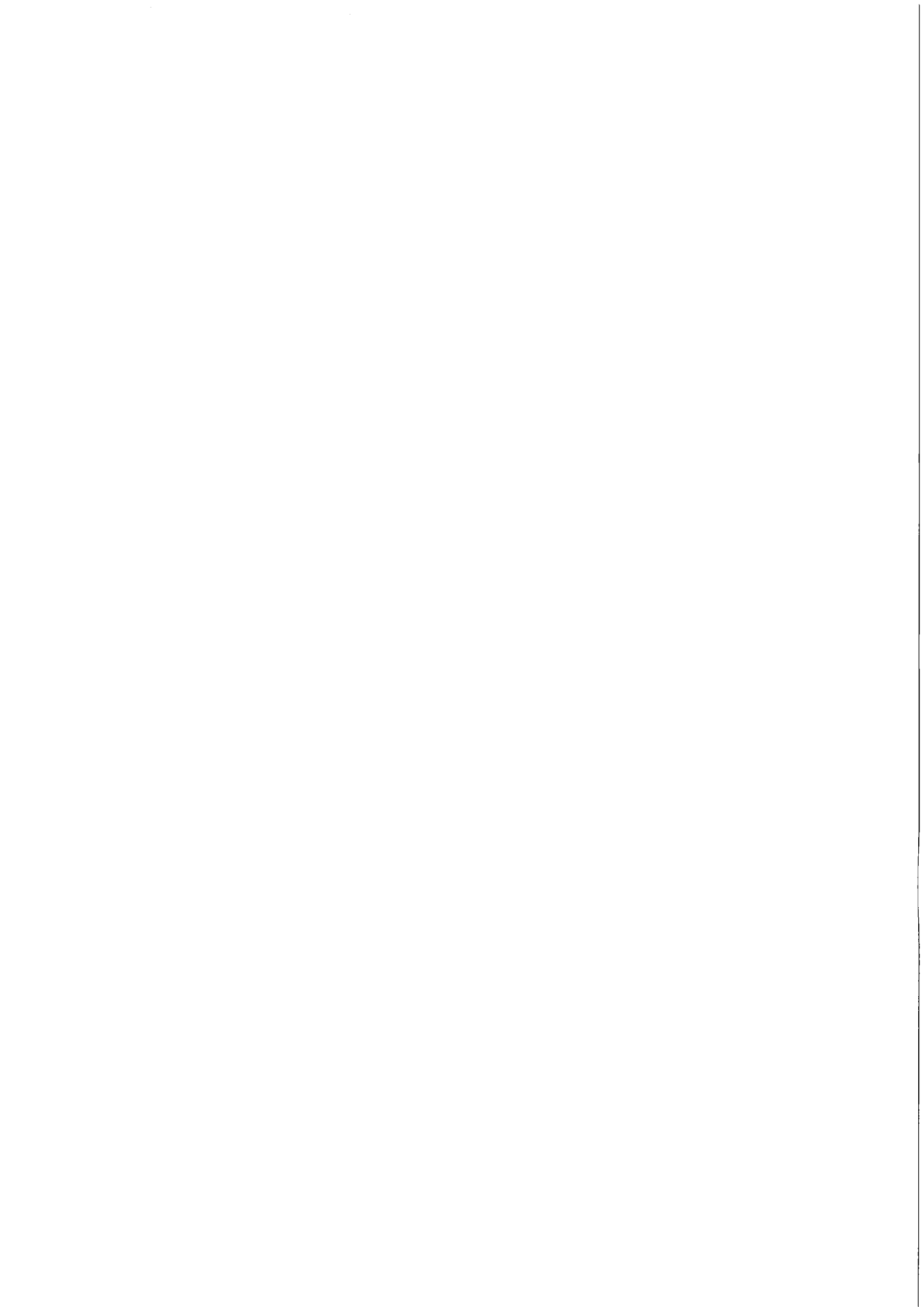


KfK 4482
November 1988

Röntgenographische Strukturuntersuchungen unter hohem Druck an keramischen Hoch- T_c -Supraleitern

W. H. Fietz
Institut für Technische Physik

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Technische Physik

KfK 4482

**Röntgenographische Strukturuntersuchungen
unter hohem Druck
an keramischen Hoch- T_c -Supraleitern***

W. H. Fietz

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

*Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Röntgenographische Strukturuntersuchungen unter hohem Druck an keramischen Hoch- T_c -Supraleitern

Zusammenfassung

In einer neu aufgebauten Apparatur zur röntgenographischen Strukturuntersuchung unter hohem Druck wurden keramische Hochtemperatur-Supraleiter untersucht. Der Supraleiter $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ zeigt bis zu Drücken von 170 kbar eine gleichmäßige Verkleinerung der Gitterparameter. Der Kompressionsmodul von $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ ergab sich zu 1700 kbar.

Der Supraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ hingegen zeigt eine Asymmetrie in der Reduktion der Gitterparameter unter Druck, die entweder mit einer übermäßigen Reduktion des Gitterparameters in c- oder b-Achsenrichtung erklärt werden kann. Die orthorhombische Phase ist unter Normaldruck im gesamten Temperaturbereich von 300 K bis 15 K stabil. Bei höheren Drücken könnte eine pseudo-tetragonale Phase erreicht werden, vorausgesetzt die Ergebnisse werden in Richtung einer übermäßigen b-Gitterparameterreduktion gedeutet. Im Gegensatz hierzu führt die naheliegende Annahme einer übermäßigen Reduktion der Gitterkonstante in c-Richtung dazu, daß die orthorhombische Phase im gesamten untersuchten Druckbereich erhalten bleibt. Der Kompressionsmodul von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ergab sich zu 1800 kbar.

X-ray investigations of ceramic high- T_c superconductors under high pressure.

Abstract

Ceramic high- T_c materials have been investigated in a new experimental setup, which has been designed for x-ray investigations under high pressure. The superconducting material $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ shows a uniform reduction of the lattice parameters up to pressures of 170 kbar. The bulk modulus of $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ was found to be 1700 kbar.

In contrast, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ shows an asymmetry in the reduction of the lattice parameters, which may be explained by an excessive decrease of the lattice parameter in the direction of the b- or c- axis.

The orthorhombic phase is stable in the entire temperature range of 300 K to 15 K under ambient pressure. At higher pressures a pseudo-tetragonal phase may be reached, if we assume a preferential b-lattice parameter reduction. On the other hand, the obvious assumption of a preferential decrease of the c-lattice parameter leads to a preservation of the orthorhombic phase in the entire investigated pressure range. The bulk modulus of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ was found to be 1800 kbar.

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung	S. 1
II.	Grundlagen	
	II.1 Supraleitung	S. 2
	II.2 Röntgendiffraktometrie	S. 4
	II.3 Druckexperimente	S. 6
III.	Experimenteller Aufbau	
	III.1 Die Gesamtanordnung und die Röntgen-Strahlgeometrie	S. 7
	III.2 Die Diamant-Druckzelle	S. 11
	III.3 Der Gasfluß-Kryostat	S. 17
	III.4 Der ortsempfindliche Röntgendetektor	S. 21
	III.5 Anlagensteuerung	S. 23
IV.	Experimentelle Techniken und Probleme	
	IV.1 Das Beladen der Diamantdruckzelle	S. 24
	IV.2 Detektor - Nichtlinearitäten und Zähl drahtschädigungen	S. 27
V.	Experimentelle Untersuchungen der Gitterstruktur von Nb₃Ge unter hohem Druck	
	V.1 Vergleich der winkeldispersiv erhaltenen Spektren für Nb ₃ Ge mit früheren, energiedispersiv erhaltenen Spektren	S. 34
	V.2 Kompressionsmodul und Gitterkonstante von Nb ₃ Ge unter Druck	S. 39

VI.	Untersuchungen an $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ unter hohem Druck	
VI.1	Grundlegendes zur Struktur und zur Probenpräparation von $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$	S. 41
VI.2	Charakterisierung der untersuchten $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ Proben	S. 45
VI.3	Kompressionsmodul und Gitterparameter von $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ unter Druck	S. 48
VII.	Untersuchungen an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ unter hohem Druck	
VII.1	Grundlegendes zur Struktur und zur Probenpräparation von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	S. 52
VII.2	Probencharakterisierung bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	S. 54
VII.3	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ unter Druck - das Verhalten verschiedener Röntgenreflexe von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bei wachsendem Druck	S. 57
VII.4	Kompressionsmodul und Gitterkonstanten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ unter Druck	S. 62
VIII.	Zusammenfassung der Ergebnisse	S. 65
IX.	Anhang	
	Der Zusammenhang zwischen Reflex-Intensitäten und Gitterstruktur	S. 67
X.	Literaturhinweise	S. 68

I. Einleitung

Die Entdeckung der keramischen Oxid-Supraleiter [1] mit Übergangstemperaturen T_c zur Supraleitung von über 30 Kelvin war die Grundlage für stürmische Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet. Weltweit wurde an der Herstellung einphasiger Proben mit möglichst hohen Übergangstemperaturen gearbeitet [2-11]. Nachdem schließlich in den Systemen La-Ba-Cu-O und La-Sr-Cu-O die für die Supraleitung relevanten Phasen identifiziert worden waren, konnte deren Kristallstruktur - eine modifizierte Perowskit Struktur - bestimmt werden [12-15]. Messungen der Übergangstemperatur von LaBaCuO zeigten die bislang stärkste, jemals gemessene Zunahme von T_c mit wachsendem Druck [5], und auch die Sprungtemperatur von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ nahm mit wachsendem Druck zu [16-19]. Dieser Befund weckte die Hoffnung, weitere Supraleiter mit noch höheren Sprungtemperaturen zu finden.

Tatsächlich wurde nur kurze Zeit später in dem mehrphasigen System Y-Ba-Cu-O eine Übergangstemperatur zur Supraleitung von 90 Kelvin gefunden [20], so daß wiederum eine weltweite Suche nach der Stöchiometrie der Hoch- T_c -Phase einsetzte [21-28]. Diese supraleitende Phase mit einem T_c von über 90 K konnte schließlich als $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ identifiziert werden [29-35] und liegt ebenfalls in einer modifizierten Perowskit-Struktur vor [36-42]. Auch dieses Material zeigt eine Zunahme von T_c unter Druck [43-48], wenn diese auch schwächer ausgeprägt ist als bei $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$.

Das hohe T_c und der starke Anstieg von T_c unter Druck ließen Zweifel am Vorliegen der herkömmlichen Elektron-Phonon-Wechselwirkung in diesen Materialien aufkommen. Eine Zunahme von T_c unter Druck war nach ersten Bandstrukturrechnungen [49-51] nicht zu erwarten - es sei denn, eine einsetzende Phasentransformation würde zu einer anderen Struktur unter Druck führen.

Um eine Aussage über Kompressibilität und Stabilität der vorliegenden Phasen zu erhalten, waren Strukturuntersuchungen unter Druck, über die in dieser Arbeit berichtet werden, unabdingbar.

II. Grundlagen

II.1 Die Supraleitung

Als im Jahre 1911 die Supraleitung durch Kamerlingh Onnes am Quecksilber entdeckt wurde [52], war die herausragende Eigenschaft dieses neuen Zustandes das Verschwinden des elektrischen Widerstandes unterhalb einer bestimmten Temperatur, die kritische Temperatur oder auch Sprungtemperatur T_c genannt wurde. Für das Quecksilber liegt diese Temperatur T_c bei 4,1 K. Unterhalb T_c verschwindet der elektrische Widerstand, so daß verlustloser Ladungstransport möglich wird. In der Folgezeit wurden viele Materialien gefunden, die bei genügend tiefer Temperatur in die supraleitende Phase übergehen. Es stellte sich jedoch heraus, daß diese Substanzen nicht beliebig viel Strom transportieren können. Schon bei relativ kleinen Strömen, die kritische Ströme genannt werden, brach die Supraleitung zusammen und die von normalen Metallen bekannten Verluste kehrten zurück.

Einen Hinweis auf die Ursachen dieses Zusammenbruchs der Supraleitung gab die Entdeckung des Meissner-Ochsenfeld Effektes [53]. Dieser zeigte, daß der Eintritt in die supraleitende Phase mit einer Verdrängung eventuell vorhandener magnetischer Felder einhergeht. Der Zusammenbruch der Supraleitung bei zu großen elektrischen Strömen wurde nun aus der Unvereinbarkeit von Supraleitung und dem magnetischen Eigenfeld erklärt, das durch den Stromtransport hervorgerufen wird.

Eine technische Anwendung der Supraleiter war somit in weite Ferne gerückt und erst durch die Entwicklung der sogenannten Typ II Supraleiter wurde eine technische Verwertung der Supraleitung möglich. Die BCS Theorie [54] ermöglichte ein Verständnis des Phänomens Supraleitung auf einer mikroskopischen Basis, und die Typ II Supraleiter zeigten in einem weiten magnetischen Feldbereich bis zum kritischen Feld B_{c2} die Möglichkeit einer Koexistenz von Supraleitung und magnetischem Feld. Um die Supraleitung einer Anwendung zuzuführen, war die Entwicklung von Materialien mit möglichst hohen Sprungtemperaturen und möglichst hohen kritischen Feldern bzw. kritischen Strömen zu bewältigen. 1954 erreichte die Sprungtemperatur mit dem Material Nb_3Sn 18.1 K. Erst im Jahre 1973 konnte die Sprungtemperatur mit dem Material Nb_3Ge auf 23.2 K erhöht werden. Die heute technisch meist verwendeten Materialien sind Nb_3Sn und $NbTi$. Diese Substanzen werden durch flüssiges Helium gekühlt und in vielen technischen Bereichen eingesetzt (z.B. bei Forschungsmagneten, Kernspintomographen, Squids zur Detektion kleinster magnetischer Felder).

Bis 1986 war es nicht gelungen, die Sprungtemperatur über den bekannten Wert von 23.3 K bei Nb_3Ge hinaus zu erhöhen, und die Fachwelt war sich weitgehend einig, daß nur noch unwesentliche Erhöhungen der Sprungtemperatur zu erwarten seien. Deshalb war die Überraschung um so größer, als 1986 die Entdeckung der Supraleitung in perowskit-ähnlichen

Oxiden bekannt wurde [1], deren Sprungtemperatur im Bereich um 30 K lag. Diese Entwicklung führte 1987 zur Vergabe des Nobel-Preises für Physik an Bednorz und Müller, die Entdecker dieser neuen Stoffklasse. Als herausragender Vertreter der neuentdeckten Supraleiter sei hier das $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ genannt.

Nur kurze Zeit später wurde im ebenfalls perowskit-ähnlichen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Supraleitung bei über 90 K festgestellt [20], und es zeigte sich, daß auch dieses Material nur ein herausragender Repräsentant einer ganzen Stoffklasse war. Dies war der Durchbruch in einen Temperaturbereich, in dem der billige flüssige Stickstoff zur Kühlung der Supraleiter eingesetzt werden kann. Allerdings blieben und bleiben bis heute eine Reihe ungelöster Fragen zurück, die der Anwendbarkeit dieser Supraleiter im Wege stehen. Vor allem die stark anisotropen Eigenschaften der neuen Supraleiter stehen einer technischen Verwertung im Wege.

Grundsätzlich muß aber betont werden, daß eine Antwort auf die offenbleibenden Fragen nur dann erhofft werden kann, wenn es gelingt, die Natur der Supraleitung in diesen neuentdeckten Substanzen zu verstehen. Bis heute ist der Mechanismus, der der Supraleitung in diesen Materialien zugrundeliegt, nicht geklärt.

An drei Vertretern der oben genannten Stoffklassen werden in dieser Arbeit Untersuchungen zur Gitter-Struktur bei variabler Temperatur und variablem Druck vorgestellt.

Eine Einführung in Grundlagen und Anwendungen der Supraleitung wird in [55] gegeben.

II.2 Röntgendiffraktometrie

Der Untersuchung der Gitterstruktur von Kristallen mittels Röntgenstrahlen liegen dieselben Prinzipien zugrunde, die aus der Beugung von Licht an Strichgittern bekannt sind. Die um den Winkel Θ gebeugten Strahlen erfahren dann eine Verstärkung, wenn die Gangunterschiede benachbarter, durch das Gitter tretender Strahlen gerade ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge λ sind.

Somit gilt die bekannte Bragg Bedingung :

$$n \lambda = 2 d \sin \Theta$$

λ = Wellenlänge, Θ = Beugungswinkel, n = Ordnungszahl der Reflexe, d = Netzebenenabstand

Eine Netzebene ist eine Ebene durch drei nicht kollineare, translationsäquivalente Punkte einer räumlichen, periodischen Anordnung. Durch die periodische Anordnung eines Kristalls findet man in regelmäßigen Abständen d wiederum eine äquivalente Netzebene. Im allgemeinen Fall hängt der Netzebenenabstand von den Gitterkonstanten a, b, c und den Winkeln zwischen den Gitterachsen α, β, γ ab.

Im Falle von Strukturuntersuchungen von Substanzen mittels Röntgenstrahlen gilt es, die Größe und Form der Einheitszelle zu bestimmen, aus der durch Aneinanderfügen der gesamte Kristall aufgebaut werden kann. Hierbei sind die unbekanntes Gitterkonstanten a, b, c , die Winkel zwischen den Gitterachsen α, β, γ zu klären und -soweit möglich- die innere Struktur der zu untersuchenden Einheitszelle zu bestimmen.

Diese Untersuchungsmethoden können an großen Einkristallen angewandt werden (z.B. Laue-Methode, Drehkristallverfahren) oder aber auch an fein zermahlenem Pulver, das aus vielen kleinen Einkristallen besteht (z.B. Debye-Scherrer Verfahren). Bei Untersuchungen nach der Methode von Laue muß der Kristall in eine jeweils günstige Position gebracht werden, so daß die oben angegebene Bragg-Bedingung erfüllt ist und Reflexe auftreten. Wird Pulver untersucht, so ist eine Ausrichtung der Kristallite nicht notwendig, da durch die große Zahl der winzigen Einkristalle ohnehin eine statistische Verteilung vorliegt.

Bei der später besprochenen Geometrie handelt es sich um Pulveruntersuchungen, so daß im Hinblick auf Einkristalluntersuchungen auf die Literatur verwiesen sei [56,57].

Bei Röntgenuntersuchungen an Kristallpulver sind die unbekannt Netzebenenabstände d die zu bestimmenden Größen.

Ist die Bragg-Gleichung erfüllt, so tritt eine positive Interferenz auf und Röntgenlicht wird unter dem Winkel 2Θ ausgesandt. Hier kann man nun zwei unterschiedliche Grundprinzipien verwirklichen:

- a) Wird Θ festgehalten, so erhält man aus der Messung der vorkommenden Wellenlängen λ eine Information über die vorkommenden Netzebenen.
Man erhält d als Funktion von λ .

- b) Wird jedoch λ fest gewählt, so bestimmt man die vorkommenden Netzebenen durch die Messung der Winkel 2Θ , unter denen Reflexe auftreten.
Hier wird d also als Funktion von Θ bestimmt.

Sind nun die vorkommenden Netzebenenabstände bestimmt, können daraus die Gitterkonstanten und die Winkel der Einheitszelle berechnet werden.

Der Zusammenhang zwischen Gitterkonstanten bzw. Winkeln zwischen den Gitterachsen und den Netzebenenabständen d ist nur für Spezialfälle einfach anzugeben. Dies wird für die untersuchten Materialien später an gegebener Stelle geschehen. Der Zusammenhang zwischen der inneren Struktur der Elementarzelle, die sich im Strukturfaktor widerspiegelt und eventuell ausbleibenden Reflexen wird ausführlich in der Literatur [56,57] behandelt und wird im Anhang IX. kurz skizziert.

II.3 Druckexperimente

In der Natur ist die Größe Druck = Kraft pro Fläche eine der Variablen, die Änderungen über viele Zehnerpotenzen erfahren können. Eine einfache Einführung wird in [58] gegeben.

Die SI-Einheit des Druckes ist $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$. In dieser Arbeit wird die traditionelle Größe 1 bar verwendet.

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$1 \text{ kbar} = 100 \text{ MPa}$$

Dem Menschen zugänglich ist ein Druckbereich zwischen 10^{-16} bar (bestes Laborvakuum) und 10^8 bar (höchster künstlich erzeugter Druck in Schockwellenexperimenten). Die Eigenschaften von Materie hängen ganz entscheidend davon ab, welchem Druck sie ausgesetzt ist. Zum Beispiel findet man Mg_2SiO_4 (Forsterit) im Erdmantel in 3 verschiedenen Modifikationen. In ca 300 km Tiefe verwandelt sich das Material in eine sogenannte β -Phase und in 600 km Tiefe findet man dasselbe Material in einer Spinell Struktur. Mit Strukturveränderungen gehen meist auch gravierende Änderungen in den physikalischen Eigenschaften der Stoffe einher. So kann sich ein Halbleiter beim Anlegen eines genügend großen Druckes plötzlich in ein Metall verwandeln oder eine bis dahin durchsichtige Probe wird plötzlich undurchsichtig.

Allgemein kann betont werden, daß die durch Druckexperimente zugänglichen Größen mit vielen anderen Festkörperparametern verknüpft sind. Bei der hier vorliegenden Arbeit steht zum einen die Untersuchung von möglichen Phasentransformationen in Zusammenhang mit dem Übergang zur Supraleitung, zum anderen die Frage der Kompressibilität der neu entdeckten Hoch- T_c Supraleiter im Vordergrund.

III. Experimenteller Aufbau

III.1 Die Gesamtanordnung und die Röntgen-Strahlgeometrie

Bei Kristallstrukturuntersuchungen an pulverförmigen Materialien sind prinzipiell zwei Vorgehensweisen möglich. Die zu messenden Netzebenenabstände d können entweder durch Variation der Wellenlänge der Strahlung λ oder durch Variation des Beugungswinkels Θ experimentell bestimmt werden, wobei die jeweils andere Größe konstant gehalten werden muß.

Wird der Beugungswinkel Θ festgehalten, so ergibt sich mit $c = \lambda \nu$, $E = h\nu$ und $n=1$ die umgeformte Bragg - Bedingung. Der Netzebenenabstand wird hier also bestimmt, indem die Energie der Röntgenquanten gemessen wird, die zu den jeweiligen Reflexen beitragen. Eine solche energiedispersive Methode wurde in einem früheren experimentellen Aufbau verfolgt und soll in IV.1 nochmals zur Sprache kommen.

Energiedispersive Methode

$$d = \frac{hc}{2 \sin \Theta} \frac{1}{E} = \text{const} \frac{1}{E}$$

Winkeldispersive Methode

$$d = \frac{n \lambda}{2} \frac{1}{\sin \Theta} = \text{const}' \frac{1}{\sin \Theta}$$

c = Lichtgeschwindigkeit, ν = Frequenz der Strahlung, E = Energie der Strahlung,

h = Planck'sches Wirkungsquantum, n = Ordnungszahl der Reflexe, hier Reflexe 1.Ordnung

Bei der in dieser Arbeit zu besprechenden Vorgehensweise wurde die Wellenlänge λ konstant gehalten. Bei dieser winkeldispersiven Methode werden nun die Winkel Θ gemessen, unter denen Reflexe auftreten.

Sind die Winkel Θ bestimmt, unter denen Reflexe auftreten, können die zugehörigen Netzebenenabstände d bestimmt werden.

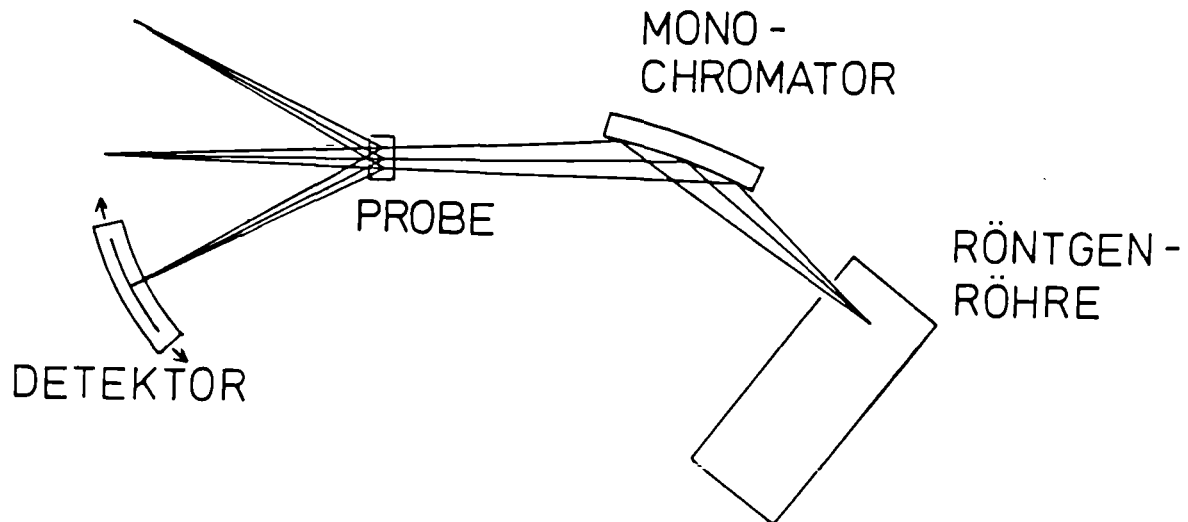


Bild 1 Röntgen - Strahlgeometrie des Aufbaus

Bild 1 gibt eine Darstellung der verwendeten Strahlgeometrie. Der von der Anode der Röntgenröhre ausgehende Strahl wird durch einen entsprechend gebogenen und geschliffenen Monochromator auf eine Distanz von 360mm fokussiert und monochromatisiert. Details über derartige Fokussierungsverfahren entnehme man der Standardliteratur [56,57]. Die von einer sich im Strahlengang befindlichen Probe ausgehenden Reflexe sind dann ebenfalls fokussiert. Der ortsempfindliche Röntgen - Detektor, der in III.4 beschrieben wird, kann nun die unter verschiedenen Winkeln von der Probe ausgehenden Reflexe aufnehmen.

