.10 und Tabelle 3.11 gezeigt. Das zugehörige gemessene und berechnete Diffraktogramm ist in Abbildung 3.14 (oben) zu finden. Die Ergebnisse dieser Verfeinerung stimmen sehr gut mit den Ergebnissen der bei Raumtemperatur durchgeführten Messung, deren Ergebnisse in Kapitel 3.4.2.1 diskutiert wurden, überein. Bei genauerer Betrachtung von Abbildung 3.13 ist während der Aufheizphase bei einer Temperatur oberhalb von etwa 723 K ein Phasenübergang zu erkennen. Bis etwa 973 K liegt ein Gemisch aus zwei verschiedenen Modifikationen vor. Bei 1073 K ist die Substanz einphasig und kann mit einem Strukturmodell im  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ verfeinert werden. Das gemessene und berechnete Diffraktogramm ist in Abbildung 3.14 (Mitte) gezeigt, Mess- und Gütewerte, sowie Atompositionen sind in Tabelle 3.10 und Tabelle 3.12 zu finden. Somit liegt  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  bei 313 K und bei 1073 K in zwei verschiedenen Modifikationen vor. Sie unterscheiden sich in den Gitterparametern und Atompositionen. Nach dem Abkühlen auf 323 K kann das gemessene Diffraktogramm mit Hilfe des Strukturmodells von orthorhombischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ <sup>[43]</sup> verfeinert werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.14 (unten) gezeigt. Wie zu erkennen ist, wandelt sich die Modifikation im  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ in die orthorhombische Modifikation (Raumgruppe  $Cmce$  (Nr. 64),  $a = 536,14(3)$  pm,  $b = 1315,53(8)$  pm,  $c = 540,20(3)$  pm) um. Messparameter, Gütefaktoren und Atompositionen dieser Verfeinerung sind in Tabelle 3.10 und Tabelle 3.13 zu finden.  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ist im  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ bei hohen Temperaturen stabil. Wird die Probe abgekühlt, geht sie unterhalb einer Temperatur von 523 K in die orthorhombische Modifikation über. Als Folge dieser Symmetrierniedrigung spalten manche Reflexe während des Abkühlvorgangs auf. Dies ist in Abbildung 3.14 (Mitte und unten) anhand der vergrößerten



**Abbildung 3.14:** Pulverdiffraktogramme (Röntgenbeugung) von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  bei 313 K (T', oben), 1073 K (T, Mitte), 323 K (T\*, unten) und Anpassung nach der Rietveld-Methode basierend auf den Strukturmodellen von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  [64] (oben),  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [66] (Mitte) und  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [43] (unten); schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen der verwendeten Strukturmodelle.

Darstellung des (200)-Reflexes sehr deutlich zu sehen.

**Tabelle 3.10:** Gitter- und Messparameter von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

Verbindung	T'- $\text{La}_2\text{CuO}_4$	T- $\text{La}_2\text{CuO}_4$	T*- $\text{La}_2\text{CuO}_4$
Temperatur /K	313(1)	1073(1)	323(1)
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal	orthorhombisch
Raumgruppe	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$Cmce$
Gitterparameter / $\text{\AA}$	$a = 4,0095(2)$ $c = 12,5408(7)$	$a = 3,8329(3)$ $c = 13,313(2)$	$a = 5,3614(3)$ $b = 13,1553(8)$ $c = 5,4020(3)$
Volumen der Elementarzelle / $\text{\AA}^3$	201,60(2)	195,58(4)	381,00(4)
kristallographische Dichte / $\text{g/cm}^3$	6,6776(7)	6,883(2)	7,0667(7)
gemessener Winkelbereich / $^\circ 2\theta$	10 - 70	10 - 70	10 - 70
$R_p$	15,12	16,92	13,58
$R_{wp}$	20,05	22,09	18,43
$R_{exp}$	19,53	22,02	19,21
$R_{BRAGG}$	3,014	5,620	2,519
GOF	1,03	1,00	0,96

In Abbildung 3.15 sind die drei verschiedenen Modifikationen von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  gezeigt. Die T'-Modifikation ist die einzige, in der die Kupferatome quadratisch-planar und die Lanthanatome würfelförmig von Sauerstoffionen umgeben sind. Die Cu-O-Bindungslängen betragen dabei 200,48 pm für die Sauerstoffatome in unmittelbarer Umgebung. Nächstfolgende Cu-O Abstände betragen 372,14 pm (O2) bis 448,28 pm (O1). Oberhalb von 723 K wandelt sich diese Struktur in den  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ um. Hier sind die Kupferatome nicht mehr quadratisch-planar, sondern oktaedrisch von Sauerstoff umgeben. Ebenso ändert sich die Umgebung des Lanthans, welches nun neunfach, in Form eines einfach überdachten quadratischen Antiprismas, von Sauerstoffatomen umgeben ist. Wird diese Hochtemperaturmodifikation abgekühlt, erfolgt eine erneute Strukturumwandlung unterhalb einer Temperatur von 523 K in die orthorhombische Modifikation. Diese Symmetrierniedrigung von  $I4/mmm$  zu  $Cmce$  kann mit einem klassengleichen Übergang von  $I4/mmm$  zu  $Fmmm$  und einem zweiten, translationengleichen Übergang zu  $Cmce$  (Wyckoff-Positionen von O2:  $4e \rightarrow 8i \rightarrow 8h \rightarrow 8f$ )

Tabelle 3.11: Atompositionen in T'-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>.

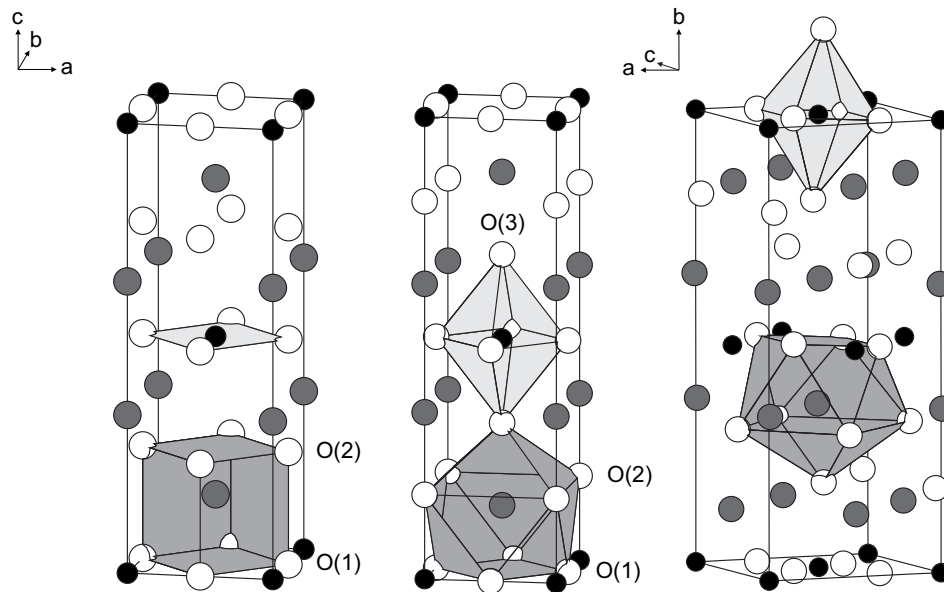
Atom	Wyckoff-Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$
La	4e	0	0	0,3523(2)
Cu	2a	0	0	0
O1	4c	0	0,5	0
O2	4d	0	0,5	0,25

Tabelle 3.12: Atompositionen in T-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>.

Atom	Wyckoff-Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$
La	4e	0	0	0,3605(3)
Cu	2a	0	0	0
O1	4c	0	0,5	0
O2	4e	0	0,5	0,171(3)

Tabelle 3.13: Atompositionen in T\*-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>.

Atom	Wyckoff-Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$
La	8f	0	0,3616(2)	0,0100(7)
Cu	4a	0	0	0
O1	8e	0,25	0,0070(4)	0,25
O2	8f	0	0,183(2)	0,970(5)



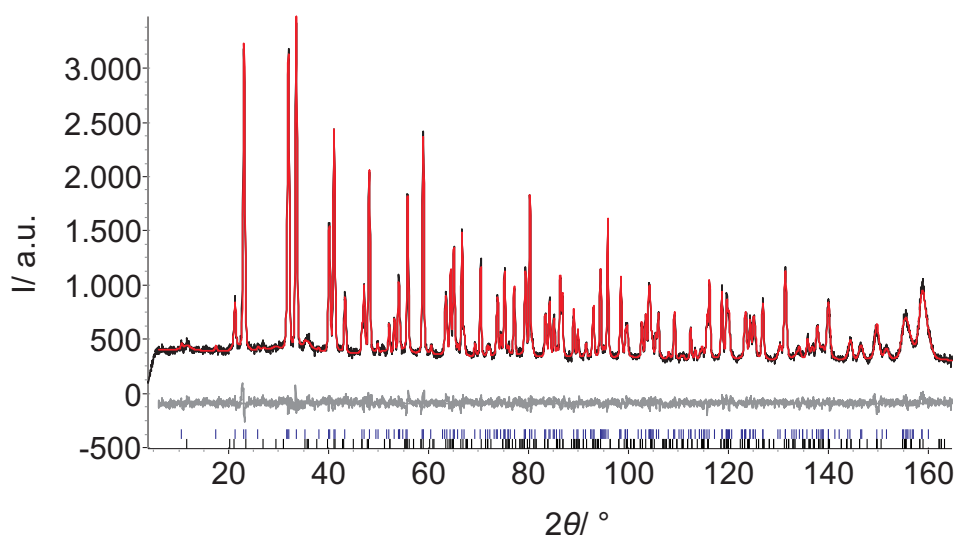
**Abbildung 3.15:** Elementarzellen von T'- (313 K), T- (1073 K) und orthorhombischer T\*- (323 K) Modifikation von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (von links nach rechts); schwarz = Kupfer, grau = Lanthan, weiß = Sauerstoff. <sup>[65]</sup>

beschrieben werden. Anhand der in Abbildung 3.15 gezeigten Strukturen sind große Ähnlichkeiten zwischen dem  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ (Mitte) und der orthorhombischen Modifikation (rechts) zu erkennen. Genau wie in der Hochtemperaturmodifikation sind auch hier die Kupferatome oktaedrisch, und die Lanthanatome neunfach von Sauerstoff umgeben. Aufgrund der erhöhten Atombewegung bei höheren Temperaturen sind in der tetragonalen Modifikation die Sauerstoff-Oktaeder regelmäßiger angeordnet. Die Winkel betragen exakt  $90^\circ$ , während sich diese in der orthorhombischen Struktur zu  $89,4(2)^\circ$  bzw.  $90,6(2)^\circ$  ergeben. Die Cu-O-Bindungslängen in den  $\text{CuO}_6$ -Oktaedern der Hochtemperaturmodifikation betragen  $191,64(2)$  pm (4x) und  $228(3)$  pm (2x). Cu-O-Bindungslängen für die orthorhombische Struktur ergeben sich zu  $190,6(4)$  pm (4x) und  $241(2)$  pm (2x) und stimmen sehr gut mit literaturbekannten Bindungslängen von  $190,7$  pm (4x) und  $246,5$  pm (2x) <sup>[43,67]</sup> überein.



### 3.3.2.3 Neutronen-Pulverdiffraktometrie

Die exakte Struktur und Sauerstoffbesetzung der mittels Niedertemperatursynthese unter Verwendung von CsOH als Flussmittel dargestellten Verbindung wurde mittels Neutronenbeugung charakterisiert. Die Untersuchungen der Probe erfolgten am hochauflösenden Pulverdiffraktometer für thermische Neutronen (HRTP) am Paul-Scherrer-Institut. Hierfür wurden etwa 5 g Substanz in 6 cm hohe Vanadiumzylinder gegeben und bei 169,74 K mit einem monochromatischen Neutronenstrahl der Wellenlänge 115,450 pm in einem Winkelbereich von 3 bis 180° in  $2\theta$  gemessen. Die anschließende Rietveld-Verfeinerung ist in Abbildung 3.16 gezeigt.



**Abbildung 3.16:** Pulverdiffraktogramm (Neutronenbeugung) von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ <sup>[64]</sup>; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue/schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ <sup>[64]</sup> und  $\text{La}(\text{OH})_3$ <sup>[68]</sup>.

Obwohl die Probe nach Untersuchungen mit Labor-Pulverdiffraktometern phasenrein erschien<sup>[62]</sup>, wurde, in Übereinstimmung mit den Synchrotronmessungen, auch bei der Neutronenmessung  $\text{La}(\text{OH})_3$  als Nebenphase beobachtet.

Für die Rietveld-Verfeinerung wurden zunächst die beiden Strukturmodelle von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ <sup>[64]</sup> und  $\text{La}(\text{OH})_3$ <sup>[68]</sup> als Basis für die Verfeinerung vorgelegt. Das gemessene und berechnete Diffraktogramm ist in Abbildung 3.16 gezeigt. Eine im Programm

TOPAS 4.2 integrierte pseudo-Voigt-Funktion wurde für die Profilanpassung gewählt, ehe der Untergrund mit einer Funktion zweiter Ordnung angepasst wurde. Nach Verfeinerung der Gitterparameter wurde der Nullpunkt verfeinert. Orts-, Besetzungs- und Auslenkungsparameter wurden erst freigegeben und verfeinert, nachdem die zuvor angepassten Werte festgehalten wurden. Die Auslenkungsfaktoren wurden unabhängig von Orts- und Besetzungsfaktoren freigegeben. Sofern die zuvor freigegebenen und angepassten Parameter konstant waren, wurden diese schrittweise in mehreren Durchgängen freigegeben und zeitgleich verfeinert. Die erhaltenen Gitter- und Messparameter sind in Tabelle 3.14 aufgeführt und stimmen sehr gut mit den Labordaten überein.

**Tabelle 3.14:** Gitter- und Messparameter der Niedertemperaturmodifikation von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (Neutronendaten).

Parameter	Neutronendaten
Summenformel	$\text{La}_2\text{CuO}_4$
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mmm$ (Nr. 139)
Gitterparameter /Å	$a = 4,00624(5)$ $c = 12,5324(3)$
Volumen der Elementarzelle /Å <sup>3</sup>	201,144(6)
kristallographische Dichte /g/cm <sup>3</sup>	6,8963(2)
Temperatur /K	169,74
Wellenlänge /Å	1,1545
Verfeinerungsbereich /°2θ	6 - 165
Nullpunktverschiebung /°2θ	0,046(1)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	2
Profilformfunktion	PV-TCHZ
$R_{wp}$	5,22
$R_p$	4,03
$R_{BRAGG}$	1,828
GOF	1,18

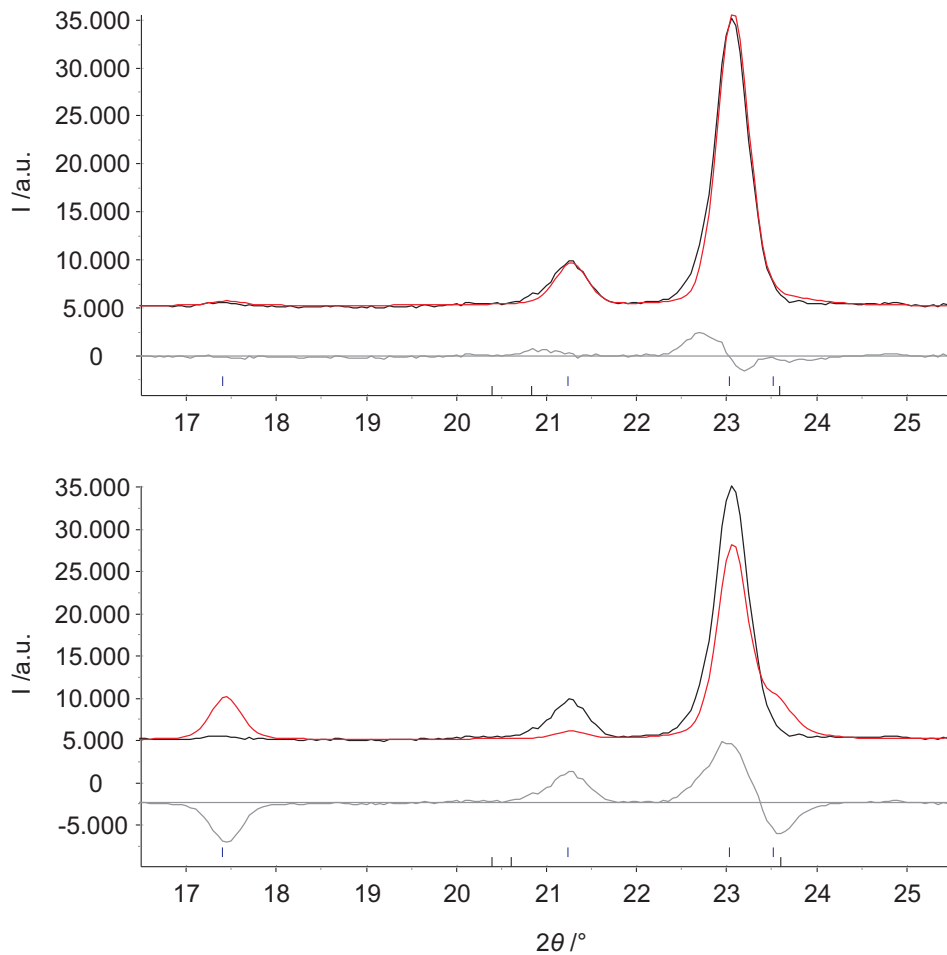
Um die mögliche Besetzung der apikalen Sauerstoffposition (O3) zu untersuchen, wurde diese Position eingefügt. Als Startwert für den Ortsparameter wurde  $z/c = 0,195$  gewählt, da hieraus eine physikalisch sinnvolle Cu-O-Bindungslänge von 2,44 Å resul-

tiert, die auch in anderen Seltenerd-Cupraten beobachtet wird. Der Ortsparameter  $z/c$  sowie der Besetzungsfaktor wurden frei verfeinert. Damit änderte sich der Ortsparameter von 0,195 auf 0,15(2). Dieser Wert entspricht einer Cu-O-Bindungslänge von 1,88 Å, welche physikalisch nicht sinnvoll ist. So erhaltene Atompositionen und Besetzungsfaktoren sind in Tabelle 3.15 gezeigt. Um eine physikalisch sinnvolle Cu-O-Bindungslänge vorzugeben, wurde in einem zweiten Schritt der Ortsparameter der O(3) Position wieder auf  $z = 0,195$  gesetzt und festgehalten. Da die Besetzungsfaktoren von La, Cu, O(1) und O(2) keine Unterbesetzung beschreiben, werden diese auf eins festgehalten. Unter diesen Bedingungen wurde für die Besetzung der O(3) Position ein Wert von 0,0005(48) erhalten. Somit kann davon ausgegangen werden, dass diese mögliche apikale Sauerstoff-Position gänzlich unbesetzt ist. Dies spiegelt sich auch in einer Verschlechterung sämtlicher Gütewerte der Rietveld-Verfeinerung wider, sobald diese theoretische Atomlage dem Strukturmodell hinzugefügt wird.

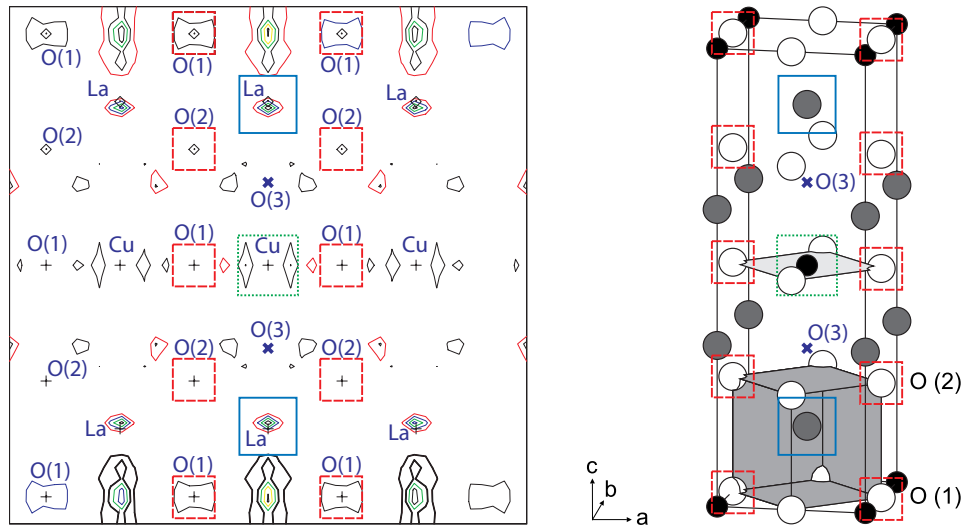
**Tabelle 3.15:** Atompositionen von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (Neutronendaten).

Atom	Wyckoff-Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
La	4e	0	0	0,35195(7)	1,035(7)	0,40(5)
Cu	2a	0	0	0	1,01(1)	0,37(8)
O1	4c	0	0,5	0	1,04(1)	0,73(7)
O2	4d	0	0,5	0,25	1,04(1)	0,72(7)
O3	4e	0	0	0,15(2)	0,013(8)	0,04393

In Abbildung 3.17 sind das gemessene und berechnete Diffraktogramm im Winkelbereich  $16\text{-}26^\circ 2\theta$  vergrößert dargestellt. In der oberen Abbildung ist der Besetzungsfaktor der eingefügten O(3) Position auf null gesetzt und festgehalten, während in der unteren Abbildung diese Position als vollständig besetzt angenommen wurde. Anhand der berechneten Kurve (in rot dargestellt) ist deutlich erkennbar, dass sich bei einer Besetzung der apikalen Position eine Schulter am intensivsten Reflex bemerkbar machen würde. Zudem müsste die berechnete Kurve bei  $17,5^\circ 2\theta$  den gemessenen Reflex an Intensität übersteigen, während sie bei  $23^\circ 2\theta$  intensitätsschwächer als der gemessene Reflex sein müsste. Wie jedoch zu sehen ist, stimmt die berechnete mit der gemessenen Kurve für den Fall der Nichtbesetzung sehr gut überein.



**Abbildung 3.17:** Ausschnitt aus dem Pulverdiffraktogramm (Neutronenbeugung) von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ <sup>[64]</sup>, schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue/schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ <sup>[64]</sup> und  $\text{La}(\text{OH})_3$ <sup>[68]</sup>; oben = unter der Annahme einer vollständig unbesetzten O(3) Lage, unten = unter der Annahme einer vollständig besetzten O(3) Lage.



**Abbildung 3.18:** Mit dem Programm GSAS erhaltene Reststreuendichte (als Wolken dargestellt) der  $ac$ -Ebene, zentriert um Kupfer, auf Basis von Neutronendaten. Die Konturlinien entsprechen Reststreuendichten von  $0,09$  bis  $0,43 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ; rechts = Elementarzelle von  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

Um diese Ergebnisse weiter zu validieren, wurde im Folgenden mit Hilfe des Programms GSAS<sup>[18]</sup> eine Karte der Reststreuendichte auf Basis der Neutronendaten erstellt. Diese ist in Abbildung 3.18 gezeigt. In der rechten Abbildung ist zudem die Elementarzelle von  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  dargestellt, wobei die unterschiedlichen Atome, entsprechend der linken Abbildung, farblich umrahmt sind. Die erhaltenen Anteile und Positionen sämtlicher Reststreuendichten sind in Form von gewölbten Linien dargestellt, wobei der Anteil in  $\text{e}/\text{\AA}^3$  desto höher ist, je mehr Linien um eine bestimmte Position gezeigt sind. Wie unschwer zu erkennen ist, befindet sich der Anteil mit der höchsten Reststreuendichte genau zwischen jeweils zwei Sauerstoffatomen bzw. oberhalb der Lanthanatome. Eine zweite Position befindet sich in unmittelbarer Umgebung des Lanthanatoms. An der apikalen Sauerstoffatomposition, welche in Form eines blauen Kreuzes ebenfalls in der Abbildung zu finden ist, liegt keine Reststreuendichte vor. Dies ist ein weiteres aussagekräftiges Indiz dafür, dass diese Position als vollständig unbesetzt zu betrachten ist.

In Tabelle 3.16 sind 20 Positionen mit den höchsten Reststreuendichten  $\rho$  angegeben. Hier ist zu beobachten, dass keine dieser Positionen einer sinnvollen O(3)-Position ( $x/a = 0, y/b = 0$  und  $z/c = 0,195$ ) entspricht. An elfter Stelle ist für die Position  $x/a = 0, y/b = 0$  und  $z/c = 0,2535$  ein Wert von  $\rho = 0,090$  zu beobachten. Dies würde jedoch

einer Cu-O-Bindungslänge von 3,17 Å entsprechen und wäre weitaus höher als Cu-O-Bindungslängen ähnlicher Verbindungen. Aus diesen Gründen ist die theoretische, apikal zum Kupferatom angeordnete O(3)-Position als vollständig unbesetzt zu betrachten. Aufgrund der vollständigen Besetzung der La, Cu, O(1)- und O(2)-Positionen kann zudem ausgesagt werden, dass die in Kapitel 3.4.1 beschriebene Synthese zu einer stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindung  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  führt.

**Tabelle 3.16:** Positionen mit den höchsten Reststreuichten von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (Neutronenbeugung).

Nr.	$\rho$	$x/a$	$y/b$	$z/c$
1	0,511	0,0000	0,0000	0,5000
2	0,459	0,0000	0,0000	0,3418
3	0,285	0,0000	0,0000	0,4282
4	0,228	0,0000	0,2660	0,1766
5	0,178	0,0000	0,1523	0,0000
6	0,167	0,0000	0,3948	0,5000
7	0,148	0,0000	0,3120	0,0000
8	0,131	0,0000	0,1307	0,4530
9	0,127	0,1917	0,1917	0,0000
10	0,101	0,0000	0,1505	0,2124
11	0,090	0,0000	0,0000	0,2535
12	0,088	0,2113	0,2113	0,2248
13	0,076	0,0256	0,2766	0,2384
14	0,075	0,1386	0,1386	0,1004
15	0,075	0,0000	0,5000	0,2500
16	0,073	0,1465	0,2957	0,3125
17	0,070	0,0000	0,1701	0,3819
18	0,068	0,1163	0,2449	0,0667
19	0,067	0,0000	0,4146	0,2790
20	0,064	0,0000	0,1671	0,1148

### 3.3.2.4 Rasterelektronenmikroskopie

Um die Oberflächenmorphologie von  $T'-La_2CuO_4$  aufzuklären, wurde die Probe rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Zu diesem Zweck wurde sie mit einem leitfähigen, kohlenstoffhaltigen Klebepad auf einen zylindrischen Aluminiumträger geklebt und anschließend mit Gold beschichtet. Abbildung 3.19 zeigt Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerung. Es ist zu erkennen, dass die Partikelgeometrie nicht wohl definiert ist. Darüber hinaus weisen die Partikel eine breite Größenverteilung auf. Der überwiegende Teil der Partikel ist jedoch nicht größer als  $5\ \mu\text{m}$ .

### 3.3.2.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Charakterisierung von  $T'-La_2CuO_4$  mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) erfolgte an pulverförmiger Substanz, welche im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie nicht mit Gold beschichtet war. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 3.17 gezeigt. Für die Flächenmessung eines größeren Probenbereiches wurde ein Atom-%-Verhältnis von Lanthan zu Kupfer von 63,58 zu 36,42 erhalten (Messung 1). An einzelnen Partikeln durchgeführte Messungen ergaben ein Verhältnis von 66,16 Atom-% (La) zu 33,84 Atom-% (Cu) bzw. 65,85 Atom-% (La) zu 34,15 Atom-% (Cu). Der Vergleich zwischen experimentell ermittelten und theoretisch berechneten Verhältnissen in Atomprozent zeigt eine gute Übereinstimmung.