Eine Übersichtszeichnung des gesamten Aufbaus ist in Bild 2 gezeigt. Eine Röntgenröhre mit einem Si-Monochromator dient zur Erzeugung der monochromatischen Mo- $K_{\alpha 1}$ Strahlung. Im Zentrum der Anordnung befindet sich der Kryostat, der eine Diamant-Druckzange mit der zu untersuchenden Probe enthält. Die austretende Strahlung wird durch einen ortsempfindlichen Detektor nachgewiesen. Sowohl Detektor als auch Röntgenröhre sind auf je einem zur Probe konzentrischen Kugellagerring montiert und somit unabhängig voneinander beweglich. Der Detektor wird über einen Computer-gesteuerten Schrittmotor an die gewählte Winkelposition gefahren. Eventuelles Lagerspiel wird dadurch berücksichtigt, daß der Detektor jede Position grundsätzlich von derselben Seite her anfährt. Durch später zu besprechende geometrische Einschränkungen wird das Einsatzgebiet des Detektors auf ± 40 Grad beschränkt, wie es im Bild 1 angegeben ist, obwohl der Detektor auch zu größeren Winkeln gefahren werden könnte. Die Röntgenröhre kann ebenfalls auf ihrem zur Probe konzentrischen Kreis bewegt werden, so daß für den einfallenden Strahl ein Winkel ungleich null zur optischen Achse möglich wird. Somit

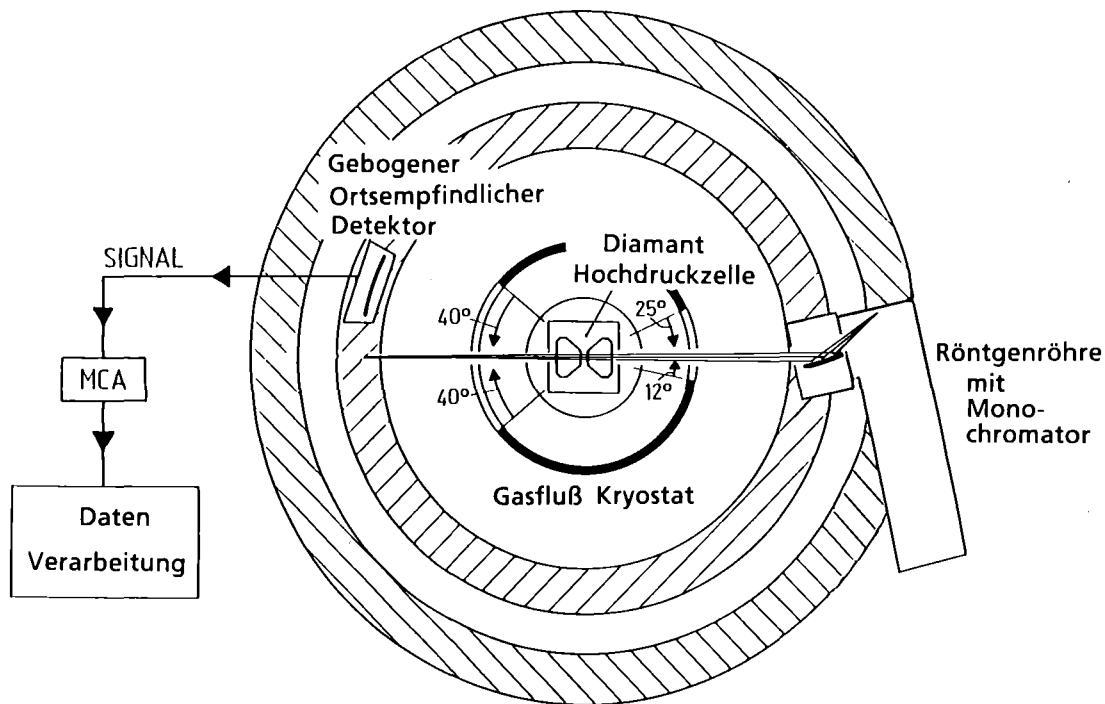


Bild 2 Übersichtszeichnung des gesamten Aufbaus

können zum einen symmetrische Messungen durchgeführt werden, wie dies in Bild 2 skizziert ist. Bei solchen Untersuchungen werden Reflexe mit Beugungswinkeln $-40 \text{ Grad} \leq 2\theta \leq +40 \text{ Grad}$ gemessen. Wird die Röntgenröhre aber um z.B. $+22 \text{ Grad}$ gegen die optische Achse geneigt, so können Reflexe mit Beugungswinkeln $-18 \text{ Grad} \leq 2\theta \leq +62 \text{ Grad}$ gemessen werden

Durch die Möglichkeit der Neigung des einfallenden Röntgenstrahls gegen die optische Achse sind bei pulverförmigen Proben prinzipiell auch Untersuchungen zur uniaxialen Druckverteilung innerhalb der Druckzelle möglich. Die zur Reflexentstehung beitragenden Netzebenen werden ja durch ihren Winkel zum Primärstrahl ausgewählt. Neigt man nun den Primärstrahl gegenüber der optischen Achse, so werden auch entsprechend geneigte Netzebenen zur Reflexentstehung beitragen. Ist die Druckverteilung innerhalb der Druckzelle uniaxial, d.h. von der Richtung zur Diamantachse bzw. optischen Achse abhängig, so lassen sich je nach Neigung unterschiedliche Gitterparameter ermitteln.

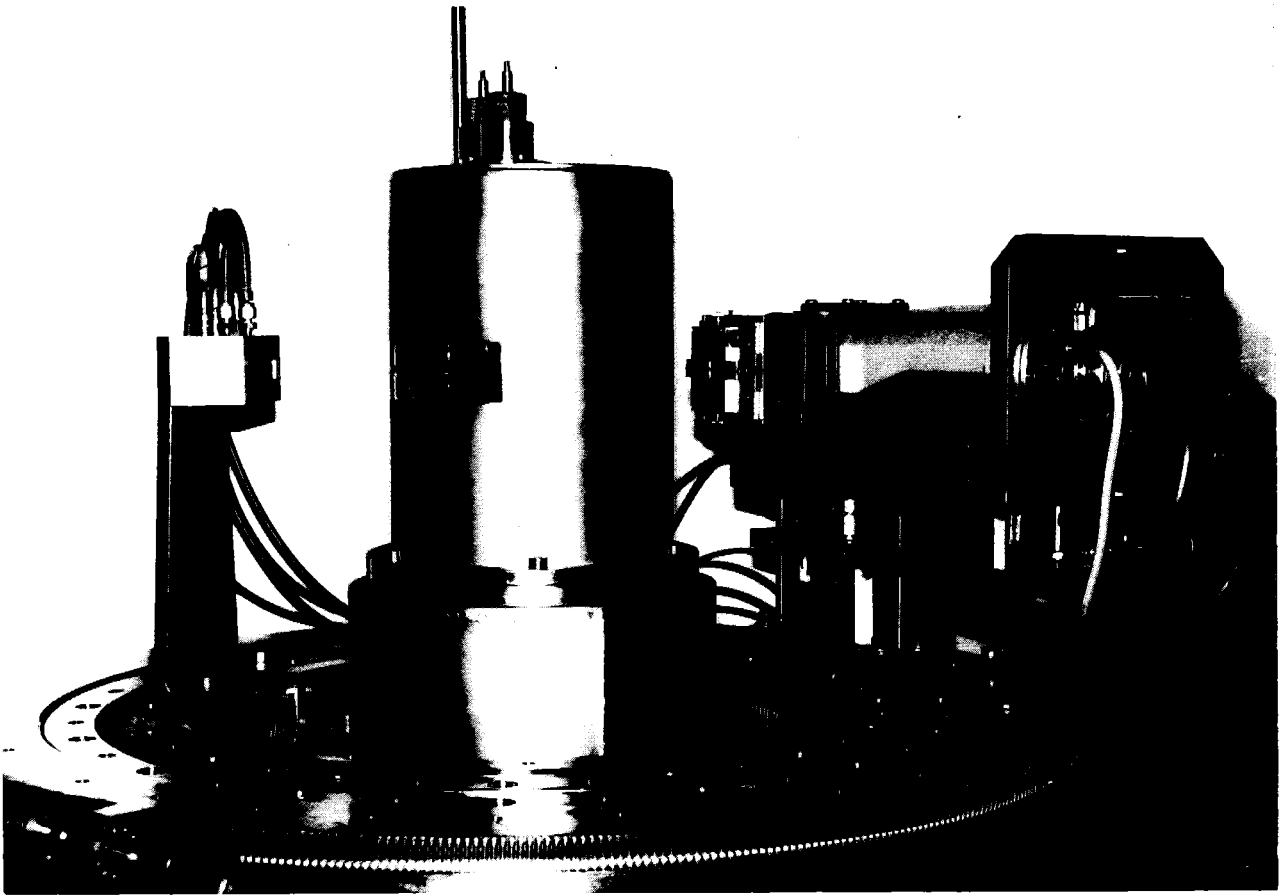


Bild 3 Übersichtsbild der Anordnung

Bild 3 zeigt eine Übersichtsaufnahme der Anlage. Links ist der Detektor mit seinen Gas- und Strom/Spannungszuführungen zu sehen. Der Gasfluß-Kryostat steht im Zentrum der Kugellagerringe, auf denen Detektor und Röntgenröhre befestigt sind. Im rechten Bildteil ist die Röntgenröhre mit dem Si-Monochromator zu sehen.

III.2 Die Diamant-Druckzelle

Diamant-Druckzellen werden seit 1959 zur Erzeugung höchster Drücke verwendet. Die hervorragenden Eigenschaften des Diamanten sind größte Härte bei gleichzeitiger optischer und röntgenoptischer Transparenz. Diese Technik ist mittlerweile Standard bei der Erzeugung statischer Höchstdrücke. Der zur Verfügung stehende Druckbereich reicht bis über 1 Mbar. Die zu untersuchende Probe wird zwischen zwei Diamanten gegeben, die durch die verschiedensten Hebelmechanismen mit großer Kraft zusammengedrückt werden. Damit die Probe zwischen den Diamanten gehalten werden kann und nicht herausfließt, muß allerdings noch eine Dichtung vorhanden sein. Bild 4 zeigt die beiden Diamanten, die zwischen den Diamanten liegende

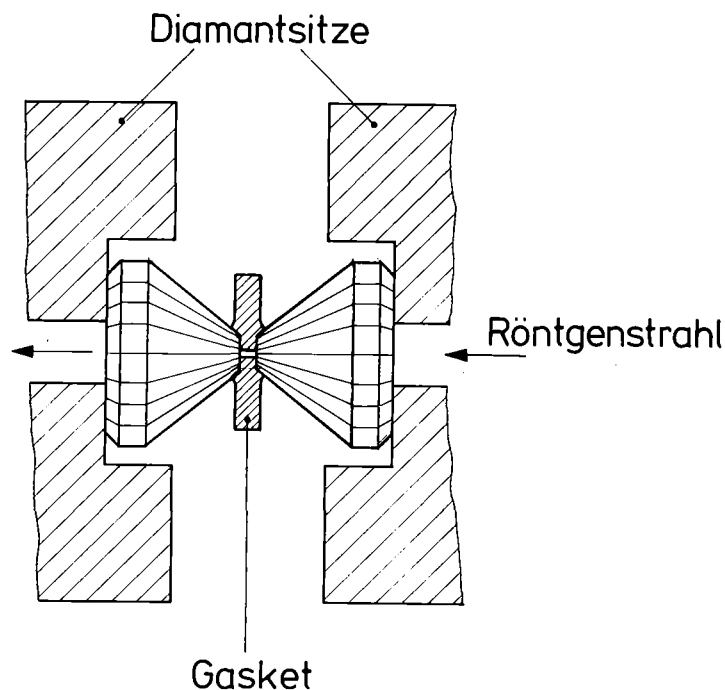


Bild 4 Kernstück einer Diamant - Druckzelle

Dichtungsscheibe aus Inconel und die Probe, die sich in einer Bohrung von 200 μm Durchmesser im Inconel-Blech befindet. Inconel ist eine sehr zähe Nickellegierung mit einem Gehalt von ca. 77% Ni, 15% Cr und 8% Fe. Die zu untersuchende Probe wird üblicherweise zusammen mit einem weichen Drucküberträger (Kochsalz, Alkoholmischung,..) in die Bohrung eingefüllt, um dadurch möglichst hydrostatische Druckverhältnisse zu erreichen.

Die Ermittlung des am Probenort herrschenden Druckes kann entweder mittels Eichsubstanzen oder mit Hilfe der Rubinlumineszenz durchgeführt werden.

Bei der Verwendung von Eichsubstanzen werden die Gitterparameter eines bekannten Stoffes bestimmt, der sich zusammen mit der Probe in der Druckzelle befindet. Aus der Komprimierung

der bekannten Substanz kann dann auf den am Probenort herrschende Druck geschlossen werden.

Bei der Rubinluminiszenz-Methode wird der Übergang des im Kristallfeld aufgespaltenen $2 \bar{A}$ und \bar{E} Zustandes in den Grundzustand des Cr-Atoms benutzt. Da sich die Energie dieses Überganges linear mit wachsendem Druck verändert, kann so der in der Druckzelle herrschenden Druck bestimmt werden [59]. Ein winziger Rubinsplitter von ca. $20 \times 20 \times 10 \mu\text{m}^3$ wird zusammen mit der Probe in die Druckzelle gegeben und durch intensives Laserlicht beleuchtet. Mit Hilfe eines Spektrometers wird die Wellenlänge des vom Rubinsplitter ausgehenden charakteristischen rubinroten Leuchtens vermessen. Die Wellenlänge dieses Lichts gibt dann Auskunft über den am Probenort herrschenden Druck.

Um eine möglichst optimale Anpassung an die experimentellen Gegebenheiten zu erreichen, wurde eine Standard-Diamantdruckzelle [60] auf große Streuwinkel optimiert. Die üblicherweise verwendete konische Öffnung wurde in einen schlitzförmigen Strahlein- und auslaß umgewandelt. Bild 5 zeigt einen Schnitt durch die Druckzelle, in dem besonders gut die Hebelarme sichtbar sind, die die beiden Stempel mit den Diamanten gegeneinander pressen. Die

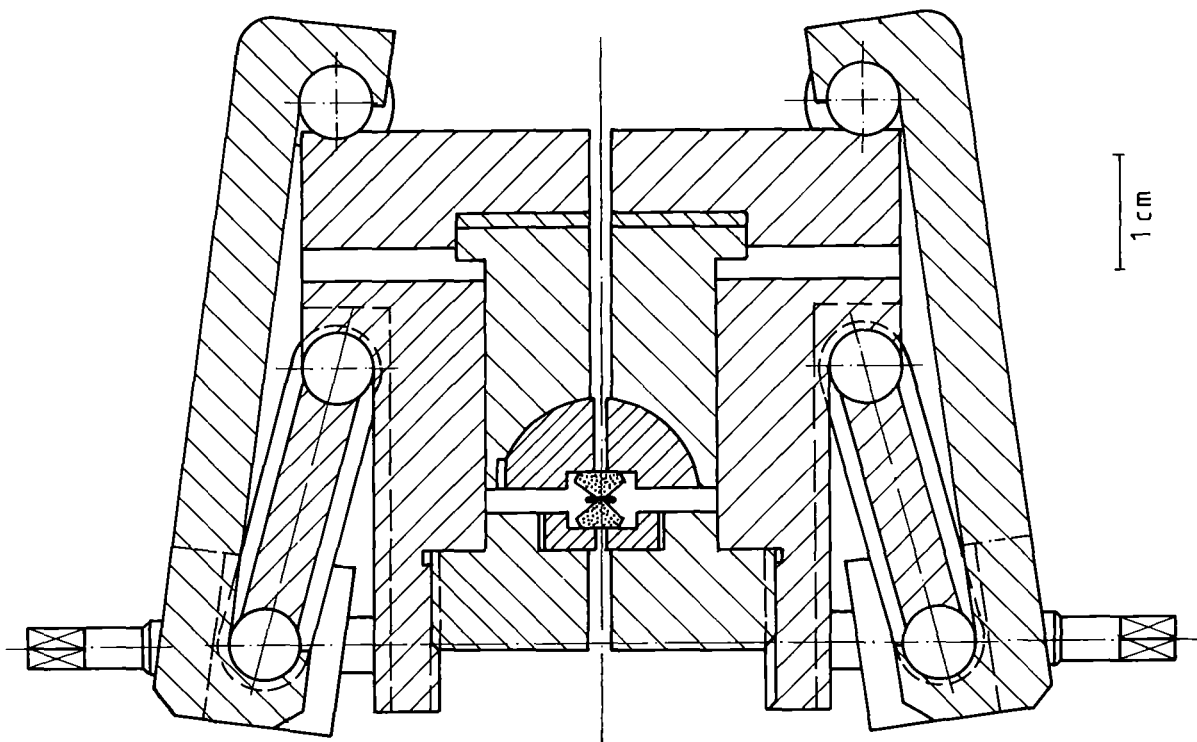


Bild 5 Schnitt durch die Diamant - Druckzelle

in der Zeichnung gepunktet dargestellten Diamanten sind in diesem Schnittbild deutlich seitlich unterstützt. Bild 6 zeigt einen zu Bild 5 senkrechten Schnitt

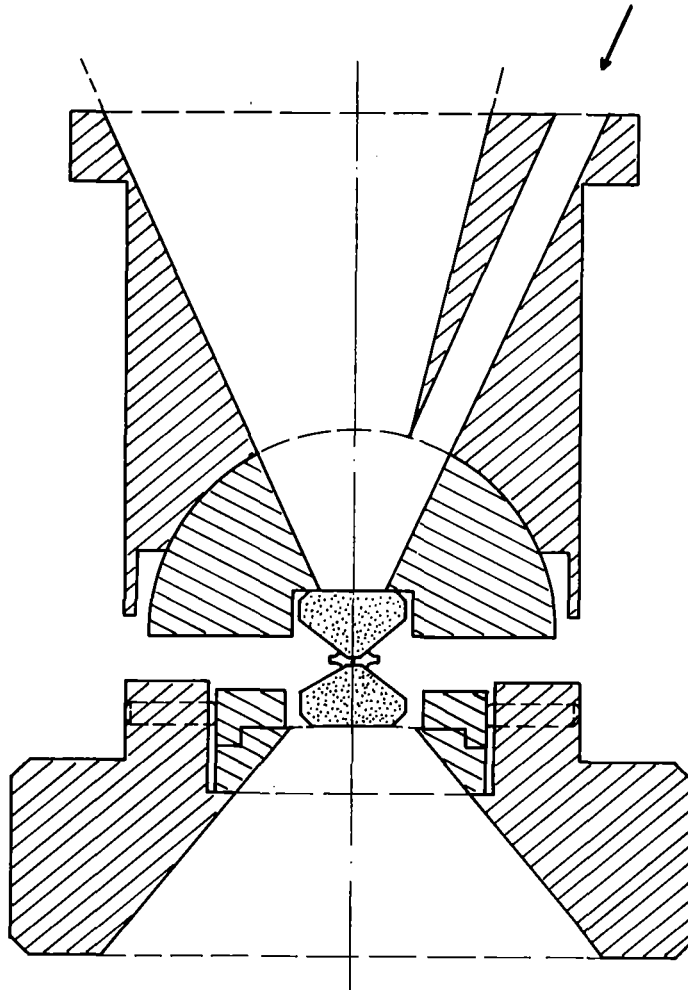


Bild 6 Schnitt durch die Diamant - Druckzelle, der zum Schnitt in Bild 5 senkrecht geführt wurde. Hier sind die beiden Stempel mit den Diamanten vergrößert dargestellt

durch das Kernstück der Druckzelle. Hier sind der obere und der untere Stempel dargestellt, zwischen denen sich die Diamanten befinden. Deutlich ist zu sehen, daß der untere Diamant in dieser Richtung nicht unterstützt wird. Dadurch werden extrem große Ausgangswinkel von $-40 \text{ Grad} \leq 2 \Theta \leq +40 \text{ Grad}$ für die an der Probe gebeugte Strahlung ermöglicht. Im oberen Stempel ist der unsymmetrische Eingangskanal zu erkennen, sowie die durch einen Pfeil markierte 2 mm durchmessende Bohrung zur Aufnahme eines Lichtleiters. In diesem Lichtleiter kann Laserlicht auf die Probe und den beigefügten Rubinsplitter geführt werden. Das vom Rubinsplitter zurückkehrende Licht wird ebenfalls durch einen Lichtleiter zu einem Spektrometer geleitet und kann zur Eichung des Druckes verwendet werden.

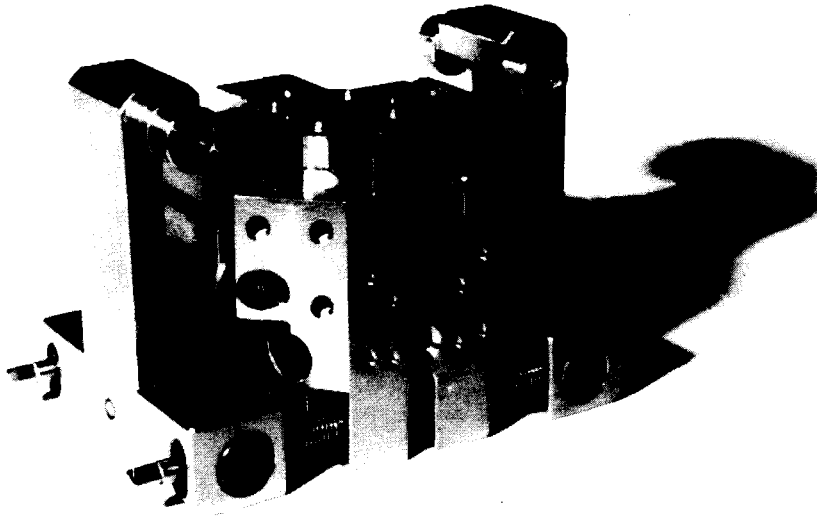


Bild 7 Aufsicht auf den unteren Diamanten

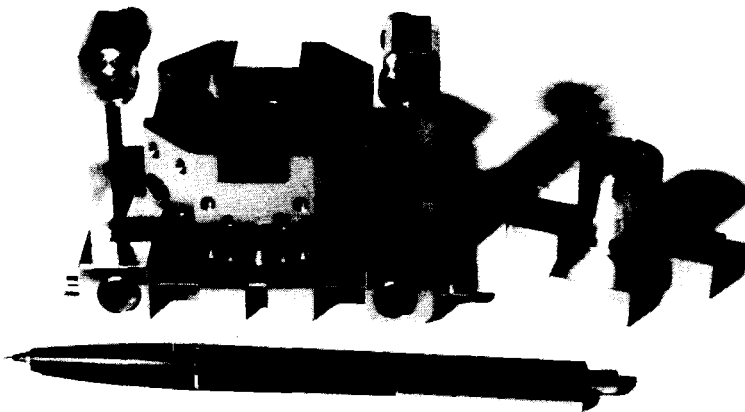
Um einen Eindruck von der Geometrie der verwendeten Diamanten zu geben, zeigt Bild 7 eine Aufsicht auf den unteren Diamanten. Neben der abgekappten Diamantspitze mit einem Durchmesser von 0.6 mm ist ein 0.2 mm Bohrer zu sehen, dessen Schaft einen Durchmesser von 1 mm hat.

In Bild 8a ist die vollständige Diamantdruckzelle gezeigt, während in Bild 8b der obere Stempel herausgenommen wurde und neben der Zelle liegt. Der Kugelschreiber in Bild 8b möge als Größenvergleich dienlich sein.

Bild 9 zeigt eine Ansicht der Diamantdruckzelle mit dem ortsempfindlichen Detektor im Hintergrund. Deutlich ist die Schlitzform der Strahlzuführung zu sehen. Die von links in die Druckzelle führenden elektrischen Leitungen dienen zur Kontaktierung eines Platin- und eines Germaniumwiderstandes, die in Bohrungen der Druckzelle eingeführt sind. Somit ist die Möglichkeit einer Bestimmung der Druckzangentemperatur im gesamten Bereich von 300K bis 5K gewährleistet. Mit der hier beschriebenen Druckzelle wurden Drücke bis zu 250 kbar erzeugt. Die dabei untersuchte Probenmenge betrug jeweils wenige μg . Eine Beschreibung der Diamantdruckzelle wird auch in [61] gegeben.



a)



b)

Bild 8a Diamant-Druckzelle
Bild 8b Diamant-Druckzelle mit
herausgenommenem oberen Stempel

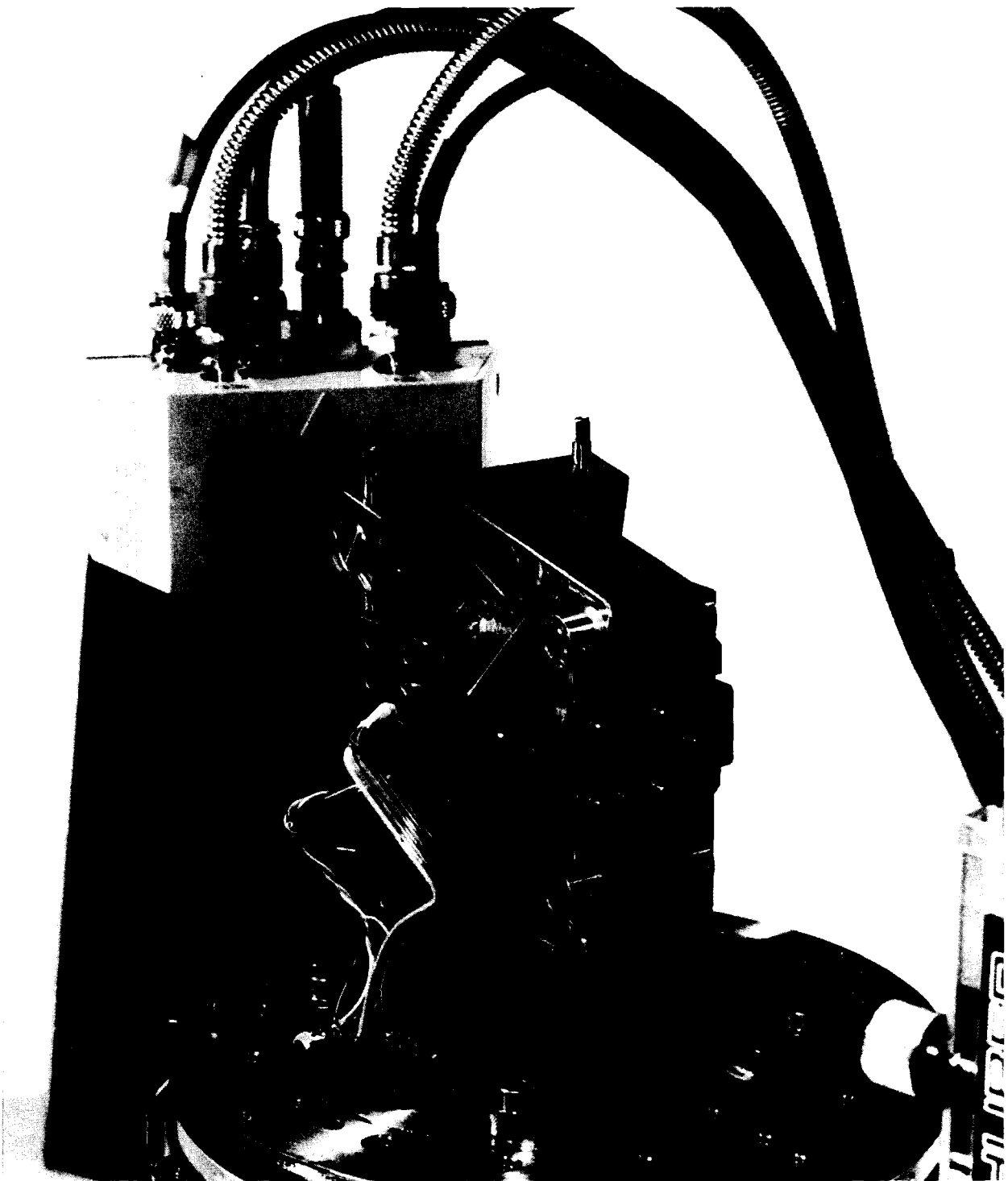


Bild 9 Diamantdruckzelle von der Strahlzuführungsseite mit positionsempfindlichen Detektor im Hintergrund

III.3 Der Gasfluß-Kryostat

Da die Supraleitung ein Tieftemperaturphänomen ist, sollten auch unterhalb der Sprungtemperatur T_c Strukturuntersuchungen durchgeführt werden können. Im Extremfall müssen hierzu Probe und die sie umschließende Diamantdruckzange auf Temperaturen bis nahe an den absoluten Nullpunkt abgekühlt werden. Da eventuelle Phasentransformationen bei beliebiger Temperatur auftreten können, muß weiter gewährleistet sein, daß jede beliebige Temperatur zwischen Zimmertemperatur und tiefsten Temperaturen eingestellt und für die Dauer der Messung konstant gehalten werden kann.