**Tabelle 3.17:** Zusammensetzung von  $T'-La_2CuO_4$  gemäß EDS-Charakterisierung.

Messung	Atom-% (La)	Atom-% (Cu)
1	63,58	36,42
2	66,16	33,84
3	65,85	34,15



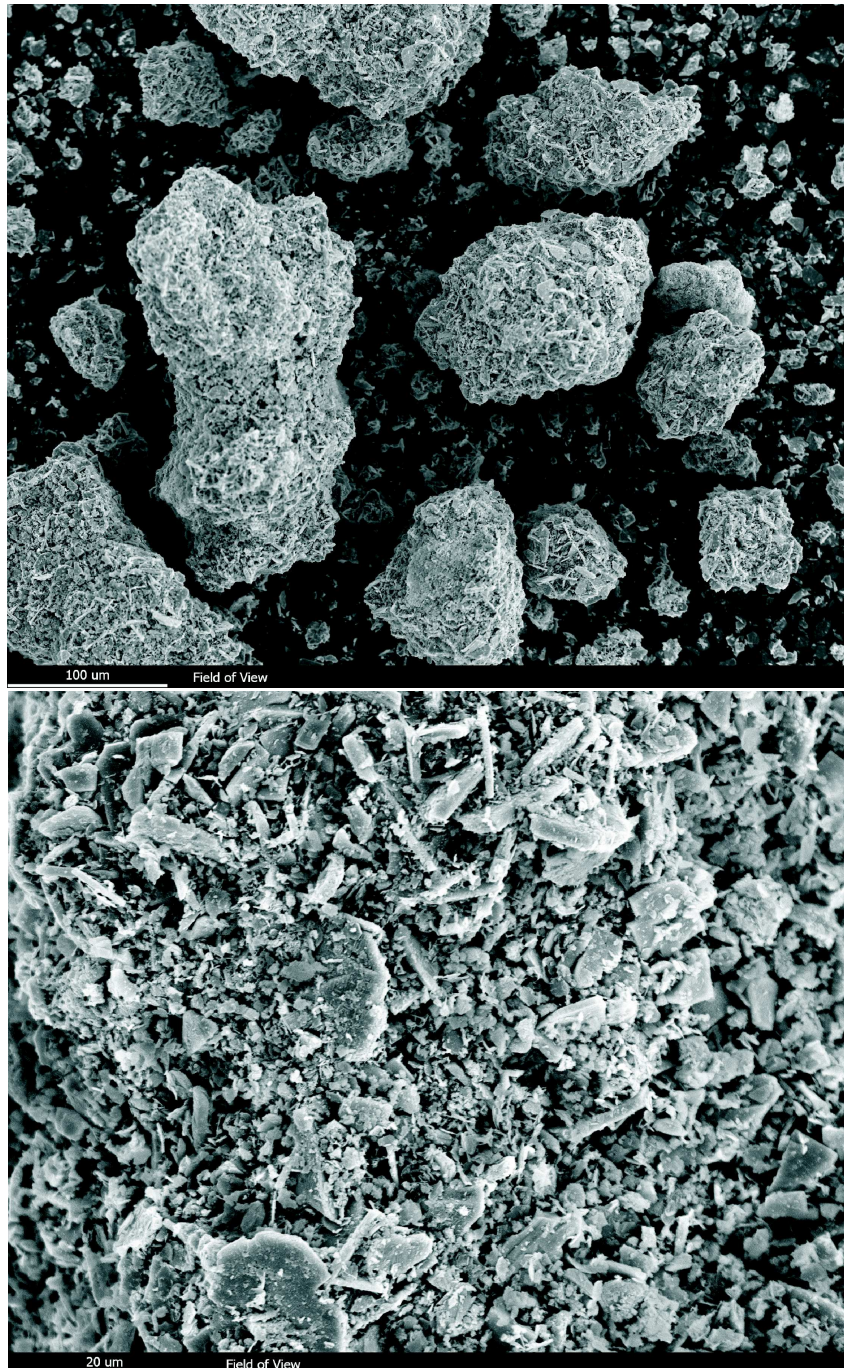
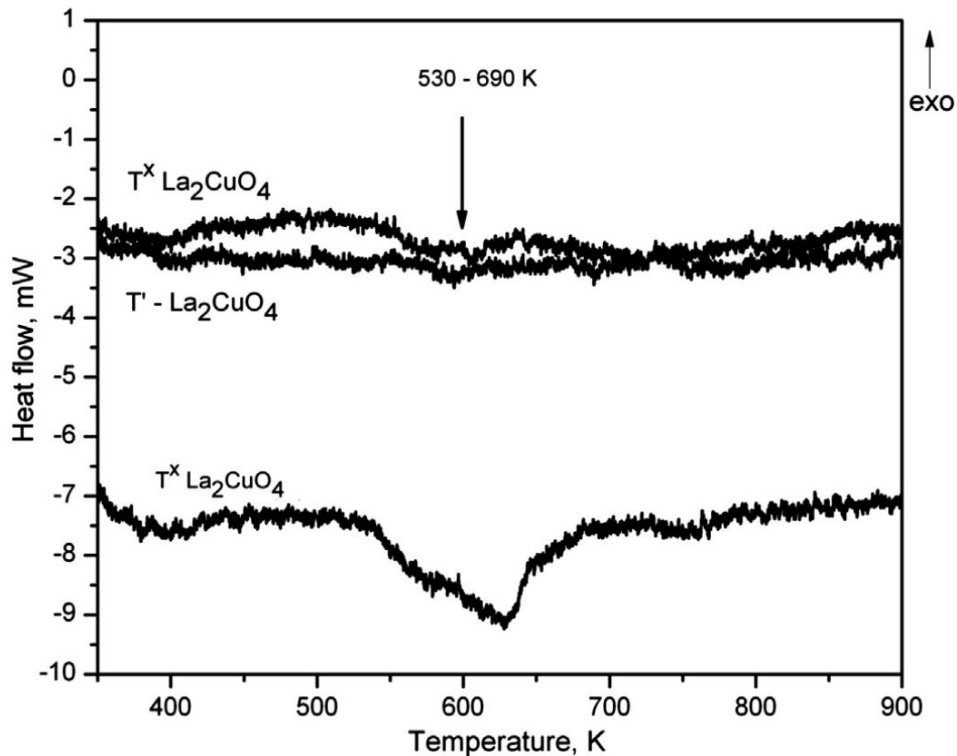


Abbildung 3.19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , Pulverprobe mit Gold beschichtet.



### 3.3.2.6 Differenzkalorimetrie

Für die differenzkalorimetrischen Messungen wurden gerätespezifische Platintiegel mit Deckeln mit der zu untersuchenden Probe an Luft befüllt und in das Messgerät eingebracht. Anschließend wurde der Platintiegel im Luftstrom mit einer Heizrate von 10 K/min von Raumtemperatur auf 1073 K erhitzt. Zunächst wurde jeweils für orthorhombisches  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ( $T^*$ -Modifikation) und  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  eine Probenmenge von etwa 70 mg verwendet. Im Falle von  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  waren weder endo- noch exotherme Peaks zu beobachten. Für  $T^*$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  hingegen ist im Temperaturbereich von 530 bis 690 K ein sehr schwacher endothermer Prozess erkennbar. Um diesen zu verifizieren, wurde die Messung für  $T^*$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  mit doppelter Probenmenge wiederholt. Dabei zeichnete er sich erwartungsgemäß deutlicher ab (s. Abb. 3.20).



**Abbildung 3.20:** DSC-Kurven von  $T^*$ - und  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (oben) und  $T^*$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  mit doppeltem Anfangsgewicht (unten). Die Probe wurde mit einer Heizrate von 10 K/min von Raumtemperatur auf 1073 K erhitzt. Die Umwandlungen in die Hochtemperaturmodifikation werden durch die endothermen Peaks angedeutet. <sup>[69]</sup>

Aufgrund der Verwendung der gerätespezifischen Platintiegel war es nicht möglich, die Masse der zu untersuchenden Probenmenge noch weiter zu erhöhen.

Die Beobachtung eines schwachen endothermen Peaks für  $T^*$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ist mit einer sehr kleinen Phasenumwandlungsenthalpie zu erklären. Zudem stimmt der ermittelte Temperaturbereich mit der Temperatur der Phasenumwandlung von  $T^*$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  zu  $T\text{-La}_2\text{CuO}_4$  überein<sup>[70,71]</sup>. Wie bereits in Kapitel 3.5.2.3 beschrieben, wandelt sich  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  oberhalb einer Temperatur von 723 K irreversibel in den  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ um<sup>[65]</sup>. Da für  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  selbst bei Verdopplung der gemessenen Substanzmenge kein Effekt in der Messkurve beobachtet wurde, spricht dies dafür, dass die Phasenumwandlungsenthalpie von  $T' \rightarrow T$  kleiner sein muss als von  $T^* \rightarrow T$ .

Nach zweimaliger Durchführung des Experimentes mit  $T^*$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (Einwaage 140-150 mg), wurde der Mittelwert der Phasenumwandlungsenthalpie von  $T^* \rightarrow T$  zu  $2,32 \pm 0,07 \text{ kJ/mol}$  bestimmt<sup>[69]</sup>. Da bei der differenzkalorimetrischen Untersuchung von  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  auch unter Verdopplung der vorgelegten Substanzmenge kein Effekt beobachtet werden konnte, wurde für die Bestimmung der Phasenumwandlungsenthalpie von  $T' \rightarrow T$  auf Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie zurückzugriffen, welche im folgenden Kapitel beschrieben wird.

### 3.3.2.7 Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie

Wie bereits in Kapitel 3.4.2.3 beschrieben und in Abbildung 3.15 gezeigt, existieren von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  drei verschiedene Modifikationen. Von diesen sind zwei, die tetragonale T'-Modifikation sowie die orthorhombische T\*-Modifikation bei Raumtemperatur stabil, während die tetragonale T-Modifikation ( $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ) lediglich bei höheren Temperaturen existiert. Die orthorhombische Struktur ist gegenüber der tetragonalen Hochtemperaturmodifikation nur leicht verzerrt. Aufgrund der großen Ähnlichkeiten der Strukturen sind die thermodynamischen Eigenschaften wahrscheinlich nur wenig verschieden. Um die drei  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ -Modifikationen im Hinblick auf ihre thermodynamische Stabilität und die entsprechenden Phasenübergangsenthalpien zu untersuchen, wurde Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie angewendet. Da die Hochtemperaturmodifikation nicht abschreckbar ist, ist eine Kombination von kalorimetrischen Methoden nötig, um die Phasenumwandlungsenthalpien der drei Modifikationen zu bestimmen. Tabelle 3.18 gibt sowohl die in Bleiborat (973 K) und in Natriummolybdat (1073 K) gemessenen *drop solution*-Enthalpien, als auch die mittels *transposed temperature drop*-Kalorimetrie ermittelten Wärmeinhalte wieder.

**Tabelle 3.18:** Gemittelte *drop solution*-Enthalpien ( $\Delta H_{ds}$ ) in Bleiborat bei 973 K (a), Natriummolybdat bei 1073 K (b) und Wärmeinhalte bei 973 K und 1073 K. Zahlen in den Klammern repräsentieren die Anzahl der durchgeführten kalorimetrischen Messungen.<sup>[69]</sup>

Modifikation	$\Delta H_{ds}$ (kJ/mol)	Wärmeinhalt (kJ/mol) bei 973 K	Wärmeinhalt (kJ/mol) bei 1073 K
T*	$44,37 \pm 0,76^a(14)$ $-139,76 \pm 0,75^b(9)$	$117,61 \pm 0,66(9)$	$136,47 \pm 1,04(8)$
T'	$43,01 \pm 0,80^a(10)$ $-141,19 \pm 0,85^b(8)$	$116,24 \pm 0,59(9)$ $113,80 \pm 1,40^{[72]}$ $116,70 \pm 0,70^{[73]}$ $115,80 \pm 1,20^{[74]}$	$135,06 \pm 0,83(8)$
T	$42,00 \pm 1,43$	$115,30 \pm 0,66$	$134,16 \pm 1,04$

Die Enthalpiedifferenz zwischen T\*- $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und T'- $\text{La}_2\text{CuO}_4$  konnte mittels *drop solution*-Kalorimetrie in Bleiborat bei 973 K zu  $1,36 \pm 1,10$  kJ/mol und in Natriummo-

**Tabelle 3.19:** Aus *drop solution*- und *transposed temperature*-Experimenten berechnete Phasenumwandlungsenthalpien.<sup>[69]</sup>

Phasen- umwandlung	Enthalpie der Phasenumwandlung (kJ/mol)				
	Berechnet aus $\Delta H_{ds}$ bei 973 K und 1073 K		Berechnet aus Wärmehalt bei 973 K und 1073 K		Mittelwert der DSC- Messungen
$T^* \rightarrow T$	2,37±1,64				2,32±0,07
$T' \rightarrow T$	1,04±1,62		0,94±0,93	0,91±1,47	
$T^* \rightarrow T'$	1,36±1,10	1,47±1,13	1,37±0,89	1,41±1,33	

lybdat bei 1073 K zu  $1,47 \pm 1,13$  kJ/mol berechnet werden (s. Tabelle 3.19).

Für  $T\text{-La}_2\text{CuO}_4$  lässt sich mittels *drop solution*-Kalorimetrie keine Enthalpie ermitteln, da diese Modifikation lediglich bei höheren Temperaturen stabil ist. DiCarlo et al.<sup>[73]</sup> und Mocala et al.<sup>[72]</sup> führten bereits lösungsmittelkalorimetrische Untersuchungen an orthorhombischem  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  durch (s. Abbildung 2.10 Mitte). Bei diesem Verfahren wird der Probenpressling in einem kleinen Platinbehälter oberhalb des Lösungsmittels im Inneren des Kalorimeters positioniert und dort für einige Stunden bis zur Einstellung des thermischen Gleichgewichtes bei 973 K gehalten. Anschließend wird die Probe mitsamt Platinbehälter unter Rühren im Lösungsmittel aufgelöst und der dabei auftretende Wärmeeffekt wird gemessen. Da sich die orthorhombische Modifikation während des Erhitzens in die Hochtemperaturmodifikation umwandelt, bevor der Probenpressling aufgelöst wird, wird hierbei die Lösungsenthalpie erhalten, ganz unabhängig davon, ob die  $T'$ - oder die orthorhombische Verbindung vorgelegt wird. Auf diese Weise wurden zwar keine Phasenumwandlungsenthalpien erhalten, jedoch erwarteten Mocala et al. einen Wert von  $3 \pm 8$  kJ/mol für die  $T^* \rightarrow T$  Phasenumwandlungsenthalpie. Aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeiten der drei  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ -Modifikationen, sind die jeweiligen Wärmekapazitäten und Wärmehalte von  $T'$ ,  $T$  und  $T^*$  ebenfalls sehr ähnlich. Aus diesem Grund haben die Phasenumwandlungsenthalpien keine signifikante Temperaturabhängigkeit. Demnach setzt sich der gemessene Wärmeeffekt der *transposed temperature drop*-Kalorimetrie für die  $T^*$ -Verbindung aus der Summe der aufgenommenen Wärmemenge sowie der Phasenumwandlungsenthalpie von  $T^*\text{-La}_2\text{CuO}_4 \rightarrow T\text{-La}_2\text{CuO}_4$  zusammen. Wenn nun die mittels DSC bestimmte Enthalpie

( $2,32 \pm 0,07$ ) der  $T^* \rightarrow T$ -Phasenumwandlung von der des  $T^*$  *transposed temperature drop*-Experimentes abgezogen wird, kann daraus die aufgenommene Wärmemenge für die T-Modifikation von Raumtemperatur zur Kalorimetertemperatur erhalten werden. Aus dieser berechneten Wärmemenge und der Lösungsenthalpie von Mocala et al.<sup>[72]</sup>, kann die *drop solution* Enthalpie ( $\Delta H_{ds}$ ) für die Hochtemperaturmodifikation in Bleiborat bei 973 K berechnet werden (s. Tabelle 3.18).

Bei Betrachtung der in Tabelle 3.19 gezeigten Enthalpien wird ersichtlich, dass die  $T^*$ -Phase die geringste und die T-Phase die höchste Energie aufweist. Die durchgeführten hochtemperaturkalorimetrischen Messungen an  $T^*$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  bei verschiedenen Temperaturen und unter Verwendung von verschiedenen Lösungsmitteln führen zu sehr konsistenten Daten, die in sehr guter Übereinstimmung mit den DSC-Ergebnissen sowie Schätzungen aus der Literatur<sup>[72]</sup> stehen.

### 3.3.2.8 Myonen-Spin-Relaxations-Spektroskopie

$T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ist ein elektrischer Isolator. Da der Widerstand eines Presslings dieser Probe zu hoch ist, um mit einer Vierpunkt-Meßzelle vermessen werden zu können, wurden die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindung mit Myonen-Spin-Relaxations- und Myonen-Spin-Rotations-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 3.22 sind Nullfeld- $\mu\text{SR}$ -Spektren bei 10, 130, 180 und 220 K gezeigt. Hierbei ist die Myonen-Spin-Polarisation unter Einwirkung innerer Magnetfelder gegen die Zeit aufgetragen. Als Ursache für innere Magnetfelder kommen sowohl nukleare als auch elektronische Momente in Frage. Elektronische Momente können im Zeitfenster der  $\mu\text{SR}$  sowohl statisch als auch dynamisch sein, während Kernmomente als statisch zu betrachten sind. Die Myonen-Spin-Polarisation der Messung bei 220 K wird gut durch die Gauß-Kubo-Toyabe (GKT)-Funktion  $P(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}[1 - (\sigma t)^2] \exp(-\frac{1}{2}\sigma^2 t^2)$  beschrieben<sup>[75]</sup>. Die kleine Relaxationsgeschwindigkeit ( $\sigma$ ) und die funktionelle Form sind typisch für statische und zufällig orientierte Magnetfelder, die aus Kernmomenten erzeugt werden. Dies bedeutet, dass  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  bei 220 K im paramagnetischen Zustand ist. Die elektronischen 3d-Momente von Cu fluktuieren sehr schnell, so dass die resultierende Depolarisation, die gemittelt über die Myonen-Lebensdauer ( $2,2 \mu\text{s}$ ) durch das Feld gegeben ist, klein ist gegenüber dem nuklearen Beitrag. Unterhalb von  $T_{N1} \approx 200 \text{ K}$  entwickelt sich mit abnehmender Temperatur eine zusätzliche exponentielle Depolarisation auf Kosten des paramagnetischen GKT Signals, welche mit  $P(t) = \exp(-\lambda t)$  beschrieben werden kann. In diesem Fall kann die Relaxation ( $\lambda$ ) sowohl durch statische als auch durch langsam fluktuierende Momente hervorgerufen sein. Unterhalb  $T_{N2} = 115 \text{ K}$  werden die elektronischen Momente statisch, wodurch der Myonen-Spin in den durch die Kupfer-Momente erzeugten statischen lokalen Feldern präzisiert. Die Auftragung der Myonen-Spin-Rotationsfrequenz gegen die Temperatur ist in Abbildung 3.22 gezeigt. Die beobachtete  $\mu\text{SR}$ -Frequenz ist etwas kleiner als von anderen  $T'$ - $\text{SE}_2\text{CuO}_4$ -Verbindungen<sup>[57,76]</sup>, liegt aber dennoch innerhalb der gleichen Größenordnung. Ähnlich wie im Fall von  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  wurden auch in  $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_4$  und  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  langsame magnetische Schwankungen unterhalb  $T_{N1}$  und eine statische magnetische Ordnung unterhalb  $T_{N2}$  beobachtet<sup>[57,77]</sup>. Vergleicht man die Néel-Temperaturen von  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  mit  $T_{N1} \approx 200 \text{ K}$  und  $T_{N2} = 115 \text{ K}$ , so sind diese gegenüber  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  mit  $T_{N1} \approx T_{N2} \approx 300 \text{ K}$  deutlich kleiner. Auch die Néel-Temperaturen von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  mit  $T_{N1} \approx 250 \text{ K}$  sind ebenfalls deutlich höher als bei  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$ <sup>[76,78,79]</sup>.

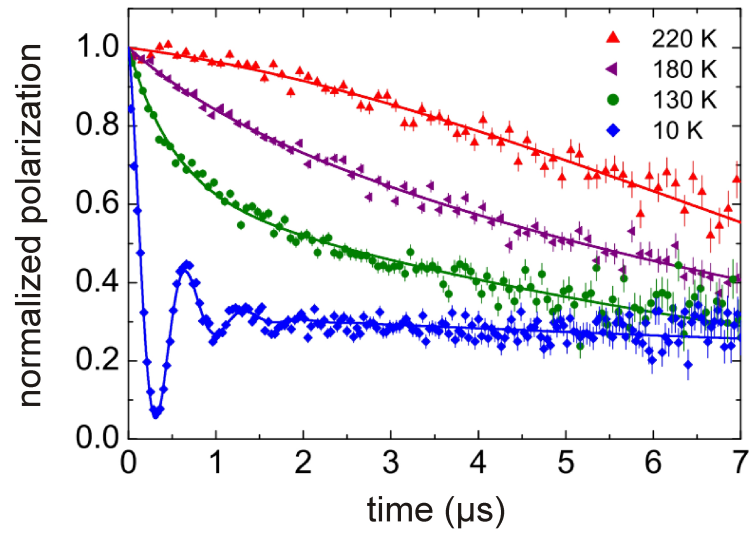


Abbildung 3.21: Nullfeld- $\mu$ SR-Spektren für 10, 130, 180 und 220 K. <sup>[62]</sup>

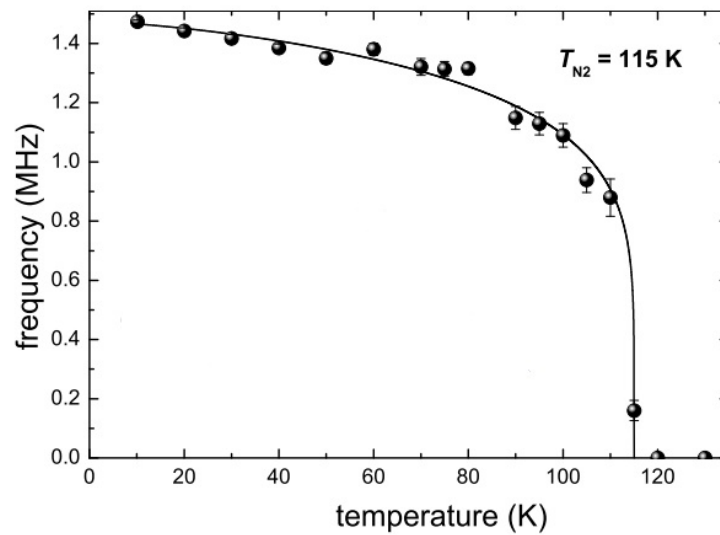


Abbildung 3.22: Temperaturabhängigkeit der Myonen-Spin-Rotationsfrequenz in T'-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. <sup>[62]</sup>

### 3.3.3 Schlussfolgerung

Die Hochtemperatursynthese zur Darstellung von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ausgehend von  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{CuO}$  führt zu einer phasenreinen Volumenprobe. Die Charakterisierung und der Vergleich von experimentellen und literaturbekannten Daten zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Obwohl die Art der Ausgangsstoffe und die Synthesebedingungen analog zur Darstellung von  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  sind, unterscheiden sich die Kristallstrukturen dieser beiden Cuprate sehr deutlich voneinander.  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Abma* (Nr. 64), während  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe *I4/mmm* (Nr. 139) kristallisiert. Offensichtlich sind diese Synthesebedingungen nicht dazu geeignet,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  in einer tetragonalen Modifikation darzustellen.

$\text{La}_2\text{CuO}_4$  kann mittels Niedertemperatursynthese unter Verwendung von  $\text{CsOH}$  als Flussmittel als nahezu phasenreine Volumenprobe in der  $T'$ -Modifikation ( $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -Typ) synthetisiert werden<sup>[62]</sup>. Die Wahl des Flussmittels  $\text{CsOH}$  schließt einen Einbau von Caesium aus, da der Ionenradius von Caesium mit 174 pm deutlich größer als der Ionenradius des Lanthans ist (116 pm). In der Literatur verwendete Flussmittel  $\text{NaOH/KOH}$  können zu lochdotierten Verbindungen führen, da sich der Ionenradius von Natrium mit 118 pm nur unwesentlich von dem des Lanthans unterscheidet.

Die Charakterisierung mit Labor-Pulverdiffraktometern zeigte phasenreine Proben, jedoch ist bei Messungen mit Synchrotronstrahlung und bei Untersuchungen mit Neutronenstrahlung  $\text{La}(\text{OH})_3$  als Minoritätsphase erkennbar. Rietveldverfeinerungen auf Basis von Neutronendaten ermöglichen es, die Besetzung der theoretischen, zum Kupferatom apikal stehenden Sauerstoffatomposition zu diskutieren. Unter Verwendung von verschiedenen Programmen zur Strukturverfeinerung nach Rietveld (TOPAS 4.2 und GSAS) wird diese Position als unbesetzt identifiziert, da sie keine Reststreuendichte aufweist.

Untersuchungen mittels Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie offenbaren zwei Phasenumwandlungen. Während des Erhitzens von Raumtemperatur auf 800 °C wandelt sich die  $T'$ -Modifikation oberhalb von 450 °C in die T-Phase, die im  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ kristallisiert, um<sup>[65]</sup>. Wird diese Hochtemperaturphase abgekühlt, erfolgt eine strukturelle Umwandlung in die literaturbekannte orthorhombische  $T^*$ -Modifikation. Die Umwandlung von  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  in  $T$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ist irreversibel.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen undefiniert geformte Kristallite. Differenzkalorimetrische Untersuchungen ergeben die Enthalpie für die Phasenumwandlung der orthorhombischen  $T^*$ -Modifikation in die T-Modifikation zu  $2,32 \pm 0,07$



kJ/mol. Bei analogen Messungen für die T'-Modifikation wird kein Effekt beobachtet. Bei verschiedenen Temperaturen durchgeführte lösungskalorimetrische Messungen ermöglichen es, die Phasenumwandlungsenthalpie von T' nach T zu  $1,04 \pm 1,62$  kJ/mol zu ermitteln. Zudem bestätigen die hochtemperatur-lösungskalorimetrischen Messungen die Ergebnisse der Differenzkalorimetrie der T\*  $\rightarrow$  T Umwandlung<sup>[69]</sup>. Aus magnetischen Eigenschaftsuntersuchungen von T'-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> mit den Methoden der Myonen-Spin-Rotations- und Myonen-Spin-Relaxations-Spektroskopie, ließen sich die Néel-Temperaturen  $T_{N1} \approx 200$  K und  $T_{N2} = 115$  K bestimmen.

### 3.4 Substitution von Lanthan durch Nd, Sm, Eu, Gd

#### 3.4.1 Darstellung mittels Niedertemperatursynthese

Die Darstellung von Verbindungen des Typs  $T'-La_{2-x}SE_xCuO_4$  mit  $SE = Nd, Sm, Eu, Gd$  erfolgte analog der in Kapitel 3.5.1 beschriebenen Niedertemperatursynthese. Seltenerdoxide wurden in unterschiedlichen Verhältnissen ( $x = 0,15, 0,2$  und  $0,3$ ) mit Hilfe eines Achatmörser homogenisiert, bevor CuO in stöchiometrischen Mengen hinzugefügt und das Pulvergemisch ein weiteres mal für 15 min verrieben wurde. Anschließend wurde getrocknetes CsOH in einem molaren Verhältnis von 1:3 hinzugefügt und nochmals für 15 min homogenisiert. Daraus wurden mittels einer hydraulischen Presse unter einem Druck von 10 t etwa 250 mg schwere Presslinge hergestellt. Die Presslinge wurden im Handschuhkasten in einem Silbertiegel übereinander gestapelt und in einem ausgeheizten Schlenkkolben ausgeschleust. Sobald der Schlenkkolben erneut an eine Schutzgasapparatur angeschlossen war, wurde er in einen Ofen platziert und etwa 18 Stunden bei 390 °C im Argonstrom erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Schlenkkolben in einen Schutzgaskasten eingeschleust, und die inzwischen schwarzen Presslinge in einem Achatmörser so lange verrieben, bis ein feines Pulver vorlag. Das sehr feinkörnige Pulver wurde unter Argon ausgeschleust und außerhalb des Schutzgaskastens im Argon-Gegenstrom mit deionisiertem Wasser gewaschen, um das CsOH herauszulösen. Dieser Waschvorgang wurde so oft wiederholt, bis der pH-Wert der Waschlösung neutral war. In einem letzten Arbeitsschritt wurde das feuchte Pulver mit Ethanol gewaschen und anschließend über Nacht im Vakuum bei etwa 80 °C getrocknet. Sämtliche verwendeten Ausgangsstoffe sind in Tabelle 3.20 gezeigt.

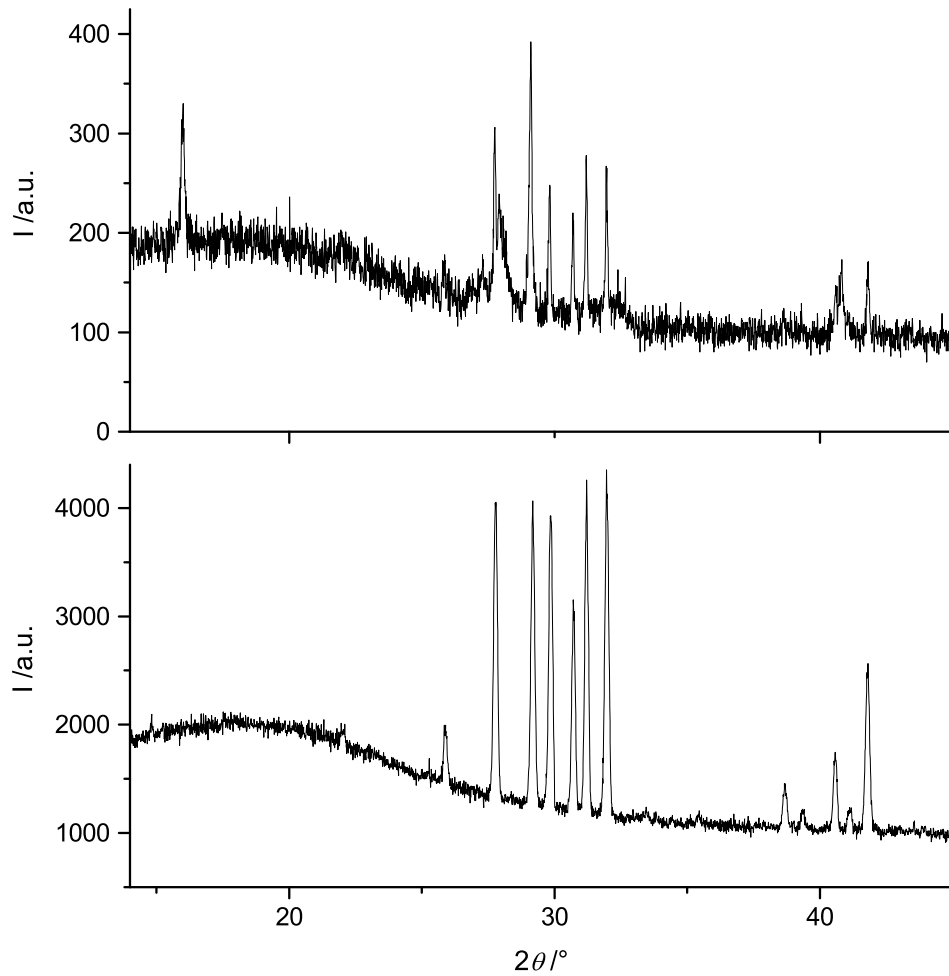
**Tabelle 3.20:** Verwendete Chemikalien für die Synthese von  $T'-La_{2-x}SE_xCuO_4$  mit  $SE = Nd, Eu, Gd$ .

Verbindung	Reinheit	Anbieter
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,5 %	Merck
CuO	>95 %	Fluka
CsOH·H <sub>2</sub> O	>95 %	Fluka
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,9 %	Sigma Aldrich
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99 %	Chempur
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99 %	Chempur

Anfängliche Versuche, mit kommerziell erworbenem  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  Lanthanocuprate der Form  $\text{T}'\text{-La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{CuO}_4$ , zu synthetisieren, resultierten stets in mehrphasigen Produkten, die aus  $\text{T}'\text{-La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  und  $\text{Sm}(\text{OH})_3$  bestanden. Bei einem erfolgreichen Einbau von Samariumatomen auf Lanthanatomplätze müssten die Gitterparameter aufgrund des im Vergleich zu  $\text{La}^{3+}$  (1,16 Å) kleineren Ionenradius von  $\text{Sm}^{3+}$  (1,079 Å) kleiner werden. Die röntgenpulverdiffraktometrische Charakterisierung dieser Produktgemische ergab jedoch keine signifikante Verkürzung, so dass von undotiertem  $\text{T}'\text{-La}_2\text{CuO}_4$  ausgegangen werden kann. Auch weitere Versuche, z.B. unter Erhöhung der Temperatur von 390 °C auf 450 °C, oder die Erhöhung der Reaktionsdauer von 18 Stunden auf einige Tage blieben ebenso erfolglos, wie die Nutzung einer Kugelmühle zur Homogenisierung des Ausgangsgemisches.

Um die Reaktivität des eingesetzten  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  zu erhöhen, wurde dieses mittels der Citrat-Synthese-Route (s. Kapitel 2.1.3) aus  $\text{SmCl}_3$  frisch gegläht. Hierfür wurde  $\text{SmCl}_3$  in einem Becherglas in Wasser aufgelöst und mit Zitronensäure versetzt. Sobald die Zitronensäure unter Rühren mit einem Glasstab aufgelöst war, wurde das Becherglas auf eine etwa 80 °C warme Heizplatte gestellt, um das Lösungsmittel zu verdampfen. Sobald sich am Boden des Becherglases eine Lösung mit gelartiger Konsistenz gebildet hatte, wurde das Becherglas mit einem passenden Uhrglas abgedeckt und bei etwa 250 °C in einen Muffelofen gestellt. Bei dieser Temperatur entzündete sich die gelartige Substanz unter Abspaltung organischer Reste der Zitronensäure. Das zurückbleibende leicht gelbliche Pulver wurde im Anschluss einen Tag bei 800 °C in einem Porzellantiegel thermisch behandelt und schließlich pulverdiffraktometrisch charakterisiert. Die Pulverdiffraktogramme von gekauftem und frisch geglähtem  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  sind in Abbildung 3.23 gezeigt. Hierbei ist anzumerken, dass das gekaufte Samariumoxid keineswegs phasenrein, sondern mit einem sehr hohen Anteil von  $\text{Sm}(\text{OH})_3$  verunreinigt ist. Dotierungsversuche mit frisch geglähtem  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  führten zu einphasigen, kristallinen Produkten.

Im Falle der Dotierungsversuche mit Neodym, Europium und Gadolinium wurden ausschließlich kommerziell erworbene Oxide (s. Tabelle 3.20) verwendet.



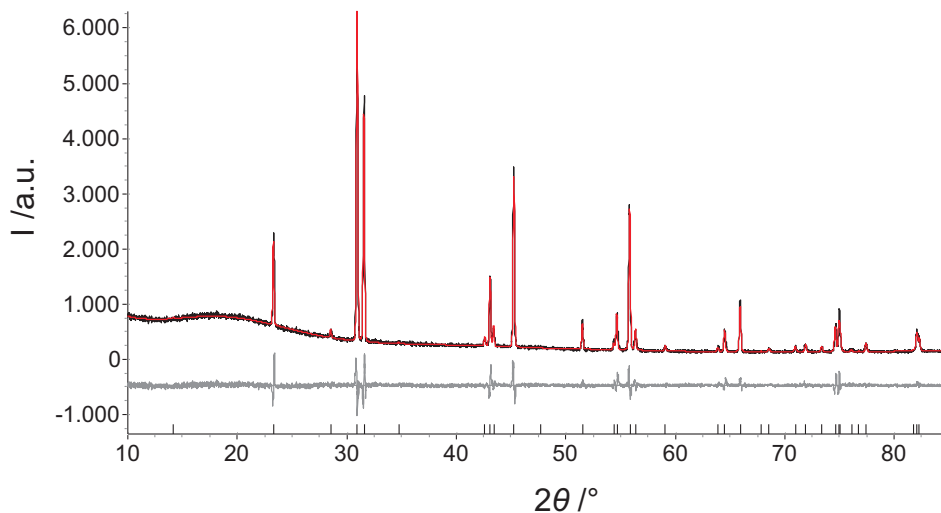
**Abbildung 3.23:** Pulverdiffraktogramme von kommerziell erworbenem  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (oben) und frisch geglühtem  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (unten).

### 3.4.2 Charakterisierung von $\text{La}_{2-x}\text{SE}_x\text{CuO}_4$ ( $\text{SE} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd}$ )

#### 3.4.2.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

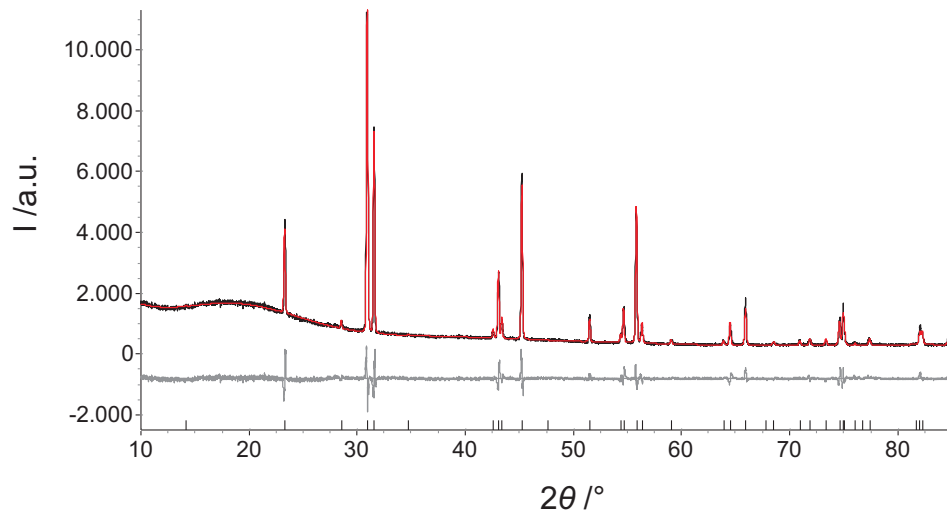
Die röntgenpulverdiffraktometrische Charakterisierung dotierter Verbindungen der Form  $\text{T}'\text{-La}_{2-x}\text{SE}_x\text{CuO}_4$ , mit  $\text{SE} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd}$  wurde auf einem STADIP (Fa. STOE, Darmstadt) Röntgenpulverdiffraktometer mit monochromatischer Kupfer-Strahlung ( $\lambda = 154,057 \text{ pm}$ ) in Transmissionsgeometrie durchgeführt.

Zur Identifikation der Produkte wurde jeweils eine Rietveldanpassung des Strukturmodells von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  <sup>[62]</sup> vorgenommen. Die Messungen sind, geordnet nach eingesetztem Lanthanoid und steigendem Dotierungsgrad, in den Abbildungen 3.24 bis 3.32 gezeigt.

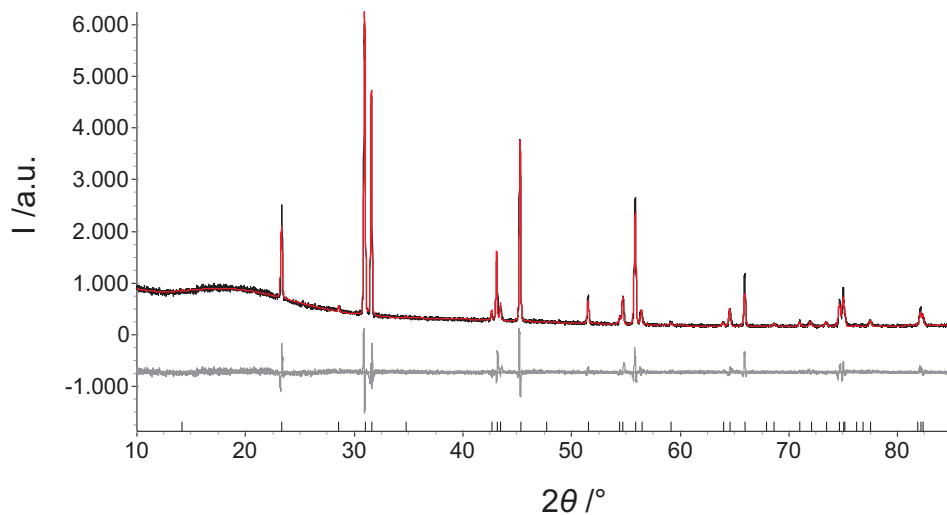


**Abbildung 3.24:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{T}'\text{-La}_{1,8}\text{Nd}_{0,2}\text{CuO}_4$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von  $\text{T}'\text{-La}_2\text{CuO}_4$  <sup>[62]</sup>; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Difraktogramm; schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen.

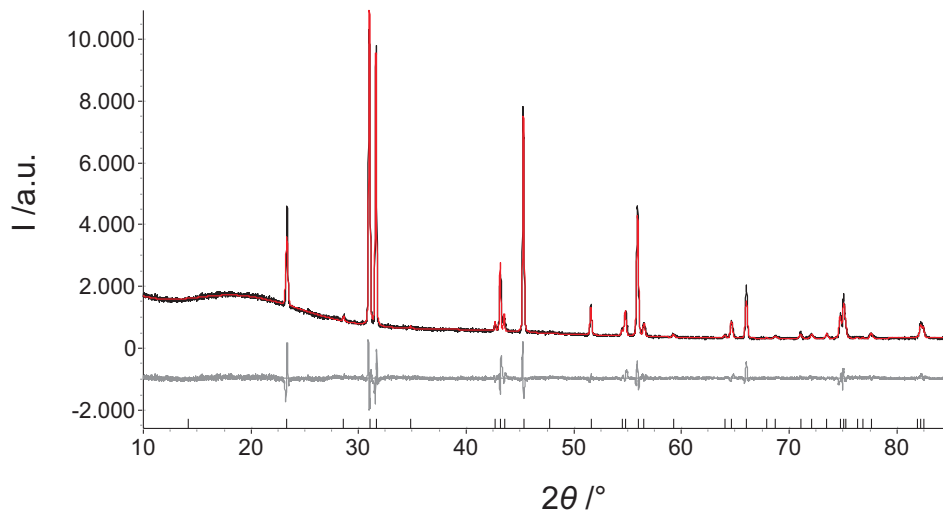
Die Untersuchung der Gitterparameter der synthetisierten Verbindungen sowie der direkte Vergleich mit denen von  $\text{T}'\text{-La}_2\text{CuO}_4$  ermöglicht es, Aussagen darüber treffen zu können, ob die Dotierung erfolgreich war. Die Ionenradien <sup>[60]</sup> der Seltenerd-elemente nehmen innerhalb einer Periode mit steigender Ordnungszahl ab, wodurch die Elementarzelle bei Substitution von Lanthan durch z.B. Neodym kleiner wird. Die Reflexlagen einer dotierten Verbindung sind demnach im Vergleich zu denen von  $\text{T}'\text{-La}_2\text{CuO}_4$ , aufgrund der kleineren Gitterparameter, zu höheren Beugungswinkeln



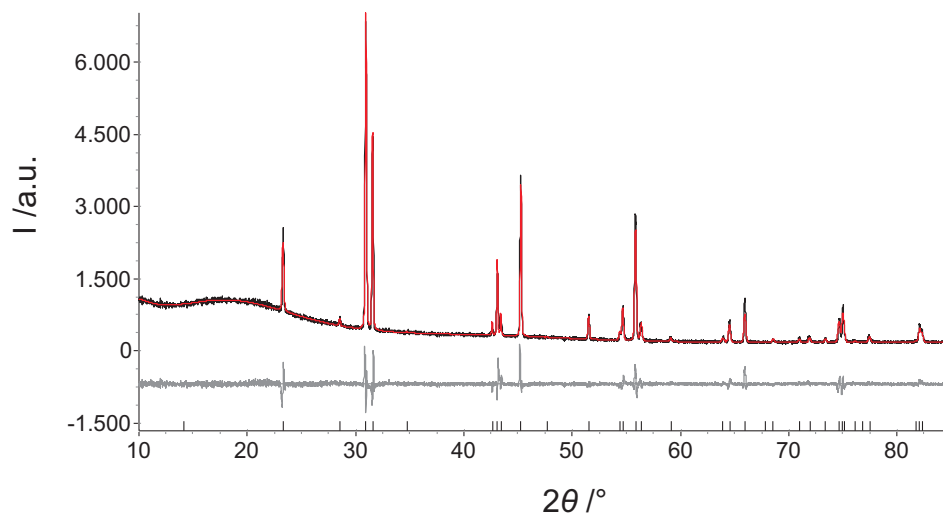
**Abbildung 3.25:** Pulverdiffraktogramm von  $T'\text{-La}_{1.85}\text{Sm}_{0.15}\text{CuO}_4$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von  $T'\text{-La}_2\text{CuO}_4$  [62]; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen.



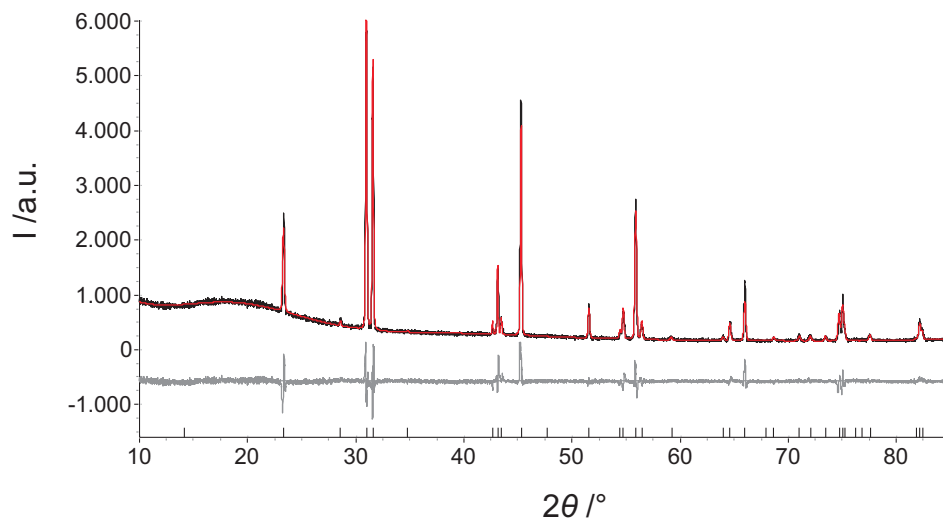
**Abbildung 3.26:** Pulverdiffraktogramm von  $T'\text{-La}_{1.8}\text{Sm}_{0.2}\text{CuO}_4$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von  $T'\text{-La}_2\text{CuO}_4$  [62]; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen.



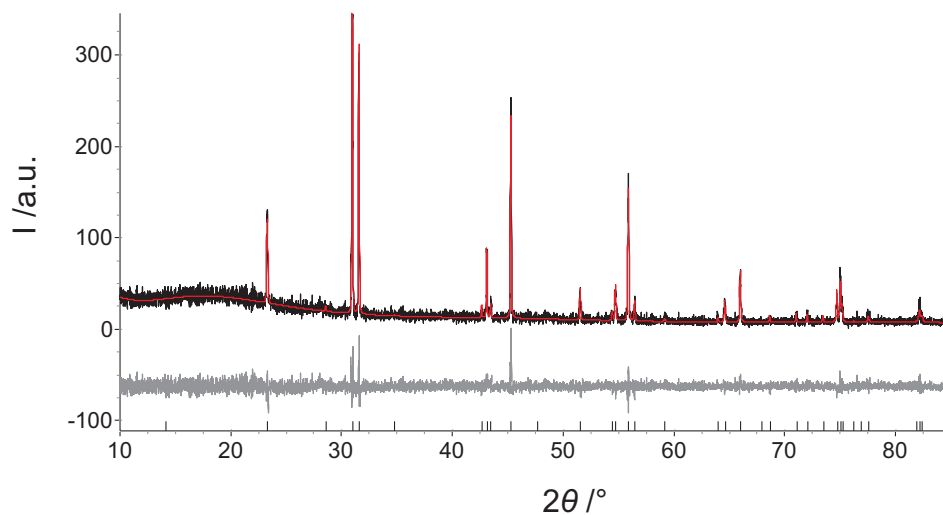
**Abbildung 3.27:** Pulverdiffraktogramm von  $T'\text{-La}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{CuO}_4$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von  $T'\text{-La}_2\text{CuO}_4$  [62]; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen.



**Abbildung 3.28:** Pulverdiffraktogramm von  $T'\text{-La}_{1.85}\text{Eu}_{0.15}\text{CuO}_4$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von  $T'\text{-La}_2\text{CuO}_4$  [62]; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen.

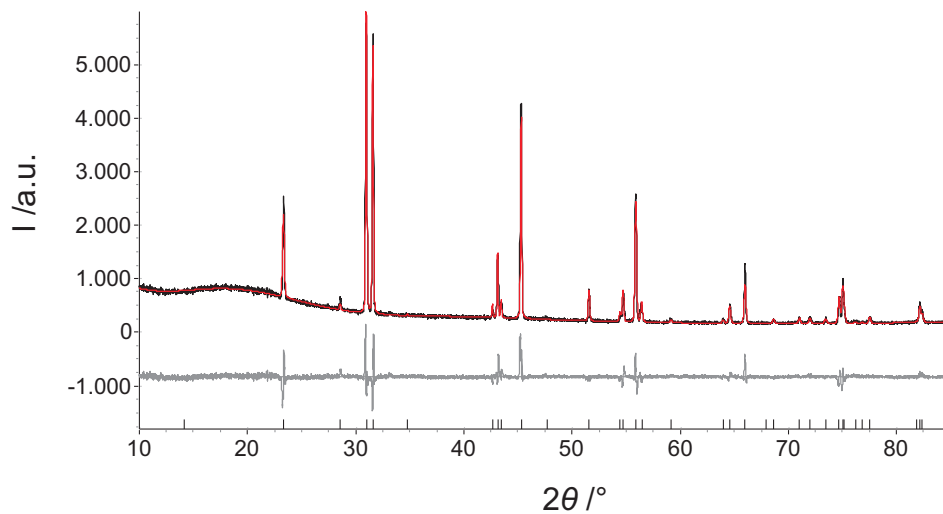


**Abbildung 3.29:** Pulverdiffraktogramm von  $T'-La_{1,8}Eu_{0,2}CuO_4$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von  $T'-La_2CuO_4$  [62]; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen.

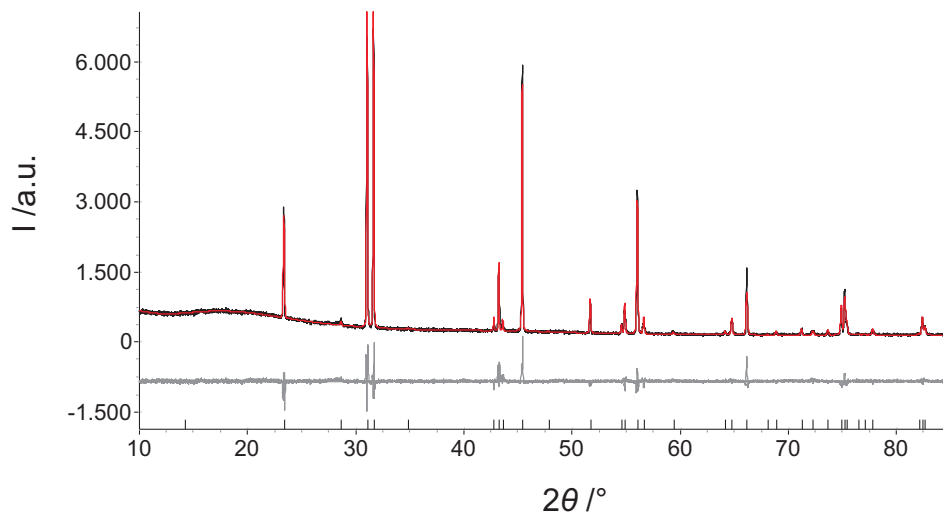


**Abbildung 3.30:** Pulverdiffraktogramm von  $T'-La_{1,85}Gd_{0,15}CuO_4$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von  $T'-La_2CuO_4$  [62]; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen.





**Abbildung 3.31:** Pulverdiffraktogramm von  $T'\text{-La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_4$  ( $x < 0,2$ ) und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von  $T'\text{-La}_2\text{CuO}_4$ <sup>[62]</sup>; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen.



**Abbildung 3.32:** Pulverdiffraktogramm von  $T'\text{-La}_{1,7}\text{Gd}_{0,3}\text{CuO}_4$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von  $T'\text{-La}_2\text{CuO}_4$ <sup>[62]</sup>; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen.

hin verschoben. Zur Identifikation der gezeigten Produkte wurden mit Hilfe des Programms TOPAS 4.2<sup>[19]</sup> Rietveldanpassungen der Röntgenpulverdiffraktogramme auf Basis des bekannten Strukturmodells von T'-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub><sup>[62]</sup> vorgenommen. Nach Anpassung der Profil- und Untergrundfunktion wurden die Gitterparameter sowie der Nullpunkt freigegeben. Die auf diese Weise ermittelten Gitterparameter sind in Tabelle 3.21 gezeigt.

Es ist eindeutig zu erkennen, dass die Gitterparameter der dotierten Verbindungen mit kleiner werdenden Ionenradien, von Neodym zu Gadolinium, kleiner werden. Auch mit variierendem Gehalt eines bestimmten Elements ist dieser Trend gut zu beobachten. Lediglich die Gitterparameter von T'-La<sub>2-x</sub>Gd<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> ( $x < 0,2$ ) fallen etwas aus der Reihe, da sie mit  $a = 4,00091(7)$  und  $c = 12,4862(3)$  größer ausfallen als bei T'-La<sub>1,85</sub>Gd<sub>0,15</sub>CuO<sub>4</sub> mit  $a = 3,9984(1)$  und  $c = 12,4740(5)$ . Eine mögliche Erklärung kann in einer unvollständigen Umsetzung der Ausgangsstoffe begründet liegen. Obwohl bei der Homogenisierung der Ausgangsstoffe 10 % Lanthanoxid durch Gadoliniumoxid ersetzt wurden, liegt die Vermutung nahe, dass der tatsächliche Dotierungsgrad unterhalb von 7,5 % liegt, wenn man von einer vollständigen Umsetzung bei T'-La<sub>1,85</sub>Gd<sub>0,15</sub>CuO<sub>4</sub> ausgeht. Da die Gitterparameter im Vergleich zu T'-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub><sup>[62]</sup> dennoch deutlich verkürzt sind, kann von einer Teildotierung ausgegangen werden.

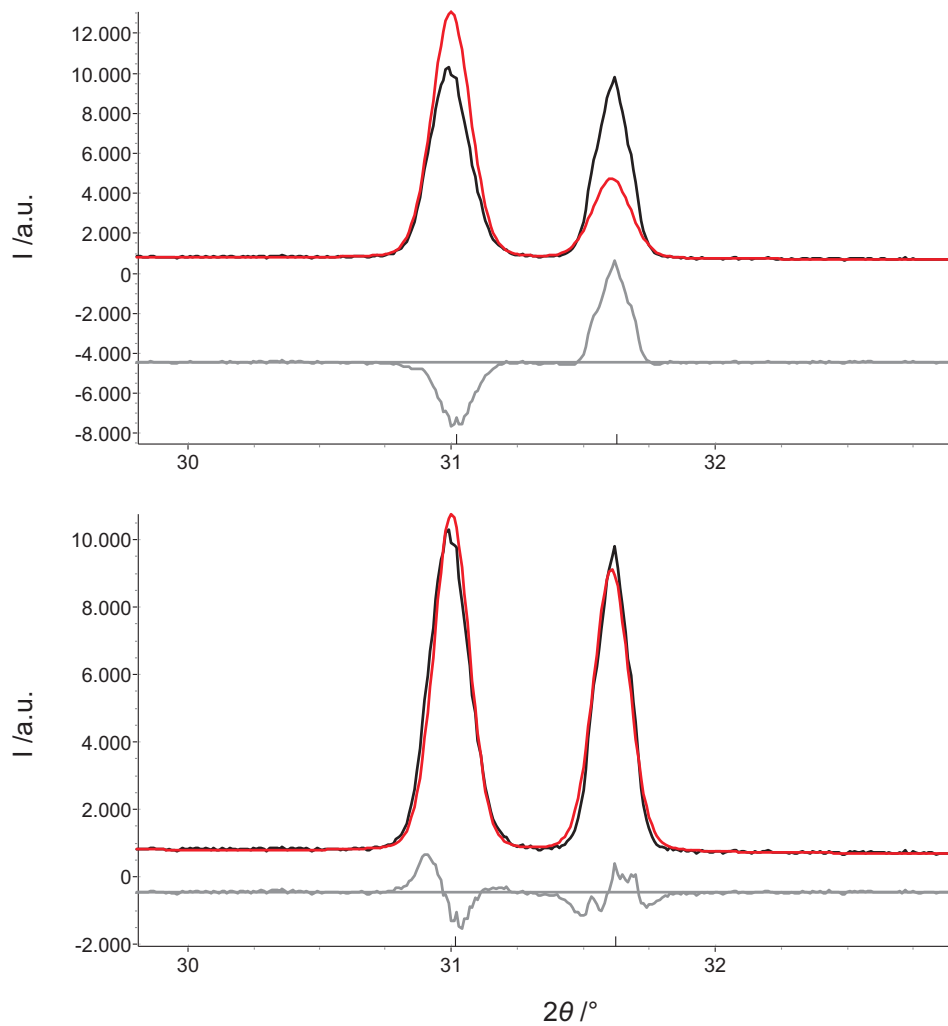
**Tabelle 3.21:** Gitterparameter ausgewählter  $T^{\prime}\text{-La}_{2-x}\text{SE}_x\text{CuO}_4$ -Verbindungen ( $SE = \text{Nd, Sm, Eu, Gd}$ ). Die angegebenen Verhältnisse von  $\text{La:SE}$  beziehen sich auf die Einwaage der Ausgangsstoffe.

Verbindung	Verhältnis Einwaage La:SE	Ionenradius $\text{SE}^{3+} / \text{\AA}$	$a / \text{\AA}$ $c / \text{\AA}$	Zellvolumen / $\text{\AA}^3$
$\text{La}_2\text{CuO}_4$ <sup>[62]</sup>		1,16	4,0102(2) 12,5266(9)	201,45(3)
$\text{La}_{1,8}\text{Nd}_{0,2}\text{CuO}_4$	La: 90% Nd: 10%	1,109	4,00407(6) 12,4978(3)	200,371(8)
$\text{La}_{1,85}\text{Sm}_{0,15}\text{CuO}_4$	La: 92,5% Sm: 7,5%	1,079	4,00337(6) 12,4997(3)	200,333(7)
$\text{La}_{1,8}\text{Sm}_{0,2}\text{CuO}_4$	La: 90% Sm: 10%		4,00322(7) 12,4853(4)	200,087(9)
$\text{La}_{1,7}\text{Sm}_{0,3}\text{CuO}_4$	La: 85% Sm: 15%		3,99815(7) 12,4650(4)	199,255(9)
$\text{La}_{1,85}\text{Eu}_{0,15}\text{CuO}_4$	La: 92,5% Eu: 7,5%	1,066	4,00255(7) 12,4953(3)	200,179(9)
$\text{La}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{CuO}_4$	La: 90% Eu: 10%		4,00107(7) 12,4790(4)	199,770(9)
$\text{La}_{1,85}\text{Gd}_{0,15}\text{CuO}_4$	La: 92,5% Gd: 7,5%	1,053	3,9984(1) 12,4740(5)	199,430(2)
$\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_4$	La: 90% Gd: 10%		4,00091(7) 12,4862(3)	199,870(8)
$\text{La}_{1,7}\text{Gd}_{0,3}\text{CuO}_4$	La: 85% Gd: 15%		3,98987(4) 12,4366(3)	197,978(6)

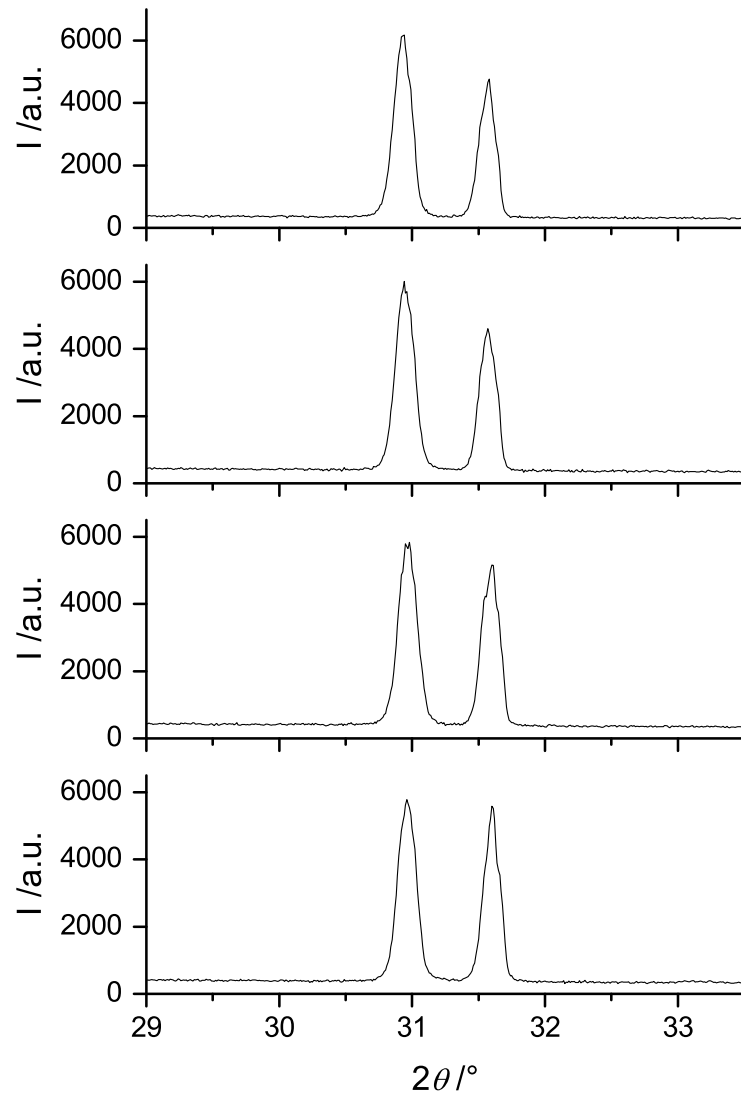
Bei der Anpassung nach der Rietveldmethode ist zu erkennen, dass sich der Verlauf der berechneten Kurve deutlich von dem der gemessenen unterscheidet, sofern im verwendeten Programm die Funktion der Vorzugsorientierung ausgeschaltet ist. Wenn man die Vorzugsorientierung über einen Tensor achten Grades anpasst, werden die Differenzen vollkommen ausgeglichen. In Abbildung 3.33 ist exemplarisch die Rietveldanpassung von  $T'-La_{1,7}Sm_{0,3}CuO_4$  einmal unter deaktivierter (oben) und aktivierter (unten) Funktion der Vorzugsorientierung gezeigt. Auch unter Berücksichtigung des gesamten gemessenen Winkelbereichs ist zu beobachten, dass die Intensitäten einiger Reflexe der gemessenen Kurve nicht mit denen der berechneten übereinstimmen. Dies gilt nicht nur im Fall der Samarium enthaltenden Verbindungen, sondern auch für die anderen hier vorgestellten dotierten Substanzen. In Abbildung 3.34 sind die gemessenen Pulverdiffraktogramme von  $T'-La_{2-x}SE_xCuO_4$  mit  $SE = Nd, Sm, Eu, Gd$  gezeigt. Wie zu erkennen ist, ändert sich das Intensitätsverhältnis der 013- und 110-Reflexe mit steigender Ordnungszahl des eingesetzten Lanthanoids. Wie in Abbildung 3.35 und Abbildung 3.36 gezeigt, trägt nicht nur die Art des Lanthanoids dazu bei, sondern auch der Dotierungsgrad. Je höher dieser ist, desto gravierender ändern sich die Reflexintensitäten.