Die gestellten Anforderungen werden durch einen Gasfluß-Kryostaten mit röntgendurchlässigen Fenstern erfüllt. Dieser Kryostat ermöglicht Meßtemperaturen zwischen 300 K und 5 K.

Bild 10 zeigt einen Schnitt durch den Gasfluß-Kryostaten. Eine Pumpe zieht flüssiges Helium in den Wärmetauscher des Kryostaten. In diesem Wärmetauscher verdampft das Helium und kühlt dabei die an dem Wärmetauscher befestigte Druckzelle samt Probe ab. Ein vakuumdichter Abschluß ermöglicht es, den innersten Teil des Kryostaten, den inneren Topf, mit einem Austauschgas zu fluten, das für einen besseren Wärmetransport sorgt.

Ein zusätzliches Wärmeschild verringert die Wärmeabstrahlung und ermöglicht das Erreichen tiefster Temperaturen.

Der Außenteil des Detektors ist ebenfalls vakuumdicht, so daß der Raum zwischen äußerer Hülle und Innentopf evakuiert werden kann.

Um die Röntgentransparenz zu erreichen, wurden in die Wandungen von Innerem Topf, Wärmeschild und äußerer Hülle schlitzförmige Aussparungen gefräst. Diese Aussparungen wurden mit Mylar-Folie vakuumdicht verklebt. Zuvor war die Mylar-Folie noch mit Aluminium bedampft worden, um die Wärmeabstrahlung zu vermindern.

Die von oben durchgeführten Druckstangen ermöglichen die Veränderung des an der Probe angelegten Druckes bei verschlossenem Kryostaten.

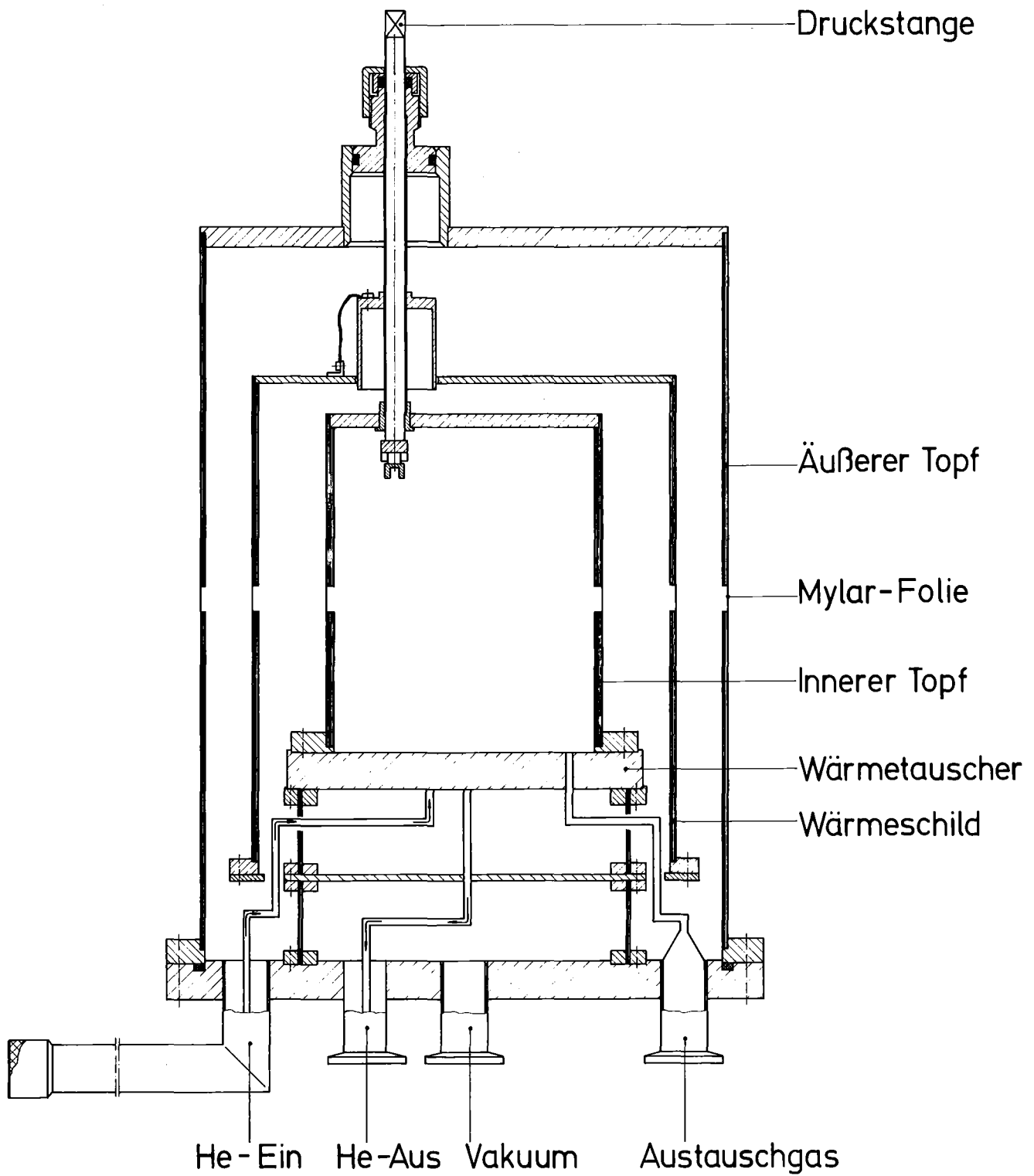


Bild 10 Schnitt durch den Gasfluß-Kryostaten

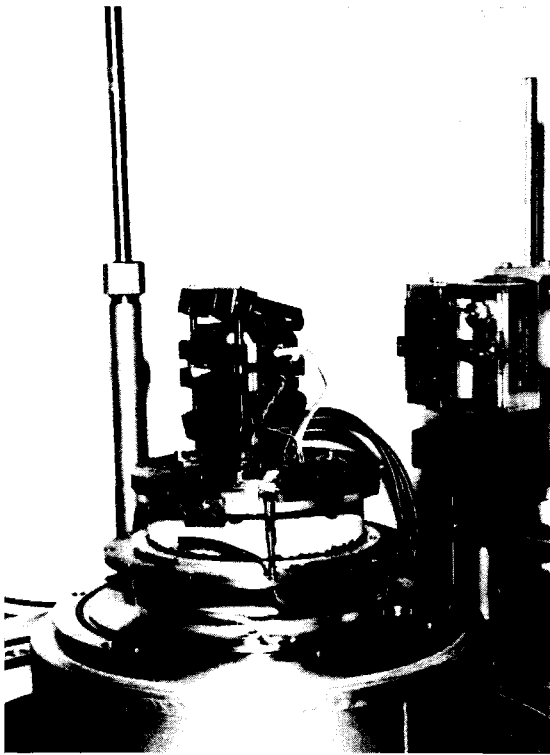
Die Bilder 11 a, b, c, d zeigen den Gasfluß-Kryostaten in den verschiedenen Phasen des Zusammenbaus. In Bild 11a liegt der Wärmetauscher mit der darauf befestigten Diamantdruckzange frei. Bild 11b zeigt den inneren Topf, nachdem der vakuumdichte Verschluss auf den Wärmetauscher gesetzt wurde. In Bild 11c ist das Wärmeschild montiert worden, während Bild 11d den völlig verschlossenen Kryostaten zeigt.

In den Bildern Bild 11 b,c,d sind die schlitzförmigen Öffnungen der mit Mylar-Folie beklebten röntgendurchlässigen Fenster zu sehen.

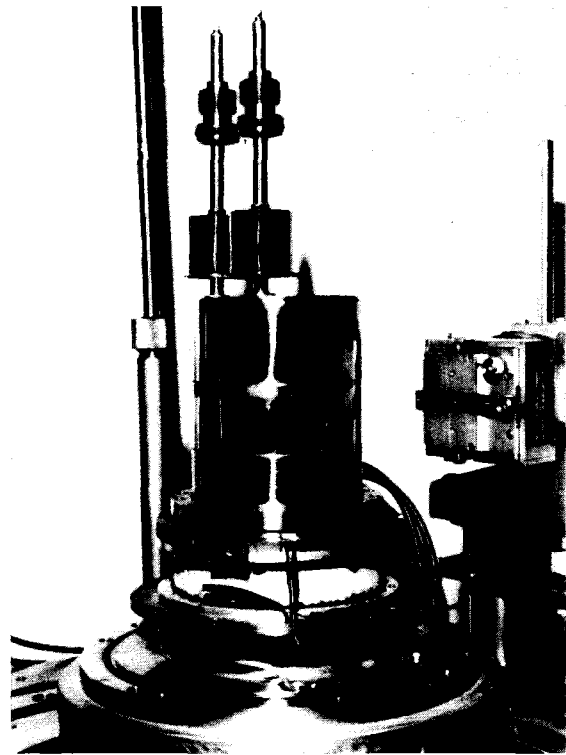
Ein rechnergesteuertes Dosierventil in der Helium-Pumpenleitung sorgt für eine stufenlose Verstellmöglichkeit des Heliumdurchflusses. Hiermit wird eine Grobeinstellung der gewünschten Endtemperatur gewährleistet. Die Feinregulierung der Wärmetauschertemperatur führt eine elektrische Heizung aus, die durch einen Mikroprozessor gesteuert wird. Somit kann die Temperatureinstellung automatisch erfolgen. Eine beliebige Meßtemperatur zwischen 300 K und 5 K kann so über mehrere Stunden konstant gehalten werden. Sollte die Temperaturabweichung doch einmal mehr als ± 0.5 K betragen, wird das Experiment von dem Rechner solange unterbrochen, bis sich die Temperatur wieder innerhalb ihrer maximalen Fehlergrenzen befindet. Typische Temperaturabweichungen, die während eines Experimentes auftreten, liegen bei ± 0.1 K.

Zusammenfassung der Daten:

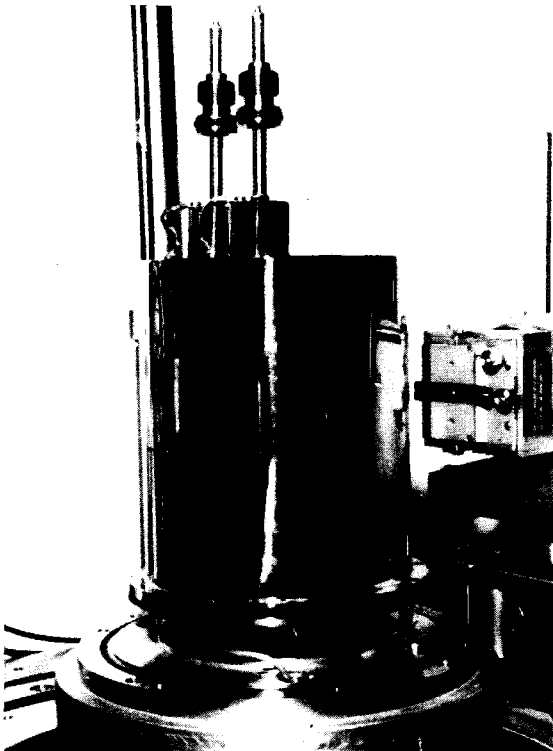
Kühlmittel	Flüssiges Helium
Temperaturbereich	300 K bis 5 K (kontinuierlich)
Temperaturkonstanz	max. ± 0.5 K, typ. ± 0.1 K



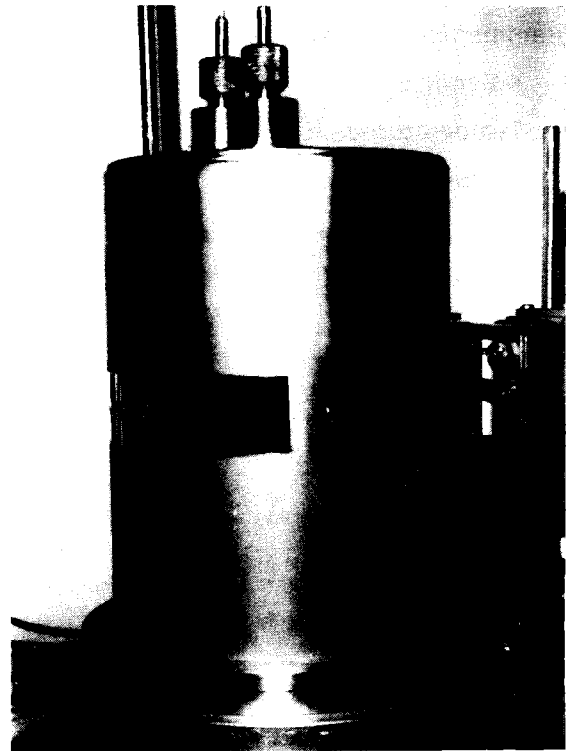
a)



b)



c)



d)

Bild 11 a,b,c,d Der Gasfluß-Kryostat in verschiedenen Stadien des Zusammenbaus

III.4 Der ortsempfindliche Röntgendetektor

Zum Nachweis der Röntgenstrahlung dient ein ortsempfindlicher Detektor [62], dessen Kernstück aus einem hochohmigen, gebogenen Zählrohr besteht. Der Zählrohr wurde aus einem $25.4 \mu\text{m}$ durchmessenden Quarzfaden hergestellt, der mit einer hochresistiven Carbonschicht überzogen war. Der Biegeradius des Drahtes entspricht dem Abstand von der Probe, so daß von der Probe stammende Röntgenquanten immer im rechten Winkel auf den gekrümmten Detektor treffen. Der gesamte Zählrohr befindet sich im Inneren einer trogartigen Wanne. Auf der zur Probe hingewandten Seite des Zählrohrtrages sichert ein Beryllium-Fenster die nötige Röntgentransparenz. Damit eintreffende Röntgenquanten mit einer vernünftigen Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden, wird das Innere des Zählrohres mit Xe-Methan, Ar-Methan oder Kr-Methan unter mehreren bar Druck gefüllt. Die 10% Beimischung von Methan dient als Löschzusatz, so daß es zu keinen unkontrollierten Entladungen kommt.

Die Funktionsweise des Detektors soll anhand von Bild 12 beschrieben werden.

Das Beryllium Fenster steht unter einer Spannung von -4 kV gegen Masse. Röntgenquanten, die den Detektor durchqueren, ionisieren dabei Edelgasatome. Die entstehenden Ionen werden zum

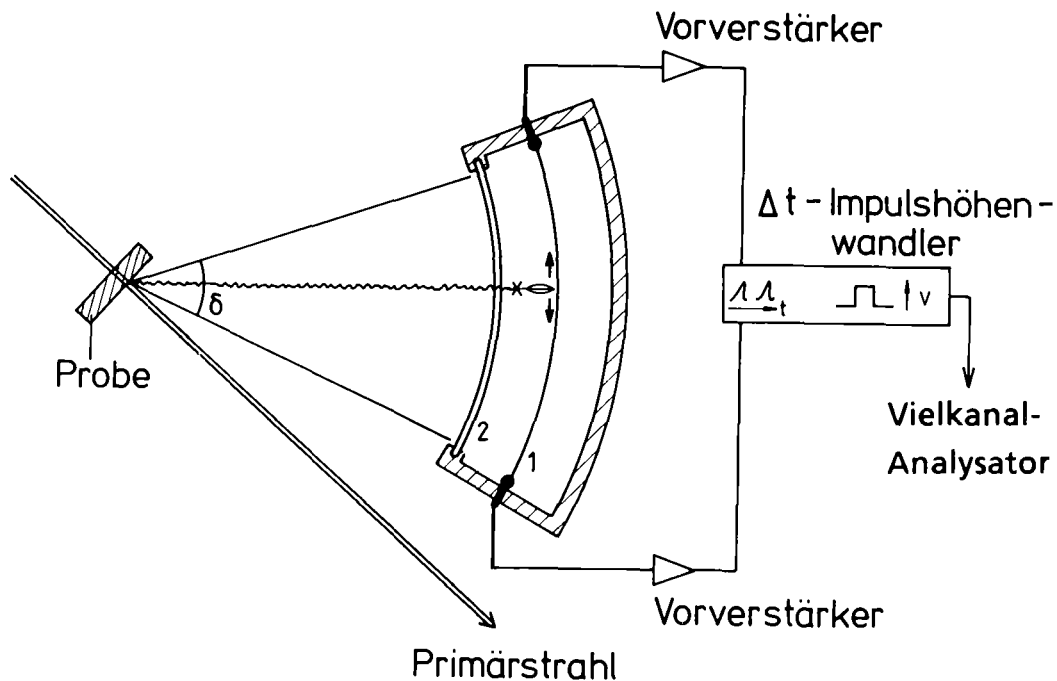


Bild 12 Funktionsprinzip des ortsempfindlichen Detektors

Der Zählrohr ist durch eine 1 markiert

Das Beryllium-Fenster ist durch eine 2 markiert

Fenster hin beschleunigt, während die freigesetzten Elektronen zum Zähl draht gezogen werden, der geerdet ist. Auf dem Weg zum Zähl draht ionisieren die Elektronen nun ihrerseits weitere Edelgasatome, so daß aus einem primären Elektron eine ganze Ladungslawine entsteht, die schließlich zum Zähl draht gelangt. Dort sorgt nun der hochohmige Draht in Verbindung mit Leitungskapazitäten und -Induktivitäten für einen verzögerten Ladungstransport zu den Enden des Zähl drahtes. Je nachdem, ob die Elektronenlawine näher am linken oder näher am rechten Ende des Zähl drahtes empfangen wurde, wird die Ladung zuerst links bzw. rechts das Ende des Zähl drahtes erreichen. Feldeffekttransistoren verstärken die dort entstehenden Spannungspulse und eine ausgeklügelte Elektronik wandelt die Zeitdifferenz der links/rechts Pulse in eine proportionale Spannungshöhe eines Rechteckpulses um. Diese Rechteckpulse können dann von einem Standard- Vielkanal-Analysator analysiert werden. Im Vielkanal-Analysator ist daher eine direkte Zuordnung von den dort angezeigten Kanälen zu Entstehungsorten von Pulsen, bzw zu entsprechenden Winkelgraden möglich. Es kann also bei einer festen Detektorposition ein ganzer Winkelbereich auf einmal analysiert werden.

Der Zähl draht hat einen Biegeradius von 200 mm. Somit ist die Entfernung von Probe und Detektor auf 200 mm festgelegt und mit einer Zähl drahtlänge von ca. 50 mm ergibt sich damit ein beobachtbarer Winkelbereich von ca. 14 Grad. Durch Inhomogenitäten am Rand beträgt der wirklich verwertbare Winkelbereich ca. 12 Grad bei einer festen Detektorposition.

Die Wahl des zum Betrieb des Detektors verwendeten Gases hängt von der Energie der Röntgenstrahlung ab. Um vernünftige Nachweiswahrscheinlichkeiten zu erhalten, genügt bei $Cu_{K\alpha}$ Strahlung das billige Argon-Methan-Gemisch. Verwendet man höher energetische Strahlung, wie z.B. in dem hier beschriebenen Fall $Mo_{K\alpha}$, so muß das wesentlich teurere Xenon-Methan, bzw. Krypton-Methan verwendet werden. Bei Anwendung von Xe-Methan wird ein typischer Detektor-Gasdruck von ca. 5.4 bar benötigt, um bei optimaler Auflösung die größtmögliche Zählrate zu erhalten.

Nach Herstellerangaben sollte die Detektorauflösung im Bereich $\leq 60 \mu m$ liegen. Diese Auflösung ist jedoch nur bei idealisiertem Strahlengang erreichbar. Effektiv beobachtet wurde im Experiment eine Detektor-Auflösung kleiner oder gleich ca. $100 \mu m$ entsprechend 0.03 Grad.

Zusammenfassung der Daten :

Zähl draht	Carbonbeschichteter Quarzfaden $\varnothing 25.4 \mu m$
spez. Widerstand	8 k Ω / mm
Zähl drahtlänge	50 mm
Detektorspannung	4 kV
Gasfüllung	Xe mit 10 % Methan
effekt. meßbarer Winkelbereich	10 Grad bei fester Detektorposition
erreichte Detektor Auflösung	100 μm oder 0.03 Grad

III.5 Anlagensteuerung

Da die erwarteten Versuchsdauern bei mehreren Tagen bis Wochen liegen, wurde bei der gesamten Anlage von Beginn des Aufbaus an auf eine konsequente Computersteuerbarkeit der Einzelkomponenten Wert gelegt. Somit ist der für die Steuerung eingesetzte HP86-Rechner nunmehr in der Lage, folgende Größen zu regeln, messen, bzw. folgende Tätigkeiten auszuführen:

- 1) Soll-Temperaturvorgabe des Wärmetauschers und ständige Überwachung der Realtemperatur in der Druckzelle
- 2) Einstellung der jeweils erforderlichen Detektorposition über einen Schrittmotor
- 3) Überwachung der Röntgenröhre
- 4) Check des Detektorgasdrucks und der Detektorspannung
- 5) Überwachung des Vakuums und der Vakuumpumpen des Kryostaten
- 6) Aufnahme von Eich- bzw Meßspektren im Vielkanal-Analysator
- 7) Abspeicherung der gewonnenen Daten
- 8) Übergabe der Daten an einen PDP11 -Computer zur Datenauswertung

Das Rechnerkonzept ist so ausgelegt, daß der versuchsausführende HP-86 Computer alle benötigten Parameter zu Beginn der Messung erhält. Ist ein bestimmter Druck an der Probe angelegt, werden alle weiteren Schritte vom Rechner übernommen. Ist bei diesem Druck die Messung der Röntgenreflexe bei allen Winkelpositionen und allen gewünschten Temperaturen beendet, kann man einen neuen Druck einstellen und die Messung erneut starten.

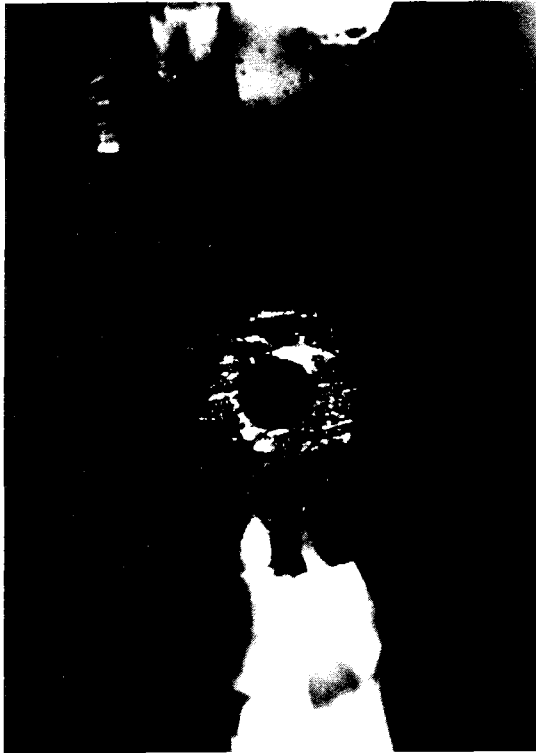
Der Datenanfall während einer üblichen Messung (6 Winkelpositionen bei 4 Temperaturen und 9 Druckpunkten) beträgt $6 \times 4 \times 9 = 216$ Spektren. Sind in jedem dieser Spektren nur 5 Reflexe auszuwerten, müssen im Rahmen einer solchen Messung rund 1000 Linienlagen bestimmt und miteinander verknüpft werden. Deshalb wurde die Auswertung der gewonnenen Daten auf einen schnellen Rechner (PDP11) verlagert, der für diese Aufgabe voll zur Verfügung steht. So können die ersten Datensätze noch während des Experimentes ausgewertet werden und so einen Überblick über den momentanen Stand geben. Nachdem die Linienlagen über übliche Gausskurvenanpassungen bestimmt sind, kann die Ermittlung der daraus resultierenden Gitterparameter erfolgen.

IV. Experimentelle Techniken und Probleme

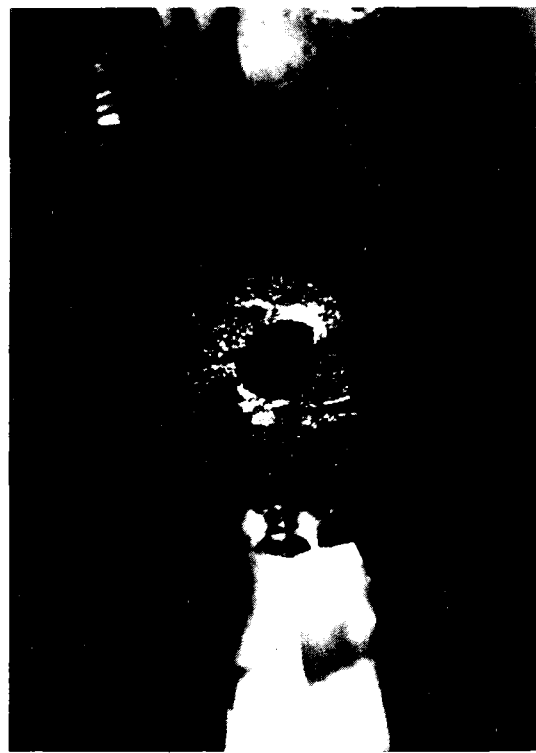
IV.1 Das Beladen der Diamantdruckzelle

Wie in III.2 Bild 4 gezeigt wurde, besteht der eigentliche Probenraum aus einer 200 μm Bohrung in einem ca. 120 μm dicken Inconel Blech. Das als Gasket-Material dienende Inconel Blech muß jedoch, um die nötige Festigkeit zu erhalten, kaltverformt worden sein. Hierzu legt man ein ca. 300 μm dickes Inconel-Gasket zwischen die exakt aufeinander justierten Diamanten der Druckzelle. Die Druckzelle wird geschlossen und durch Anlegen von Druck wird das Gasket zwischen den Diamanten auf eine Dicke von ca. 120 μm gepreßt. Nun kann in die von den Diamanten geformte Vertiefung im Gasket eine zentrische Bohrung von 200 μm angebracht werden, wobei höchste Präzision erforderlich ist. Deshalb erfolgt der Bohrvorgang mit Hilfe einer mit einem Stereomikroskop ausgerüsteten Feinbohrmaschine. Hierdurch ist es möglich in die 0.6 mm durchmessende Vertiefung des Diamantabdrucks im Inconel-Gasket eine Bohrung von 0.2 mm exakt zentrisch zu positionieren. Die Konsequenzen einer nicht exakt zentrischen Bohrung im Gasket soll an Bild 13 a,b,c,d gezeigt werden. In allen vier Bildern ist die Gasketbohrung durch einen der Diamanten hindurch photographiert worden, so daß während des Anlegens des Druckes eine fortwährende Beobachtung der Gasketbohrung möglich war. In Bild 13 a ist die Zelle verschlossen worden, ohne jedoch Druck auf die Diamanten zu geben. Deutlich ist die dunkel erscheinende, mit einer schwarzen Probe gefüllte Bohrung im Gasket zu sehen. Seitlich sieht man etwas defokussiert die Umrisse des Diamanten. In Bild 13 b sind ca. 10 kbar Druck angelegt. Man sieht die Tendenz einer unsymmetrischen Vergrößerung der Gasketbohrung. In Bild 13 c ist diese Erweiterung bei einem Druck von ca. 30 kbar so weit fortgeschritten, daß die Probe seitlich zwischen den Diamanten herauszufließen droht. Wird der Druck nun weiter erhöht, wie in Bild 13 d gezeigt, tritt ein Großteil der Probe aus der Bohrung aus und der kleine zurückbleibende Teil würde starke uniaxiale Kräfte erfahren. Deshalb ist es erforderlich, extrem genau auf die Zentrität der Bohrung zu achten und nach einem beendeten Experiment die Gasketbohrung auf ein eventuelles Herausfließen der Probe zu untersuchen.