Die in der Literatur bereits beschriebenen, mittels Hochtemperatursynthese hergestellten Seltenerdcuprate  $Nd_2CuO_4$ ,  $Sm_2CuO_4$ ,  $Eu_2CuO_4$  und  $Gd_2CuO_4$  weisen alle ein Intensitätsverhältnis der 013- und 110-Reflexe von etwa 3:1 auf. Mittels Niedertemperatursynthese dotierte Verbindungen unterscheiden sich davon, sofern sie auf Flachprobenträgern röntgenpulverdiffraktometrisch charakterisiert werden. Wie für  $T'-La_2CuO_4$  gezeigt (s. Abb. 3.37), tritt dieses Verhalten bei Messungen in Kapillaren nicht in Erscheinung. Während die Intensitätsverhältnisse der Kapillaren-Messung (oben) in sehr guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Messungen anderer Cuprate stehen, ist dies bei der Flachprobenträger-Messung (unten) nicht der Fall. Um diesen Effekt zu verdeutlichen, ist in Abbildung 3.38 der Winkelbereich von  $12,5-15,5^\circ 2\theta$  der gleichen Messung vergrößert dargestellt. Die leicht unterschiedliche Lage der beiden gezeigten Reflexe ist nicht durch die Probe bedingt, sondern wird dadurch hervorgerufen, dass unterschiedliche Pulverdiffraktometer mit unterschiedlichen Detektoren verwendet wurden.

Da die hier gezeigten Anomalien lediglich bei Messungen unter Verwendung von Flachprobenträgern in Erscheinung treten, liegt die Vermutung nahe, dass diese in der Probengeometrie, d.h. der Form der Kristallite begründet liegen. Allem Anschein nach



**Abbildung 3.33:** Rietveldanpassung des Pulverdiffraktogramms von  $T'$ - $\text{La}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{CuO}_4$  mit deaktivierter (oben) bzw. aktivierter (unten) Funktion der Vorzugsorientierung; links: (013)-Reflex, rechts: (110)-Reflex.



**Abbildung 3.34:** Pulverdiffraktogramme von  $T^{\prime}\text{-La}_{1,8}\text{Nd}_{0,2}\text{CuO}_4$ ,  $T^{\prime}\text{-La}_{1,8}\text{Sm}_{0,2}\text{CuO}_4$ ,  $T^{\prime}\text{-La}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{CuO}_4$ ,  $T^{\prime}\text{-La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_4$  ( $x < 0,2$ ) (von oben nach unten), Reflex 013 (links), Reflex 110 (rechts).

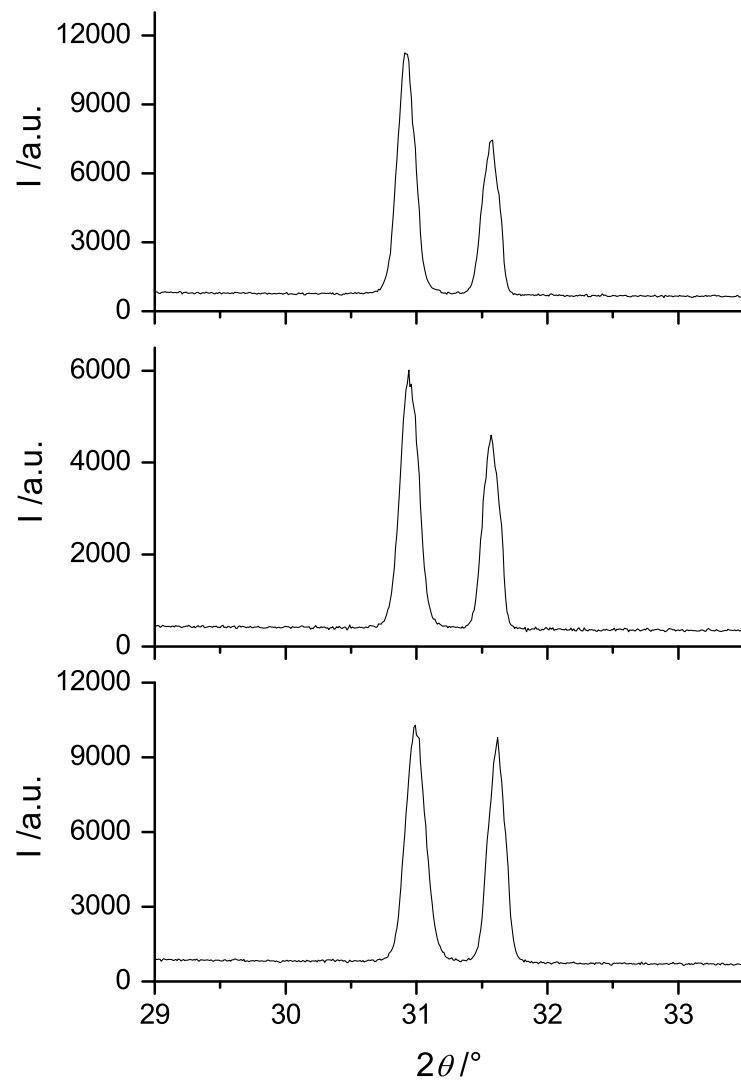


Abbildung 3.35: Pulverdiffraktogramme von  $T'$ - $\text{La}_{1,85}\text{Sm}_{0,25}\text{CuO}_4$ ,  $T'$ - $\text{La}_{1,8}\text{Sm}_{0,2}\text{CuO}_4$ ,  $T'$ - $\text{La}_{1,7}\text{Sm}_{0,3}\text{CuO}_4$  (von oben nach unten).

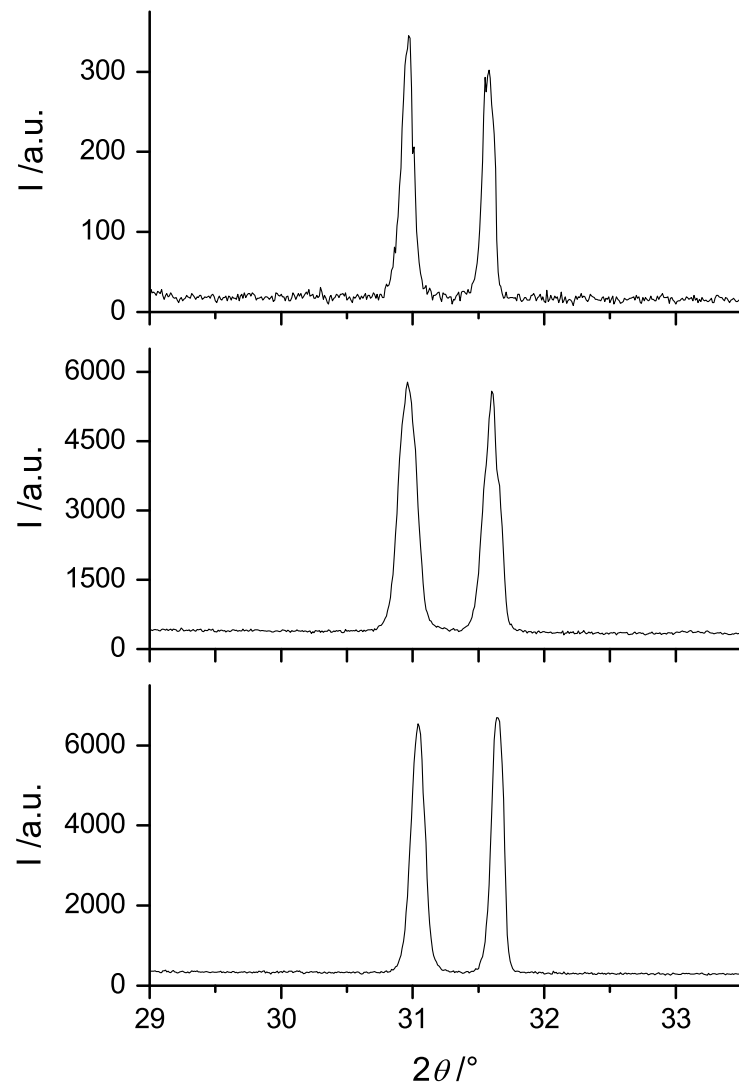
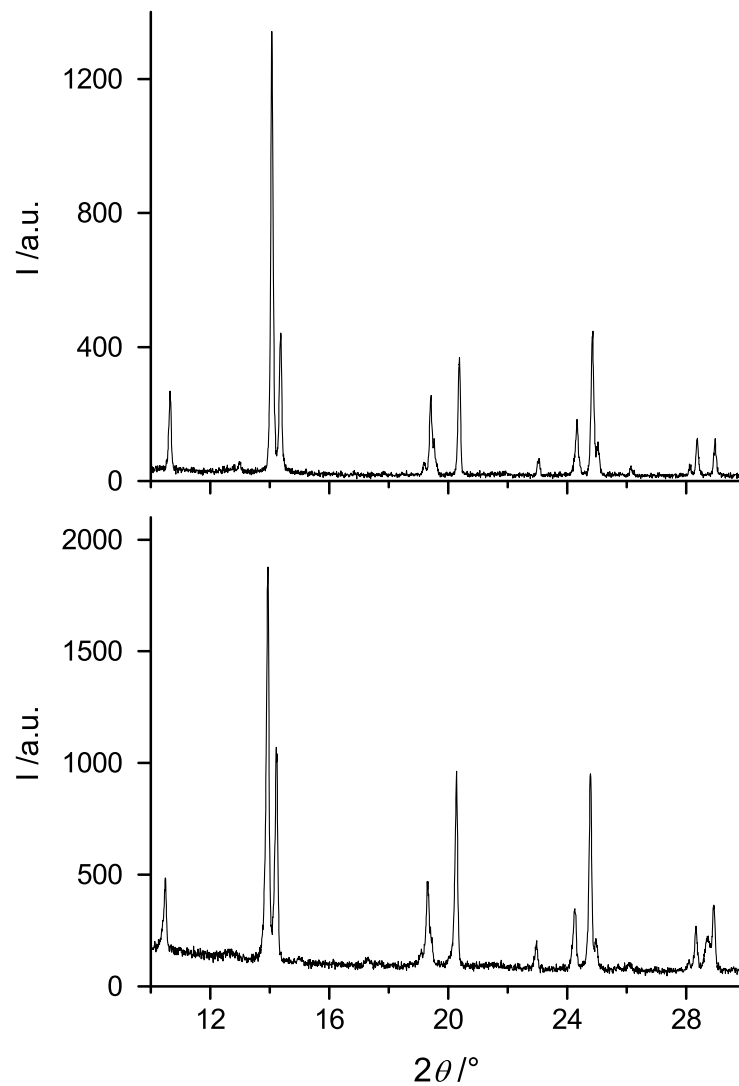


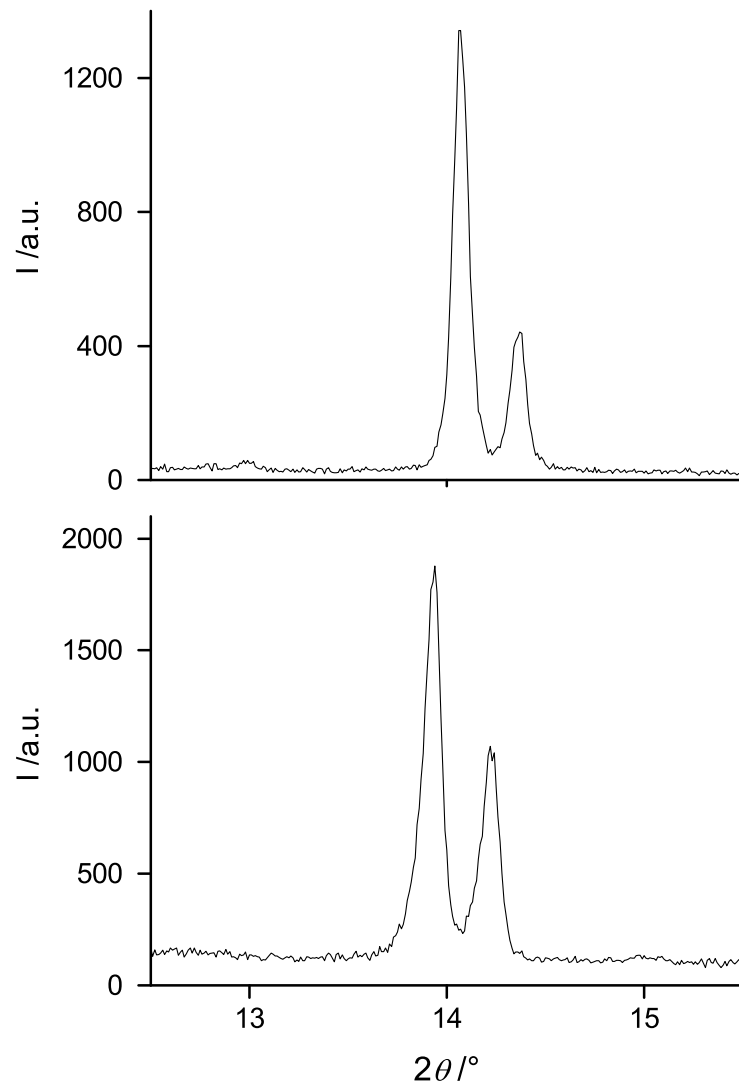
Abbildung 3.36: Pulverdiffraktogramme von  $T^{\prime}\text{-La}_{1,85}\text{Gd}_{0,15}\text{CuO}_4$ ,  $T^{\prime}\text{-La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_4$  ( $x < 0,2$ ),  $T^{\prime}\text{-La}_{1,7}\text{Gd}_{0,3}\text{CuO}_4$  (von oben nach unten).



handelt es sich hierbei um Anisotropieeffekte. Die Vorzugsorientierung scheint durch die Nutzung von Klebestreifen besonders begünstigt zu sein.



**Abbildung 3.37:** Pulverdiffraktogramme ( $\lambda = 70,93 \text{ pm}$ ) von  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ; oben: Probensubstanz in Kapillare, unten: Probensubstanz auf Flachprobenträger.



**Abbildung 3.38:** Darstellung des Winkelbereichs von  $12,5\text{-}15,5^\circ$   $2\theta$  der Pulverdiffraktogramme ( $\lambda = 70,93$  pm) von  $T'\text{-La}_2\text{CuO}_4$ ; oben: Probensubstanz in Kapillare, unten: Probensubstanz auf Flachprobenträger.

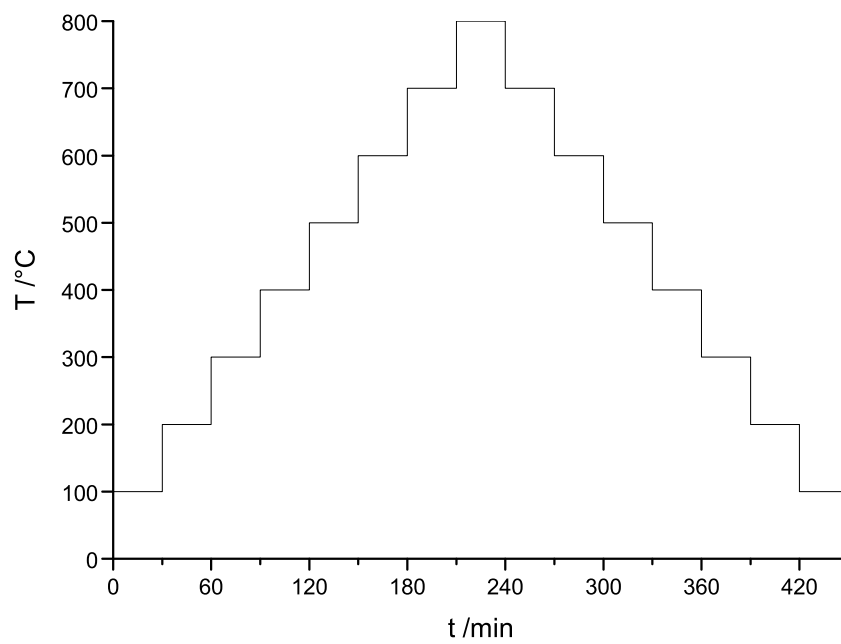
### 3.4.2.2 Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie

Wie in Kapitel 3.5.2.3 gezeigt, wandelt sich die tetragonale T'-Modifikation von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  oberhalb einer Temperatur von  $450\text{ °C}$  in den  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ um. Um zu klären, ob sich die dotierten Verbindungen  $\text{T}'\text{-La}_{2-x}\text{SE}_x\text{CuO}_4$ , ( $\text{SE} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) genauso verhalten, wurden diese ebenfalls mittels Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert. Hierfür wurde die zu untersuchende Substanz in einem Achatmörser sehr fein gemörsert und anschließend in eine Quarzglas-Lindemann-Kapillare gefüllt. Die Messungen erfolgten an einem STADIP Diffraktometer unter Nutzung monochromatischer Molybdän-Strahlung ( $\lambda = 70,93\text{ pm}$ ). Zunächst wurden von jeder Probe orientierende Messungen beginnend bei  $100\text{ °C}$  in Schritten von  $100\text{ °C}$  bis zu einer Temperatur von  $800\text{ °C}$  durchgeführt. Analog wurden Diffraktogramme während der Abkühlphase aufgenommen. Nach Auswertung dieser orientierenden Daten wurde das Vorgehen für alle Proben, mit Ausnahme von  $\text{T}'\text{-La}_{1,85}\text{Sm}_{0,15}\text{CuO}_4$ ,  $\text{T}'\text{-La}_{1,7}\text{Sm}_{0,3}\text{CuO}_4$  und  $\text{T}'\text{-La}_{1,7}\text{Gd}_{0,3}\text{CuO}_4$ , mit kleineren Temperaturschritten wiederholt.

Im Falle von  $\text{T}'\text{-La}_{1,8}\text{Nd}_{0,2}\text{CuO}_4$  wurde eine  $\text{T}' \rightarrow \text{T}$ -Umwandlung zwischen  $500\text{ °C}$  und  $600\text{ °C}$  beobachtet. Um die Umwandlungstemperatur genauer zu ermitteln, wurde für diese Probe eine weitere Messung mit dem in Abbildung 3.40 gezeigten Temperaturprofil durchgeführt. Die zweidimensionale Auftragung des Bereichs von  $400\text{ °C}$  bis  $600\text{ °C}$  ist in Abbildung 3.42 gezeigt. Hierbei wurden im Aufheizvorgang Messungen in Schritten von  $20\text{ °C}$  aufgenommen und so die Umwandlungstemperatur von  $560\text{ °C}$  ermittelt.

Für  $\text{T}'\text{-La}_{2-x}\text{SE}_x\text{CuO}_4$ , ( $\text{SE} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) wurden Umwandlungstemperaturen erst oberhalb von  $600\text{ °C}$  beobachtet, so dass für diese Verbindungen im Temperaturbereich von  $600\text{ °C}$  bis  $800\text{ °C}$  entsprechend dem in Abbildung 3.41 gezeigten Temperaturprofil Pulverdiffraktogramme aufgenommen wurden. Die zweidimensionalen Auftraggungen sind in Abbildung 3.43 bis Abbildung 3.50 gezeigt. Da sich  $\text{T}'\text{-La}_{1,7}\text{Gd}_{0,3}\text{CuO}_4$  bis  $800\text{ °C}$  nicht in den  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ umwandelt, wurde auf eine detailliertere Analyse in kleineren Temperaturschritten verzichtet<sup>[80]</sup>. Die Umwandlungstemperaturen aller gezeigten Verbindungen sind in Tabelle 3.22 zusammengefasst.

Offensichtlich lässt sich die metastabile T'-Modifikation der hier vorgestellten Verbindungsklasse durch die Substitution von Lanthan durch die Lanthanoide Neodym, Samarium, Europium und Gadolinium deutlich stabilisieren. Während die Temperatur der irreversiblen Phasenumwandlung vom  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ - in den  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$   $450\text{ °C}$  beträgt<sup>[65]</sup>, kann diese durch Dotierung deutlich erhöht werden. Im Falle von  $\text{T}'\text{-La}_{1,7}\text{Gd}_{0,3}\text{CuO}_4$  ist bis zu einer Temperatur von  $800\text{ °C}$  keinerlei Ände-



**Abbildung 3.39:** Temperaturprogramm orientierender hochtemperaturpulverdiffraktometrischer Messungen von  $T'$ - $\text{La}_{2-x}\text{SE}_x\text{CuO}_4$ , ( $SE = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ).

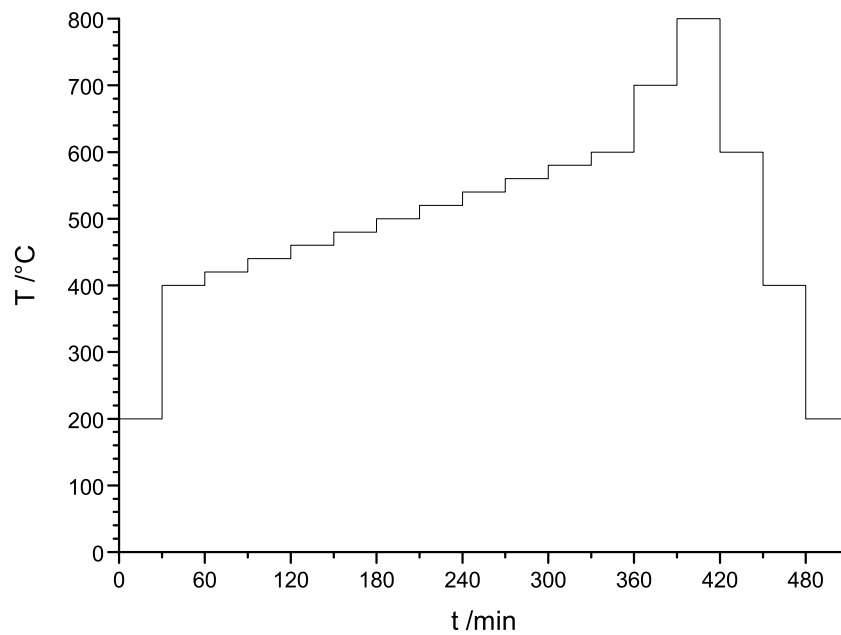


Abbildung 3.40: Temperaturprogramm hochtemperatur-pulverdiffraktometrischer Messungen von  $T^2\text{-La}_{1,8}\text{Nd}_{0,2}\text{CuO}_4$ .

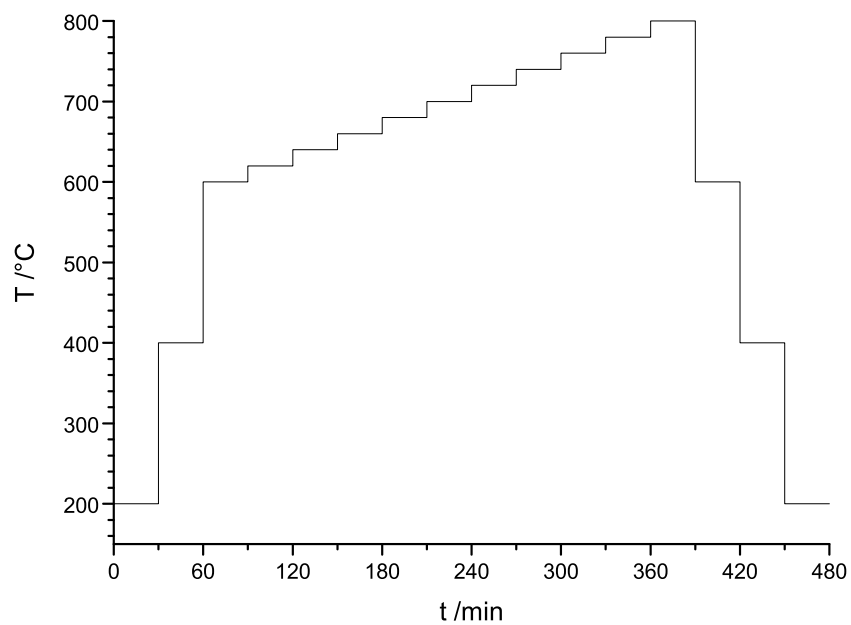
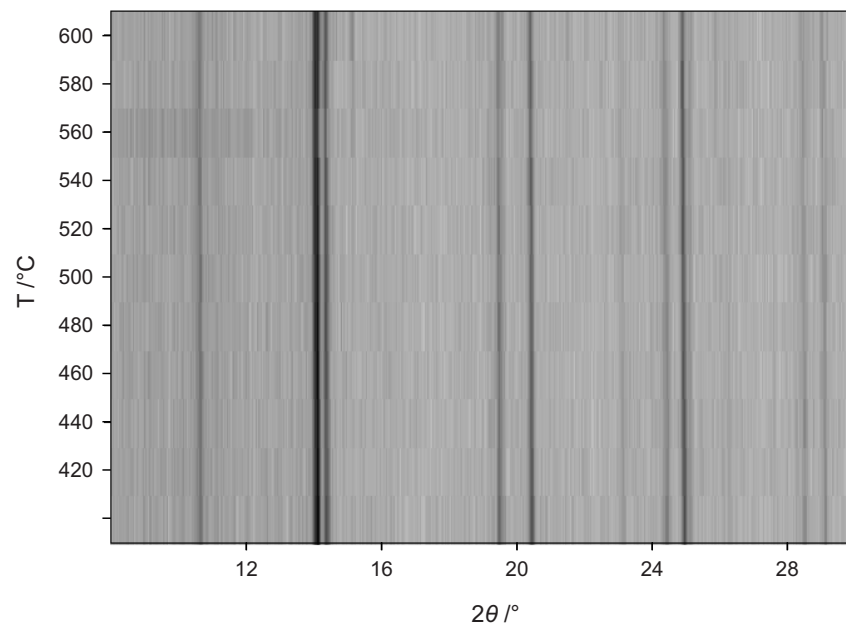
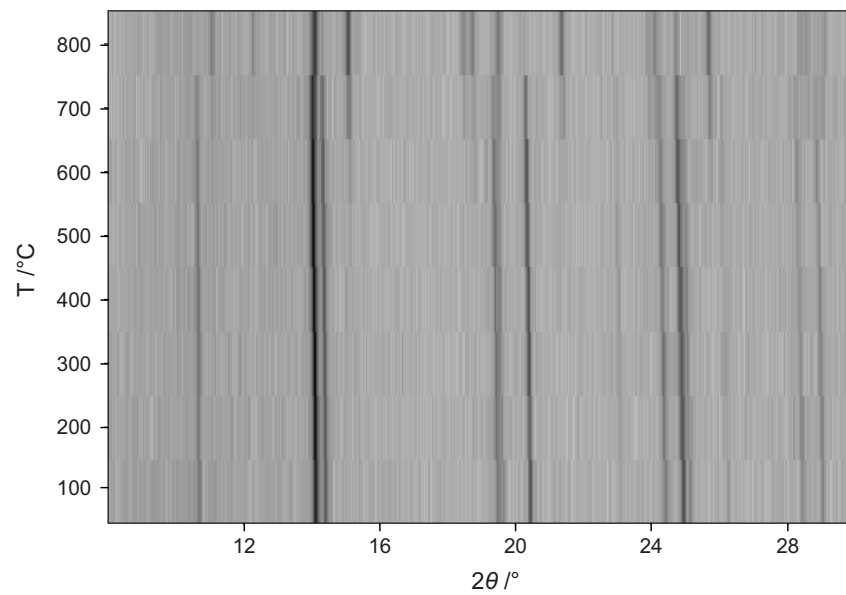


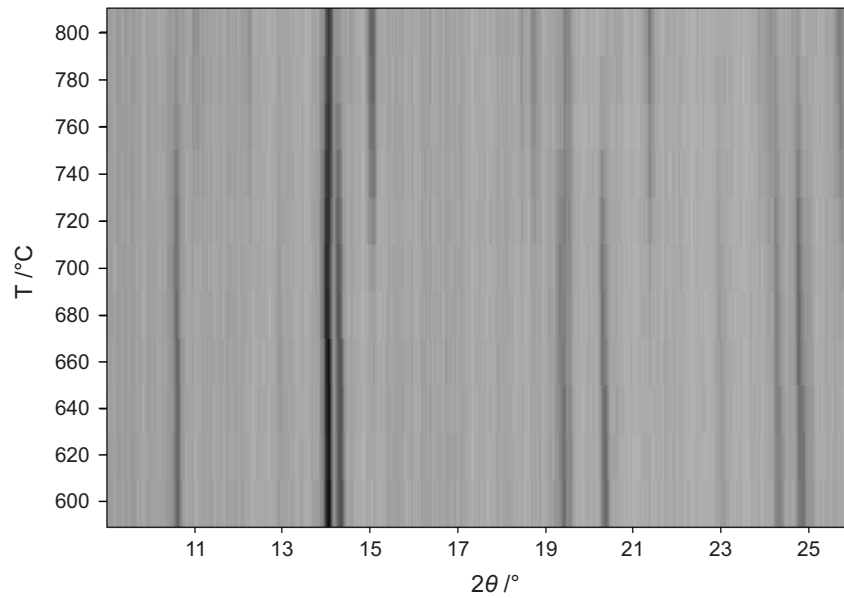
Abbildung 3.41: Temperaturprogramm hochtemperatur-pulverdiffraktometrischer Messungen von  $T^2\text{-La}_{1,8}\text{O}_{,2_x}\text{CuO}_4$ , ( $SE = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ).