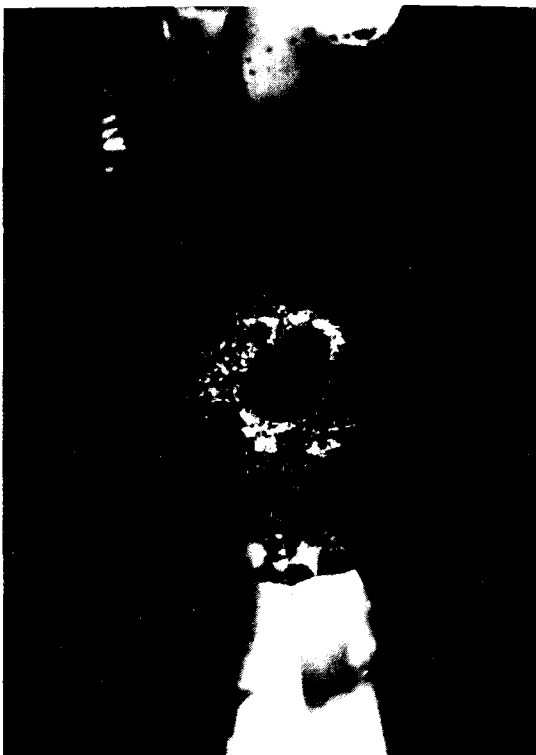
Hat man nun ein exakt zentrisch gebohrtes und gereinigtes Gasket vorliegen, so legt man dieses auf den unteren Diamanten der Diamantdruckzelle. Unter einem Stereomikroskop kann nun der mittels Siebkolonnen gewonnene feinste Anteil der zerpulverten Probe zusammen mit einem Druckübertragungsmedium in die Gasketbohrung gefüllt werden. Hierbei sollte darauf geachtet werden, keine Probenteile außerhalb der Bohrung zwischen den Diamanten zu belassen. Diese würden neben den Reflexen des Probenmaterials aus der Bohrung weitere Reflexe von diesem falsch positionierten Material liefern, das einem höheren und stark uniaxialen Druck ausgesetzt ist.



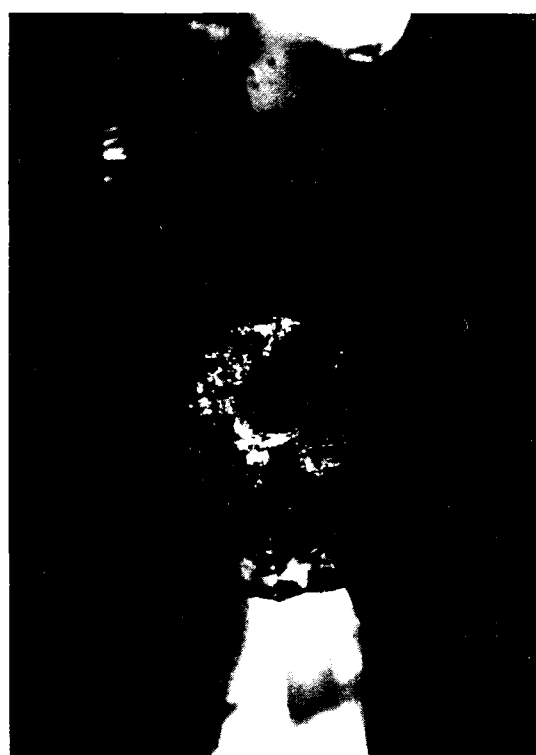
a)



b)



c)



d)

Bild 13 a,b,c,d Aufsicht auf die (nichtzentrische) Bohrung in einem Inconel Gasket durch den oberen Diamanten bei verschiedenen Drücken
a) 0 kbar b) ca. 10 kbar c) ca. 30 kbar d) ca. 50 kbar

Wurde die Probe nun sauber in die Bohrung eingefüllt und möglichst stark verdichtet, kann zur Druckbestimmung ein kleiner Rubinsplitter von ca. $20 \times 20 \times 10 \mu\text{m}^3$ auf die Probe gelegt werden. Oft wird jedoch auch das als weiches Druckübertragungsmedium zusammen mit der Probe in die Gasketbohrung gefüllte Alkali-Halogenid zur Druckeichung verwendet. Die gut bekannte Zustandsgleichung dieser Salze [63,64], die ursprünglich zur Eichung der Rubin-Fluoreszenzlinien verwendet wurde, gewährleistet ebenfalls eine exakte Druckbestimmung. Die Zelle kann nun verschlossen und in den Kryostaten eingebaut werden.

IV.2 Detektor - Nichtlinearitäten und Zähldrahtschädigungen

Nachdem der Aufbau des Experimentes vollzogen war, wurden erste Test-Messungen zur erreichbaren Zählrate, Auflösung und Langzeitstabilität des Detektors durchgeführt.

Hierbei zeigte sich, daß sich die Zählrate im Vergleich zu dem früher durchgeführten energiedispersiven Experiment (vgl. Abschnitt V.1) nicht verschlechtert, die Auflösung sich jedoch deutlich verbessert hatte. Unerwartete Probleme ergaben sich allerdings mit der Langzeitstabilität des Detektors. Zum einen verschlechterte sich der Detektor bezüglich seiner Linearität im Laufe des Experiments, zum anderen zeigten sich deutliche Alterungseffekte in der Nachweisempfindlichkeit des Zähldrahtes. Deshalb wurden die Ursachen und Auswirkungen dieser Effekte untersucht und eine Möglichkeit entwickelt, den Detektor ständig neu zu kalibrieren.

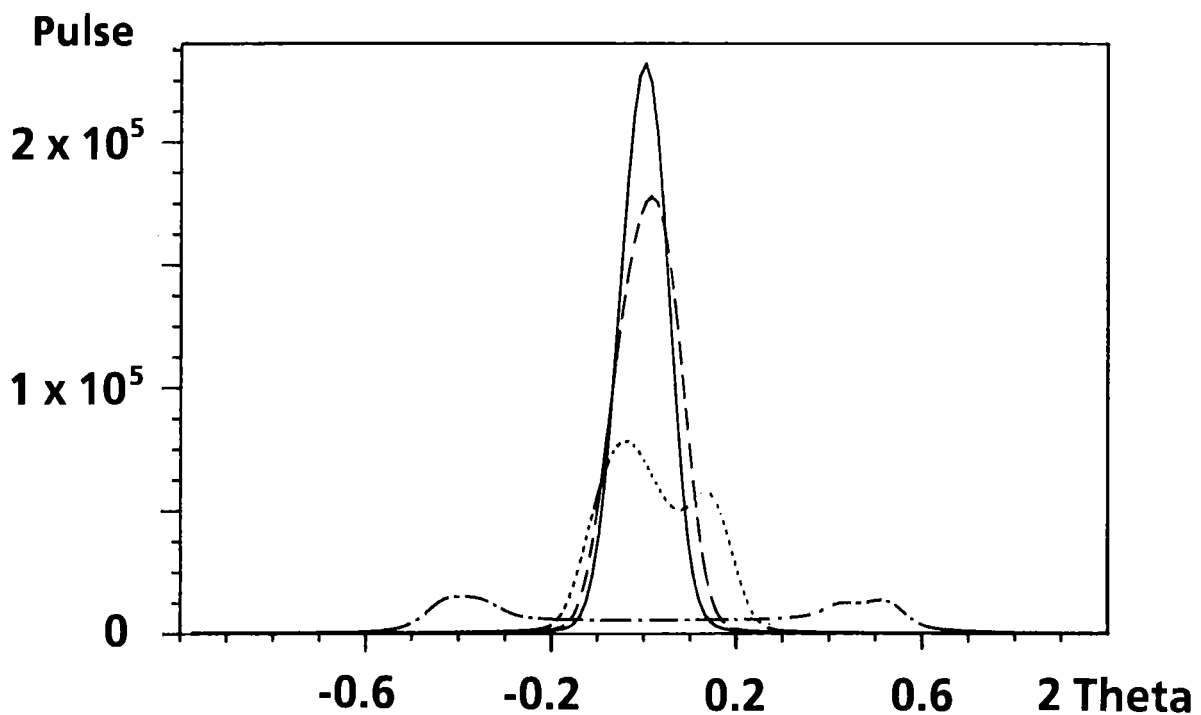


Bild 14 Gezählte Röntgenquanten bei konstanter Bestrahlung nach einer Vorbestrahlung mit

- | | | | |
|----------|------------------------|------------|------------------------|
| a) ——— | 0 Quanta | b) - - - | 1×10^6 Quanta |
| c) | 3×10^6 Quanta | d) - . - . | 9×10^6 Quanta |

Um einen Reflex zu simulieren wurde der stark abgeschwächte Primärstrahl auf den Zähldraht gerichtet. In Bild 14 sind die gezählten Röntgenquanten bei einer konstanten Bestrahlung aufgetragen. Kurve a gibt hierbei die gezählten Quanten bei einem neuen Zähldraht wieder. Nachdem der Zähldraht im Reflexmaximum auf einer Drahtlänge von $46 \mu\text{m} = 0.013 \text{ Grad}$ oder

einem Kanal des Vielkanalers mit 1×10^6 Quanten bestrahlt worden war, wurde Kurve b aufgenommen. Deutlich ist zu sehen, daß obwohl der abgeschwächte Primärstrahl noch immer die gleiche Stärke hatte, weniger Quanten gezählt wurden. Nach einer Bestrahlung mit 3×10^6 Quanten ist der Effekt noch ausgeprägter (Kurve c) und nach einer Bestrahlung mit 9×10^6 Quanten ist der Draht an dieser Stelle nahezu unempfindlich für Röntgenstrahlen geworden. Die Konstanz des Primärstrahls, also der Bestrahlungsrate, wurde während dieses Experimentes ständig kontrolliert. Die Zahl der auf den Detektor treffenden Quanten wurde aus der Bestrahlungsrate und der Bestrahlungszeit ermittelt

Eine offene Frage blieb bei diesem Experiment der Einfluß der Bestrahlungsrate auf die Drahtschädigung. Deshalb wurde das oben beschriebene Experiment mehrfach mit verschiedenen Primärstrahlraten durchgeführt. Bild 15 zeigt die normierte Detektor-

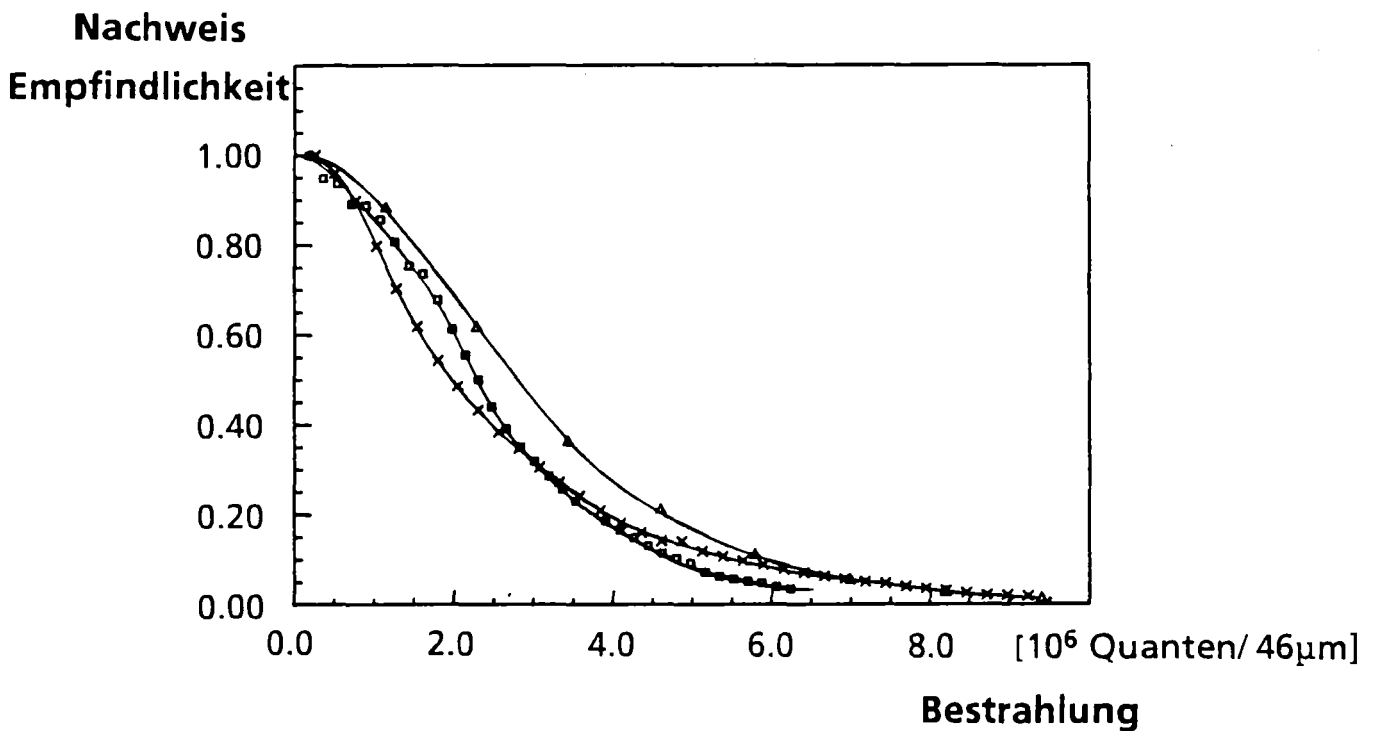


Bild 15 Normierte Detektorempfindlichkeit als Funktion der Vorbestrahlung für drei Bestrahlungsraten (x = 28 Quanten/sec, \square = 50 Quanten/sec, Δ = 535 Quanten/sec)

empfindlichkeit als Funktion der Vorbestrahlung. Um die Übersichtlichkeit zu gewährleisten wurden nur die Ergebnisse für 3 Bestrahlungsraten eingezeichnet. Deutlich ist zu sehen, daß trotz einer Änderung der Bestrahlungsrate um rund einen Faktor 20 keine auffallenden

Änderungen der Schädigungseffekte zu sehen sind. Wir können also davon ausgehen, daß die Schädigung in erster Näherung einen rein additiven Charakter hat.

Ein Zähl draht, der über eine Länge von $46\ \mu\text{m}$ weniger als 1×10^6 Röntgenquanten empfangen hat, zeigt noch keinen ausgeprägten Drahtschädigungseffekt. Es empfiehlt sich also den Zähl draht zu wechseln, sobald an einer Position mehr als 1×10^6 Röntgenquanten pro $46\ \mu\text{m}$ empfangen wurden. Bei den kleinen Zählraten, die bei einem typischen Experiment zur Untersuchung der Gitterstruktur unter Druck erwartet werden können, wird somit eine Standzeit von einigen Wochen für einen Zähl draht zu erwarten sein.

Bislang wurde der Einfluß von eventuellen Drahtschädigungen auf die Linearität des Zähl drahtes außer acht gelassen. Um diesen Punkt zu klären wurden während der Bestrahlung der Zähl drahte fortwährend Eichspektren aufgenommen. Das Verfahren zur Erstellung solcher Spektren sei im folgenden kurz beschrieben.

Der Detektor wird an eine Position gefahren, an der der abgeschwächte Primärstrahl den Zähl draht gerade noch an seinem rechten Rand trifft. Nun wird der Primärstrahl ausgeschaltet und der Detektor um 0.3 Grad verfahren, so daß der Primärstrahl nun auf eine Stelle treffen wird, die etwas weiter vom rechten Rand entfernt ist. Der Primärstrahl wird für ca. 25 Sekunden eingeschaltet und der Vielkanal-Analysator (VKA) nimmt die entstehenden Pulse auf. Danach wird der Primärstrahl wieder abgeschaltet, der Detektor wiederum um 0.3 Grad verfahren und erneut wird für 25 Sekunden der entstehende Reflex vermessen. Dieser Zyklus wird solange fortgesetzt, bis der Primärstrahl den linken Rand des Zähl drahtes erreicht. Während all dieser Zeit wurden vom VKA die entstehenden Peaks gesammelt, ohne daß der VKA gelöscht worden wäre. Man hat also nun in demselben Bild alle auf diese Art entstandenen Peaks und kennt deren reellen Abstand von exakt 0.3 Grad. Voraussetzung hierfür ist eine Mechanik, deren Positionierfehler geringer sind als die zu bestimmenden Linearitätsfehler. Vergleicht man nun die im Vielkanal vorliegenden Abstände in Kanälen, so findet man im Falle von Nicht-Linearitäten ungleiche Kanal-Abstände zwischen benachbarten Peaks.

Einen Teil eines auf diese Art und Weise gewonnenen Spektrums sieht man in Bild 16 a. Deutlich sieht man die verschiedenen, 0.3 Grad voneinander entfernten Maxima. In Bild 16 b, c und d sind die Eichspektren zu sehen, die nach den entsprechenden Vorbestrahlungen entstanden. Hierbei wurden am Ort 0 Grad wiederum 1 , 3 , und 9×10^6 Quanten im Peakmaximum auf eine Drahtlänge von $46\ \mu\text{m}$ eingestrahlt. In Bild 16 b ist als einziger Effekt eine kleine Absenkung des generierten Reflexes bei 0 Grad zu sehen. In Bild 16 c ist diese Absenkung schon deutlich geworden, zusätzlich ist jedoch eine kleine Verschiebung der benachbarten Peaks zu bemerken. In Bild 16 d ist die Empfindlichkeit des Zähl drahtes am Ort 0 Grad nahezu verschwunden und eine dramatische Verschiebung der umliegenden Reflex ist sichtbar. Somit wird klar, daß eine Drahtschädigung unter einem bestimmten Winkel Auswirkungen auf die Peaklagen unter anderen Winkeln hat. In Bild 17 ist die ermittelte Peakverschiebung als Funktion der Vorbestrahlung für 6 verschiedene Entfernungen zwischen der Drahtschädigung und dem

Pulse

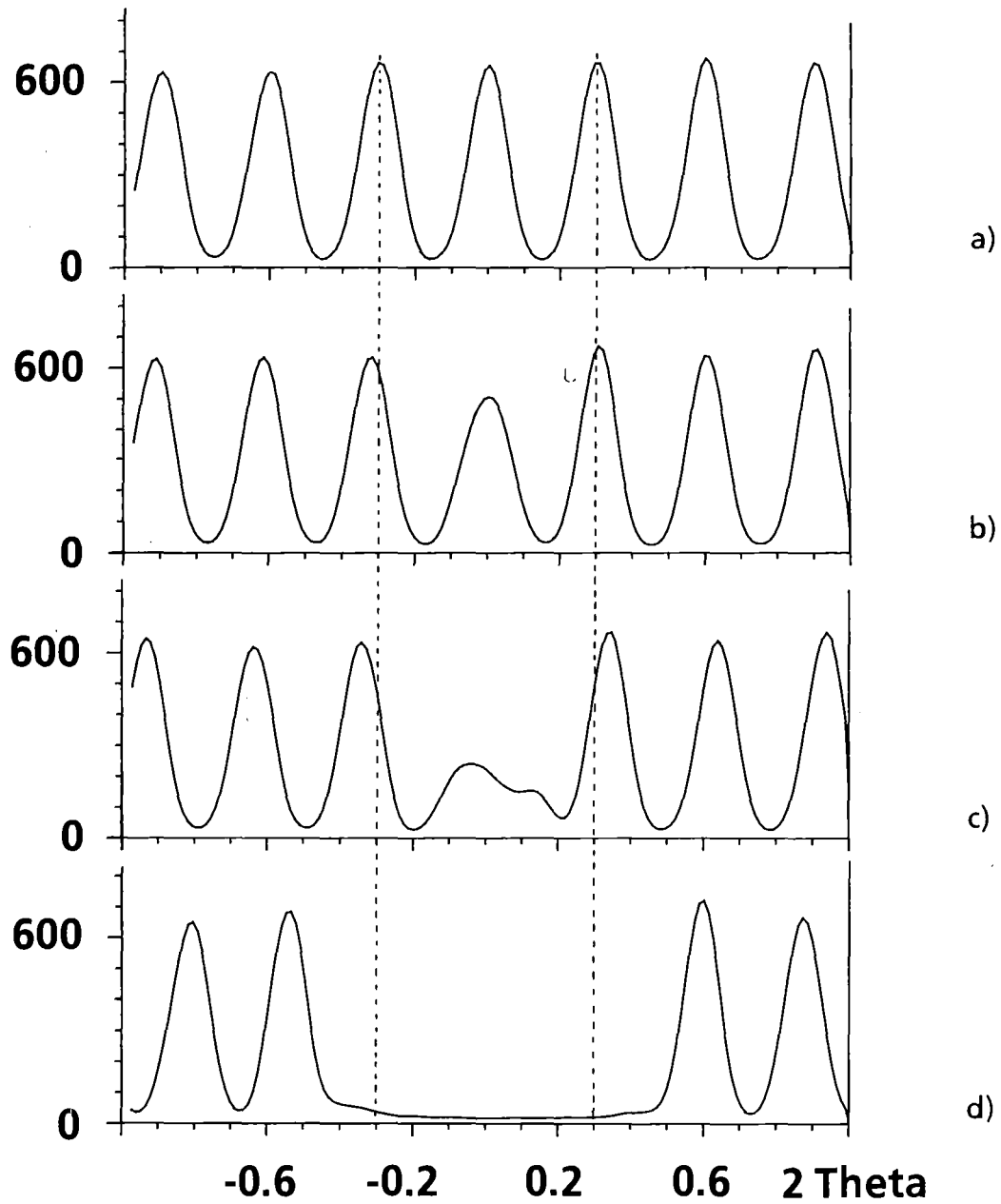


Bild 16 Eichspektrum mit einer Vorbestrahlung unter dem Winkel 0 Grad von

- a) 0 Quanten b) 1×10^6 Quanten
- c) 33×10^6 Quanten d) 9×10^6 Quanten

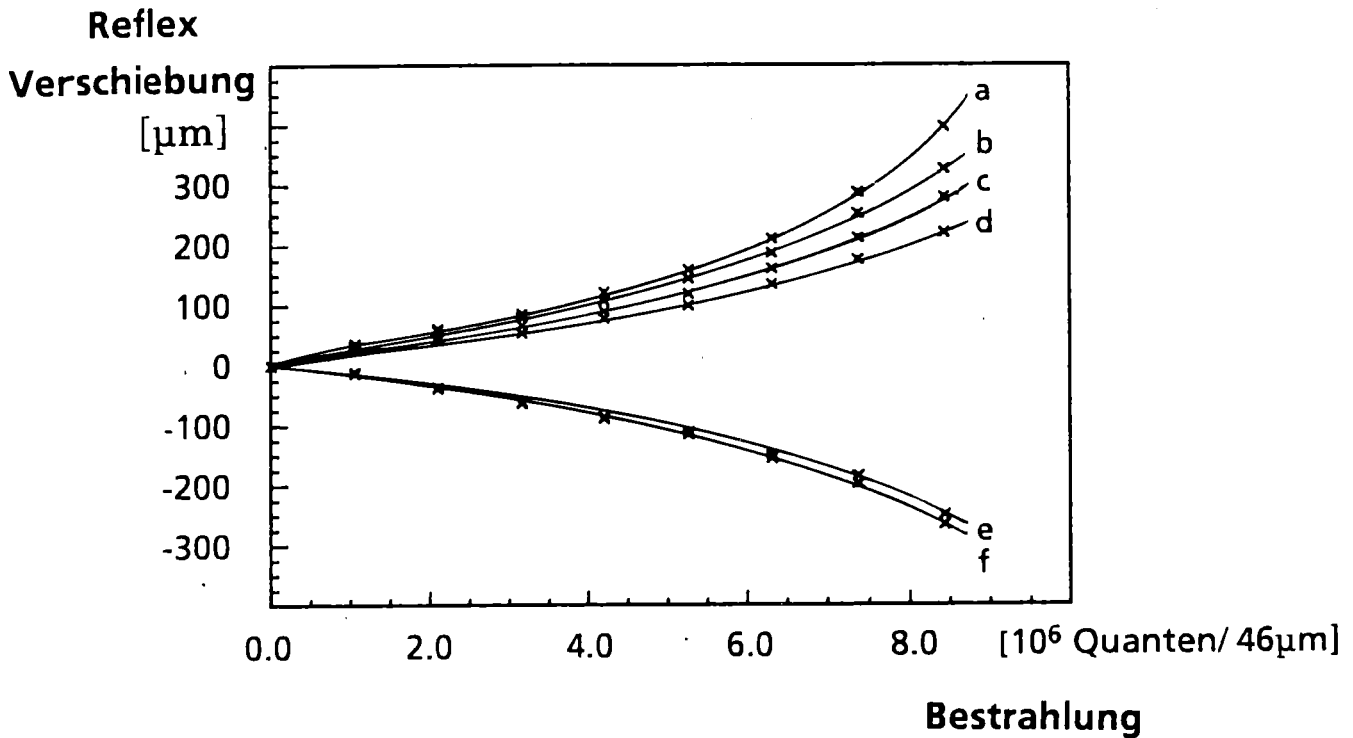


Bild 17 Peak- Verschiebung als Funktion der Vorbestrahlung für 6 verschiedene Entfernungen zwischen verschobenem Peak und dem Ort der Drahtschädigung.

Kurve	a	b	c	d	e	f
Entfernung [mm]	1.7	27.6	32.1	36.3	-5.4	-2.4

Tabelle 1 Entfernung zwischen verschobenem Peak und dem Ort der Drahtschädigung in Bild 17

verschobenem Reflex angegeben. Die Entfernung zwischen dem verschobenem Peak und dem Ort der Drahtschädigung für die Kurven Bild 14 a - f wird in Tabelle 1 gezeigt.

Eine Zähl draht-Schädigung an einem bestimmten Ort bewirkt also eine scheinbare Verschiebung umliegender Reflexe von der Schädigung weg. Da bei den in dieser Arbeit untersuchten Reflexverschiebungen aufgrund angelegten Druckes nur kleine Effekte zu erwarten sind, ist eine solche scheinbare Verschiebung ein unerwünschter Nebeneffekt, der unbedingt zu vermeiden ist. Deshalb wurde in allen weiteren Experimenten nach jeweils ca. 20 Stunden Meßdauer ein Kalibrierspektrum nach der oben beschriebenen Methode aufgenommen. Die ermittelten Kanallagen werden anhand dieses Eichspektrums in Winkellagen umgerechnet. Zusätzlich

wurden grundsätzlich immer positive und negative Winkel des zu untersuchenden Spektrums vermessen, um so eventuelle Fehler in der Bestimmung des 0-Winkels zu eliminieren.

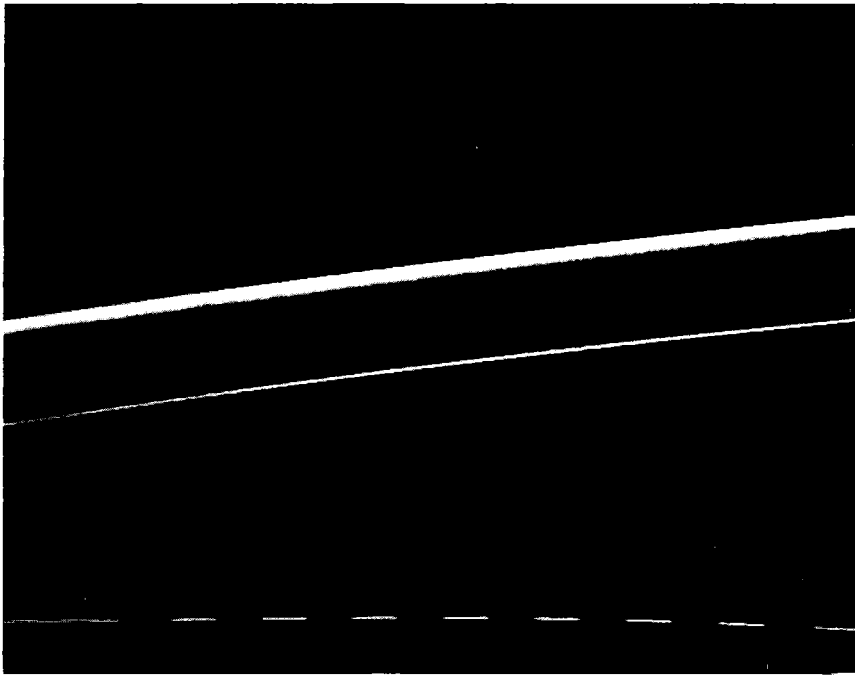
Einen Hinweis auf die Art der Zähldrahtschädigung konnte aus rastermikroskopischen Aufnahmen gewonnen werden. Bild 18 a zeigt einen unbeschädigten Zähldraht. Die kleinen haarförmigen Auswüchse am Rand des Fadens dürften auf organische Radikale zurückzuführen sein, die bei den fortwährenden Entladungen aus dem Löschzusatz entstehen und zum Teil am Draht rekombinieren.

In Bild 18 b ist ein Zähldraht zu sehen, der mit ca. 9×10^6 Quanten bestrahlt worden war. Deutlich ist eine Ablösung der Carbon-Schicht zu sehen, die für die Leitfähigkeit und somit auch für die Pulsaufnahme verantwortlich ist. Diese Ablösung dürfte durch das beständige Einschlagen der durch die Quanten ausgelösten Entladungen hervorgerufen werden. Da die einzelnen Entladungen zeitlich auch bei einer Zählrate von 500 Pulsen/sek hinreichend entkoppelt sind, ist der additive Charakter der Schädigung durchaus verständlich.

Durch die Änderung in dem spezifischen Widerstand des Drahtes und der Geometrie der leitenden Schicht am Orte der Drahtschädigung ist eine Beeinflussung der Pulse naheliegend, die von anderen Orten kommend die beschädigte Stelle überqueren müssen, um am Drahtende nachgewiesen werden zu können. Somit ist die Verschiebung von Reflexen an anderen Zähldrahtorten eine logische Konsequenz der Drahtschädigung.

Die Verringerung der Detektorempfindlichkeit folgt ebenfalls aus der veränderten Geometrie. Bei derselben Bestrahlungsrate müssen im Detektor auch die gleiche Anzahl von Entladungen zum Draht hin vorliegen. Würden alle diese Impulse wirklich nachgewiesen, müßte das Integral unter den Kurven a, b, c und d von Bild 14 konstant sein. Ganz offensichtlich werden jedoch mit steigender Drahtschädigung immer weniger der vorhandenen Pulse gezählt. Berücksichtigt man nun die gestörte Geometrie der leitenden Schicht, so liegt eine Erklärung für das Verschwinden von Pulsen nahe. Die Elektronik, die die an den Zähldrahtenden ankommenden Pulse verarbeitet, benötigt wohldefinierte Pulse um ihre Aufgabe erfüllen zu können. Wird jedoch durch die gestörte Geometrie das den Zähldraht umgebende Feld so verzerrt, daß meist irreguläre Pulse entstehen, so kann die Elektronik die Pulse nicht weiterverarbeiten und ignoriert diese schlechthin. Weitere Ausführungen zur Drahtschädigung werden in [65] gegeben.

Somit kann festgehalten werden, daß der Zähldraht einem Alterungsprozeß unterliegt, der von der Zahl der gezählten Röntgenquanten pro Längeneinheit des Drahtes abhängt. Mit zunehmender Alterung können sich Reflexe scheinbar verschieben und Intensitäten scheinbar geringer werden. Diese Effekte müssen durch ständiges Rekalibrieren und rechtzeitiges Ersetzen des Zähldrahtes minimiert werden.



30 μm

Bild 18 a Rastermikroskopische Aufnahme eines unbeschädigten Zähldrahtes



10 μm

Bild 18 b Rastermikroskopische Aufnahme eines vorbestrahlten Zähldrahtes.

V. Experimentelle Untersuchungen der Gitterstruktur von Nb_3Ge unter hohem Druck

V.1 Vergleich der winkeldispersiv erhaltenen Spektren für Nb_3Ge mit früheren, energiedispersiv erhaltenen Spektren

Bis zum Jahre 1986 war Nb_3Ge die Substanz mit der höchsten bekannten Sprungtemperatur. Nb_3Ge gehört zu den sogenannten A-15 Supraleitern, denen die in Bild 19 gezeigte kubische Struktur zugrunde liegt. Das hervorstechende Merkmal der A-15 Materialien sind die drei zueinander senkrechten Ketten aus V bzw. Nb.

Seit dem Jahre 1981 wurden an unserem Institut Röntgen-Strukturuntersuchungen an A-15 Materialien unter Druck ausgeführt [66-71]. Dabei wurde ein energiedispersives Verfahren

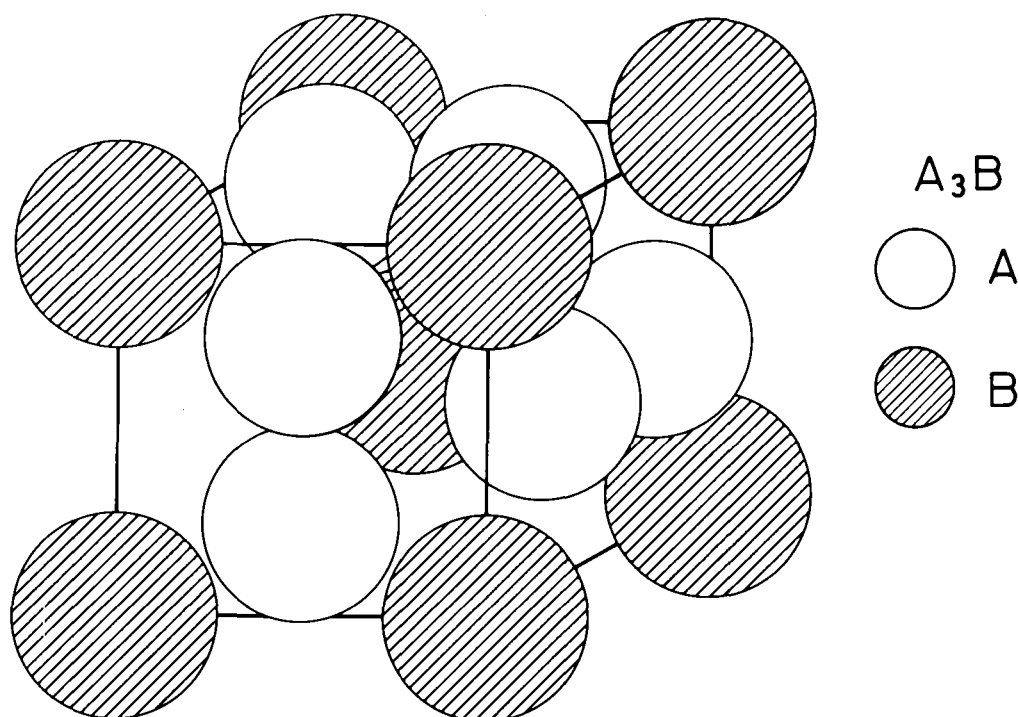


Bild 19 Die Elementarzelle der kubischen A-15 Struktur

mögliche A-Atome : V, Nb

mögliche B-Atome : Sn, Ga, Al, Ge, Si

verwendet. Man erhielt also, wie in III.1 gezeigt, Informationen über die in dem zu untersuchenden Material vorkommenden Netzebenen d als Funktion der Energie E . Bei dem kubischen A-15 Material ergibt sich der Zusammenhang zwischen den Netzebenen und den Gitterparametern zu

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Hierbei sind h, k, l die Millerschen Indizes des betreffenden Reflexes und a die zu bestimmende kubische Gitterkonstante. Ein typisches Spektrum von Nb_3Ge , das aus [69] entnommen wurde, ist in Bild 20 dargestellt.

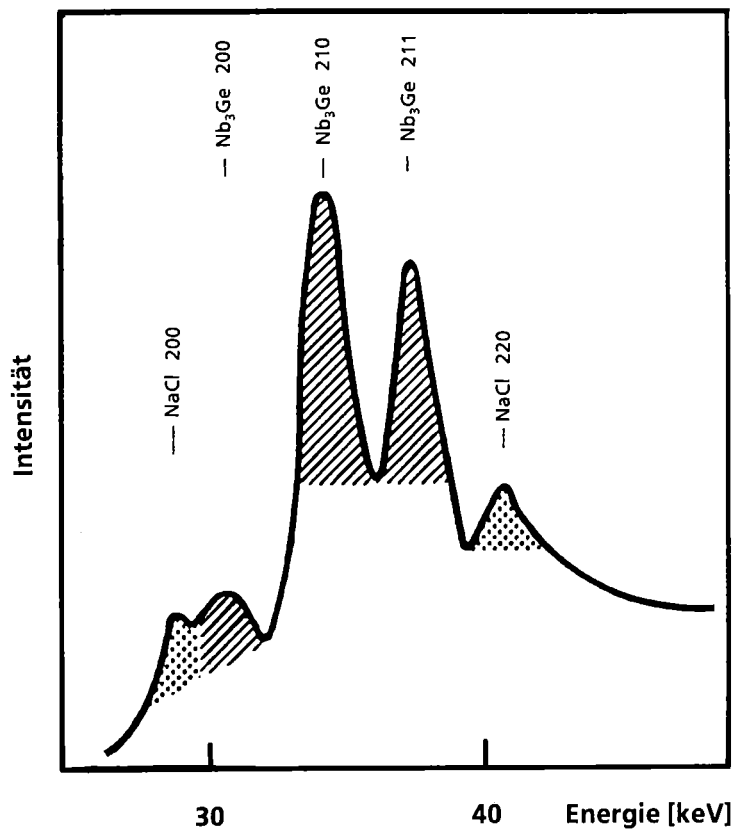


Bild 20 Typisches Spektrum von Nb_3Ge , aufgenommen mit der energiedispersiven Methode

Die mangelnde Auflösung der einzelnen Reflexe, die nur durch einen unerwünschten Verlust an Zählrate verbessert werden könnte, beruht vor allem auf geometrischen Einschränkungen. Um die Auflösung deutlich zu steigern, wurde eine winkeldispersive Anordnung aufgebaut. Hierbei werden nun die zu ermittelnden Netzebenen d aus den Reflexlagen Θ gewonnen.

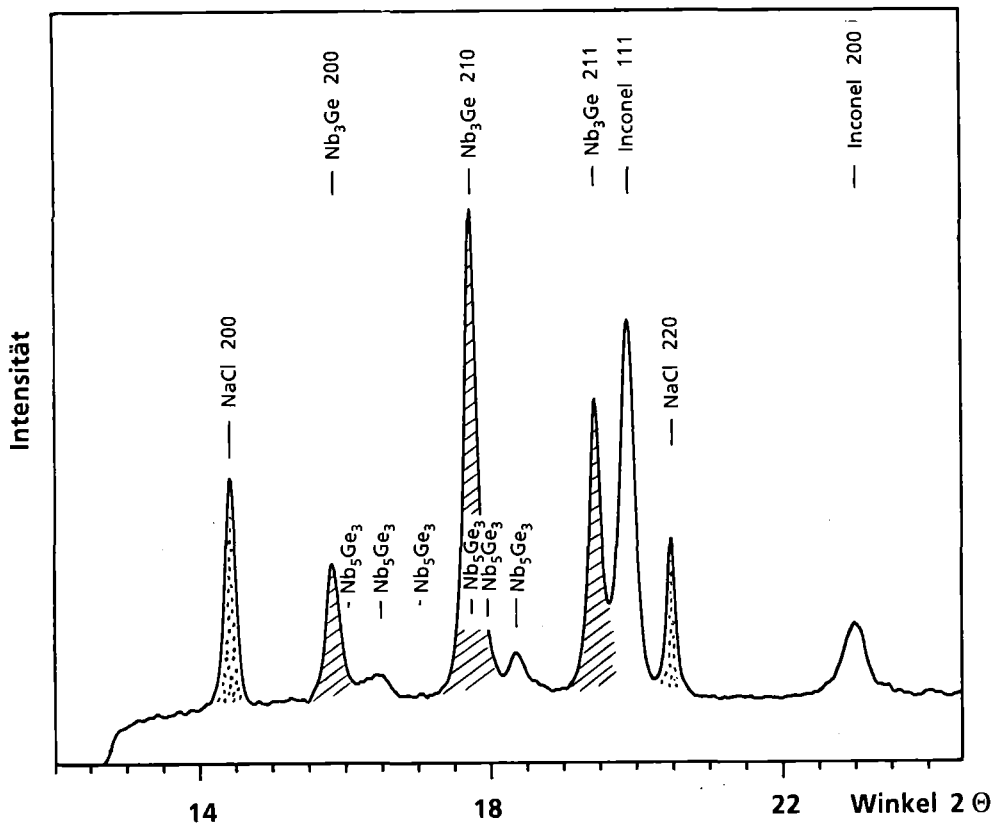


Bild 21 Ausschnitt eines typischen Spektrums von Nb_3Ge gewonnen mit Hilfe der winkeldispersiven Anordnung

Derselbe Bereich, der in Bild 20 dargestellt wurde, ist nun in Bild 21 wiedergegeben, wobei hier allerdings die winkeldispersive, selbstfokussierende Untersuchungsmethode zugrunde liegt. Bild 21 zeigt die deutlich bessere Auflösung des Röntgenspektrums von Nb_3Ge . Ein solches

Spektrum kann bei der selbstfokussierenden winkeldispersiven Methode in typischerweise 3 bis 4 Stunden gewonnen werden, was vergleichbar oder eher kürzer als die früher benötigten Meßzeiten ist.

Die Auflösung der winkeldispersiven Aufnahme liegt bei 0.15 Grad. Hierdurch werden die Fremdphasen von Nb_5Ge_3 sichtbar, die als 5 bis 10 % Beimischung in der Probe enthalten sind.

Bild 21 gibt jedoch nur einen kleinen Ausschnitt der gesamten Information wieder, die mit Hilfe der winkeldispersiven Methode gewonnen werden kann. Das gesamte Spektrum von Nb_3Ge ist in Bild 22 und 23 dargestellt. Dieses Gesamtspektrum ist aus 6 Einzelspektren zusammengesetzt worden, die bei unterschiedlichen Detektorpositionen aufgenommen wurden. Bei jeder einzelnen Detektorposition kann der Detektor einen Winkelbereich von ca. 12 Grad analysieren. Wie aus den Bildern ersichtlich wird, können nun auch höher indizierte Reflexe vermessen werden, wodurch die genaue Bestimmung der Gitterparameter tetragonaler oder orthorhombischer Kristalle erst ermöglicht wird.

Zusätzlich kann aus dem Vergleich der Reflexhöhe bei negativen und positiven Winkeln eine Aussage über eine eventuelle Textur innerhalb der Druckzelle gemacht werden. Im Idealfall, d.h. bei idealer statistischer Verteilung aller Kristallite in der Probe, sollten die gleich indizierten Reflexe bei negativen wie positiven Winkeln gleiche Intensität haben. Dies wird insbesondere bei Untersuchungen an Materialien niedriger Symmetrie ein Hinweis auf eine eventuelle Textur geben.

Es gilt festzuhalten, daß die in Bild 22 und 23 gezeigten Aufnahmen unter den geometrischen Einschränkungen einer sich in einem Kryostaten befindlichen Diamantdruckzelle an wenigen μg Probe gewonnen wurden. Erst durch die gute Auflösung von 0.15 Grad und die Möglichkeit, hochindizierte Reflexe zu vermessen, werden Untersuchungen an den neuentdeckten Hochtemperatursupraleitern ermöglicht, da diese durch ihre niedrigere Symmetrie eine Vielzahl von eng beieinander liegenden Reflexen aufweisen.

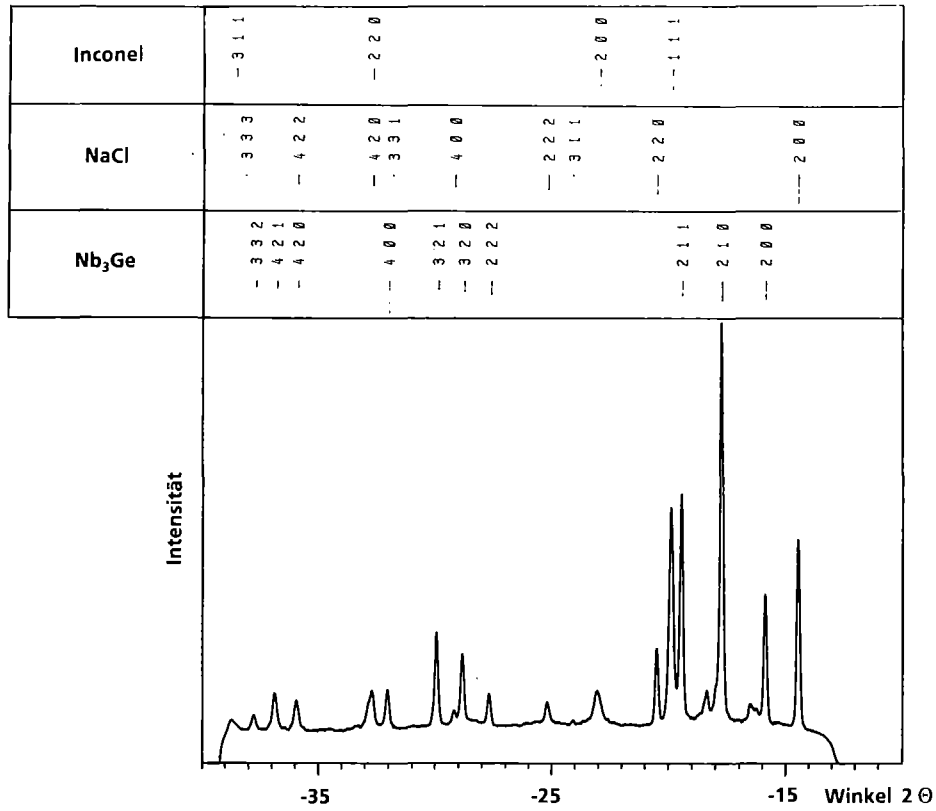


Bild 22 Negative Winkel des Röntgenspektrums von Nb₃Ge

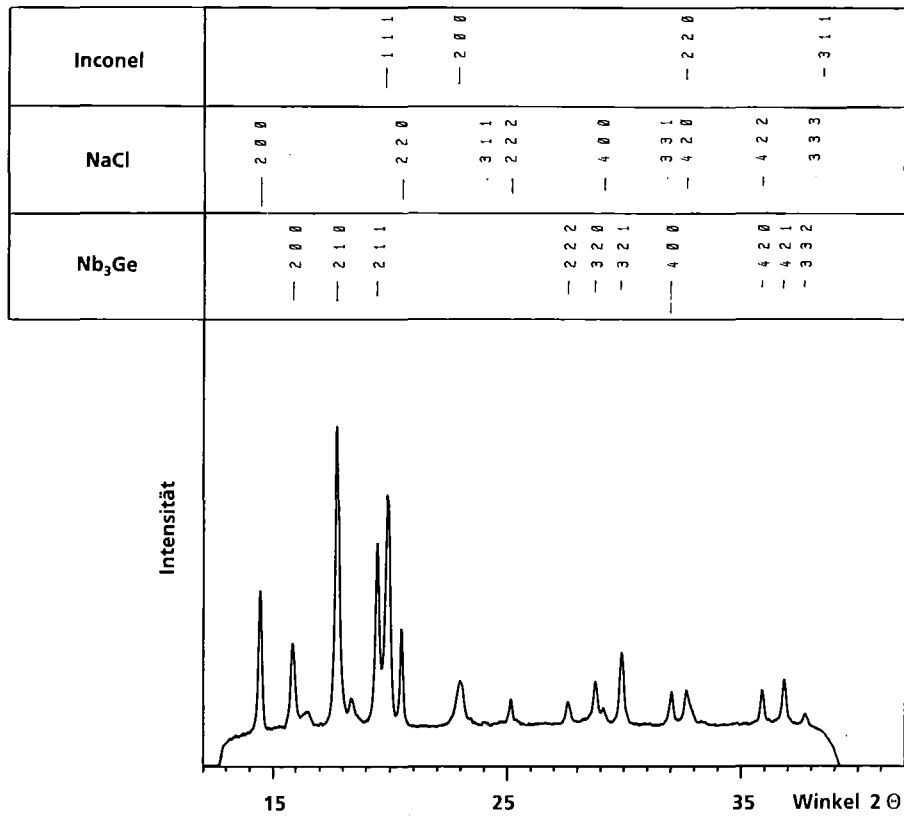


Bild 23 Positive Winkel des Röntgenspektrums von Nb₃Ge

V.2 Kompressionsmodul und Gitterkonstante von Nb₃Ge unter Druck

Bei der üblichen Verfahrensweise innerhalb einer Messung wird jeweils ein bestimmter Druck vorgegeben. Auf jeder dieser sogenannten Druckstufen werden nun verschiedene, frei wählbare Temperaturen zwischen 300 K und 5 K eingestellt. Man erhält also für jede Druckstufe und jeden gewählten Temperaturpunkt Spektren, wie sie in Bild 22 und 23 exemplarisch für eine Temperatur und einen Druck gezeigt sind.

Nachdem die Reflexlagen bestimmt sind, können aus den daraus berechneten Netzebenenabständen d die Gitterparameter ermittelt werden. Im Falle des kubischen Nb₃Ge ergibt sich der oben schon erwähnte einfache Zusammenhang

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

wobei a der kubische Gitterparameter und h, k, l die Millerschen Indizes der jeweiligen Reflexe sind.

Bild 24 zeigt den Gitterparameter von Nb₃Ge als Funktion des angelegten Druckes für drei

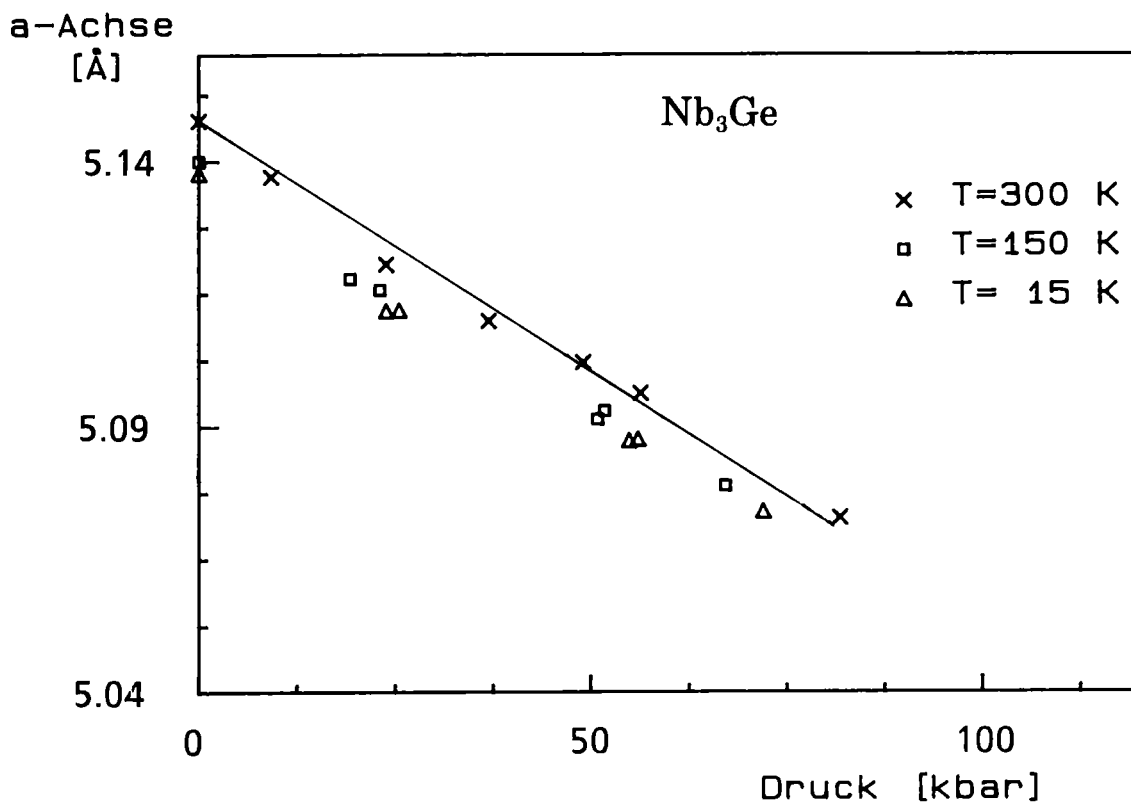


Bild 24 Gitterparameter von Nb₃Ge in Abhängigkeit des Druckes für drei verschiedenen Temperaturen (x=300K), (□=150K), (Δ=15K)

verschiedene Temperaturen (300 K, 150 K, 15 K). Deutlich ist die Abnahme des Gitterparameters mit wachsendem Druck zu sehen. Die Kreuze geben die Gitterwerte für die Temperatur 300 K wieder. Solange noch kein Druck angelegt wurde, ist die Abnahme der Gitterparameter mit sinkender Temperatur sehr gut zu verfolgen (die drei relevanten Meßpunkte für 300 K, 150 K, 15 K liegen auf der vertikalen Achse des Schaubildes). Schon bei der nächsten Druckstufe (10 kbar) sind die Meßpunkte für tiefere Temperaturen jedoch deutlich nach rechts verschoben. Dies resultiert aus einer konstruktionsbedingten Eigenart der Druckzelle. Aufgrund der Kontraktion der gesamten Druckzelle beim Abkühlen werden die Diamanten mit erhöhter Kraft zusammengedrückt. Das Gasket wird plastisch verformt und die Probe ist einem erhöhten Druck ausgesetzt. Ein bei tiefer Temperatur generierter zusätzlicher Druck bleibt auch bei der Erwärmung der Druckzelle auf Zimmertemperatur durch die plastische Verformung des Gaskets nahezu erhalten.