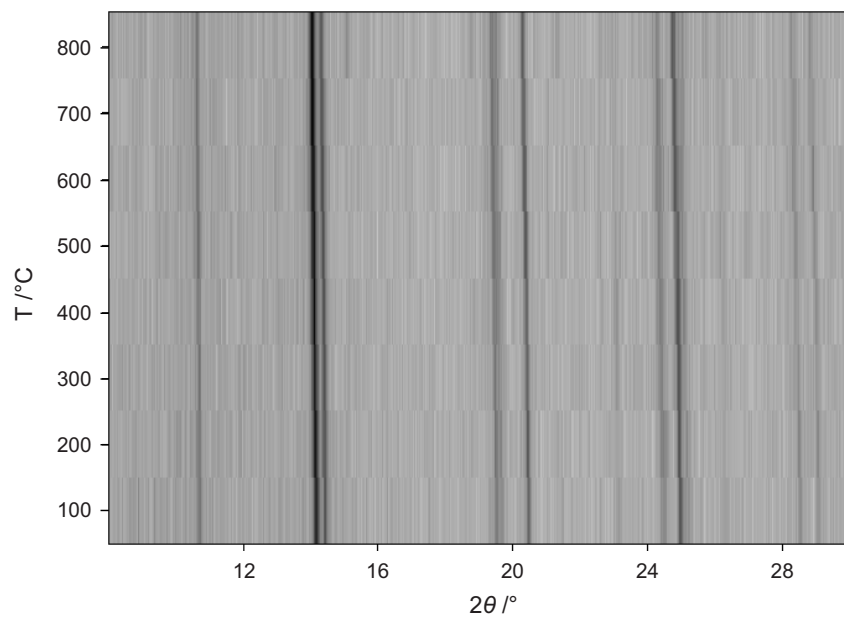
**Abbildung 3.42:** Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von  $T'$ - $\text{La}_{1,8}\text{Nd}_{0,2}\text{CuO}_4$ .



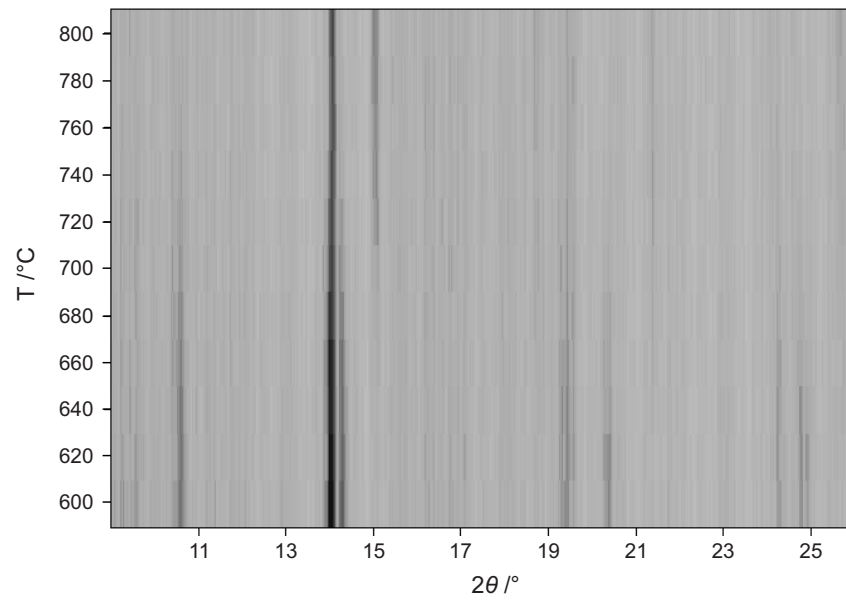
**Abbildung 3.43:** Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von  $T'$ - $\text{La}_{1,85}\text{Sm}_{0,15}\text{CuO}_4$ .



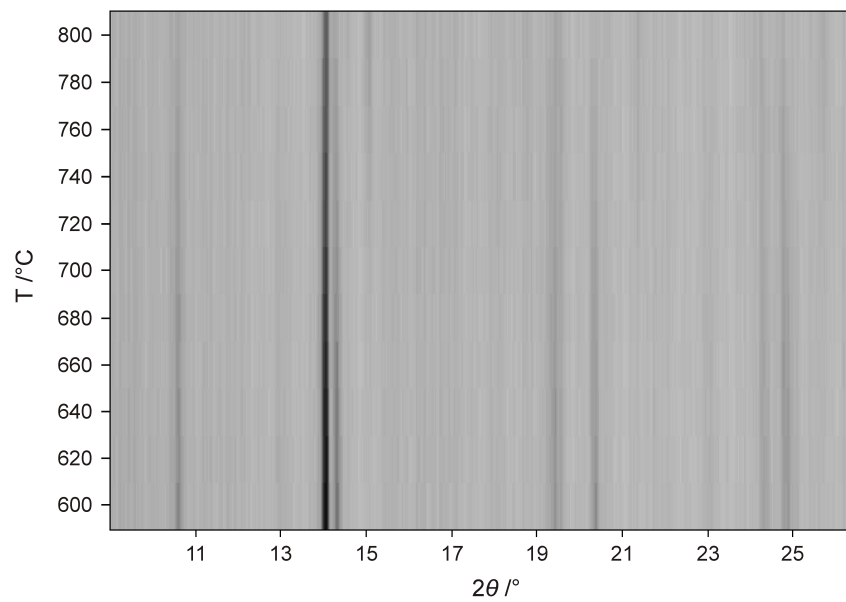
**Abbildung 3.44:** Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von  $T'$ - $\text{La}_{1,8}\text{Sm}_{0,2}\text{CuO}_4$ .



**Abbildung 3.45:** Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von  $T'$ - $\text{La}_{1,7}\text{Sm}_{0,3}\text{CuO}_4$ .

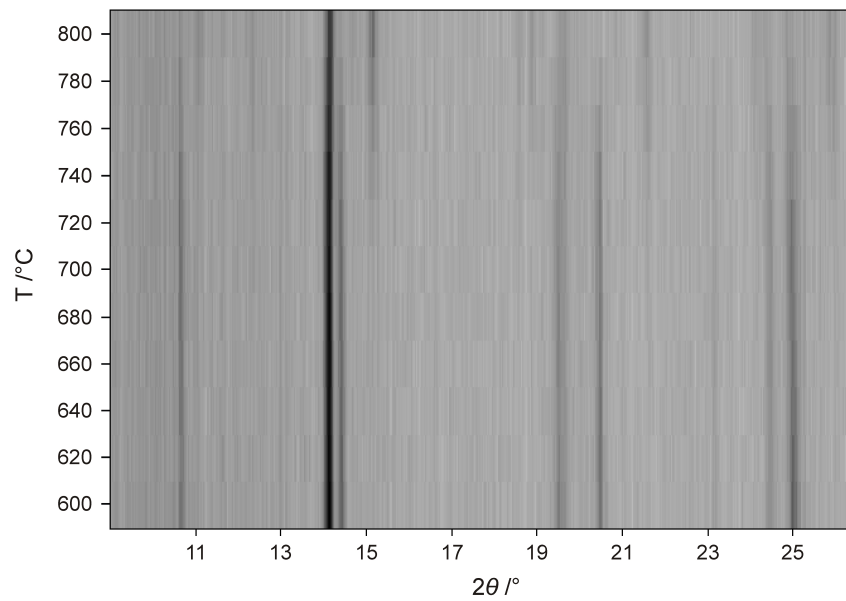


**Abbildung 3.46:** Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von  $T'$ - $\text{La}_{1,85}\text{Eu}_{0,15}\text{CuO}_4$ .

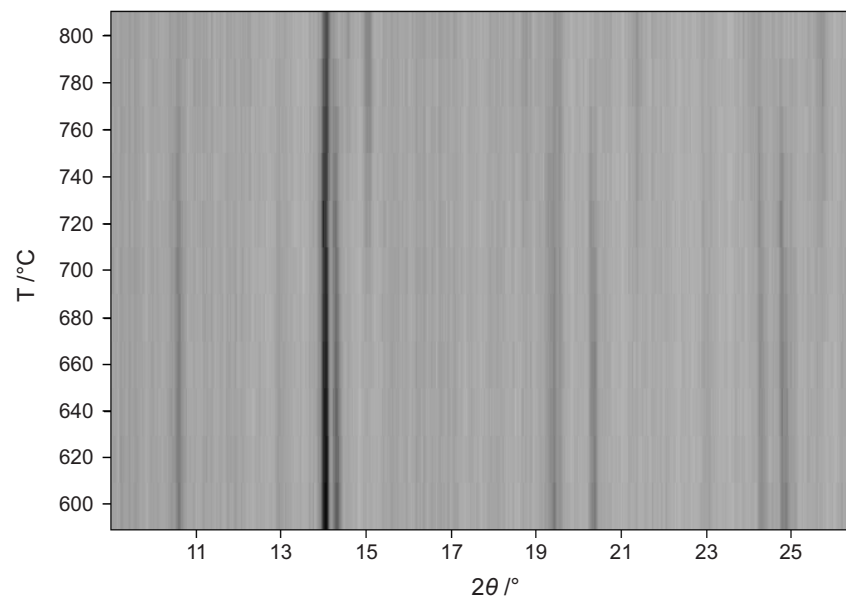


**Abbildung 3.47:** Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von  $T'$ - $\text{La}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{CuO}_4$ .

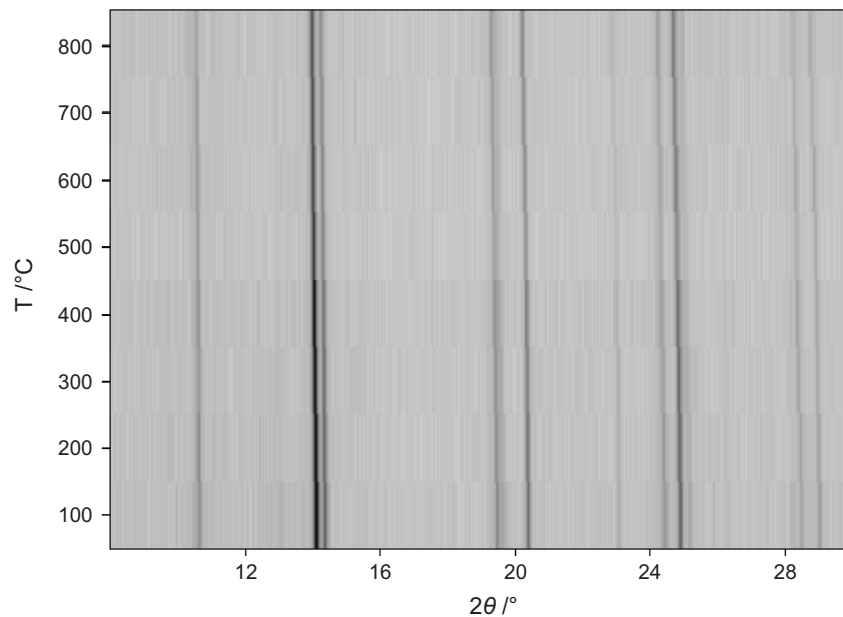




**Abbildung 3.48:** Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von  $\text{T}'\text{-La}_{1,85}\text{Gd}_{0,15}\text{CuO}_4$ .



**Abbildung 3.49:** Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von  $\text{T}'\text{-La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_4$  ( $x < 0,2$ ).



**Abbildung 3.50:** Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von  $T'$ - $\text{La}_{1,7}\text{Gd}_{0,3}\text{CuO}_4$ .

zung der Struktur zu beobachten<sup>[80]</sup>. Es ist eindeutig zu erkennen, dass sowohl der Dotierungsgrad (Verhältnis Lanthan:Lanthanoid), als auch das gewählte Element die Umwandlungstemperatur beeinflusst. So kann eine Erhöhung dieser erreicht werden, indem Lanthan durch ein möglichst kleines Element ersetzt wird. Je größer die Differenz beider Ionenradien ist, desto besser lässt sich der  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -Typ stabilisieren. Beim Vergleich der Umwandlungstemperaturen von  $T'$ - $\text{La}_{1,8}\text{SE}_{0,2}\text{CuO}_4$  ( $\text{SE} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ), wird ein Anstieg von  $560^\circ\text{C}$  (Nd) über  $680^\circ\text{C}$  (Sm),  $720^\circ\text{C}$  (Eu) auf  $740^\circ\text{C}$  (Gd) beobachtet.

Der Wert für  $T'$ - $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_4$  ( $x < 0,2$ ) von  $740^\circ\text{C}$  stimmt mit dem für  $T'$ - $\text{La}_{1,85}\text{Gd}_{0,15}\text{CuO}_4$  überein. Bei einer vollständigen Umsetzung der Ausgangsstoffe müsste die Umwandlungstemperatur für die Probe mit einem 10 %-igen Dotierungsgrad an Gadolinium etwas höher ausfallen. Dies lässt den Schluss zu, dass Gadolinium in letztere nicht vollständig eingebaut wurde.

**Tabelle 3.22:** Mittels Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie ermittelte Umwandlungstemperaturen  $T' \rightarrow T$  für  $T'$ - $\text{La}_{2-x}\text{SE}_x\text{CuO}_4$  ( $\text{SE} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ).

Verbindung	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	Umwandlungstemperatur $T' \rightarrow T / ^\circ\text{C}$
$\text{La}_2\text{CuO}_4$	4,0102(2)	12,5266(9)	450
$\text{La}_{1,8}\text{Nd}_{0,2}\text{CuO}_4$	4,00407(6)	12,4978(3)	560
$\text{La}_{1,85}\text{Sm}_{0,15}\text{CuO}_4$	4,00337(6)	12,4997(3)	600
$\text{La}_{1,8}\text{Sm}_{0,2}\text{CuO}_4$	4,00322(7)	12,4853(4)	680
$\text{La}_{1,7}\text{Sm}_{0,3}\text{CuO}_4$	3,99815(7)	12,4650(4)	700
$\text{La}_{1,85}\text{Eu}_{0,15}\text{CuO}_4$	4,00255(7)	12,4953(3)	700
$\text{La}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{CuO}_4$	4,00107(7)	12,4790(4)	720
$\text{La}_{1,85}\text{Gd}_{0,15}\text{CuO}_4$	3,9984(1)	12,4740(5)	740
$\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_4$ ( $x < 0,2$ )	4,00091(7)	12,4862(3)	740
$\text{La}_{1,7}\text{Gd}_{0,3}\text{CuO}_4$	3,98987(4)	12,4366(3)	>800

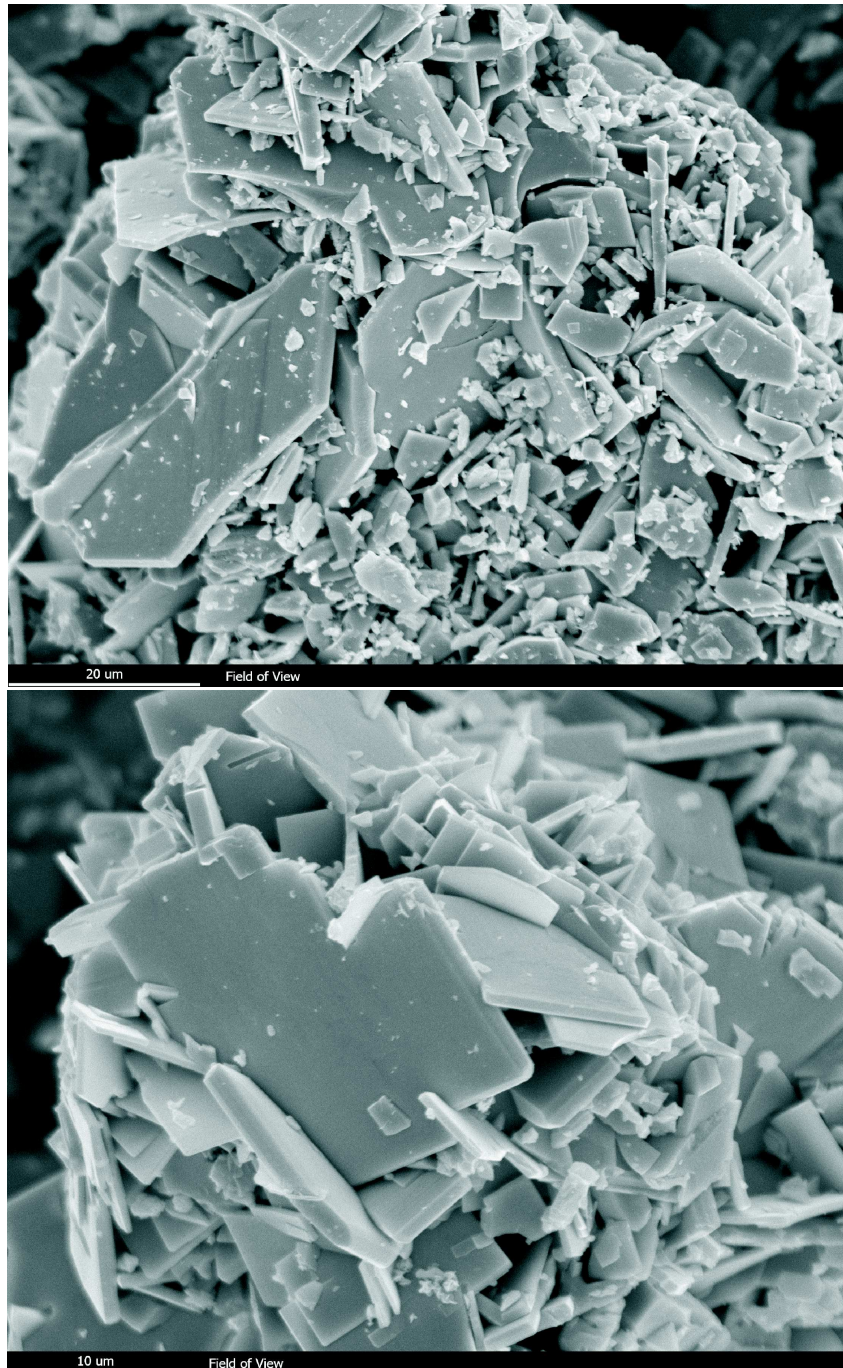
### 3.4.2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Einige  $T'-La_{2-x}SE_xCuO_4$ -Verbindungen mit  $SE = Sm, Eu, Gd$  wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Hierfür wurden spezielle Probenträger mit Graphitfolie beklebt und die jeweiligen Proben in sehr kleinen Mengen auf diese aufgebracht. Der direkte Vergleich der Rasterelektronenmikroskopbilder von  $T'-La_2CuO_4$  (Abb. 3.19) mit denen der hier aufgeführten Aufnahmen (Abb. 3.51-3.56) zeigt deutliche Unterschiede auf.

Während die Kristallite von  $T'-La_2CuO_4$  eher undefinierte Formen aufweisen und eine Größe von etwa  $5 \mu m$  besitzen, können die Kristallite dotierter Proben eindeutig als plättchenförmig beschrieben werden. Dies ist insbesondere bei  $T'-La_{1,7}Sm_{0,3}CuO_4$  (Abb. 3.53 (oben)) zu erkennen. Bei allen hier vorgestellten Proben ist zu beobachten, dass die Partikel eine recht breite Größenverteilung aufweisen (s. Tabelle 3.23). Die Größe der Plättchen der dotierten Verbindungen hängt sehr stark vom Dotierungsgrad ab. Je niedriger der Anteil an Lanthan, desto größer sind die plättchenförmigen Kristallite. Damit verbunden ist ein aufgrund der Vorzugsorientierung verändertes Reflexintensitätsmuster in den Röntgendiffraktogrammen dieser Verbindungen (Vergleich Abschnitt 3.4.2.1).

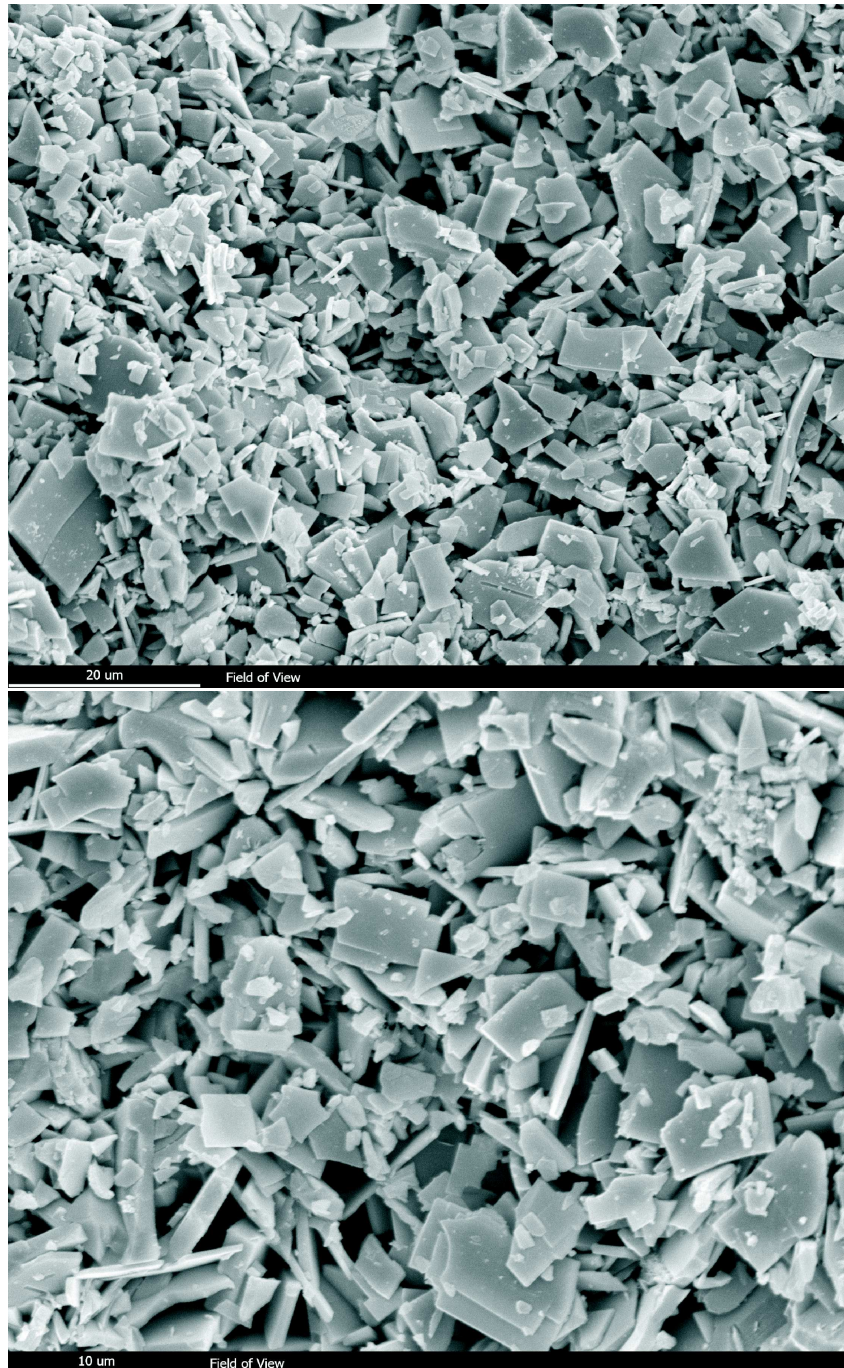
**Tabelle 3.23:** Mittels Rasterelektronenmikroskopie ermittelte Teilchengrößen von  $T'-La_{2-x}SE_xCuO_4$  ( $SE = Sm, Eu, Gd$ ).

Verbindung	Teilchengröße / $\mu m$
$La_2CuO_4$	5
$La_{1,85}Sm_{0,15}CuO_4$	20
$La_{1,8}Sm_{0,2}CuO_4$	10
$La_{1,7}Sm_{0,3}CuO_4$	60
$La_{1,8}Eu_{0,2}CuO_4$	18
$La_{1,85}Gd_{0,15}CuO_4$	25
$La_{2-x}Gd_xCuO_4$ ( $x < 0,2$ )	30

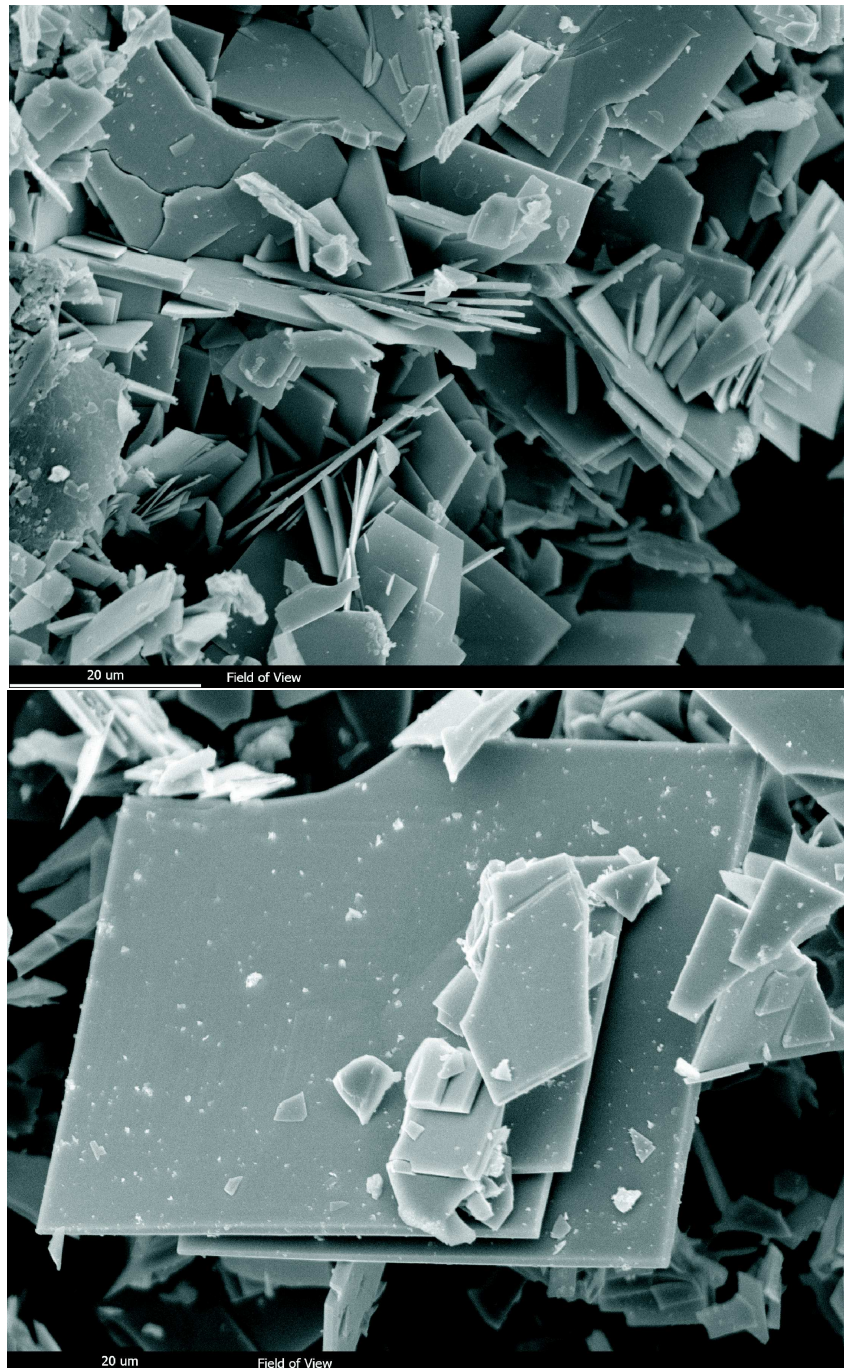


**Abbildung 3.51:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von T'-La<sub>1,85</sub>Sm<sub>0,15</sub>CuO<sub>4</sub>, Pulverprobe mit Gold beschichtet.



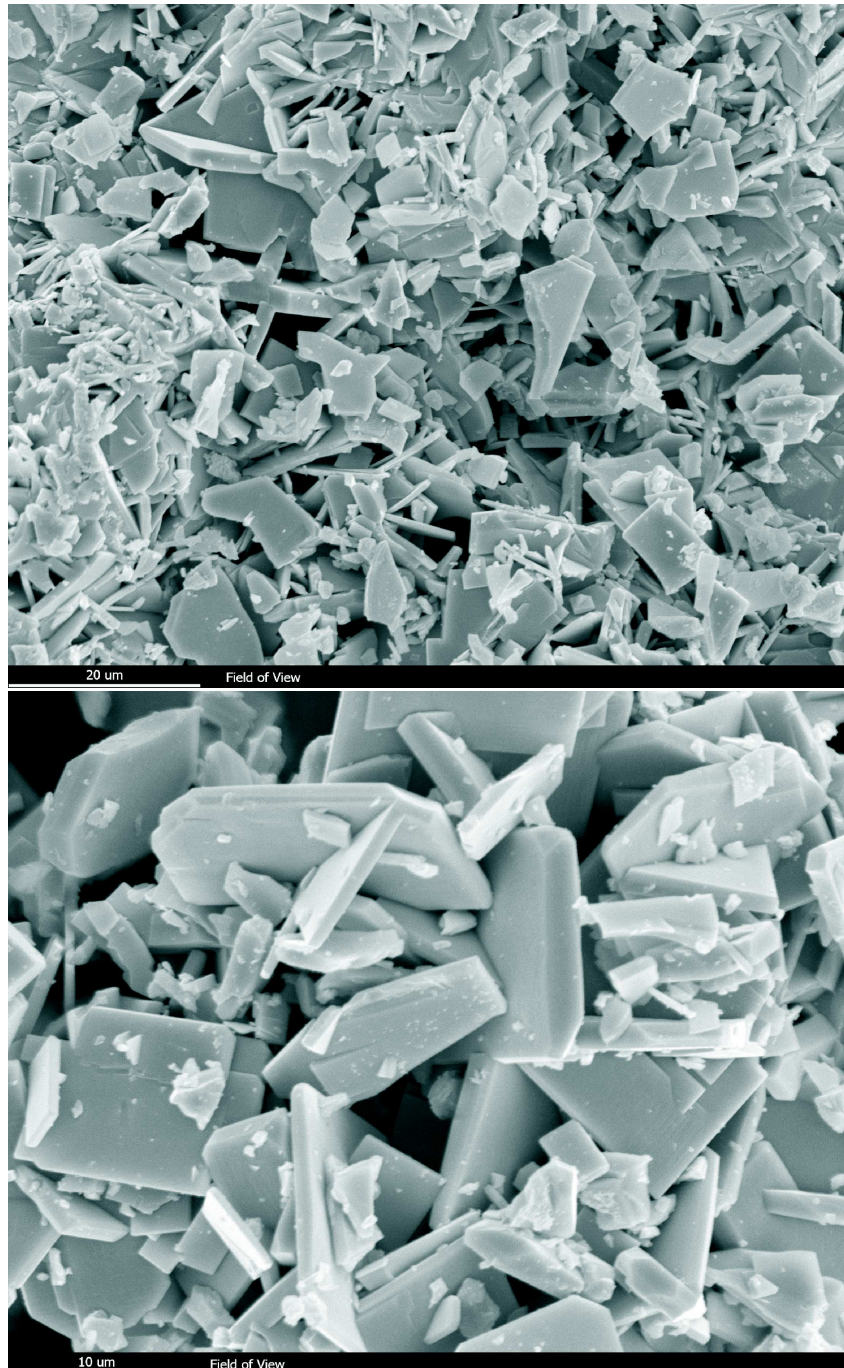


**Abbildung 3.52:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von T'-La<sub>1,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>CuO<sub>4</sub>, Pulverprobe mit Gold beschichtet.