Die hier geschilderte Eigenart der Druckzelle führt zu dem in allen weiteren Experimenten angewendeten Verfahren, nach jedem Anlegen eines neuen äußeren Druckes bei 300 K ein schnelles Vorabkühlen der Druckzelle bis 10 K durchzuführen. Erst nachdem die Druckzelle sich wieder auf 300 K erwärmt hat und die Probe so die Möglichkeit erhalten hat, uniaxiale Druckkomponenten abzubauen, wird die eigentliche Messung gestartet.

Dieses Verfahren birgt allerdings die Gefahr in sich, eventuelle bei tiefen Temperaturen einsetzende Transformationen, die durch das nachfolgende Erwärmen nicht reversibel umgekehrt werden, nicht korrekt zu erfassen. Sollten solche Transformationen gefunden werden, müßte dieses Vorabkühlen ausgesetzt werden.

Aus den in Bild 24 gezeigten Daten kann das Volumen der Einheitszelle von Nb_3Ge berechnet werden. Um einen Vergleich zu früheren Experimenten zu ermöglichen [69], wurden die Untersuchungen an denselben Proben ausgeführt, die in den dort beschriebenen Experimenten Verwendung fanden. Einzelheiten zur Probencharakterisierung entnehme man [69]. In guter Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen erhält man aus der Abnahme des Zellvolumens einen Kompressionsmodul $K = 1500 \pm 80$ kbar. Früher beobachtete Anomalien bei kleinen Drücken sind nicht nachzuweisen. Diese Anomalien waren vermutlich auf die Fremdphasenbeimischungen von Nb_5Ge_3 zurückzuführen, die früher nicht aufzulösen waren und daher die Bestimmung der Reflexlagen beeinflussten.

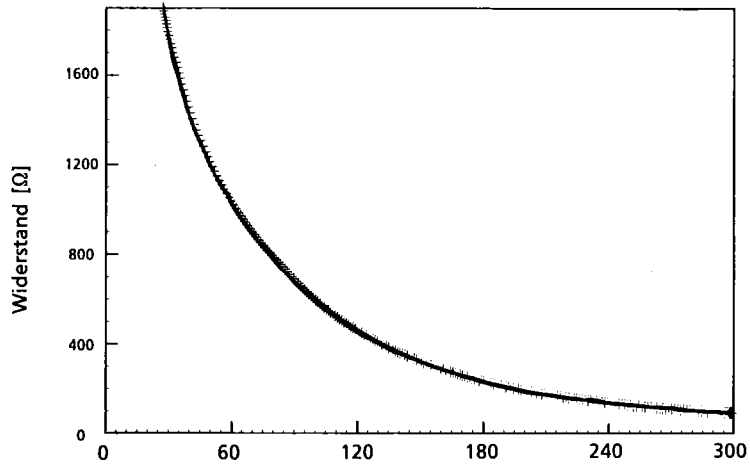
VI. Untersuchungen an $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ unter hohem Druck

VI.1 Grundlegendes zur Struktur und zur Probenpräparation von $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$

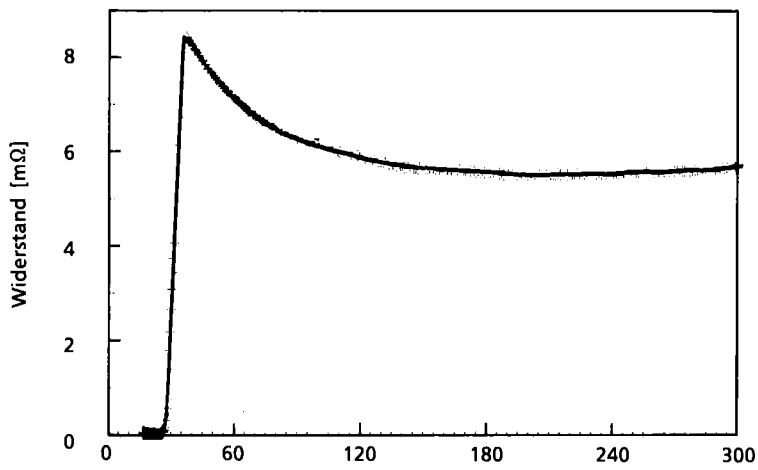
Die hier untersuchten Substanzen wurden durch Festkörperreaktionen von CuO , La_2O_3 , BaCO_3 , BaO , BaO_2 (SrO , SrCO_3 und Y_2O_3 für die später zu besprechenden $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Proben) von Herrn Dr. C. Politis bzw. Herrn Dr. R. Flükiger hergestellt. Das richtig zusammengesetzte Pulver wurde gleichmäßig vermischt und in einem Mörser oder einer Pulvermühle zerkleinert. Nach einem anschließenden Pressen der Proben in tablettenähnliche Form wurde die Probe bei ca. 900 Grad gegläht und dann nochmals zerpulvert und erneut gepreßt. Die abschließende Wärmebehandlung entscheidet schließlich über die supraleitenden Eigenschaften der Probe. Nach einem Glühen der Probe bei ca. 900 Grad in Luft oder Sauerstoff folgt ein langsames Abkühlen auf ca. 400 Grad. Bei dieser Temperatur nimmt die Probe den nötigen Sauerstoff auf, um die guten supraleitenden Eigenschaften zu erreichen. Die Probenherstellung wird z.B. in [72-74] beschrieben.

Die entscheidende Rolle der Präparationsbedingungen kann an Bild 25 a,b,c gezeigt werden. Dort ist der Widerstand verschiedener $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$ Proben in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Bild 25 a zeigt eine Probe, die einen unerwünschten halbleitenden Charakter aufweist. Die Probe in Bild 25 b zeigt bei höheren Temperaturen noch Ansätze zu halbleitendem Verhalten. Bei tieferen Temperaturen geht sie schließlich doch in den supraleitenden Zustand über. In Bild 25 c sieht man nun eine Probe, die oberhalb der Sprungtemperatur einen metallischen Charakter aufweist und bei ca. 35 K einen scharfen Sprung im Widerstand beim Einsetzen der Supraleitung zeigt.

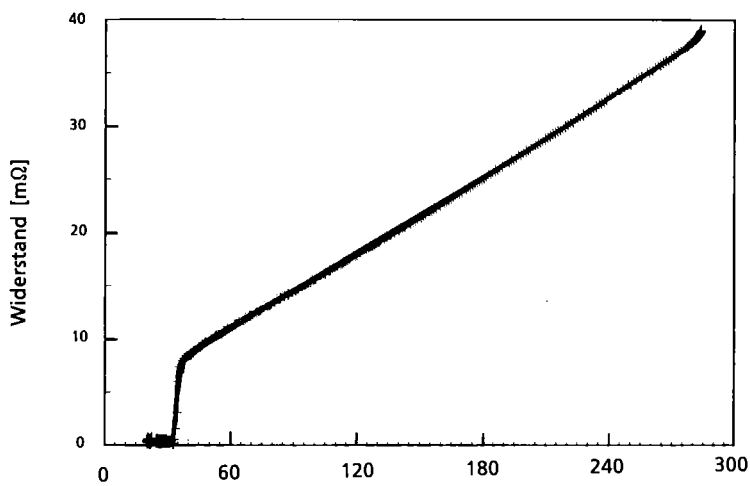
Nachdem es gelungen war das $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ einphasig herzustellen, wurde die Gitterstruktur des Materials bestimmt, die in Bild 26 gezeigt ist und der Struktur von $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ entspricht [12-15].



a)



b)



c)

Temperatur [K]

Bild 25 Widerstand von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$ als Funktion der Temperatur

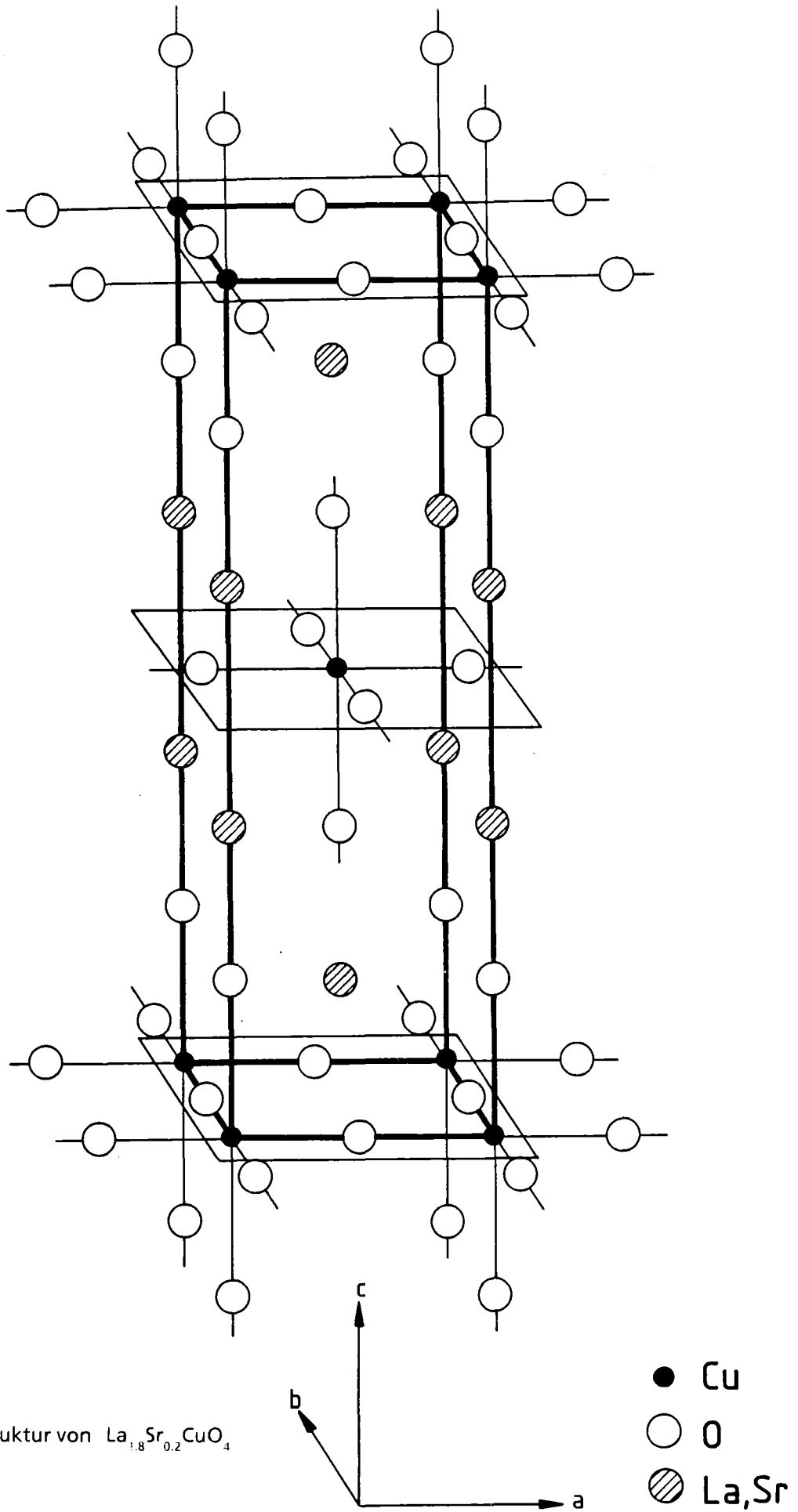


Bild 26 Gitterstruktur von $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$

Die Abhängigkeit eines tetragonal - orthorhombischen Übergangs von der Strontium-Konzentration x bei $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ wurde in [75] untersucht. Für $0.05 \leq x \leq 0.2$ findet man oberhalb einer Temperatur T_d eine tetragonale Phase, die beim weiteren Abkühlen der Probe in eine orthorhombische Phase übergeht. Mit wachsender Strontium-Konzentration x sinkt die Temperatur T_d , so daß bei $x = 0.2$ die tetragonale K_2NiF_4 -ähnliche Phase bis unter 12 K stabilisiert wird [75,76]. Die supraleitenden Eigenschaften sind dabei in einem Bereich $0.15 \leq x \leq 0.2$ optimal [75]. Für höhere Strontiumanteile sinkt der supraleitende Anteil in den untersuchten Proben rapide, so daß für die hier untersuchten Proben $x = 0.2$ gewählt wurde. Besondere Aufmerksamkeit war hierbei auf eventuelle druckinduzierte Phasentransformationen zurück zur orthorhombischen Phase zu richten.

VI.2 Charakterisierung der untersuchten $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ Proben

Die in Bild 27 gezeigte $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ Probe wurde einer Auger-Analyse unterzogen. Im Rahmen dieser Untersuchung zeigte sich trotz des optisch erkennbaren groben und stark strukturierten Korngefüges eine homogene Verteilung des Lanthan-, Kupfer- und Sauerstoffgehaltes der Probe. Der Strontium-Anteil war aus methodenspezifischen Gründen nur sehr schwer

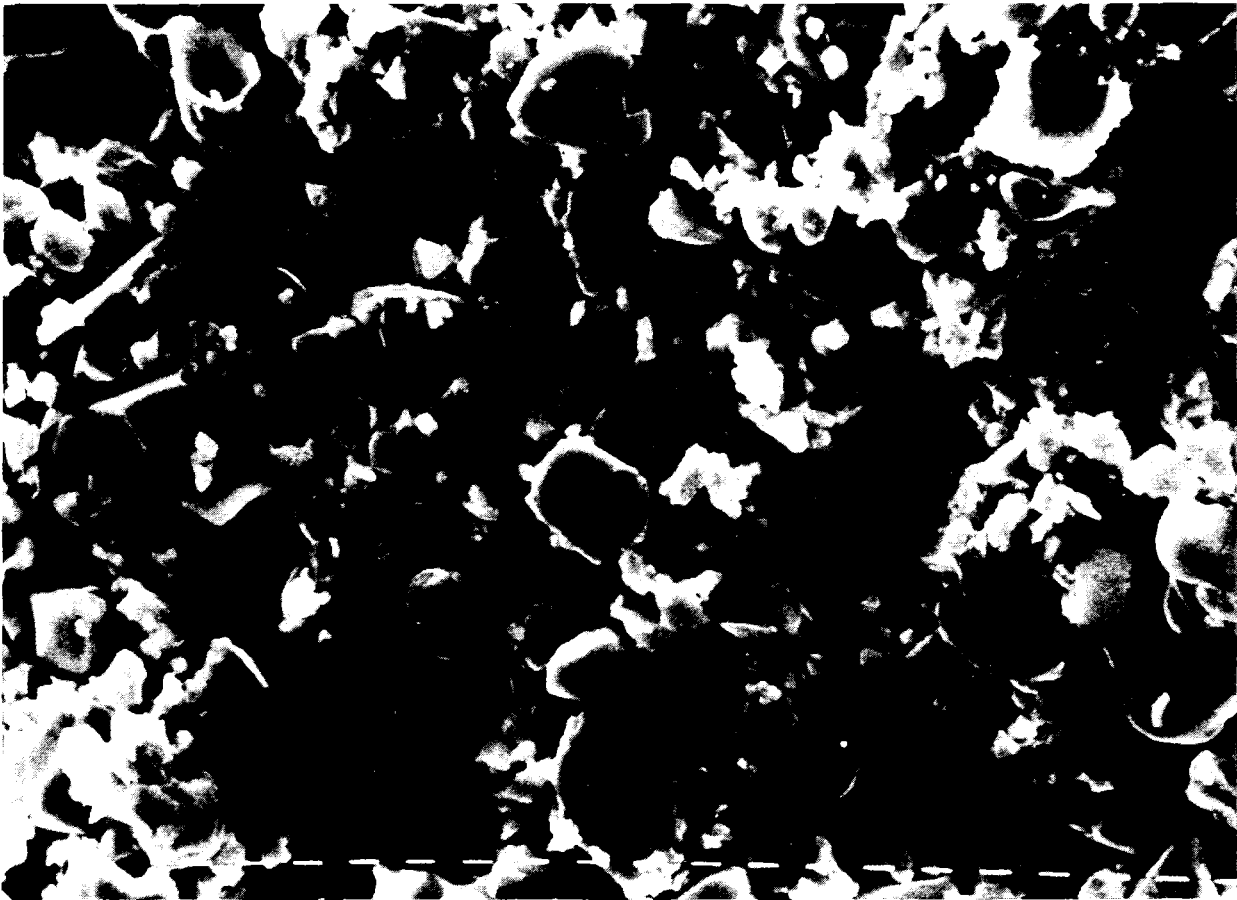


Bild 27 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$



4 μm

nachweisbar und konnte deshalb nicht systematisch untersucht werden. Bei einer Tiefenprofilanalyse zeigten sich die einzelnen Körner auch in ihrer inneren Zusammensetzung als homogen, abgesehen von leichten Abweichungen von der Stöchiometrie an der Kornoberfläche.

Der resistiv gemessene Widerstand wurde in Bild 25c gezeigt. Die Probe zeigt oberhalb T_c ein metallisches Verhalten. Bei einer Temperatur von 37 K geht die Probe in den supraleitenden Zustand über und hat einen relativ scharfen Übergang von 3 K Breite. Der induktiv gemessene Übergang liegt bei 33 K und hat eine Breite von 5 K.

Die röntgenographische Untersuchung zeigte den einphasigen Charakter des Materials. Alle im Beugungsbild auftauchenden Reflexe konnten der tetragonalen K_2NiF_4 - Struktur, die eine modifizierte Perowskit - Struktur ist, zugewiesen werden.

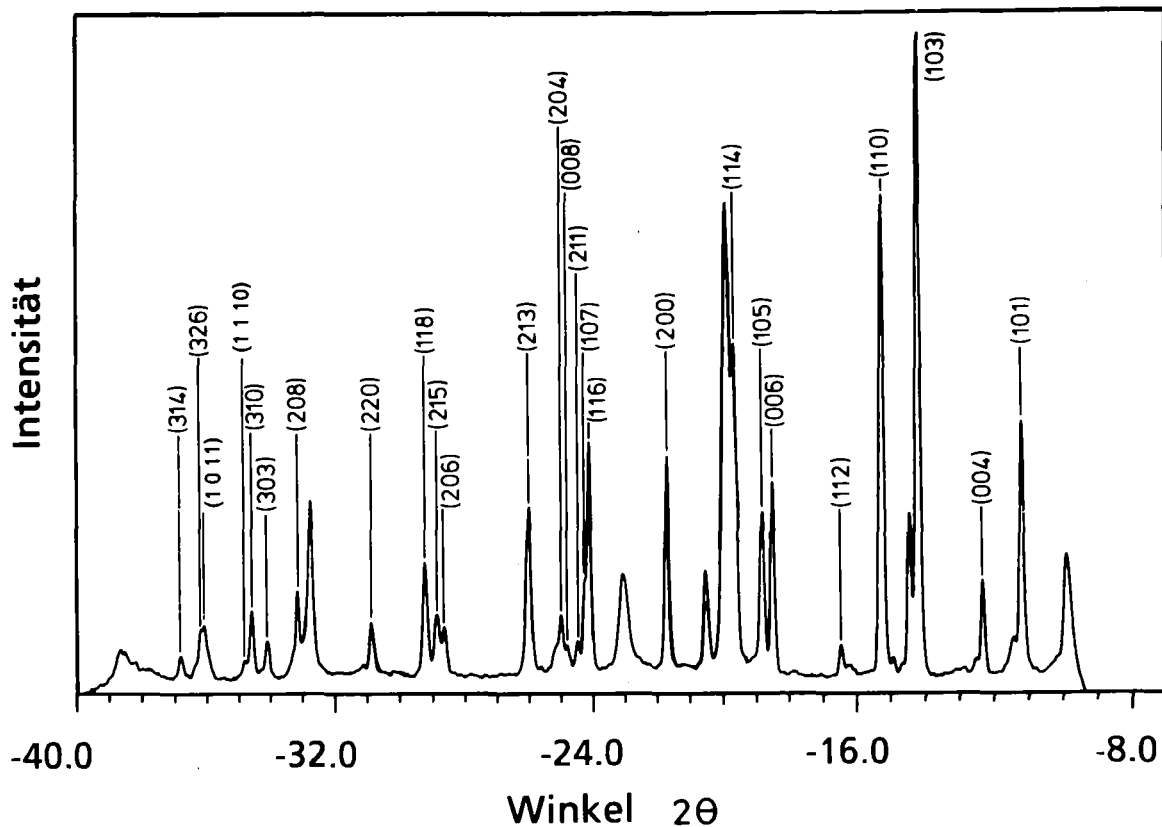


Bild 28 Röntgenspektrum von $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$. Aufgenommen mit $Mo K_{\alpha}$ -Strahlung
Alle nicht indizierten Reflexe sind NaCl bzw. dem Gasket-Material Inconel zuzuordnen.

Bild 28 zeigt das Spektrum von $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$, das aus drei Aufnahmen bei unterschiedlichen Detektor-Positionen zusammengesetzt wurde.

Nachdem an dem System La-Ba-Cu-O die stärkste bislang bekannte Erhöhung der Sprungtemperatur bei Anwendung von äußerem Druck gemessen worden war [5], lag es nahe den Druckeffekt auf T_c bei $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$ ebenfalls zu überprüfen. In Bild 29 ist die Erhöhung der induktiv gemessenen Übergangstemperatur als Funktion des angelegten Druckes dargestellt. Diese Darstellung wurde aus [16] entnommen. Auch hier ist ein deutliches Ansteigen der Sprungtemperatur mit wachsendem Druck zu erkennen. Der T_c - Anstieg beträgt 0.295 K/kbar und wurde bis 20 kbar gemessen. Bis zu diesem Druck ist keine Sättigung des T_c - Anstiegs erkennbar.

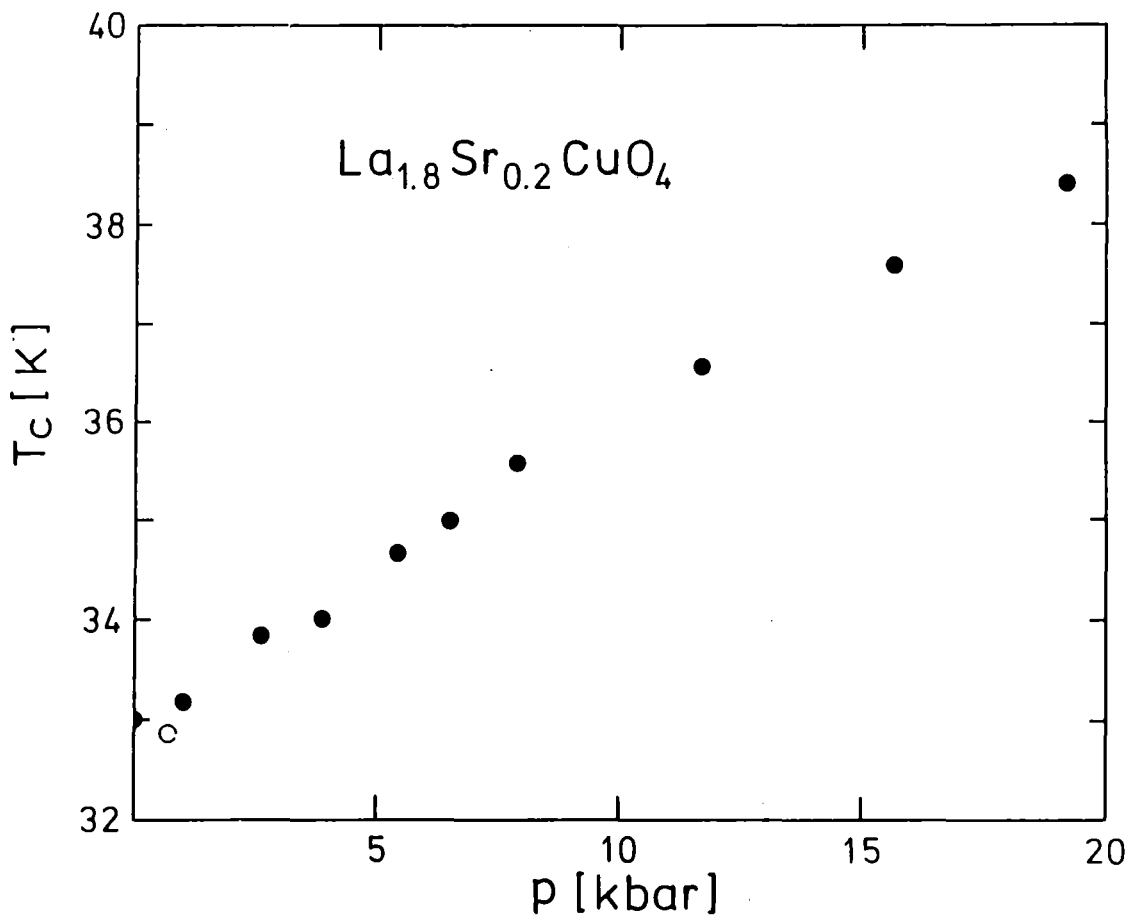


Bild 29 Übergangstemperatur von $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ als Funktion des Druckes

VI.3 Gitterparameter von $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ unter Druck

Der gezeigte T_c -Anstieg unter Druck impliziert die Frage, ob der außergewöhnlich große Druckeffekt eventuell mit einer druckinduzierten Phasentransformation in Zusammenhang steht oder durch eine extreme Weichheit des Gitters hervorgerufen sein könnte. Deshalb wurden Röntgenstrukturuntersuchungen unter Druck vorgenommen.

Bei der experimentellen Untersuchung von $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ wurden Röntgenspektren für verschiedene Drücke und verschiedene Temperaturen gemessen. Hierbei war die fein zerpulverte Probe mit NaCl vermischt worden, das als Druckeichmedium und als weicher Drucküberträger diente. In Bild 31 ist der Einfluß des Druckes auf zwei Röntgenreflexe gezeigt.

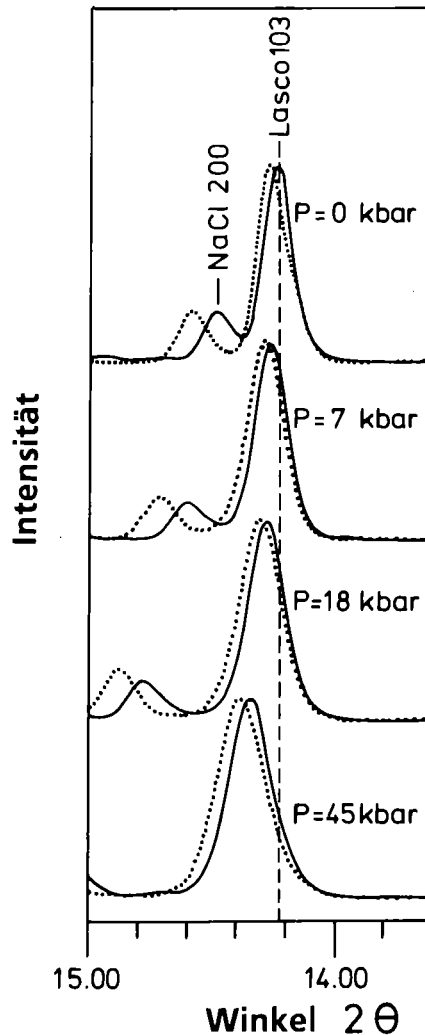


Bild 30 103 - Reflex von $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ und 200- Reflex von NaCl bei verschiedenen Drücken bei 300 K — und 15 K - - - - -

Das weiche Kochsalz zeigt mit zunehmendem Druck eine starke Verschiebung zu größeren Winkeln aufgrund der zunehmenden Gitterkompression. Diese Verschiebung zu größeren Winkeln bedeutet eine Verkleinerung der Gitterkonstante, wie es sich aus der Bragg-Bedingung ergibt. Für einen bestimmten Reflex, also bei festgehaltenem h,k,l vergrößert sich der Winkel Θ unter dem die Reflexe auftreten bei sich verkleinernden Gitterparametern. Die auftretende Verschiebung ist also ein Maß für die Kompressibilität der Einheitszelle. Im Falle des kubischen Kochsalzes könnte die bei einem bestimmten Druck vorliegende Gitterkonstante prinzipiell aus einer Reflexlage berechnet werden. Üblicherweise werden jedoch mehrere Reflexe verwendet, um den auftretenden Meßfehler zu minimieren.

Im Falle des tetragonalen $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ sind zumindest 2 auswertbare Reflexe nötig, um die beiden Gitterparameter a und c zu ermitteln. Hier ist der Zusammenhang zwischen Winkel, Gitterkonstanten und h,k,l gegeben durch

$$\rightarrow \sin \Theta = \text{const} \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}$$

Auch hier sollten jedoch so viele Reflexe wie möglich vermessen werden, um die Meßfehler klein zu halten.

Vergleicht man die Verschiebung des NaCl-200 Reflexes mit der Verschiebung des $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ 103-Reflexes sowohl aufgrund des angelegten äußeren Druckes als auch aufgrund der Gitterkontraktion beim Abkühlen, so wird eine deutlich kleinere Reaktion des $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ auf äußeren Druck bzw. abnehmende Temperaturen sichtbar. Rein qualitativ zeigt sich $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ also wesentlich inkompressibler als das Kochsalz. Die korrekte Rechnung muß jedoch noch die unterschiedlichen h,k,l -Werte der beiden Reflexe berücksichtigen. Bei Zimmertemperatur und ohne äußeren Druck ergaben sich für $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ die Gitterkonstanten zu $a = 3.776(7) \text{ \AA}$, $c = 13.24(2) \text{ \AA}$ und bei 15 K war $a = 3.768(7) \text{ \AA}$ und $c = 13.19(2) \text{ \AA}$.

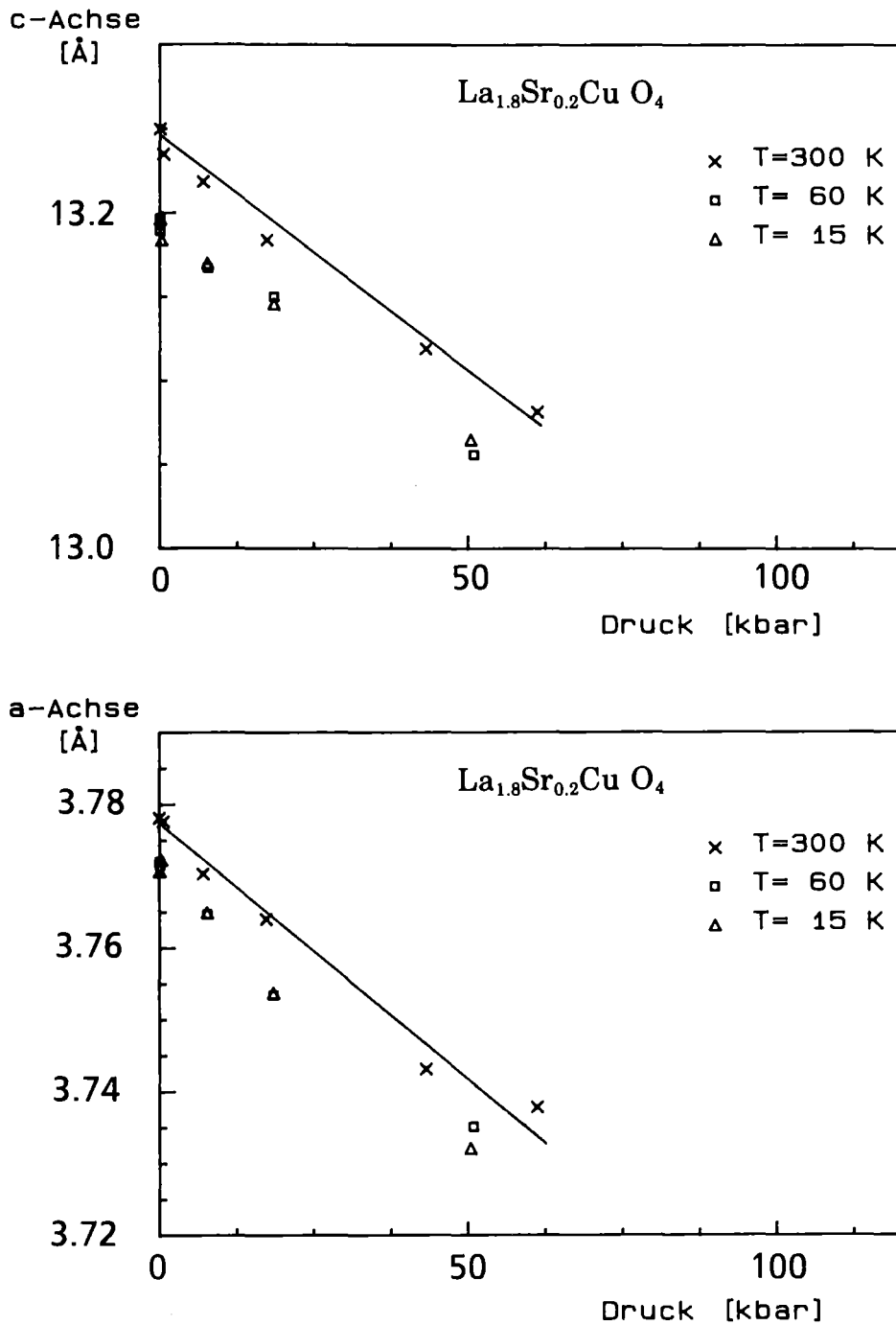


Bild 31 Gitterkonstanten von $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ als Funktion des Druckes bei drei verschiedenen Temperaturen ($\times=300\text{K}$), ($\square=150\text{K}$), ($\Delta=15\text{K}$)

In Bild 31 sind die aus den experimentellen Daten berechneten Gitterparameter von $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ als Funktion des Druckes bei 3 verschiedenen Temperaturen gezeigt. Das c/a-Verhältnis bleibt im gesamten Druckbereich unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen konstant. Dies bedeutet, daß $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ sich unter Druck maßstäblich verkleinert und keine Phasentransformation erkennbar ist.

Zur Beurteilung der Gitterkompressibilität ist in Bild 32 das normierte Volumen der Einheitszelle von $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ dargestellt.

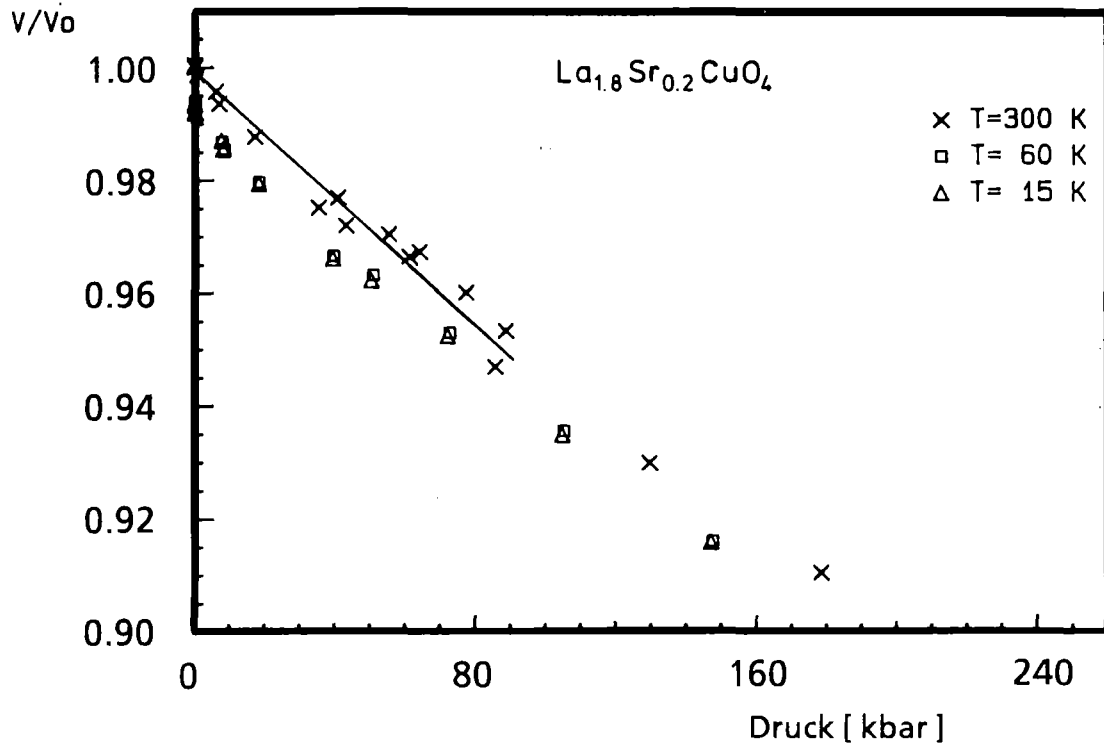


Bild 32 Normiertes Volumen der Einheitszelle von $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ als Funktion des Druckes

Aus der Druckabhängigkeit des Zellvolumens V ergibt sich der Kompressionsmodul B über

$$B = -V \frac{dP}{dV}$$

Der für $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ berechnete Kompressionsmodul beträgt 1700 ± 100 kbar bei 300 K und 1800 ± 100 kbar bei 15 K. Offensichtlich ist $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ in seiner Härte vergleichbar mit den herkömmlichen A-15-Supraleitern und den Perowskiten [77]. Letzteres ist leicht verständlich, da $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ in einer deformierten Perowskit-Struktur vorliegt.

Nach den vorliegenden Ergebnissen kann als Erklärung für die unter Druck stark zunehmende Übergangstemperatur weder eine einsetzende Phasentransformation noch eine übermäßige Weichheit des Gitters dienen. Die weitere Diskussion der Ergebnisse soll zurückgestellt werden, bis das Verhalten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ unter Druck vorgestellt wurde.

VII. Untersuchungen an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ unter hohem Druck

VII.1 Grundlegendes zur Struktur und zur Probenpräparation von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Kurze Zeit, nachdem die Herstellungsverfahren der 40 K-Materialien allgemein bekannt war, wurde die Entdeckung eines neuen Supraleiters bekannt [20], der bei ca. 90 K zur Supraleitung übergeht. Das Material war allerdings nur als kleiner Anteil in einem grünen Phasengemisch von Y-Ba-Cu-O enthalten, das bald in vielen Laboratorien untersucht wurde [21-28]. Dieser Entdeckung lag der Gedanke zugrunde, die T_c -Erhöhung, die durch äußeren Druck hervorgerufen worden war, durch inneren Druck zu erreichen. Hierzu wurde das große Lanthan-Atom durch das kleinere Yttrium-Atom ersetzt, mit dem Ziel, die Kupfer und die Sauerstoff-Atome näher zusammenzuführen. Die T_c -Erhöhung wurde zwar erreicht, aber das Material war in eine andere Phase übergegangen. Tatsächlich findet man in dieser neuen Phase auch mit größeren Atomen ein T_c bei 90 K.

Wenig später wurde dann die supraleitende Phase mit der Zusammensetzung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ separiert [29-35]. Dieses Material zeigte tatsächlich einen scharfen Übergang zur Supraleitung oberhalb von 90 K und rückte damit das Phänomen Supraleitung in einen Temperaturbereich, in dem der billige flüssige Stickstoff zur Kühlung ausreicht. Die Struktur dieser Verbindung ist in Bild 33 dargestellt. Es liegt eine orthorhombische Einheitszelle mit den Gitterkonstanten von $a = 3.82 \text{ \AA}$, $b = 3.88 \text{ \AA}$, $c = 11.67 \text{ \AA}$ [36-42] bei Zimmertemperatur und Normaldruck vor. Diese Struktur zeichnet sich durch zwei hervorzuhebende Merkmale aus. Zum einen gibt es 2 Ebenen von Cu-O Atomen, die durch eine Lage von Yttrium-Atomen getrennt sind. Zum anderen existieren Cu-O-Ketten in b-Achsen-Richtung. Ketten und Ebenen sind in Bild 33 dunkel unterlegt.

Experimente, bei denen das Yttrium durch magnetische Atome ersetzt wurde [78-80], zeigten, daß die Supraleitung durch solche Ersetzungen nicht beeinflußt wird. So liegt es nahe anzunehmen, daß die Supraleitung nicht in den Yttrium-Ebenen stattfindet. Durch Ausheizen der Probe im Vakuum werden die Sauerstoff-Atome aus den Cu-O Ketten entfernt und es entsteht die nicht supraleitende, tetragonale Phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [81-90]. Die Sauerstoff-Atome in den Ketten scheinen also für die Supraleitung wichtig zu sein. Bis heute ist allerdings noch nicht geklärt, in welcher Weise die Ketten-Sauerstoff Atome für die hervorragenden Supraleitungseigenschaften verantwortlich sind.

Die niedersymmetrische Form der Einheitszelle bewirkt eine starke Anisotropie in vielen Supraleitungsgrößen [91-93]. Zum Beispiel ist das kritischen Feld H_{c1} stark von der Kristall-Orientierung abhängig. Es stellte sich nun die Frage, ob auch bei diesem Material ein Einfluß des Druckes auf die Sprungtemperatur vorliegt und ob eine Phasentransformation durch äußeren Druck ausgelöst wird.

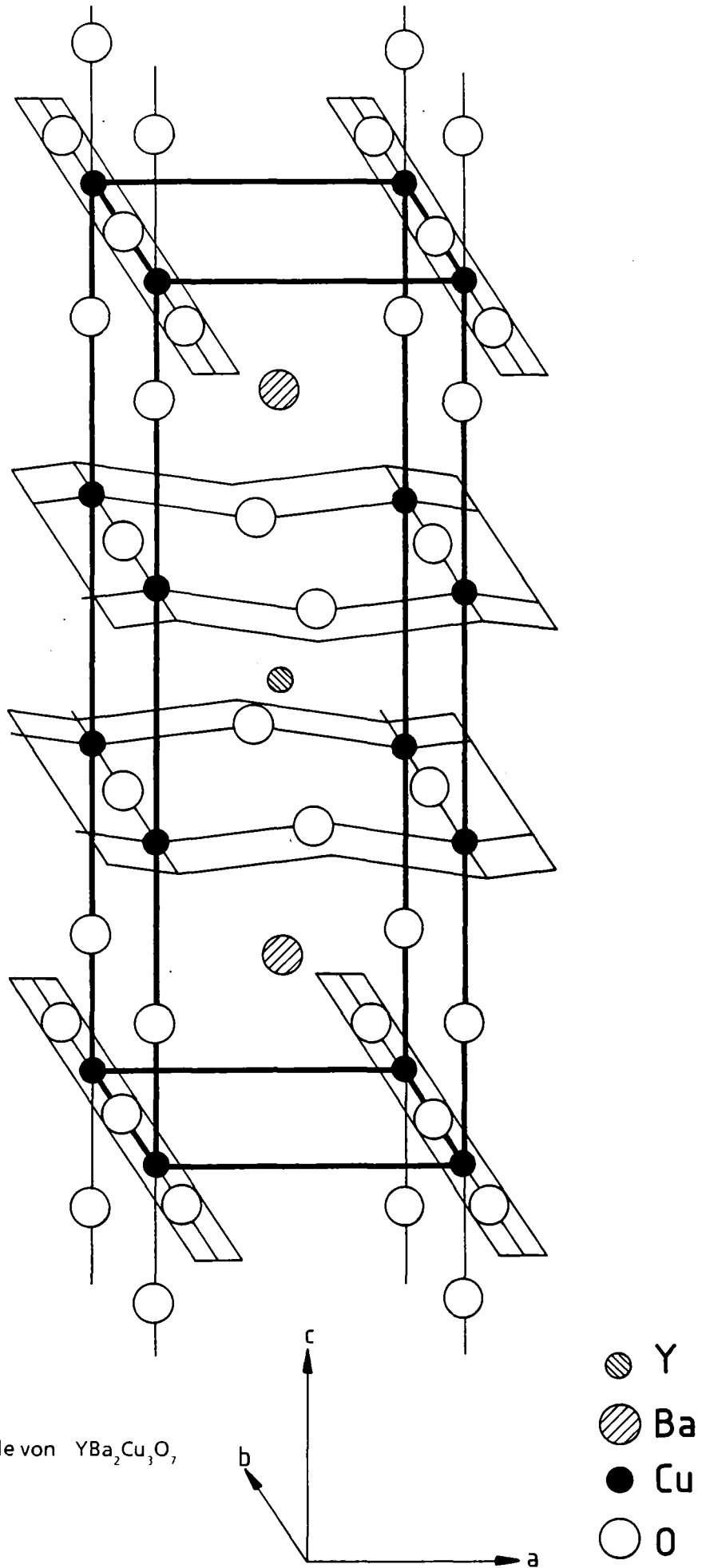


Bild 33 Einheitszelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

VII.2 Probencharakterisierung bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - Proben wurden ebenfalls durch das oben beschriebene Sinter-Verfahren hergestellt. Durch die mittlerweile verbesserten Herstellungstechniken wurde jedoch eine wesentlich bessere Kompaktierung der Proben erreicht. Bild 34 zeigt ein rastermikroskopisches

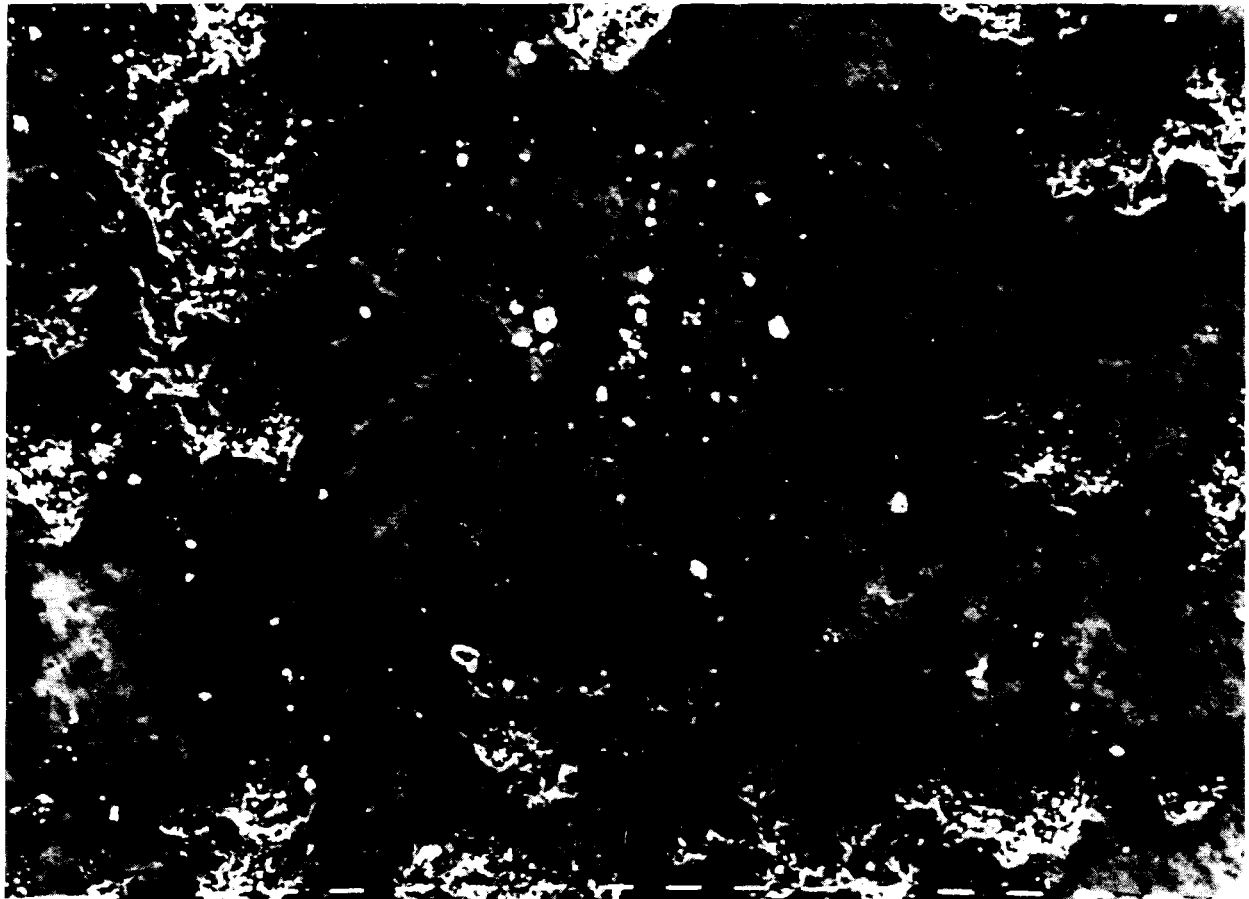


Bild 34 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Probe

—|—|
30 μm

Bild einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Probe. Im Gegensatz zu den $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ -Proben, die trotz guter supraleitender Eigenschaften eher aus einer losen Schüttung von Einzelkörnern bestanden, zeigen die nun hergestellten Proben eine definierte, glatte Oberfläche. Der elektrische Widerstand einer Probe als Funktion der Temperatur ist in Bild 35 dargestellt. Wie auch bei $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ist oberhalb der Sprungtemperatur ein glatter, metallischer Verlauf zu sehen. In Bild 36 ist der Übergang zur Supraleitung über einer gespreizten Temperaturskala aufgetragen. Die resistiv gemessene Übergangsbreite ist 2 K. Der induktiv gemessene Übergang ist 8 K breit und ist in [43] für verschiedene Drücke gezeigt.

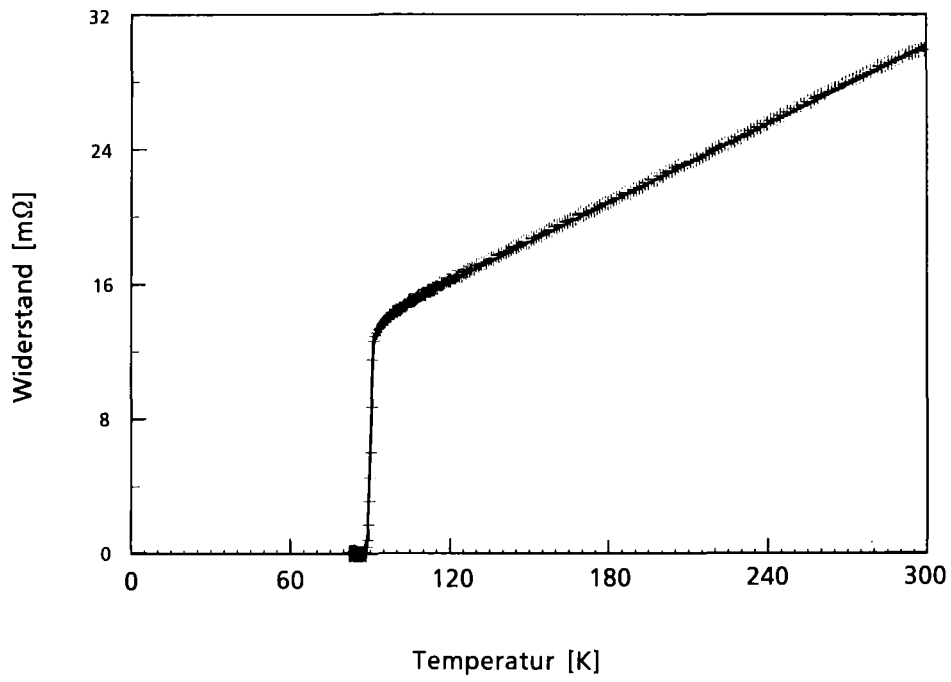


Bild 35 Elektrischer Widerstand einer YBa₂Cu₃O₇-Probe als Funktion der Temperatur

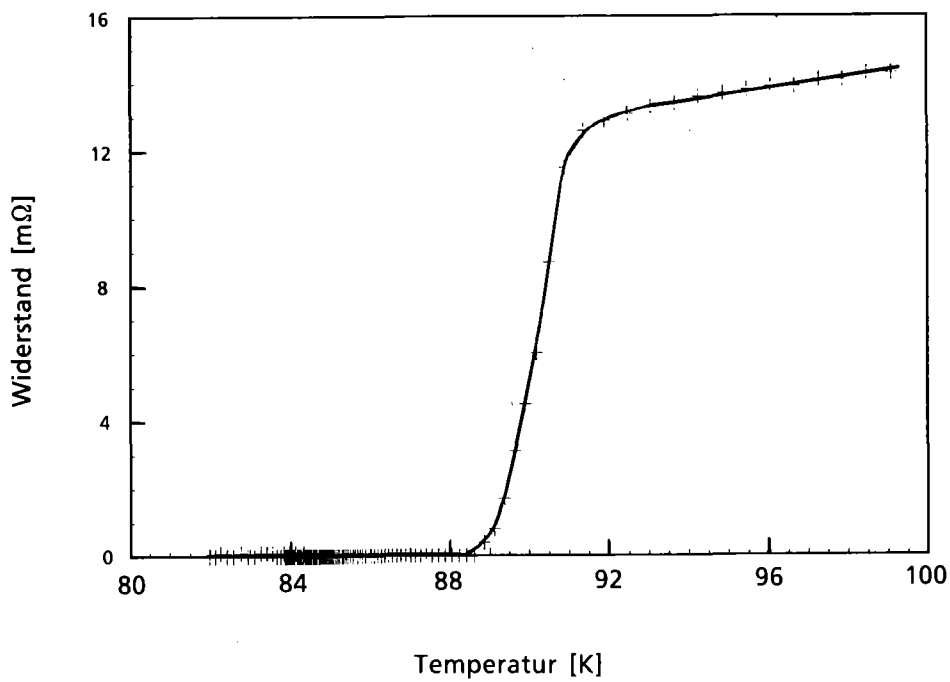


Bild 36 Elektrischer Widerstand einer YBa₂Cu₃O₇-Probe als Funktion der Temperatur

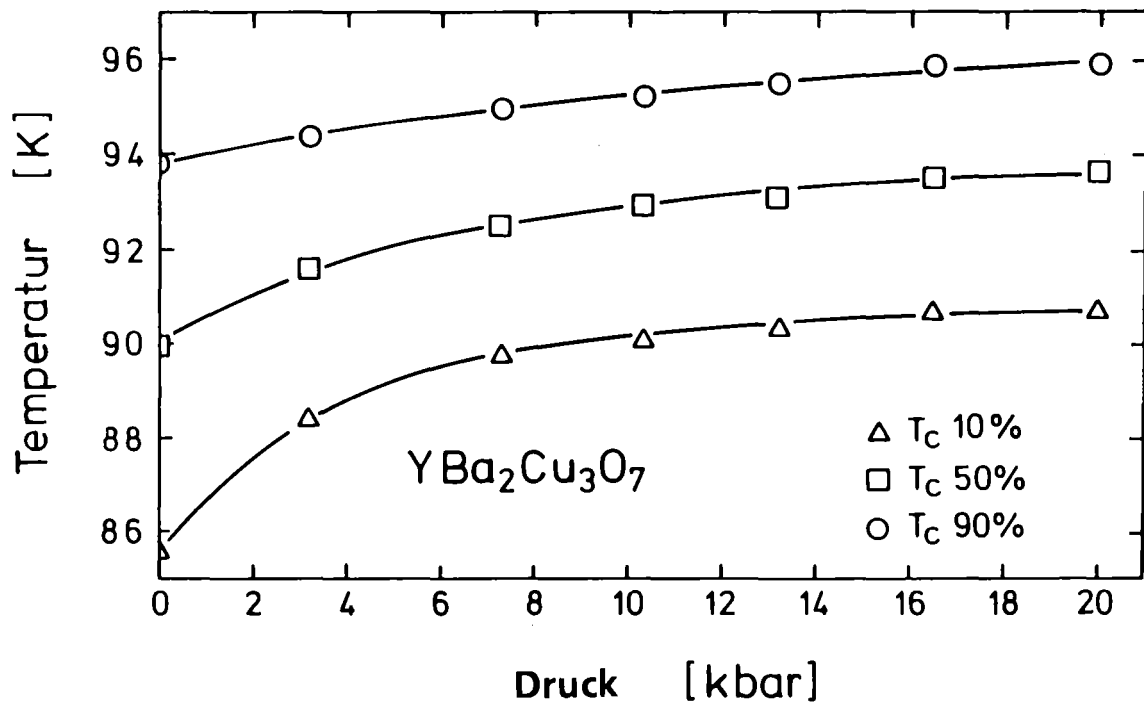


Bild 37 Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$,
 $dT_c/dP = + 0.16 \text{ K/kbar}$

Die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur wurde aus [94] entnommen und ist in Bild 37 dargestellt. Auch hier zeigt sich also mit steigendem Druck ein deutliches Anwachsen der Übergangstemperatur. Da der gezeigte 90 % Wert des induktiven Übergangs von den Probesteilen mit der idealen Zusammensetzung stammt, ist dieser Wert repräsentativ für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit der exakten Stöchiometrie. Somit resultiert aus dieser und anderen Arbeiten [43-48] ein T_c -Anstieg unter Druck. Neueste Untersuchungen zeigen, daß dieser Anstieg sich sogar bis zu einem $T_c = 112 \text{ K}$ bei 150 kbar fortsetzt [95]. Dieser T_c -Wert ist die höchste bisher gemessene Übergangstemperatur. Zwar wurden an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Proben, zum Teil mit verschiedensten Beimischungen, schon vereinzelt Anomalien bei höheren Temperaturen gesehen, die jedoch nicht reproduzierbar waren [96-100].