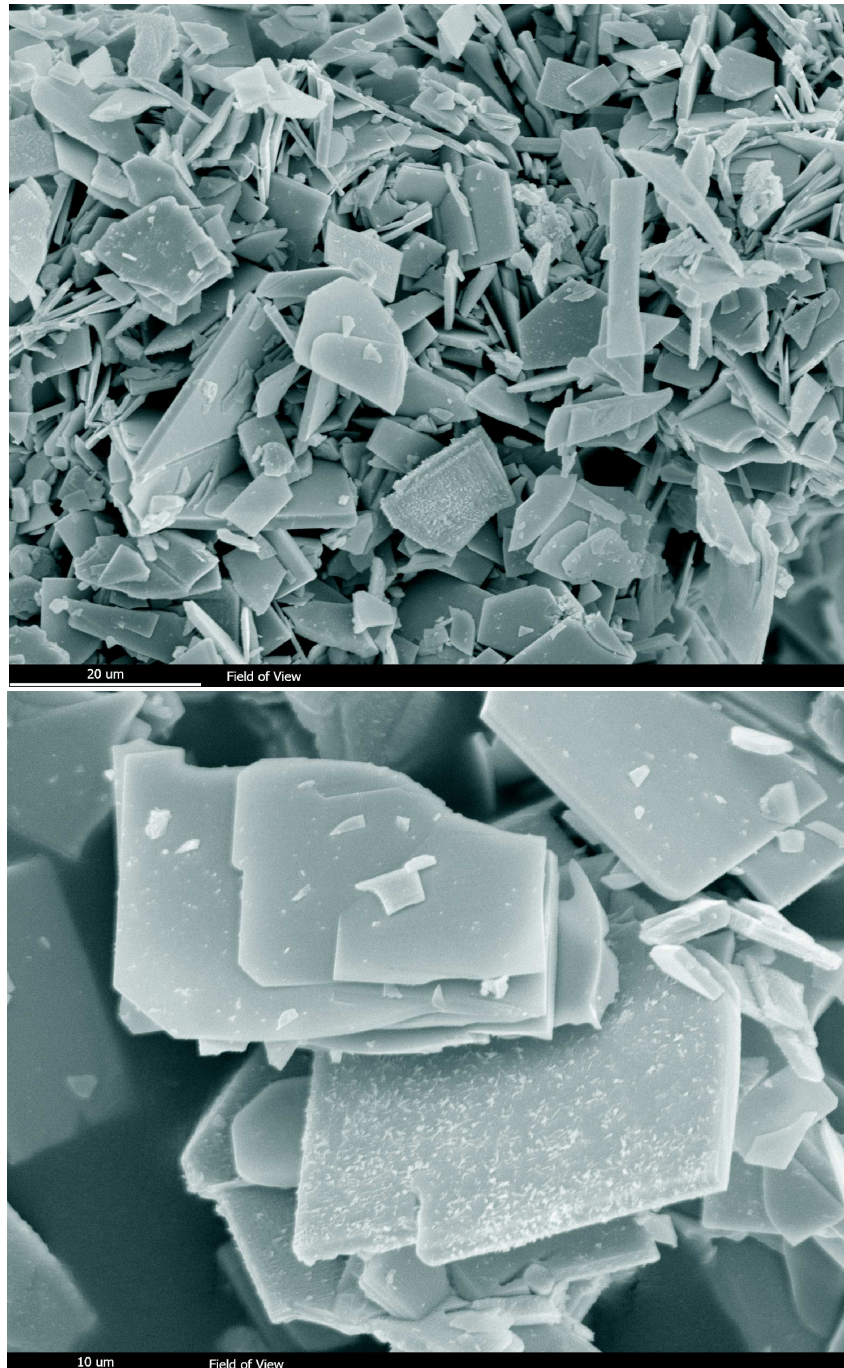
**Abbildung 3.53:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von  $T'$ - $\text{La}_{1,7}\text{Sm}_{0,3}\text{CuO}_4$ , Pulverprobe mit Gold beschichtet.





**Abbildung 3.54:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von  $T'-\text{La}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{CuO}_4$ , Pulverprobe mit Gold beschichtet.





**Abbildung 3.55:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von  $T'-La_{1,85}Gd_{0,15}CuO_4$ , Pulverprobe mit Gold beschichtet.

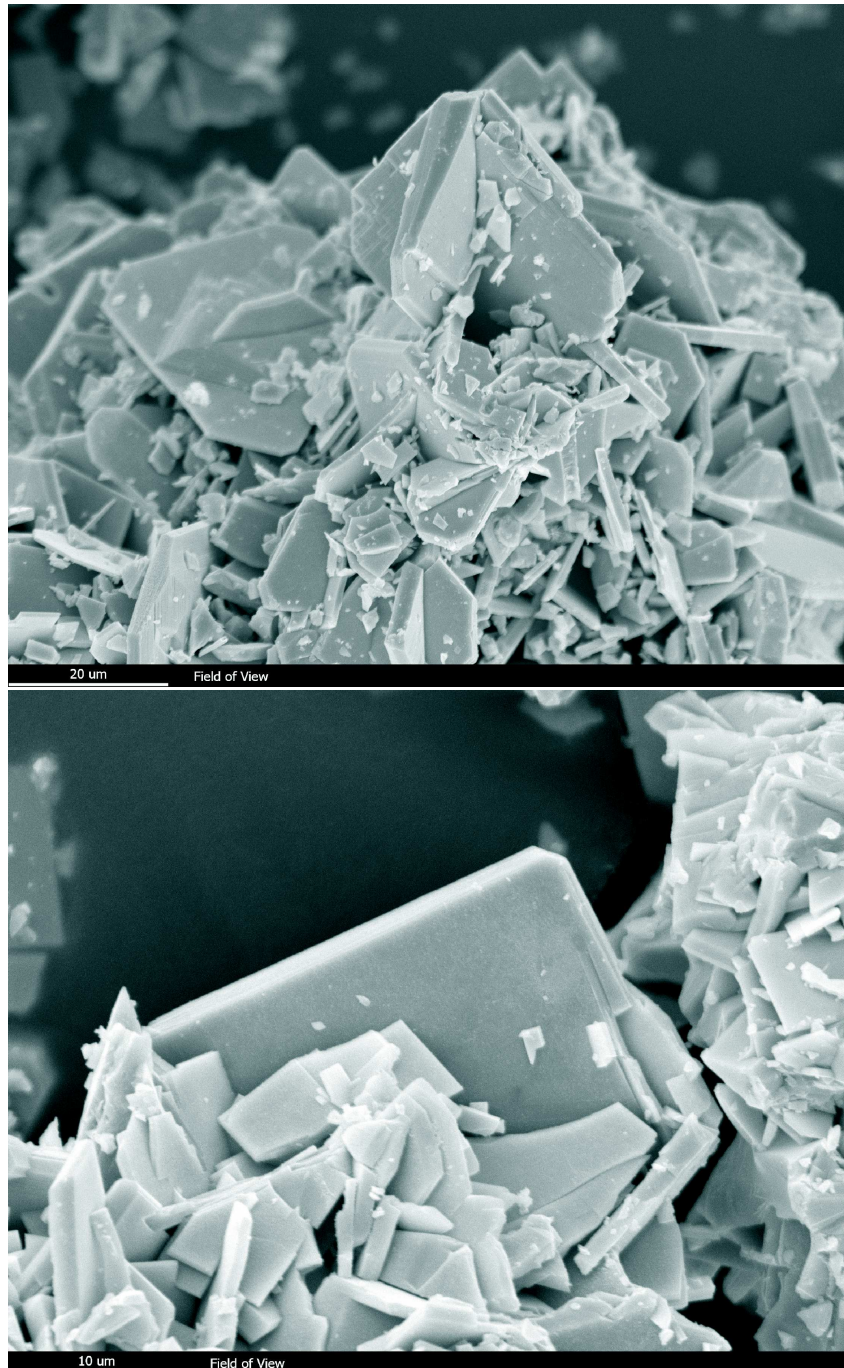


Abbildung 3.56: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von  $T'-La_{2-x}Gd_xCuO_4$  ( $x < 0,2$ ), Pulverprobe mit Gold beschichtet.

### 3.4.2.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Charakterisierung dotierter Verbindungen der Form  $T'-La_{2-x}SE_xCuO_4$  ( $SE = Sm, Eu, Gd$ ) mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) erfolgte an pulverförmigen Substanzen, welche nicht mit Gold beschichtet waren. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 3.24 gezeigt. Mit Ausnahme von  $T'-La_{1,7}Sm_{0,3}CuO_4$  wurden von allen Proben sowohl Bereichs- als auch Punktmessungen durchgeführt. Lediglich bei  $T'-La_{1,8}Eu_{0,2}CuO_4$  streuen die gemessenen Werte etwas, während sie sich für alle anderen Verbindungen in der gleichen Größenordnung befinden. Die experimentellen Atom-% des eingesetzten Lanthanoids steigen mit steigendem Dotierungsgrad, sind jedoch im Vergleich zur Einwaage etwas niedriger.

**Tabelle 3.24:** Zusammensetzung von  $T'-La_{2-x}SE_xCuO_4$  ( $SE = Sm, Eu, Gd$ ) gemäß EDS-Charakterisierung.

Verbindung	Messung	Atom-% (La)	Atom-% (SE)	Atom-% (Cu)
$La_{1,85}Sm_{0,15}CuO_4$	Bereich	61,69	4,65	33,65
	Punkt	61,67	4,97	33,36
$La_{1,8}Sm_{0,2}CuO_4$	Bereich	60,01	6,76	33,23
	Punkt	60,03	6,68	33,29
$La_{1,7}Sm_{0,3}CuO_4$	Punkt	58,6	7,93	33,47
$La_{1,8}Eu_{0,2}CuO_4$	Bereich	59,97	6,52	33,51
	Punkt	61,23	4,43	34,34
$La_{1,85}Gd_{0,15}CuO_4$	Bereich	61,99	4,77	33,24
	Punkt	61,84	4,91	33,25
$La_{2-x}Gd_xCuO_4$ ( $x < 0,2$ )	Bereich	59,79	6,07	34,14
	Punkt	60,05	6,40	33,54

### 3.4.3 Schlussfolgerung

Die Niedertemperatursynthese, die unter Verwendung von CsOH als Flussmittel erfolgte, eignet sich zur Darstellung phasenreiner Volumenproben dotierter Verbindungen der Form  $T^{\prime}\text{-La}_{2-x}\text{SE}_x\text{CuO}_4$  ( $SE = \text{Nd, Sm, Eu, Gd}$ ). Die diffraktometrische Charakterisierung mit Röntgenstrahlung und die sich daran anschließenden Rietveldanpassungen zeigen, gemäß den kleiner werdenden Ionenradien von Neodym zu Gadolinium, kleiner werdende Gitterparameter für die erhaltenen Produkte. Bedingt durch den Einbau der Lanthanoide auf Lanthanatompositionen, wird die Temperaturstabilität der  $T^{\prime}$ -Modifikation erhöht. Im Falle von  $T^{\prime}\text{-La}_{1.7}\text{Gd}_{0.3}\text{CuO}_4$  wird bis 800 °C keine Umwandlung beobachtet<sup>[80]</sup>.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen dotierter Proben zeigen plättchenförmige Kristallite, die umso größer sind, je höher der Dotierungsgrad der Probe ist. Der Kristallhabitus dieser Verbindungen führt zur bevorzugten Orientierung der Plättchen auf dem Flachprobenträger. Dieser Effekt wirkt sich in verfälschten Reflexintensitäten aus, kann jedoch rechnerisch korrigiert werden.

### 3.5 Substitution von Lanthan durch Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

#### 3.5.1 Darstellung mittels Niedertemperatursynthese

Die Darstellung von Verbindungen des Typs  $T'-La_{2-x}SE_xCuO_4$  ( $SE = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ) erfolgte analog der in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Niedertemperatursynthese. Seltenerdoxide wurden in unterschiedlichen Verhältnissen ( $x = 0,15$  und  $0,2$ ) eingesetzt. Sämtliche verwendeten Ausgangsstoffe sind in Tabelle 3.25 gezeigt.

**Tabelle 3.25:** Verwendete Chemikalien für die Synthese von  $T'-La_{2-x}SE_xCuO_4$  ( $SE = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ).

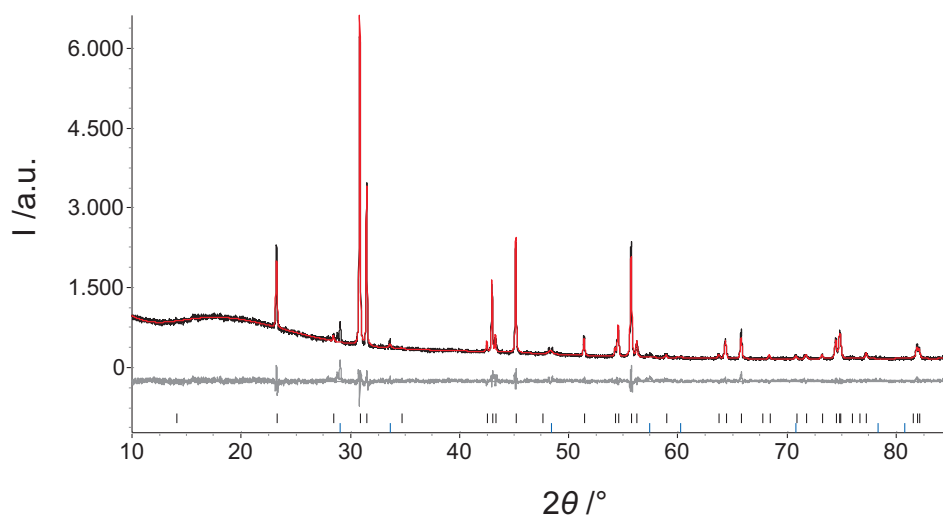
Verbindung	Reinheit	Anbieter
$La_2O_3$	99,5 %	Merck
$CuO$	>95 %	Fluka
$CsOH \cdot H_2O$	>95 %	Fluka
$Tb_4O_7$	99,9 %	Chempur
$Dy_2O_3$	99,99 %	Smart-Elements
$Ho_2O_3$	99,99 %	Smart-Elements
$Er_2O_3$	99,99 %	Smart-Elements
$Tm_2O_3$	99,9 %	Chempur
$Yb_2O_3$	99 %	Smart-Elements
$Lu_2O_3$	99,99 %	Smart-Elements



### 3.5.2 Charakterisierung der Produkte der Substitutionsversuche von Lanthan durch Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

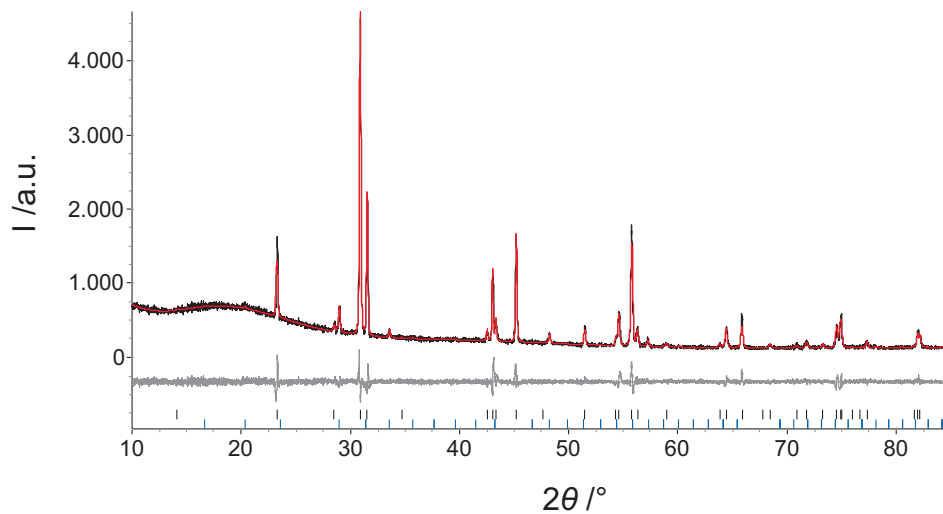
#### 3.5.2.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Charakterisierung der Produkte der Substitutionsversuche von Lanthan durch Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu erfolgte an einem STADIP (Fa. STOE, Darmstadt) Röntgenpulverdiffraktometer mit monochromatischer Kupfer-Strahlung ( $\lambda = 154,057$  pm) in Transmissionsgeometrie. Die dabei erhaltenen Diffraktogramme sind in den Abbildungen 3.57 bis 3.63 gezeigt. Rietveldanpassungen wurden auf Basis des Strukturmodells von  $T'-La_2CuO_4$  <sup>[62]</sup> vorgenommen, um die Gitterparameter zu verfeinern (Tabelle 3.26).

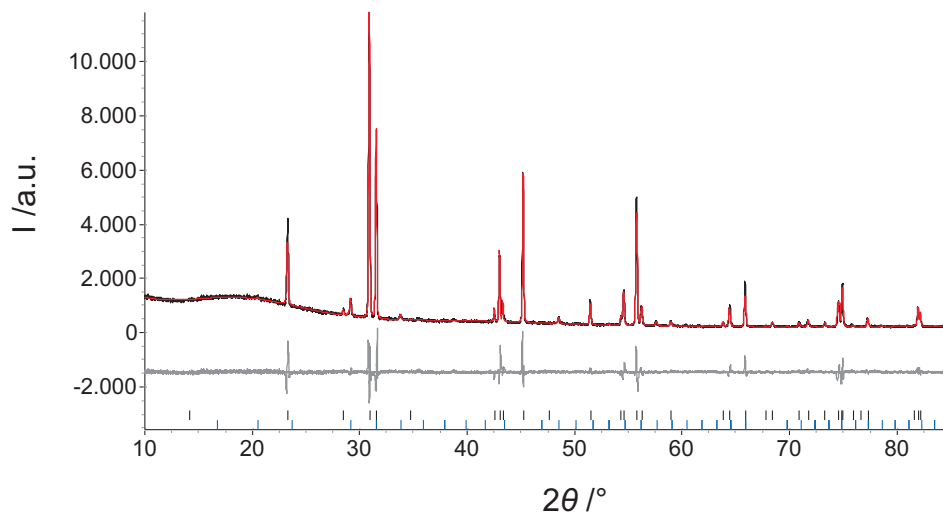


**Abbildung 3.57:** Pulverdiffraktogramm des Gemenges von  $La_{2-x}Tb_xCuO_4$  ( $x < 0,15$ ) /  $TbO_{1,81}$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von  $La_2CuO_4$  <sup>[62]</sup>; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue/schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von  $La_2CuO_4$  und  $TbO_{1,81}$  <sup>[81]</sup>.

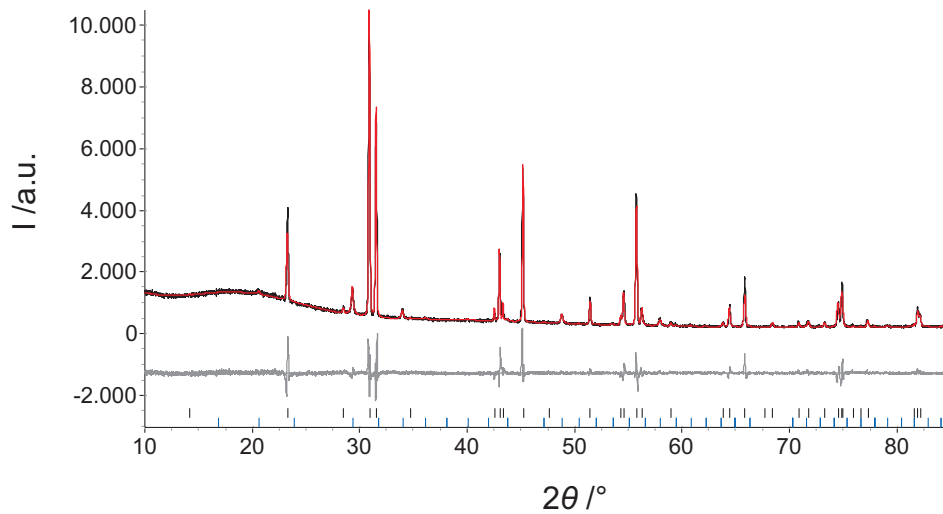
Während die Gitterparameter dotierter Verbindungen der Form  $T'-La_{2-x}SE_xCuO_4$  ( $SE = Nd, Sm, Eu$  und  $Gd$ ) gemäß den kleiner werdenden Ionenradien von Neodym zu Gadolinium ebenfalls kleiner werden, kann dies bei den Dotierungsversuchen mit  $SE = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$  und  $Lu$  nicht beobachtet werden. Bei allen in diesem Kapitel vorgestellten Proben sind in den Diffraktogrammen Fremdphasen zu erkennen, die



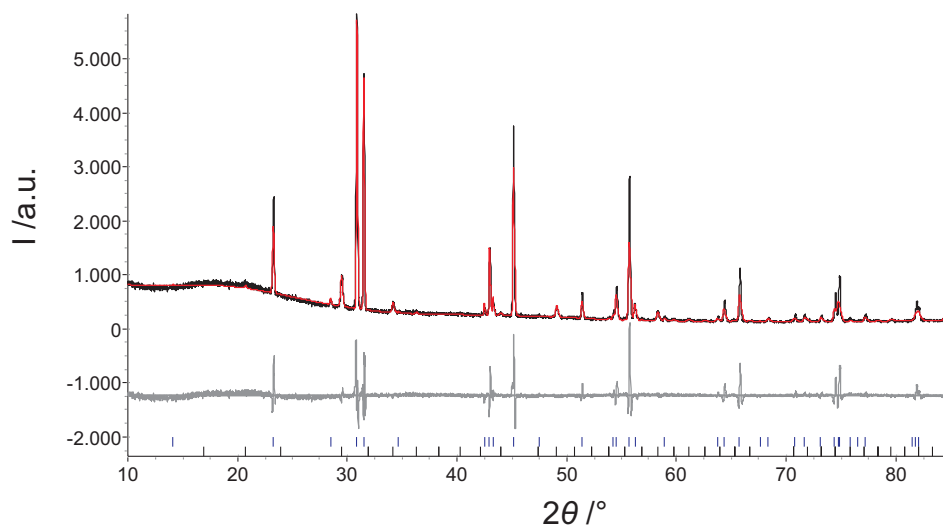
**Abbildung 3.58:** Pulverdiffraktogramm des Gemenges von  $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_4$  ( $x \ll 0,15$ ) /  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ <sup>[62]</sup>; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue/schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ <sup>[82]</sup>.



**Abbildung 3.59:** Pulverdiffraktogramm des Gemenges von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ <sup>[62]</sup>; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue/schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ <sup>[83]</sup>.

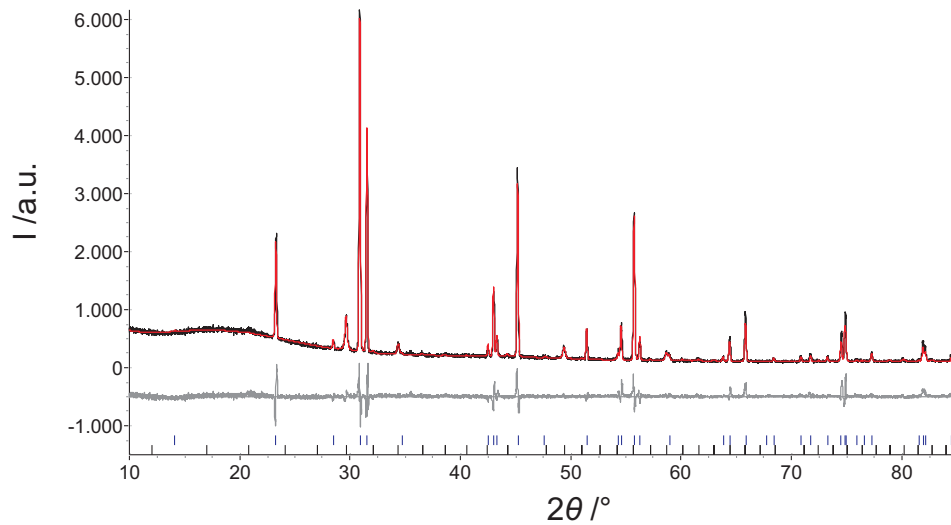


**Abbildung 3.60:** Pulverdiffraktogramm des Gemenges von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{Er}_2\text{O}_3$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [62]; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue/schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{Er}_2\text{O}_3$  [84].

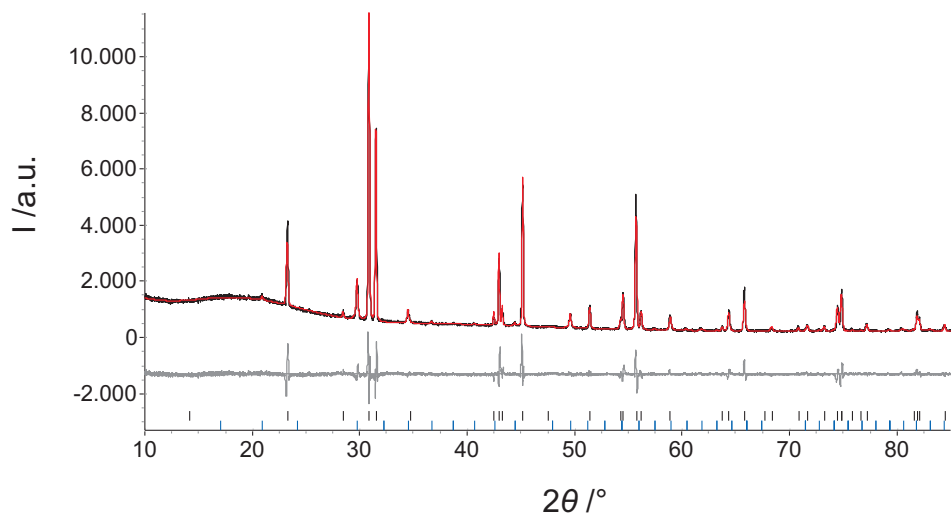


**Abbildung 3.61:** Pulverdiffraktogramm des Gemenges von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [62]; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue/schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  [82].





**Abbildung 3.62:** Pulverdiffraktogramm des Gemenges von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ <sup>[62]</sup>; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue/schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ <sup>[85]</sup>.



**Abbildung 3.63:** Pulverdiffraktogramm des Gemenges von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ <sup>[62]</sup>; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue/schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ <sup>[82]</sup>.

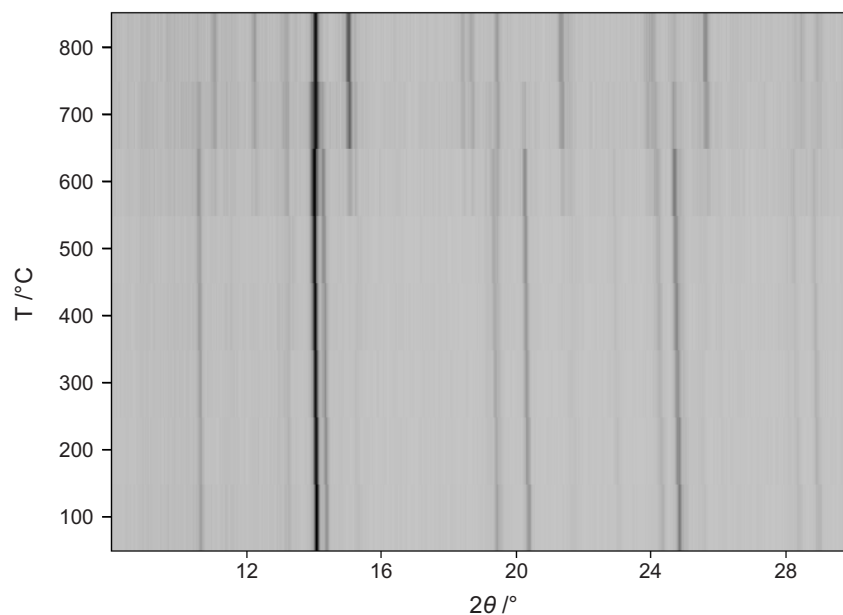
sich stets den eingesetzten Seltenerd-Ausgangsverbindungen zuordnen lassen. Bei den gezeigten Rietveldanpassungen wurden die literaturbekannten Strukturmodelle der entsprechenden Verbindungen deshalb ebenfalls berücksichtigt. Wie Tabelle 3.26 zu entnehmen ist, kann lediglich bei den Dotierungsversuchen mit Terbium, Dysprosium, Holmium und Erbium eine minimale Verkürzung der Gitterparameter im Vergleich zu  $T'-La_2CuO_4$  <sup>[62]</sup> beobachtet werden, während die Gitterparameter der Dotierungsversuche mit Thulium, Ytterbium und Lutetium als unverändert betrachtet werden können. Da die Ionenradien von Terbium, Dysprosium, Holmium und Erbium jedoch deutlich kleiner sind als z.B. der Ionenradius von Gadolinium, müssten die Gitterparameter dieser Verbindungen kleiner ausfallen als diejenigen der gadoliniumdotierten Probe. Aufgrund dieser Tatsache, verbunden mit der Beobachtung von Fremdphasen, kann für die Dotierungsversuche mit  $SE = Tb, Dy, Ho, Er$  im besten Fall von einer unvollständigen Dotierung ausgegangen werden. Dotierungsversuche mit  $SE = Tm, Yb, Lu$  waren nicht erfolgreich.

**Tabelle 3.26:** Gitterparameter ausgewählter Dotierungsversuche. Die angegebenen Verhältnisse von La:SE beziehen sich auf die Einwaage der Ausgangsstoffe.

Gemenge	Verhältnis Einwaage La:SE	Ionenradius $SE^{3+}$ / Å	$a$ / Å $c$ / Å	Zellvolumen / Å <sup>3</sup>
$La_2CuO_4$ <sup>[62]</sup>		1,16	4,0102(2) 12,5266(9)	201,45(3)
$La_{2-x}Tb_xCuO_4/TbO_{1,81}$	La: 92,5% Tb: 7,5%	1,04	4,00797(6) 12,5167(3)	201,066(8)
$La_{2-x}Dy_xCuO_4/Dy_2O_3$	La: 92,5% Dy: 7,5%	1,027	4,00604(7) 12,5128(3)	200,809(8)
	La: 90% Dy: 10%		4,00812(7) 12,5155(3)	201,062(9)
$La_2CuO_4/Ho_2O_3$	La: 92,5% Ho: 7,5%	1,015	4,00585(6) 12,5187(3)	200,886(7)
	La: 90% Ho: 10%		4,00993(8) 12,5196(4)	201,310(9)
$La_2CuO_4/Er_2O_3$	La: 92,5% Er: 7,5%	1,004	4,00737(7) 12,5149(3)	200,977(8)
	La: 90% Er: 10%		4,00864(8) 12,5142(4)	201,09(1)
$La_2CuO_4/Tm_2O_3$	La: 90% Tm: 10%	0,994	4,0109(2) 12,5231(7)	201,46(2)
$La_2CuO_4/Yb_2O_3$	La: 90% Yb: 10%	0,985	4,0093(4) 12,523(2)	201,30(5)
$La_2CuO_4/Lu_2O_3$	La: 92,5% Lu: 7,5%	0,977	4,00892(7) 12,5294(3)	201,365(8)
	La: 90% Lu: 10%		4,00915(8) 12,5244(4)	201,310(9)

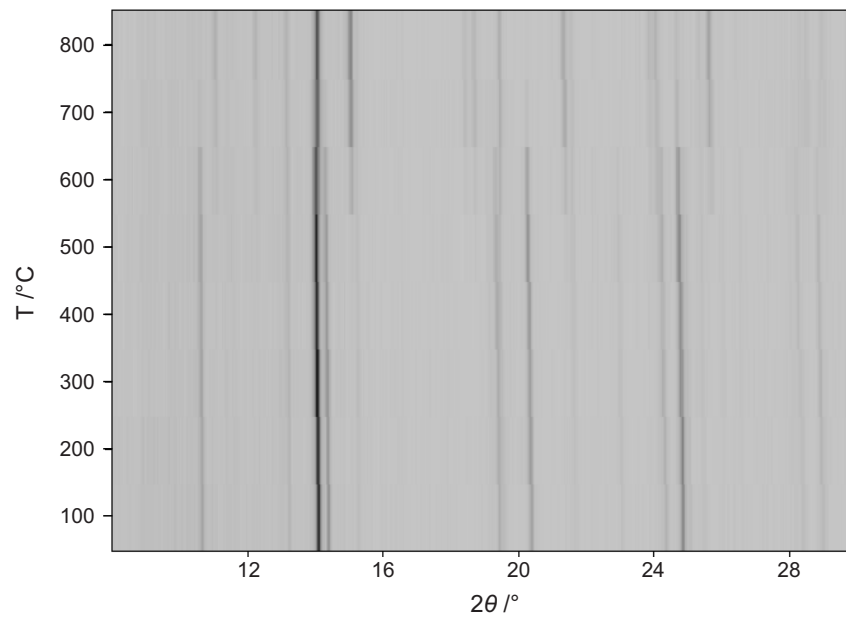
### 3.5.2.2 Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Dotierungsversuche mit Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium wurden bei hohen Temperaturen pulverdiffraktometrisch untersucht. Hierfür wurden Produkte gewählt, die aus Synthesen mit einem La:SE-Verhältnis von 90:10 dargestellt wurden. Für die Analyse wurde die zu untersuchende Substanz in einem Achatmörser sehr fein gemörsert und anschließend in eine Quarzglas-Lindemann-Kapillare gefüllt. Die Messung erfolgte an einem STADI P Diffraktometer der Firma STOE Darmstadt unter Nutzung monochromatischer Molybdän-Strahlung ( $\lambda = 70,93 \text{ pm}$ ). Es wurden von jeder Probe Messungen beginnend bei  $100^\circ\text{C}$ , in Schritten von  $100^\circ\text{C}$  bis zu einer Temperatur von  $800^\circ\text{C}$  durchgeführt. Nach diesem Aufheizvorgang wurden analog Diffraktogramme während der Abkühlphase aufgenommen. Das Temperaturprogramm ist in Abbildung 3.39 gezeigt. Die zweidimensionalen Darstellungen gemessener Proben sind den Abbildungen 3.64 bis 3.70 zu entnehmen.

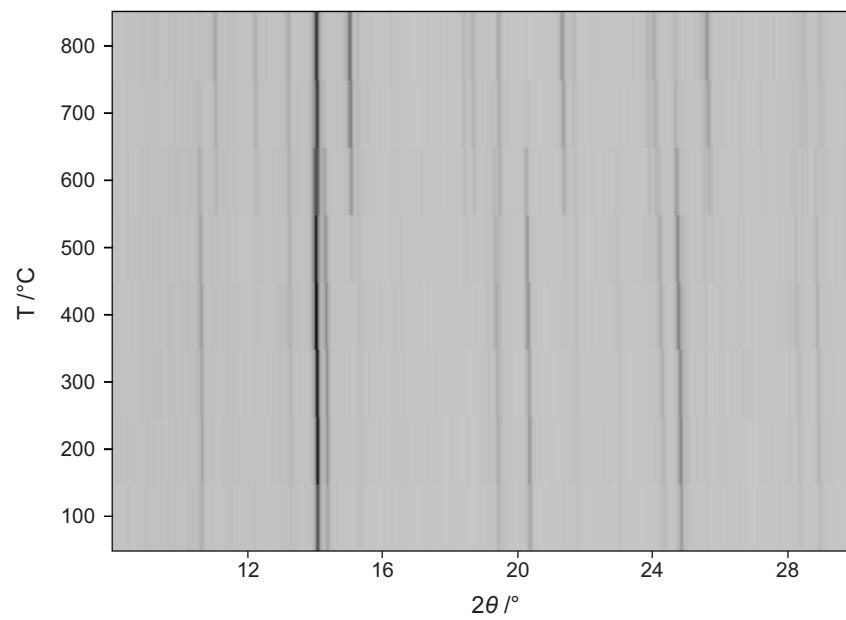


**Abbildung 3.64:** Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von  $\text{La}_{2-x}\text{Tb}_x\text{CuO}_4$  ( $x \ll 0,2$ ) /  $\text{TbO}_{1,81}$ .

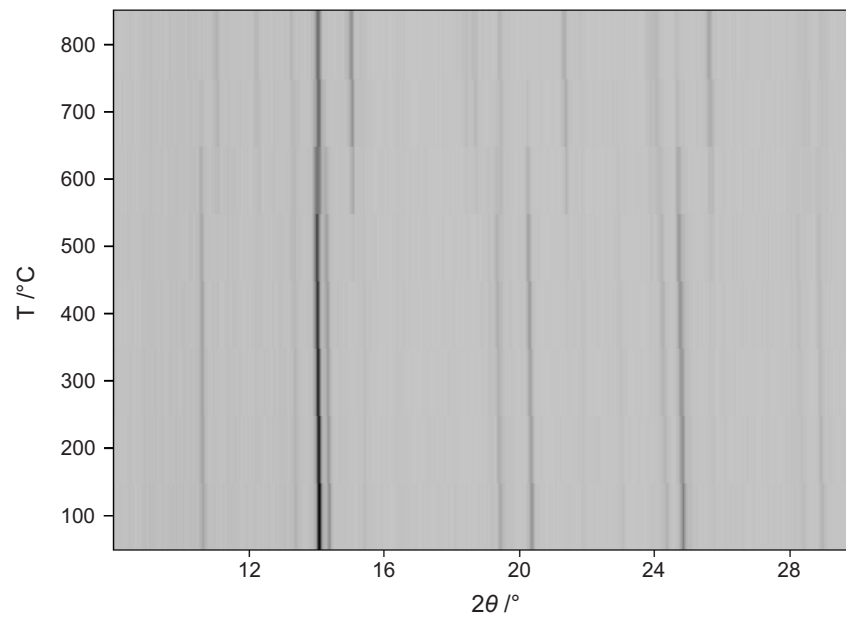
Im Gegensatz zu den Dotierungsversuchen mit Neodym, Samarium, Europium und Gadolinium, bei denen ein deutlicher Anstieg der Umwandlungstemperatur der  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -Modifikation in die  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Modifikation beobachtet wurde, ist dies bei den Versuchen mit Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium



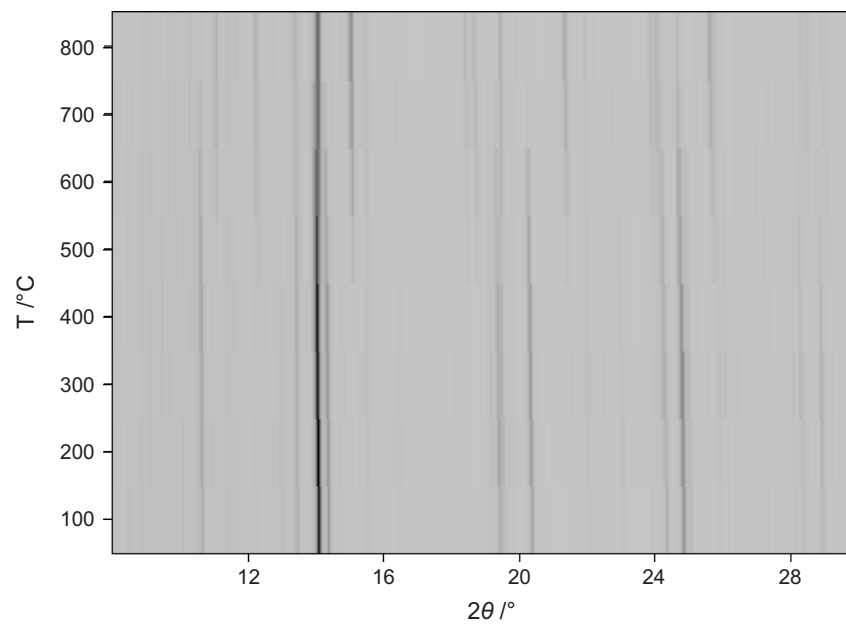
**Abbildung 3.65:** Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von  $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_4$  ( $x \ll 0,2$ ) /  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ .



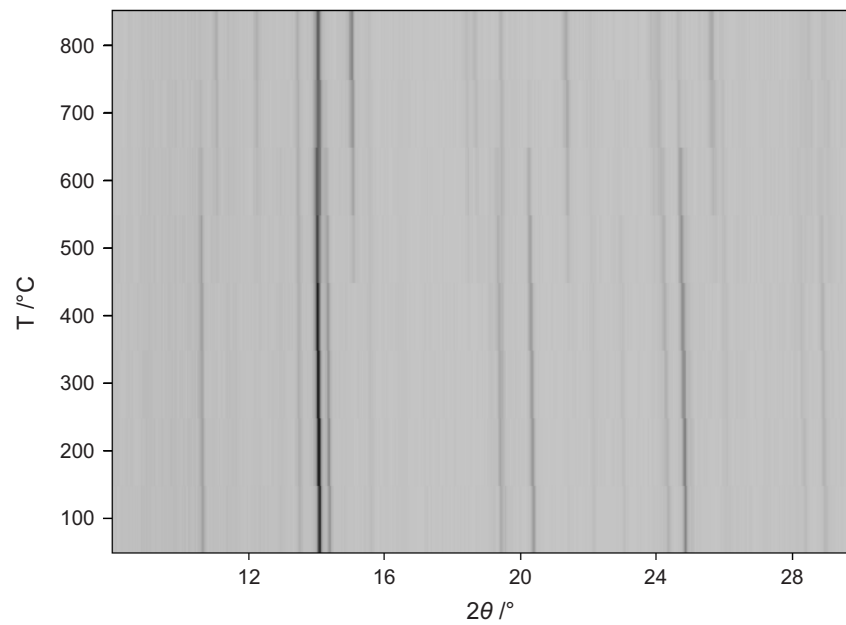
**Abbildung 3.66:** Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  /  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ .



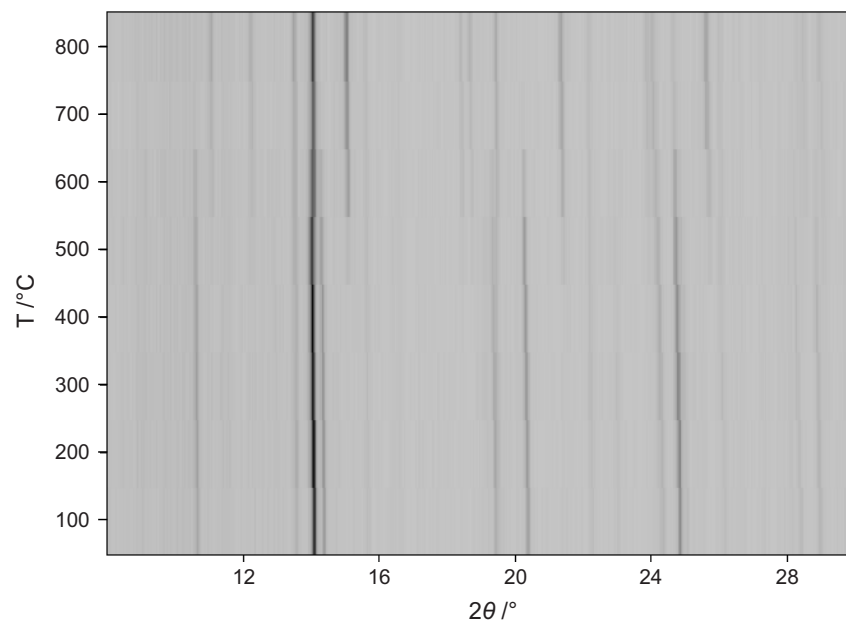
**Abbildung 3.67:** Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  /  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .



**Abbildung 3.68:** Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  /  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ .



**Abbildung 3.69:** Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  /  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .



**Abbildung 3.70:** Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  /  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ .

und Lutetium nicht zu erkennen. Bei den Dotierungsversuchen mit Terbium und Dysprosium sind in der zweidimensionalen Darstellung der Messungen bei 600 °C die ersten Reflexe der Hochtemperaturmodifikation deutlich zu erkennen, während die restlichen Verbindungen (Holmium bis Lutetium) bereits bei 500 °C die Umwandlung der T'-Struktur aufzeigen (Tabelle 3.27).

**Tabelle 3.27:** Mittels Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie ermittelte Umwandlungstemperaturen T' → T der Dotierungsversuche mit Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium. Das Verhältnis der Einwaage La:SE beträgt 90:10. Für die Dotierungsversuche mit Terbium und Dysprosium soll eine mögliche geringe Mischkristallbildung nicht ausgeschlossen sein ( $x \ll 0,2$ ).

Gemenge	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	Umwandlungstemperatur T' → T / °C
La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	4,0102(2)	12,5266(9)	450
La <sub>2-x</sub> Tb <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub> /TbO <sub>1,81</sub>	4,00797(6)	12,5167(3)	600
La <sub>2-x</sub> Dy <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub> /Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,00812(7)	12,5155(3)	600
La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> /Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,00993(8)	12,5196(4)	500
La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> /Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,00864(8)	12,5142(4)	500
La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> /Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0109(2)	12,5231(7)	500
La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0093(4)	12,523(2)	500
La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> /Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,00915(8)	12,5244(4)	500

Bei dem überwiegendem Teil der Proben sind bei 500 °C Reflexe der Hochtemperaturphase zu erkennen. Hier liegt die Vermutung nahe, dass diese Proben aus einem Phasengemisch aus undotiertem T'-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> sowie nicht umgesetzten Ausgangsstoffen bestehen. Trotz leicht verkürzter Gitterparameter wird keine Erhöhung der Umwandlungstemperatur beobachtet. Obwohl die Gitterkonstanten für T'-La<sub>2-x</sub>Tb<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> ( $x \ll 0,2$ ) und La<sub>2-x</sub>Dy<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> ( $x \ll 0,2$ ) in der gleichen Größenordnung liegen, sind bei den pulverdiffraktometrischen Messungen bei 500 °C keine Reflexe der Hochtemperaturstruktur zu erkennen.



### 3.5.3 Schlussfolgerung

Sobald der Unterschied der Ionenradien von Lanthan und Lanthanoid zu groß wird, ist keine signifikante Verkürzung der Gitterparameter zu erkennen. Aufgrund des Auftretens von Fremdphasen bei sämtlichen Dotierungsversuchen mit Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium ist davon auszugehen, dass diese Proben nur teil- oder gar undotiert sind.

Die Erhöhung der Synthesetemperatur auf 450 °C zeigte keine Verbesserung der Produktqualität. Zudem ist es nicht möglich, die Synthesen oberhalb von 450 °C durchzuführen, da sich T'-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> oberhalb dieser Temperatur in den K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-Typ umwandelt. Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie zeigt für die Dotierungsversuche mit Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium keine Erhöhung der Umwandlungstemperatur, so dass bei diesen Proben von undotiertem T'-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> als Majoritätsphase ausgegangen werden kann. Einzig bei den Versuchen mit Terbium und Dysprosium kann eine erfolgte Teildotierung in Betracht gezogen werden, da sich diese Verbindungen oberhalb von 600 °C in den K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-Typ umwandeln.

---

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  erstmals erfolgreich durch Niedertemperatursynthese unter Verwendung von CsOH als Flussmittel als Volumenprobe dargestellt werden. Röntgenpulverdaten wurden auf der Basis des Strukturmodells von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  einer Rietveld-Verfeinerung unterzogen. Der  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ -Strukturtyp ( $I4/mmm$ , Nr. 139) wurde für  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  bestätigt<sup>[62]</sup>.

Diffraktometrische Untersuchungen von  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  an Großforschungseinrichtungen mit Synchrotron- und Neutronenstrahlung bestätigten diese Ergebnisse, ließen jedoch das Vorhandensein von  $\text{La}(\text{OH})_3$  als Minoritätsphase erkennen. Rietveldverfeinerungen der Struktur auf Basis von Neutronendaten unter Zuhilfenahme von verschiedenen Programmen zeigten, dass die zum Kupferatom apikale Sauerstoffatomposition unbesetzt ist<sup>[86]</sup>.

Hochtemperaturpulverdiffraktometrische Untersuchungen an dieser Verbindung lassen zwei Phasenumwandlungen erkennen. Während des Aufheizvorganges wandelt sich  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  oberhalb einer Temperatur von  $450^\circ\text{C}$  in  $T$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  um, welches nur bei hohen Temperaturen stabil ist. Sobald die Temperatur in der Abkühlphase  $250^\circ\text{C}$  unterschreitet, bildet sich die literaturbekannte, orthorhombische Modifikation ( $T^*$ )<sup>[65]</sup>.

Differenzkalorimetrische Untersuchungen der orthorhombischen Modifikation ermitteln die Phasenumwandlungsenthalpie in die  $T$ -Modifikation zu  $2,32 \pm 0,07$  kJ/mol. Die sensitivere Methode der Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie ermöglichte es, die Phasenumwandlungsenthalpie  $T' \rightarrow T$  von  $1,04 \pm 1,62$  kJ/mol zu ermitteln. Die differenzkalorimetrischen Ergebnisse der  $T^* \rightarrow T$  Umwandlung werden durch die hochtemperatur-lösungskalorimetrischen Messungen bestätigt<sup>[69]</sup>.

Es hat sich gezeigt, dass die Niedertemperatursynthese mit CsOH als Flussmittel auch für die Darstellung phasenreiner Volumenproben dotierter Verbindungen der Zusammensetzung  $T'-\text{La}_{2-x}\text{SE}_x\text{CuO}_4$ , mit  $\text{SE} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$  geeignet ist. Die Charakterisierung mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie ergibt Produkte mit kleiner werdenden Gitterparametern, gemäß kleiner werdender Ionenradien von Neodym zu Gadolinium. Bemerkenswert an diesen dotierten Verbindungen ist, dass die me-

tastabile T'-Modifikation durch die Substitution von Lanthan durch Nd, Sm, Eu oder Gd erheblich stabilisiert wird. Mit Hilfe von Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie werden umso höhere Umwandlungstemperaturen  $T' \rightarrow T$  beobachtet, je höher der Dotierungsgrad bzw. je größer der Unterschied der Ionenradien La und SE ist. Während sich die Umwandlungstemperatur für T'-La<sub>1.7</sub>Sm<sub>0.3</sub>CuO<sub>4</sub> von 450 °C auf 700 °C verschiebt, ist im Falle von T'-La<sub>1.7</sub>Gd<sub>0.3</sub>CuO<sub>4</sub> bis 800 °C keine Phasenumwandlung zu beobachten<sup>[80]</sup>.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an ausgewählten dotierten Proben zeigen plättchenförmige Kristallite, deren Größe mit steigendem Dotierungsgrad wächst.

Aus  $\mu$ SR-spektroskopischen Untersuchungen wurden die Néel-Temperaturen von T'-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> zu  $T_{N1} \approx 200$  K und  $T_{N2} = 115$  K bestimmt. Sowohl orthorhombisches La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> ( $T_{N1} \approx T_{N2} \approx 300$  K) als auch Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> und Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> ( $T_{N1} \approx 250$  K) besitzen höhere Néel-Temperaturen. Weder T'-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> noch T'-La<sub>1.85</sub>Sm<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> (reduziert und unreduziert) zeigen im Temperaturbereich von 10 K bis 220 K supraleitende Eigenschaften, obwohl dies zumindest für T'-La<sub>1.85</sub>Sm<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> in der Literatur<sup>[87]</sup> beschrieben ist.

Die Niedertemperatursynthese ist jedoch nicht dazu geeignet, vollständig dotierte Seltenerdcuprate der Zusammensetzung T'-La<sub>2-x</sub>SE<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>, mit SE = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu darzustellen. Offensichtlich ist der Ionenradienunterschied zwischen Lanthan und dem eingesetzten Lanthanoid zu groß. Pulverdiffraktometrische Messungen der Reaktionsprodukte ergaben entsprechend keine verkürzten Gitterparameter. Zudem sind die erhaltenen Produkte nicht phasenrein. Umwandlungstemperaturen ( $T' \rightarrow T$ ) dieser Proben liegen im Bereich der Phasenumwandlung von T'-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, so dass davon ausgegangen werden kann, dass La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> nicht mit Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium dotiert werden konnte. Bei den Dotierungsversuchen mit Terbium und Dysprosium erfolgt die Phasenumwandlung in den K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-Typ zwischen 500-600 °C, so dass für die Produkte dieser Synthesen eine Teildotierung in Betracht gezogen werden kann.

Dotierungsversuche mit höheren Konzentrationen an Neodym, Samarium, Europium und Gadolinium würden aufzeigen, ob Lanthan unbegrenzt durch diese Elemente substituiert werden kann oder ob sich womöglich elementspezifisch nur Verbindungen mit bestimmten Dotierungskonzentrationen darstellen lassen. Hochtemperaturpulverdiffraktometrische Messungen an höherdotierten Substanzen könnten weitere

Erkenntnisse bezüglich der Stabilität der T'-Modifikation dieser Verbindungen liefern. Zudem wäre es sehr interessant die Forschung an T'-La<sub>2-x</sub>Sm<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> fortzuführen und weitere als die hier vorgestellten Dotierungsgrade zu präparieren. Durch anschließende Reduktionsprozesse und die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften, ließen sich eventuell die in der Literatur beschriebenen supraleitenden Eigenschaften belegen. Ein Vergleich der Neutronenbeugungsdaten von unreduziertem (nicht supraleitendem) T'-La<sub>2-x</sub>Sm<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> und reduziertem (supraleitendem) T'-La<sub>2-x</sub>Sm<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>, könnte Rückschlüsse über die Zusammensetzung und Besetzung aller Atompositionen dieser Substanz liefern.

Da T'-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> nicht mittels Niedertemperatursynthese und Flussmittel mit Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thullium, Ytterbium und Lutetium dotiert werden konnte, wäre es von Interesse die Darstellung dieser aus gut löslichen Ausgangssubstanzen (z.B. Citrat-Synthese-Route) zu untersuchen.

---

## Literaturverzeichnis

- [1] Bednorz, J. G. and Müller, K. A. *Z. Phys. B - Condensed Matter* **64**, 189–193 (1986).
- [2] Cava, R. J., Batlogg, B., Vandover, R. B., Murphy, D. W., Sunshine, S., Siegrist, T., Rameika, J. P., Rietman, E. A., Zahurak, S., and Espinosa, G. P. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1676 (1987).
- [3] Martin, C., Maignan, A., Provost, J., Michel, C., Hervieu, M., Tournier, R., and Raveau, B. *Physica C* **168**, 8 (1990).
- [4] Sun, G. F., Wong, K. W., Xu, B. R., Xin, Y., and Lu, D. F. *Physics Lett. A* **192**, 122–124 (1994).
- [5] Bardeen, J., Cooper, L. N., and Schrieffer, J. R. *Phys. Rev.* **108**, 1175–1204 (1957).
- [6] Tokura, Y., Takagi, H., and Uchida, S. *Nature (London)* **337**, 345 (1989).
- [7] Nguyen, N., Choynet, J., Hervieu, M., and Raveau, B. *J. Solid State Chem.* **39**, 120–127 (1981).
- [8] Günther, W. and Schöllhorn, R. *Physica C* **203**, 115–120 (1992).
- [9] Naito, M. and Hepp, M. *Physica C* **357-360**, 333–336 (2001).
- [10] Naito, M. and Hepp, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L485–L487 (2000).
- [11] Sawa, A., Kawasaki, M., Takagi, H., and Tokura, Y. *Phys. Rev. B* **66**, 014531 (2002).
- [12] Krockenberger, Y. *Dissertation, TU Darmstadt* (2006).
- [13] Winkler, A. *Dissertation, TU Darmstadt* (2008).

- [14] Massa, W. *Kristallstrukturbestimmung*. Vieweg+Teubner Verlag, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, (2011).
- [15] *International Centre for Diffraction Data (ICDD), PDF-2* (2010).
- [16] *FIZ/NIST Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*. Fachinformationszentrum, Karlsruhe - National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.
- [17] *Bruker AXS. TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data*, Karlsruhe, Germany, (2008).
- [18] Larson, A. C. and Dreele, R. B. V. *Program GSAS*. Los Alamos, USA, (1985).
- [19] *Bruker AXS. TOPAS 4.2*, (2009).
- [20] *STOE & Cie GmbH WinXPOW* (2001).
- [21] Tarina, I., Navrotsky, A., and Gan, H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3665–3673 (1994).
- [22] Fritsch, S. and Navrotsky, A. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1761–1768 (1996).
- [23] Kiseleva, I., Navrotsky, A., Belitsky, I. A., and Fursenko, B. A. *Am. Mineral.* **81**, 658–667 (1996).
- [24] Kiseleva, I., Navrotsky, A., Belitsky, I. A., and Fursenko, B. A. *Am. Mineral.* **81**, 668–675 (1996).
- [25] Akaogi, M., Ross, N. L., McMillan, P., and Navrotsky, A. *Am. Mineral.* **69**, 499–512 (1984).
- [26] Navrotsky, A. *Physics and Chemistry of Minerals* **2**, 89–104 (1977).
- [27] Navrotsky, A. *Physics and Chemistry of Minerals* **24**, 222–241 (1997).
- [28] Ushakov, S. V. and Navrotsky, A. *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 1463–1482 (2012).
- [29] Kahl, W.-A. *Dissertation, Ruhr-Universität Bochum* (2000).
- [30] Anderson, C. D. *Phys. Rev.* **49**, 415 (1936).
- [31] <http://www.psi.ch/media/forschen-mit-myonen> (02.05.2013).
- [32] Sleight, A. W. *Science* **242**, 1519 (1988).

- [33] Rao, C. N. R., Nagarajan, R., and Vijayaraghavan, R. *Supercond. Sci. Technol.* **6**, 1–22 (1993).
- [34] Armitage, N. P., Fournier, P., and Greene, R. L. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2421–2487 (2010).
- [35] Alff, L., Krockenberger, Y., Welter, B., Schonecke, M., Gross, R., Manske, D., and Naito, M. *Nature* **422**, 698–701 (2003).
- [36] *Diamond 3.1*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, (2006).
- [37] Ruddlesden, S. N. and Popper, P. *Acta Cryst.* **10**, 538–539 (1957).
- [38] Ruddlesden, S. N. and Popper, P. *Acta Cryst.* **11**, 54–55 (1958).
- [39] Fisher, R. A., Gordon, J. E., and Phillips, N. E. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **47**, 283–325 (1996).
- [40] Hayashi, A., Tamura, H., and Ueda, Y. *Physica C* **216**, 77–82 (1993).
- [41] Haeni, J. H., Theis, C. D., Schlom, D. G., Tian, W., Pan, X. Q., Chang, H., Takeuchi, I., and Xiang, X.-D. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3292–3294 (2001).
- [42] Longo, J. M. and Raccach, P. M. *J. Solid State Chem.* **6**, 526–531 (1973).
- [43] Grande, B., Buschbaum, H. M., and Schweizer, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428**, 120–124 (1977).
- [44] Jorgensen, J. D., Schüttler, H.-B., Hinks, D. G., II, D. W. C., Zhang, K., Brodsky, M. B., and Scalapino, D. J. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1024–1027 (1987).
- [45] Christensen, A. N. and Lebech, B. *Acta Chem. Scand.* **44**, 902–906 (1990).
- [46] Krockenberger, Y., Kurian, J., Winkler, A., Tsukada, A., Naito, M., and Alff, L. *Phys. Rev. B* **77**, 060505(R) (2008).
- [47] Takagi, H., Uchida, S., and Tokura, Y. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1197–1200 (1989).
- [48] Tarascon, J.-M., Wang, E., Greene, L. H., Bagley, B. G., Hull, G. W., D'Egidio, S. M., Miceli, P. F., Wang, Z. Z., Jing, T. W., Clayhold, J., Brawner, D., and Ong, N. P. *Phys. Rev. B* **40**, 4494–4502 (1989).

- [49] Takayama-Muromachi, E., Izumi, F., Uchida, Y., Kato, K., and Asano, H. *Physica C* **159**, 634–638 (1989).
- [50] Suzuki, K., Kishio, K., Hasegawa, T., and Kitazawa, K. *Physica C* **166**, 357–360 (1990).
- [51] Kim, J. S. and Gaskell, D. R. *Physica C* **209**, 381–388 (1993).
- [52] Izumi, F., Matsui, Y., Takagi, H., Uchida, S., Tokura, Y., and Asano, H. *Physica C* **158**, 433 (1989).
- [53] Kwei, G. H., Cheong, S.-W., Fisk, Z., Garzon, F. H., Goldstone, J. A., and Thompson, J. D. *Phys. Rev. B* **40**, 9370 (1989).
- [54] Marin, C., Henry, J. Y., and Boucherie, J. X. *Solid State Comm.* **86**, 425 (1993).
- [55] Radaelli, P. G., Jorgensen, J. D., Peng, J. L., and Greene, R. L. *Phys. Rev. B* **49**, 15322 (1994).
- [56] Schultz, A. J., Jorgensen, J. D., Peng, J. L., and Greene, R. L. *Phys. Rev. B* **53**, 5157 (1996).
- [57] Fujita, M., Kubo, T., Kuroshima, S., Uefuji, T., Kawashima, K., Yamada, K., Watanabe, I., and Nagamine, K. *Phys. Rev. B* **67**, 014514 (2003).
- [58] Imai, Y., Kato, M., Takarabe, Y., Noji, T., Adachi, T., and Koike, Y. *Physica C* **460-462**, 395–396 (2007).
- [59] Imai, Y., Kato, M., Takarabe, Y., Noji, T., and Koike, Y. *Chem. Mater.* **19**, 3584–3585 (2007).
- [60] Shannon, R. D. *Acta Cryst.* **A32**, 751–767 (1976).
- [61] Cox, D. E., Goldman, A. E., Subramanian, M. A., Gopalakrishnan, J., and Sleight, A. W. *Phys. Rev. B* **40(10)**, 6998 (1989).
- [62] Hord, R., Luetkens, H., Pascua, G., Buckow, A., Hofmann, K., Krockenberger, Y., Kurian, J., Maeter, H., Klauss, H. H., Pomjakushin, V., Suter, A., Albert, A., and Alff, L. *Phys. Rev. B* **82**, 180508–1–180508–4 (2010).
- [63] Makarova, I. P., Blomberg, M. K., Merisalo, M. J., and Simonov, V. I. *Acta Cryst. B* **52**, 93–99 (1996).



- [64] Buschbaum, H. M. and Wollschlaeger, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **53**, 761–770 (1975).
- [65] Hord, R., Cordier, G., Hofmann, K., Buckow, A., Pascua, G., Luetkens, H., Alff, L., and Albert, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **637**, 114–117 (2011).
- [66] Chang, X., Catlow, C. R. A., Parker, S. C., and Wall, A. *J. Phys. Chem. Solids* **53(6)**, 761–770 (1992).
- [67] Buschbaum, H. M. *J. Alloys Compd.* **349**, 49–104 (2003).
- [68] Zachariasen, W. H. *Acta Cryst.* **1**, 265–268 (1948).
- [69] Lilova, K. I., Hord, R., Alff, L., Albert, B., and Navrotsky, A. *J. Solid State Chem.* **204**, 91–94 (2013).
- [70] Thurston, T. R., Birgeneau, R. J., Gabbe, D. R., Jenssen, H. P., Kastner, M. A., Picone, P. J., Preyer, N. W., Axe, J. D., Böni, P., Shirane, G., Sato, M., Fukuda, K., and Shamoto, S. *Phys. Rev. B* **39**, 4327–4333 (1989).
- [71] Sun, K., Cho, J. H., Chou, F. C., Lee, W. C., Miller, L. L., Johnston, D. C., Hidaka, Y., and Murakami, T. *Phys. Rev. B* **43**, 239–246 (1991).
- [72] Mocala, K., Navrotsky, A., Bringley, J. F., Scott, B. A., Frisch, M., and Shaw, T. *J. Solid State Chem.* **104**, 181–192 (1993).
- [73] DiCarlo, J., Bularzik, J., and Navrotsky, A. *J. Solid State Chem.* **96**, 381–389 (1992).
- [74] Bularzik, J., DiCarlo, J., Navrotsky, A., Bringley, J. F., Scott, B. A., and Trail, S. *J. Solid State Chem.* **93**, 418–429 (1991).
- [75] Hayano, R. S., Uemura, Y. J., Imazato, J., Nishida, N., Yamakazi, T., and Kubo, R. *Phys. Rev. B* **20**, 850–859 (1979).
- [76] Luke, G. M., Le, L. P., Sternlieb, B. J., Uemura, Y. J., Brewer, J. H., Kadono, R., Kiefl, R. F., Kreitzman, S. R., Riseman, T. M., Stronach, C. E., Davis, M. R., Uchida, S., Takagi, H., Tokura, Y., Hidaka, Y., Murakami, T., Gopalakrishnan, J., Sleight, A. W., Subramanian, M. A., Early, E. A., Markert, J. T., Maple, M. B., and Seaman, C. L. *Phys. Rev. B* **42**, 7981 (1990).

- [77] Kubo, T., Uefuji, T., Fujita, M., Yamada, K., Watanabe, I., and Nagamine, K. *Physica C* **354**, 378–381 (2002).
- [78] Thurston, T. R., Matsuda, M., Kakurai, K., Yamada, K., Endoh, Y., Birgeneau, R. J., Gehring, P. M., Hidaka, Y., Kastner, M. A., Murakami, T., and Shirane, G. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 263 (1990).
- [79] Ivanov, A. S., Bourges, P., Petitgrand, D., and Rossat-Mignod, J. *Physica B* **213 & 214**, 60–62 (1995).
- [80] Hord, R., Buckow, A., Pascua, G., Luetkens, H., Weber, K., Günther, M., Klaus, H. H., Alff, L., and Albert, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **638**, 1613 (2012).
- [81] Guth, D. and Eyring, L. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5242–5244 (1954).
- [82] Bommer, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **241**, 273 (1939).
- [83] Koehler, W. C., Wollan, E. O., and Wilkinson, M. K. *Phys. Rev.* **110**, 37–40 (1958).
- [84] Moon, R. M., Koehler, W. C., Child, H. R., and Raubenheimer, L. J. *Phys. Rev.* **176**, 722–731 (1968).
- [85] Zachariasen, W. H. *Norsk Geologisk Tidsskrift* **9**, 310–316 (1927).
- [86] Hord, R., Pascua, G., Hofmann, K., Cordier, G., Kurian, J., Luetkens, H., Pomjakushin, V., Reehuis, M., Albert, B., and Alff, L. *Supercond. Sci. Technol.* **26**, 105026 (2013).
- [87] Ueda, S., Asai, S., and Naito, M. *Physica C* **470**, 1173–1176 (2010).

---

---

## Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des Presswerkzeugs. . . . .	5
2.2	Schematische Darstellung eines Handschuhkastens. . . . .	7
2.3	Schematische Darstellung einer Schutzgasanlage. . . . .	8
2.4	Schematische Darstellung einer Gasreinigungsanlage. (a) Argonflasche, (b) Blasenähler, Trockentürme mit (c) Blaugel, (d) Kaliumhydroxid, (e) Molsieb 3 Å, (f) Phosphorpentoxid, (g) Manometer. . . . .	8
2.5	Schematischer Aufbau einer Röntgenröhre <sup>[14]</sup> . . . . .	10
2.6	Erzeugung von Röntgenstrahlung. . . . .	11
2.7	Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter. . . . .	12
2.8	Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops. . . . .	18
2.9	Schematische Darstellung der Wärmestromdifferenzkalorimetrie. . . . .	19
2.10	Schematische Darstellung verschiedener hochtemperaturkalorimetrischer Methoden: <i>transposed temperature drop calorimetry</i> (links), <i>solution calorimetry</i> (Mitte), <i>drop solution calorimetry</i> (rechts). . . . .	21
2.11	Schematische Darstellung eines Hochtemperatur-Lösungskalorimeters des Calvet-Typs und <i>drop solution calorimetry</i> Experiment. <sup>[28]</sup> . . . . .	22
2.12	Thermosäulen eines Calvet-Hochtemperatur-Kalorimeters. Zwei zusammengesetzte Thermosäulen sind im Hintergrund zu sehen. Auf dem Metallblock im Vordergrund befindet sich ein einzelner Ring einer Thermosäule. <sup>[27]</sup> . . . . .	23
2.13	Schematische Darstellung der Thermosäulen. Im Metallblock montierte Thermosäulen sind links gezeigt, rechts ein einzelner Ring einer Thermosäule. <sup>[27]</sup> . . . . .	24
2.14	Schematische Darstellung des Metallblocks eines Kalorimeters für die Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie. . . . .	25
2.15	Schematische Darstellung der Messkammer. . . . .	25
2.16	Schematische Messkurve eines einzelnen Hochtemperatur-Lösungskalorimetrieexperiments <sup>[26]</sup> . . . . .	28

2.17	Prinzip des $\mu$ SR-Experiments. Polarisierte Myonen werden in die Probe implantiert und bleiben auf Zwischengitterplätzen stecken (oben). Durch das magnetische Feld beginnt die Achse des Myons zu rotieren (Mitte). Zerfall in ein Positron und zwei Neutrinos (unten). <sup>[31]</sup> . . . . .	31
3.1	Phasendiagramme von lochdotiertem $\text{La}_2\text{CuO}_4$ (links) und elektronendotiertem $\text{SE}_2\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ( $\text{SE} = \text{Nd}$ ) (rechts) <sup>[34]</sup> . . . . .	33
3.2	Elementarzelle von $\text{T}'\text{-SE}_2\text{CuO}_4$ ; schwarz = Kupfer, grau = Seltenerdmetall, weiß = Sauerstoff. Abbildung erstellt mit dem Programm Diamond <sup>[36]</sup> . . . . .	34
3.3	Elementarzelle von $\text{T-SE}_2\text{CuO}_4$ ; schwarz = Kupfer, grau = Seltenerdmetall, weiß = Sauerstoff. Abbildung erstellt mit dem Programm Diamond <sup>[36]</sup> . . . . .	35
3.4	Beispiele von Ruddlesden-Popper Phasen $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ mit $n = 1$ ( $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ), $n = 2$ ( $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ), $n = 3$ ( $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ), $n = 4$ ( $\text{Sr}_5\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ ), $n = 5$ ( $\text{Sr}_6\text{Ti}_5\text{O}_{16}$ ). Abbildung aus <sup>[41]</sup> . . . . .	36
3.5	Elementarzelle von orthorhombischem $\text{T}^*\text{-La}_2\text{CuO}_4$ ; schwarz = Kupfer, grau = Lanthan, weiß = Sauerstoff. Abbildung erstellt mit dem Programm Diamond <sup>[36]</sup> . . . . .	37
3.6	Phasendiagramme von supraleitendem $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ und $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ <sup>[46]</sup> . . . . .	38
3.7	Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ und Anpassung nach der Rietveld-Methode basierend auf dem Strukturmodell von $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ <sup>[61]</sup> ; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen. . . . .	40
3.8	Pulverdiffraktogramm (Neutronenbeugung) von $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ und Anpassung nach der Rietveld-Methode basierend auf dem Strukturmodell von $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ <sup>[61]</sup> , schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen. . . . .	43
3.9	Pulverdiffraktogramm (Röntgenbeugung) von $\text{T}^*\text{-La}_2\text{CuO}_4$ und Anpassung nach der Rietveld-Methode basierend auf dem Strukturmodell von $\text{La}_2\text{CuO}_4$ <sup>[43]</sup> ; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen. . . . .	47

3.10 Pulverdiffraktogramm von T'-La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> und Anpassung nach der Rietveld-Methode <sup>[62]</sup> basierend auf dem Strukturmodell von Nd <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> <sup>[63]</sup> ; rot = gemessen, blau = berechnet, violett = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; grüne Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen. . . . .	50
3.11 Pulverdiffraktogramm (Synchrotronstrahlung) von T'-La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> und Anpassung nach der Rietveld-Methode basierend auf dem Strukturmodell von Nd <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> <sup>[64]</sup> ; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von Nd <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> <sup>[64]</sup> , schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von La(OH) <sub>3</sub> . . . . .	51
3.12 Dreidimensionale Darstellung der Hochtemperatur - Pulverdiffraktometrie. Messungen des Aufheizvorgangs (rote Zahlen) sind in der vorderen Hälfte gezeigt, Messungen des Abkühlvorgangs (blaue Zahlen) sind in der hinteren Hälfte gezeigt. . . . .	54
3.13 Zweidimensionale Darstellung der Hochtemperatur - Pulverdiffraktometrie. Aufheizphase (oben), Abkühlphase (unten). . . . .	55
3.14 Pulverdiffraktogramme (Röntgenbeugung) von La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> bei 313 K (T', oben), 1073 K (T, Mitte), 323 K (T*, unten) und Anpassung nach der Rietveld-Methode basierend auf den Strukturmodellen von Nd <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> <sup>[64]</sup> (oben), La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> <sup>[66]</sup> (Mitte) und La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> <sup>[43]</sup> (unten); schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen der verwendeten Strukturmodelle. . . . .	57
3.15 Elementarzellen von T'- (313 K), T- (1073 K) und orthorhombischer T*- (323 K) Modifikation von La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> (von links nach rechts); schwarz = Kupfer, grau = Lanthan, weiß = Sauerstoff. <sup>[65]</sup> . . . . .	60
3.16 Pulverdiffraktogramm (Neutronenbeugung) von La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von Nd <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> <sup>[64]</sup> ; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue/schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von Nd <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> <sup>[64]</sup> und La(OH) <sub>3</sub> <sup>[68]</sup> . . . . .	61

3.17	Ausschnitt aus dem Pulverdiffraktogramm (Neutronenbeugung) von $\text{La}_2\text{CuO}_4$ und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ <sup>[64]</sup> , schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue/schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ <sup>[64]</sup> und $\text{La}(\text{OH})_3$ <sup>[68]</sup> ; oben = unter der Annahme einer vollständig unbesetzten O(3) Lage, unten = unter der Annahme einer vollständig besetzten O(3) Lage. . . . .	64
3.18	Mit dem Programm GSAS erhaltene Reststredichte (als Wolken dargestellt) der <i>ac</i> -Ebene, zentriert um Kupfer, auf Basis von Neutronendaten. Die Konturlinien entsprechen Reststredichten von 0,09 bis 0,43 e/Å <sup>3</sup> ; rechts = Elementarzelle von T'- $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	65
3.19	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von T'- $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , Pulverprobe mit Gold beschichtet. . . . .	68
3.20	DSC-Kurven von T*- und T'- $\text{La}_2\text{CuO}_4$ (oben) und T*- $\text{La}_2\text{CuO}_4$ mit doppeltem Anfangsgewicht (unten). Die Probe wurde mit einer Heizrate von 10 K/min von Raumtemperatur auf 1073 K erhitzt. Die Umwandlungen in die Hochtemperaturmodifikation werden durch die endothermen Peaks angedeutet. <sup>[69]</sup> . . . . .	69
3.21	Nullfeld- $\mu\text{SR}$ -Spektren für 10, 130, 180 und 220 K. <sup>[62]</sup> . . . . .	75
3.22	Temperaturabhängigkeit der Myonen-Spin-Rotationsfrequenz in T'- $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . <sup>[62]</sup> . . . . .	75
3.23	Pulverdiffraktogramme von kommerziell erworbenem $\text{Sm}_2\text{O}_3$ (oben) und frisch geglühtem $\text{Sm}_2\text{O}_3$ (unten). . . . .	80
3.24	Pulverdiffraktogramm von T'- $\text{La}_{1,8}\text{Nd}_{0,2}\text{CuO}_4$ und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von T'- $\text{La}_2\text{CuO}_4$ <sup>[62]</sup> ; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen. . . . .	81
3.25	Pulverdiffraktogramm von T'- $\text{La}_{1,85}\text{Sm}_{0,15}\text{CuO}_4$ und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von T'- $\text{La}_2\text{CuO}_4$ <sup>[62]</sup> ; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen. . . . .	82

---

3.26 Pulverdiffraktogramm von $T'-La_{1,8}Sm_{0,2}CuO_4$ und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von $T'-La_2CuO_4$ <sup>[62]</sup> ; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen. . . . .	82
3.27 Pulverdiffraktogramm von $T'-La_{1,7}Sm_{0,3}CuO_4$ und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von $T'-La_2CuO_4$ <sup>[62]</sup> ; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen. . . . .	83
3.28 Pulverdiffraktogramm von $T'-La_{1,85}Eu_{0,15}CuO_4$ und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von $T'-La_2CuO_4$ <sup>[62]</sup> ; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen. . . . .	83
3.29 Pulverdiffraktogramm von $T'-La_{1,8}Eu_{0,2}CuO_4$ und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von $T'-La_2CuO_4$ <sup>[62]</sup> ; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen. . . . .	84
3.30 Pulverdiffraktogramm von $T'-La_{1,85}Gd_{0,15}CuO_4$ und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von $T'-La_2CuO_4$ <sup>[62]</sup> ; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen. . . . .	84
3.31 Pulverdiffraktogramm von $T'-La_{2-x}Gd_xCuO_4$ ( $x < 0,2$ ) und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von $T'-La_2CuO_4$ <sup>[62]</sup> ; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen. . . . .	85
3.32 Pulverdiffraktogramm von $T'-La_{1,7}Gd_{0,3}CuO_4$ und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von $T'-La_2CuO_4$ <sup>[62]</sup> ; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen. . . . .	85

3.33 Rietveldanpassung des Pulverdiffraktogramms von $T^{\prime}\text{-La}_{1,7}\text{Sm}_{0,3}\text{CuO}_4$ mit deaktivierter (oben) bzw. aktivierter (unten) Funktion der Vorzugsorientierung; links: (013)-Reflex, rechts: (110)-Reflex. . . . .	89
3.34 Pulverdiffraktogramme von $T^{\prime}\text{-La}_{1,8}\text{Nd}_{0,2}\text{CuO}_4$ , $T^{\prime}\text{-La}_{1,8}\text{Sm}_{0,2}\text{CuO}_4$ , $T^{\prime}\text{-La}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{CuO}_4$ , $T^{\prime}\text{-La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_4$ ( $x < 0,2$ ) (von oben nach unten), Reflex 013 (links), Reflex 110 (rechts). . . . .	90
3.35 Pulverdiffraktogramme von $T^{\prime}\text{-La}_{1,85}\text{Sm}_{0,25}\text{CuO}_4$ , $T^{\prime}\text{-La}_{1,8}\text{Sm}_{0,2}\text{CuO}_4$ , $T^{\prime}\text{-La}_{1,7}\text{Sm}_{0,3}\text{CuO}_4$ (von oben nach unten). . . . .	91
3.36 Pulverdiffraktogramme von $T^{\prime}\text{-La}_{1,85}\text{Gd}_{0,15}\text{CuO}_4$ , $T^{\prime}\text{-La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_4$ ( $x < 0,2$ ), $T^{\prime}\text{-La}_{1,7}\text{Gd}_{0,3}\text{CuO}_4$ (von oben nach unten). . . . .	92
3.37 Pulverdiffraktogramme ( $\lambda = 70,93$ pm) von $T^{\prime}\text{-La}_2\text{CuO}_4$ ; oben: Proben-substanz in Kapillare, unten: Probensubstanz auf Flachprobenträger. . . . .	93
3.38 Darstellung des Winkelbereichs von $12,5\text{-}15,5^{\circ} 2\theta$ der Pulverdiffraktogramme ( $\lambda = 70,93$ pm) von $T^{\prime}\text{-La}_2\text{CuO}_4$ ; oben: Probensubstanz in Kapillare, unten: Probensubstanz auf Flachprobenträger. . . . .	94
3.39 Temperaturprogramm orientierender hochtemperaturpulverdiffraktometrischer Messungen von $T^{\prime}\text{-La}_{2-x}\text{SE}_x\text{CuO}_4$ , ( $\text{SE} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ). . . . .	96
3.40 Temperaturprogramm hochtemperatur-pulverdiffraktometrischer Messungen von $T^{\prime}\text{-La}_{1,8}\text{Nd}_{0,2}\text{CuO}_4$ . . . . .	97
3.41 Temperaturprogramm hochtemperatur-pulverdiffraktometrischer Messungen von $T^{\prime}\text{-La}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{CuO}_4$ , ( $\text{SE} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ). . . . .	97
3.42 Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von $T^{\prime}\text{-La}_{1,8}\text{Nd}_{0,2}\text{CuO}_4$ . . . . .	98
3.43 Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von $T^{\prime}\text{-La}_{1,85}\text{Sm}_{0,15}\text{CuO}_4$ . . . . .	98
3.44 Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von $T^{\prime}\text{-La}_{1,8}\text{Sm}_{0,2}\text{CuO}_4$ . . . . .	99
3.45 Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von $T^{\prime}\text{-La}_{1,7}\text{Sm}_{0,3}\text{CuO}_4$ . . . . .	99
3.46 Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von $T^{\prime}\text{-La}_{1,85}\text{Eu}_{0,15}\text{CuO}_4$ . . . . .	100
3.47 Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von $T^{\prime}\text{-La}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{CuO}_4$ . . . . .	100
3.48 Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von $T^{\prime}\text{-La}_{1,85}\text{Gd}_{0,15}\text{CuO}_4$ . . . . .	101



3.49 Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von T <sup>y</sup> -La <sub>2-x</sub> Gd <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub> (x < 0,2). . . . .	101
3.50 Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von T <sup>y</sup> -La <sub>1,7</sub> Gd <sub>0,3</sub> CuO <sub>4</sub> . . . . .	102
3.51 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von T <sup>y</sup> -La <sub>1,85</sub> Sm <sub>0,15</sub> CuO <sub>4</sub> , Pulverprobe mit Gold beschichtet. . . . .	105
3.52 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von T <sup>y</sup> -La <sub>1,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> CuO <sub>4</sub> , Pulverprobe mit Gold beschichtet. . . . .	106
3.53 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von T <sup>y</sup> -La <sub>1,7</sub> Sm <sub>0,3</sub> CuO <sub>4</sub> , Pulverprobe mit Gold beschichtet. . . . .	107
3.54 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von T <sup>y</sup> -La <sub>1,8</sub> Eu <sub>0,2</sub> CuO <sub>4</sub> , Pulverprobe mit Gold beschichtet. . . . .	108
3.55 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von T <sup>y</sup> -La <sub>1,85</sub> Gd <sub>0,15</sub> CuO <sub>4</sub> , Pulverprobe mit Gold beschichtet. . . . .	109
3.56 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von T <sup>y</sup> -La <sub>2-x</sub> Gd <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub> (x < 0,2), Pulverprobe mit Gold beschichtet. . . . .	110
3.57 Pulverdiffraktogramm des Gemenges von La <sub>2-x</sub> Tb <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub> (x < 0,15) / TbO <sub>1,81</sub> und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> <sup>[62]</sup> ; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue/schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> und TbO <sub>1,81</sub> <sup>[81]</sup> . . . . .	114
3.58 Pulverdiffraktogramm des Gemenges von La <sub>2-x</sub> Dy <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub> (x < 0,15) / Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> <sup>[62]</sup> ; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue/schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> und Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[82]</sup> . . . . .	115
3.59 Pulverdiffraktogramm des Gemenges von La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> und Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und An- passung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> <sup>[62]</sup> ; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue/schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> und Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[83]</sup> . . . . .	115

3.60 Pulverdiffraktogramm des Gemenges von $\text{La}_2\text{CuO}_4$ und $\text{Er}_2\text{O}_3$ und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von $\text{La}_2\text{CuO}_4$ <sup>[62]</sup> ; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue/schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von $\text{La}_2\text{CuO}_4$ und $\text{Er}_2\text{O}_3$ <sup>[84]</sup> . . . . .	116
3.61 Pulverdiffraktogramm des Gemenges von $\text{La}_2\text{CuO}_4$ und $\text{Tm}_2\text{O}_3$ und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von $\text{La}_2\text{CuO}_4$ <sup>[62]</sup> ; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue/schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von $\text{La}_2\text{CuO}_4$ und $\text{Tm}_2\text{O}_3$ <sup>[82]</sup> . . . . .	116
3.62 Pulverdiffraktogramm des Gemenges von $\text{La}_2\text{CuO}_4$ und $\text{Yb}_2\text{O}_3$ und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von $\text{La}_2\text{CuO}_4$ <sup>[62]</sup> ; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue/schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von $\text{La}_2\text{CuO}_4$ und $\text{Yb}_2\text{O}_3$ <sup>[85]</sup> . . . . .	117
3.63 Pulverdiffraktogramm des Gemenges von $\text{La}_2\text{CuO}_4$ und $\text{Lu}_2\text{O}_3$ und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem Strukturmodell von $\text{La}_2\text{CuO}_4$ <sup>[62]</sup> ; schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue/schwarze Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von $\text{La}_2\text{CuO}_4$ und $\text{Lu}_2\text{O}_3$ <sup>[82]</sup> . . . . .	117
3.64 Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von $\text{La}_{2-x}\text{Tb}_x\text{CuO}_4$ ( $x \ll 0,2$ ) / $\text{TbO}_{1,81}$ . . . . .	120
3.65 Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_4$ ( $x \ll 0,2$ ) / $\text{Dy}_2\text{O}_3$ . . . . .	121
3.66 Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von $\text{La}_2\text{CuO}_4$ / $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . . . . .	121
3.67 Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von $\text{La}_2\text{CuO}_4$ / $\text{Er}_2\text{O}_3$ . . . . .	122
3.68 Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von $\text{La}_2\text{CuO}_4$ / $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . . . . .	122

3.69 Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von $\text{La}_2\text{CuO}_4$ / $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . . . . .	123
3.70 Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm (Aufheizphase) von $\text{La}_2\text{CuO}_4$ / $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . . . . .	123

---

---

## Tabellenverzeichnis

3.1	Sprungtemperaturen ausgewählter supraleitender Cuprate <sup>[33]</sup> . . . . .	32
3.2	Gitter- und Messparameter von Pr <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> . . . . .	41
3.3	Atompositionen von Pr <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> , Literaturdaten <sup>[61]</sup> (oben) und eigene Daten (unten). . . . .	42
3.4	Gitter- und Messparameter von Pr <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> (Neutronendaten). . . . .	44
3.5	Atompositionen von Pr <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> (Neutronenbeugung). . . . .	45
3.6	Gitter- und Messparameter von T <sup>*</sup> -La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> (Röntgendaten). . . . .	48
3.7	Atompositionen von T <sup>*</sup> -La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> , transformierte Literaturdaten <sup>[43]</sup> (oben) und eigene Daten (unten). . . . .	49
3.8	Gitter- und Messparameter von T <sup>′</sup> -La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> (Labordaten und Synchrotrondaten im Vergleich). . . . .	52
3.9	Atompositionen von T <sup>′</sup> -La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> , Labordaten <sup>[62]</sup> (oben) und Synchrotrondaten (unten). . . . .	53
3.10	Gitter- und Messparameter von La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> . . . . .	58
3.11	Atompositionen in T <sup>′</sup> -La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> . . . . .	59
3.12	Atompositionen in T-La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> . . . . .	59
3.13	Atompositionen in T <sup>*</sup> -La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> . . . . .	59
3.14	Gitter- und Messparameter der Niedertemperaturmodifikation von La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> (Neutronendaten). . . . .	62
3.15	Atompositionen von La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> (Neutronendaten). . . . .	63
3.16	Positionen mit den höchsten Reststredichten von La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> (Neutronenbeugung). . . . .	66
3.17	Zusammensetzung von T <sup>′</sup> -La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> gemäß EDS-Charakterisierung. . .	67
3.18	Gemittelte <i>drop solution</i> -Enthalpien ( $\Delta H_{ds}$ ) in Bleiborat bei 973 K (a), Natriummolybdat bei 1073 K (b) und Wärmeinhalte bei 973 K und 1073 K. Zahlen in den Klammern repräsentieren die Anzahl der durchgeführten kalorimetrischen Messungen. <sup>[69]</sup> . . . . .	71

3.19 Aus <i>drop solution</i> - und <i>transposed temperature</i> -Experimenten berechnete Phasenumwandlungsenthalpien. <sup>[69]</sup> . . . . .	72
3.20 Verwendete Chemikalien für die Synthese von $T'-La_{2-x}SE_xCuO_4$ mit $SE = Nd, Eu, Gd$ . . . . .	78
3.21 Gitterparameter ausgewählter $T'-La_{2-x}SE_xCuO_4$ -Verbindungen ( $SE = Nd, Sm, Eu, Gd$ ). Die angegebenen Verhältnisse von $La:SE$ beziehen sich auf die Einwaage der Ausgangsstoffe. . . . .	87
3.22 Mittels Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie ermittelte Umwandlungstemperaturen $T' \rightarrow T$ für $T'-La_{2-x}SE_xCuO_4$ ( $SE = Nd, Sm, Eu, Gd$ ). . .	103
3.23 Mittels Rasterelektronenmikroskopie ermittelte Teilchengrößen von $T'-La_{2-x}SE_xCuO_4$ ( $SE = Sm, Eu, Gd$ ). . . . .	104
3.24 Zusammensetzung von $T'-La_{2-x}SE_xCuO_4$ ( $SE = Sm, Eu, Gd$ ) gemäß EDS-Charakterisierung. . . . .	111
3.25 Verwendete Chemikalien für die Synthese von $T'-La_{2-x}SE_xCuO_4$ ( $SE = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ). . . . .	113
3.26 Gitterparameter ausgewählter Dotierungsversuche. Die angegebenen Verhältnisse von $La:SE$ beziehen sich auf die Einwaage der Ausgangsstoffe.	119
3.27 Mittels Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie ermittelte Umwandlungstemperaturen $T' \rightarrow T$ der Dotierungsversuche mit Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium. Das Verhältnis der Einwaage $La:SE$ beträgt 90:10. Für die Dotierungsversuche mit Terbium und Dysprosium soll eine mögliche geringe Mischkristallbildung nicht ausgeschlossen sein ( $x \ll 0,2$ ). . . . .	124

Roland Hord  
Martin-Buber-Str. 103  
64287 Darmstadt

### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ausgeführt habe.

Darmstadt, den 22.10.2013

.....

Unterschrift

Roland Hord  
Martin-Buber-Str. 103  
64287 Darmstadt

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 22.10.2013

.....

Unterschrift

---

---

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Roland Hord  
Anschrift: Martin-Buber-Str. 103  
64287 Darmstadt  
Geburtsdatum: 02.10.1981  
Geburtsort: Arad

## Schul- und akademische Ausbildung

08/1992 - 06/2001 Einhardgymnasium, Seligenstadt  
10/2001 - 04/2009 Studium, Chemie  
Technische Universität Darmstadt  
05/2009 - 10/2009 Diplomarbeit, Arbeitskreis: Prof. B. Albert  
Technische Universität Darmstadt  
11/2009 - 12/2013 Promotion, Arbeitskreis: Prof. B. Albert  
Technische Universität Darmstadt

## Tätigkeiten

11/2009 - 12/2013 Wissenschaftlicher Mitarbeiter  
Arbeitskreis: Prof. B. Albert  
Technische Universität Darmstadt

Darmstadt, 22. Oktober 2013