VII.3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ unter Druck - das Verhalten verschiedener Röntgenreflexe von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bei wachsendem Druck

Um das Verhalten der Einheitszelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ unter Druck experimentell zu untersuchen wurde fein zerpulvertes Probenmaterial zusammen mit NaF zwischen die Diamanten der Diamantdruckzelle gegeben. Das bisher als Drucküberträger verwendete NaCl konnte bei diesen Untersuchungen nicht verwendet werden, da Reflexe von NaCl und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zusammengefallen wären. Bei den Messungen ergaben sich insgesamt ca. 90 Röntgenspektren bei verschiedenen Temperaturen und Drücken. Als Beispiel für typische $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - Spektren sind in Bild 38, 39 zwei Aufnahmen für $T = 300 \text{ K}$ gezeigt, wie sie jeweils bei einer festen

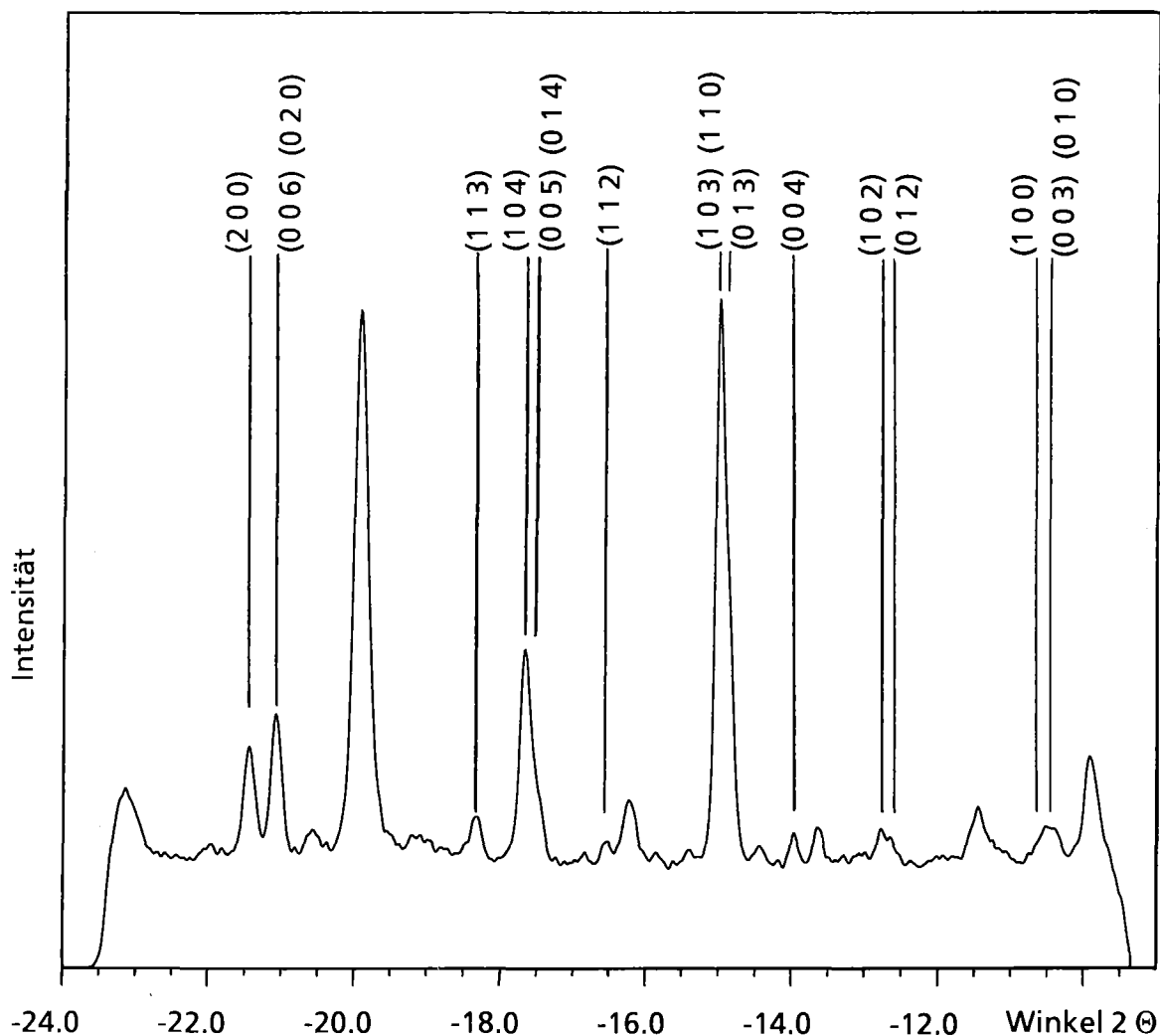


Bild 38 Röntgen-Beugungsbild an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, aufgenommen bei einer festen Detektorposition ($-23^\circ < \theta < -10^\circ$) (Alle Reflexe, die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zuzuordnen sind wurden indiziert)

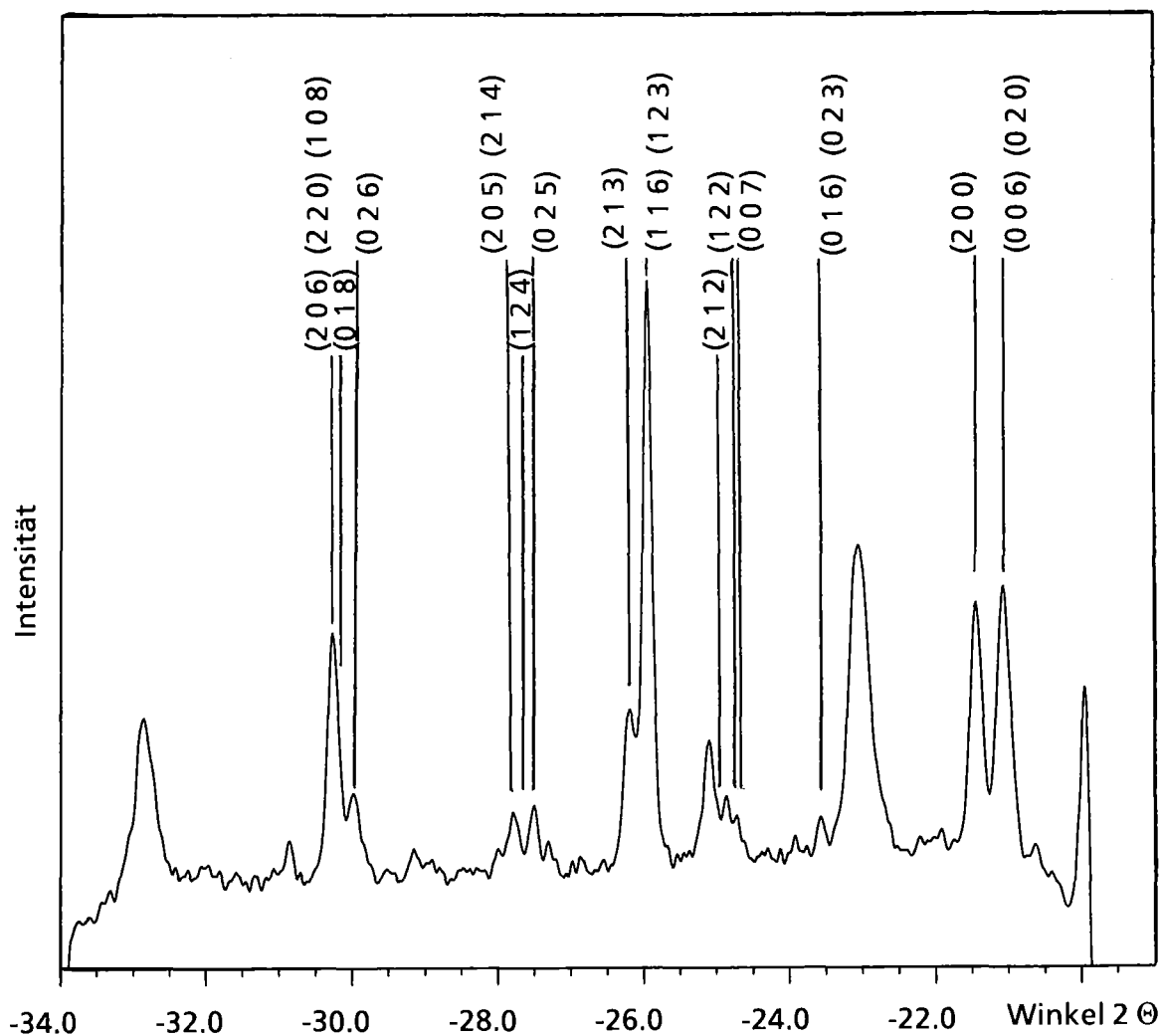


Bild 39 Röntgen-Beugungsbild an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, aufgenommen bei einer festen Detektorposition ($-34^\circ < \Theta < -20^\circ$) (Alle Reflexe, die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zuzuordnen sind, wurden indiziert)

Detektor-Position gewonnen werden können. Die in Bild 38 und 39 indizierten Reflexe gehören alle zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Hier wird ein experimentelles Problem bei der Untersuchung dieser Substanz deutlich. Zum einen ist die a/b Aufspaltung extrem klein, so daß zum Beispiel 200- und 020 - Reflex sehr nahe beieinander liegen. Zum anderen hat die c -Gitterkonstante fast genau die dreifache Länge der b -Gitterkonstante, so daß z.B. 020- und 006-Reflex zusammenfallen. Somit überlagern sich ein Großteil der Reflexe und sind experimentell nicht zu unterscheiden.

In Bild 40 sind zwei Reflexgruppen gezeigt, die sich aus eng beieinanderliegenden bzw. ganz zusammenfallenden Reflexen bilden. Die Gruppen bestehen zum einen aus dem 013-, 103- und 110-Reflex, sowie aus dem 020-, 006- und 200-Reflex. Beide Reflexgruppen sind bei zwei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Drücken aufgenommen worden.

Substanz : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

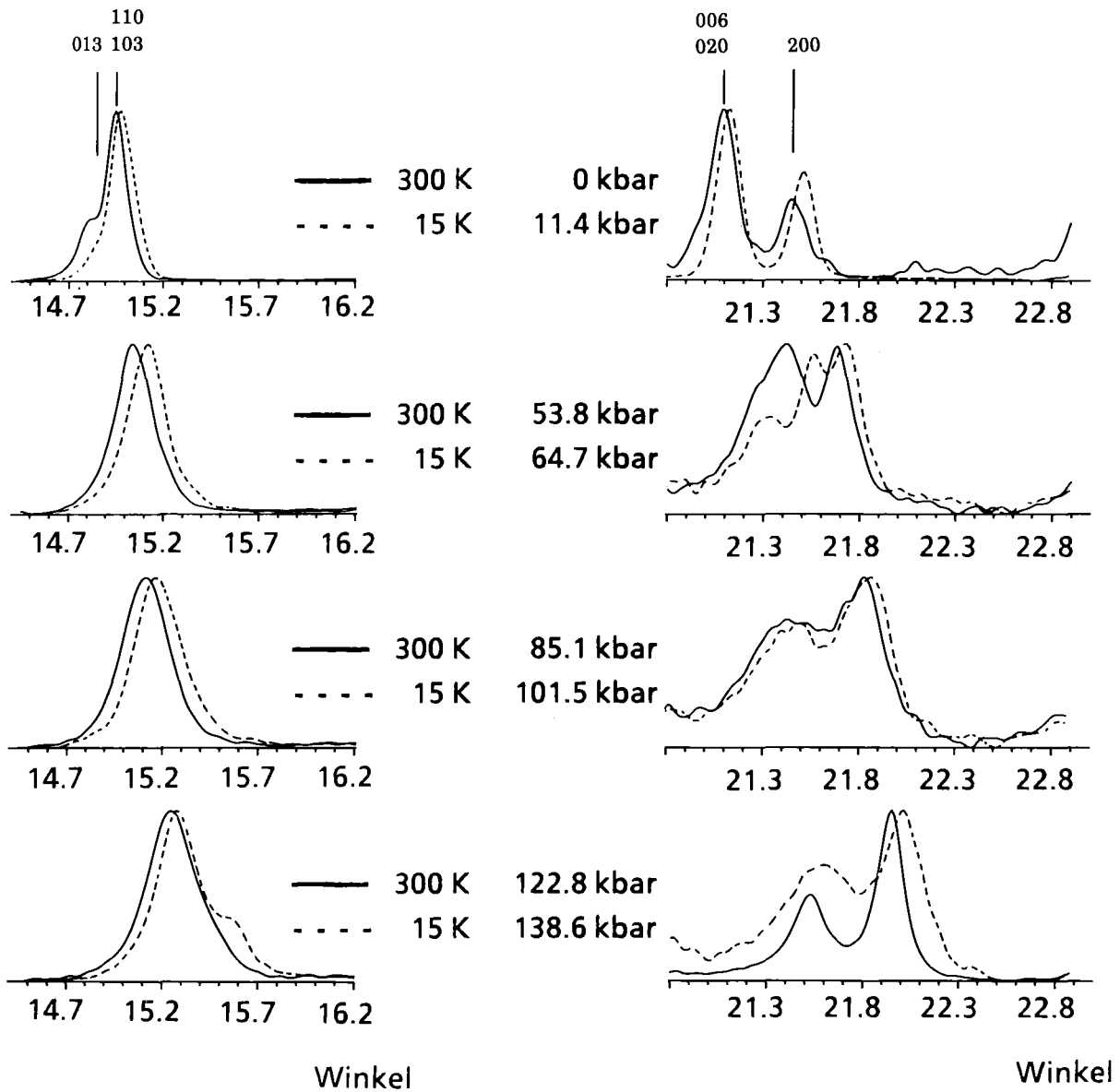


Bild 40 Ausgewählte Röntgenreflexe von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bei
300 K — und 15 K - - - - und bei verschiedenen Drücken

Betrachten wir zunächst nur das oberste Teilbild, das die beiden Reflexgruppen bei Normaldruck zeigt. Hier ist die Reflexzuordnung eindeutig gegeben und wurde in Bild 40 eingezeichnet (durchgezogene Kurve für 300 K). Kühlt man die Probe auf 15 K ab, so verschieben sich alle Reflexe nach rechts, d.h. zu höheren Winkeln (gestrichelte Kurven). Diese Verschiebung ist eine Konsequenz aus der Kontraktion der Einheitszelle bei der Abkühlung. Zusätzlich ist zu sehen, daß im linken Teilbild der 013-Reflex näher an die beiden anderen Reflexe zu rücken scheint. Die ausgeprägte Schulter bei 300 K reduziert sich bei 15 K auf eine Asymmetrie des Gesamtreflexes. Dies folgt aus einer stärkeren Kontraktion in c-Achsen-Richtung, ein Befund der in Übereinstimmung mit Strukturuntersuchungen bei Normaldruck steht [38].

Im zweiten Teilbild sind die beiden Reflexgruppen bei einem Druck von ca. 55 kbar dargestellt. Die unterschiedlichen Druckangaben bei 300 K und 15 K resultieren aus der druckzangen- immanenten Druckerhöhung beim Abkühlen. Die linke Reflexgruppe erscheint bei diesem Druck als ein in etwa symmetrisch aussehender Reflex, während sich bei der rechten Reflexgruppe deutlich drei verschiedene Reflexe abzeichnen. Offensichtlich haben sich die beiden bislang zusammenfallenden 006- und 020-Reflexe getrennt. Allerdings ist keine Aussage möglich, welcher Reflex nun stärker nach rechts verschoben ist. Unterscheidungen aufgrund von Intensitätsbetrachtungen können nur bei Untersuchungen an großen Probenmengen mit entsprechend guter statistischer Verteilung der Einzelkörner vorgenommen werden.

Im dritten Teilbild bei einem Druck von ca. 90 kbar ist links weiterhin nur ein Reflex zu sehen, bei dem allerdings Tendenzen zu einer Schulter an der rechten Seite erkennbar sind. Die rechte Reflexgruppe hat immer noch eine ausgedehnte Struktur. Dies bedeutet, daß die drei Reflexe auch hier nicht gut zusammenfallen.

Bei einem Druck von ca. 130 kbar ist links ein einfacher Reflex mit einer eindeutigen Schulter an der rechten Flanke zu sehen. Die rechte Reflexgruppe hat sich wieder zu einem scheinbaren Zweifach-Reflex umgewandelt, bei dem die Intensitäten allerdings gegenüber dem Anfangsbild bei Normaldruck gerade vertauscht sind.

Die gezeigten Ergebnisse lassen zwei alternative Schlußfolgerungen zu, die im weiteren mit Modell I und Modell II bezeichnet werden.

Modell I :

Aufgrund des angelegten äußeren Druckes ist die c-Gitterkonstante prozentual stärker verkleinert worden als die a- und b-Gitterkonstante.

Modell II :

Aufgrund des angelegten äußeren Druckes ist die b-Gitterkonstante prozentual stärker verkleinert worden als die a- und c- Gitterkonstante.

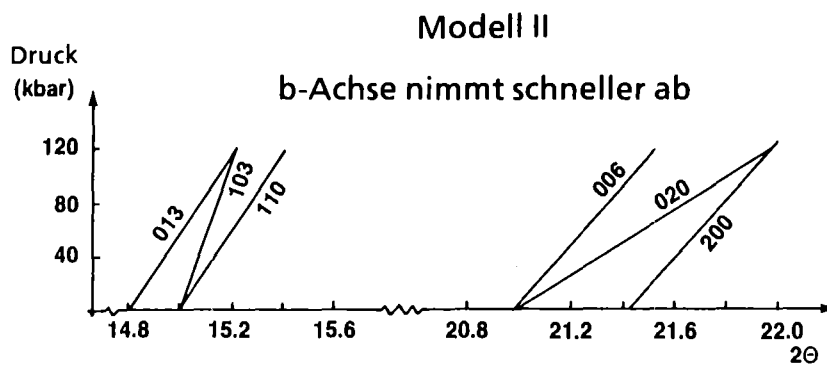
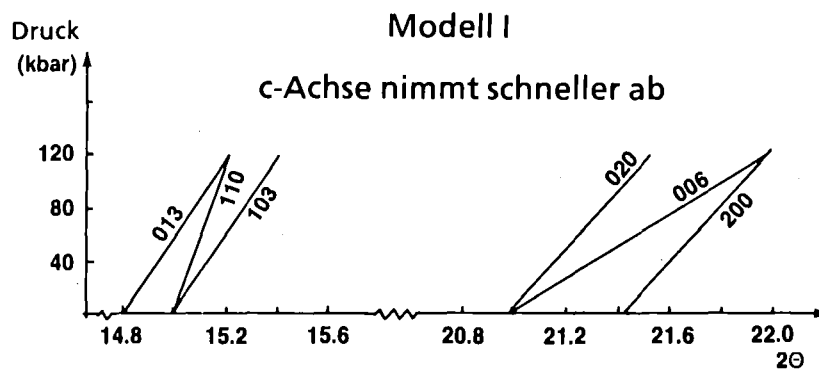


Bild 41 Reflexverschiebung aufgrund des angelegten äußeren Druckes
Modell I bzw. Modell II entsprechend

In Bild 41 sind die Auswirkungen der beiden Modelle gezeigt.

Ist Modell I zutreffend, so verschieben sich 013-, 103- und 006- Reflex stärker als 110-, 020-, und 200-Reflex.

Gibt jedoch Modell II die Sachlage richtig wieder, so wird bei den Reflexen 013-, 110-, und 020 eine stärkere Reflexverschiebung erwartet als bei 103-, 006- und 200-Reflex.

Weitere Aussagen über die Gitterkonstanten sind nur unter Berücksichtigung der beiden Modelle möglich.

VII.4 Kompressionsmodul und Gitterkonstanten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ unter Druck

Wie in VII.3 gezeigt wurde, ist eine Aussage über das Verhalten der Gitterkonstanten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ unter Druck nur unter Berücksichtigung zweier Modelle möglich. Entweder die c-Gitterkonstante (Modell I) oder die b-Gitterkonstante (Modell II) gibt unter Druck schneller nach als die jeweils anderen Gitterparameter. In Bild 42 sind die Gitterkonstanten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$,

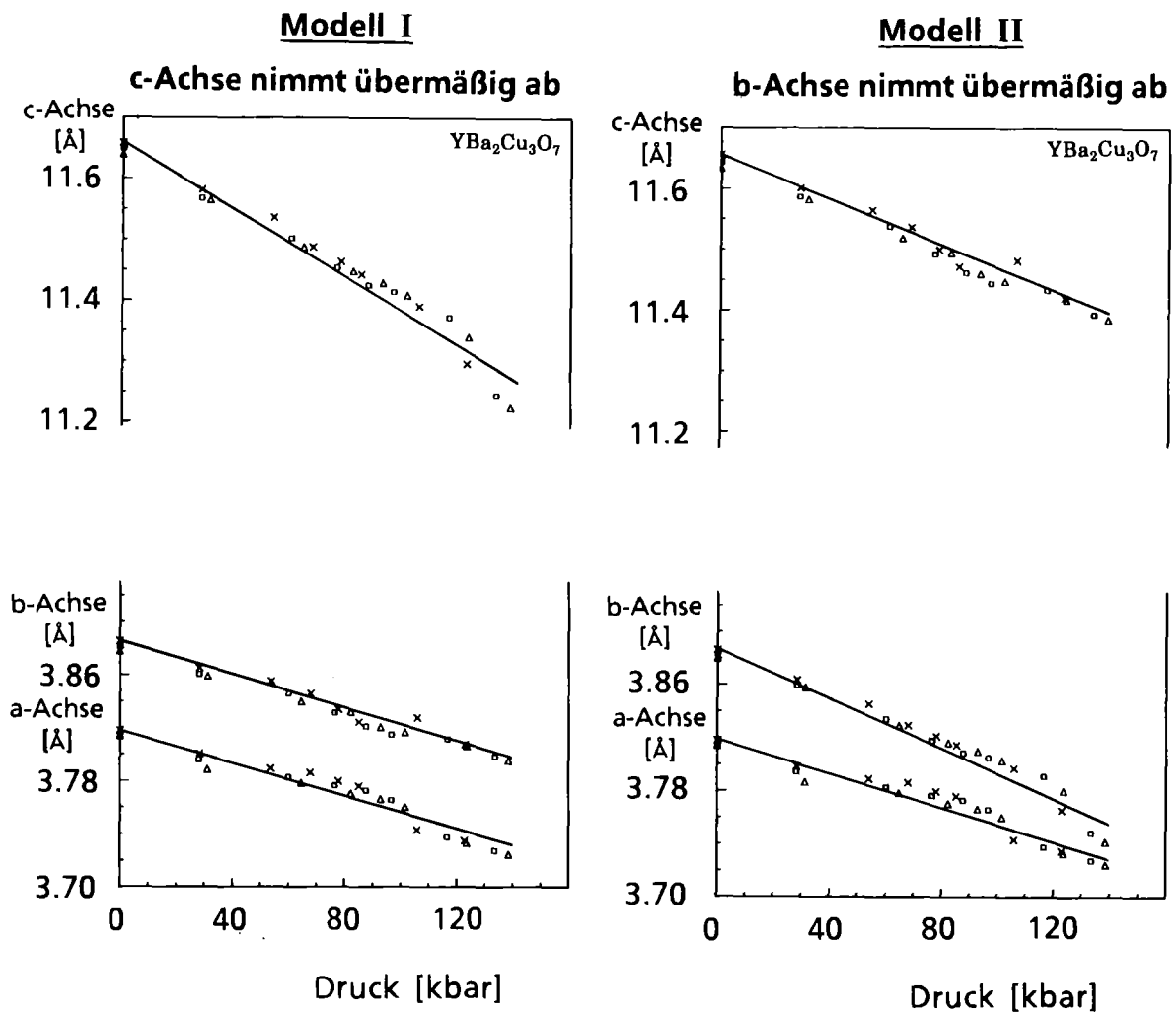


Bild 42 Gitterkonstanten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ entsprechend Modell I bzw. Modell II für verschiedene Temperaturen (x = 300 K), (□ = 150 K), (Δ = 15 K)

als Funktion des Druckes für die beiden Modelle aufgetragen. In der Darstellung nach Modell I ist der parallele Verlauf der a- und b- Gitterkonstante deutlich sichtbar. Dieses Modell wird durch die überproportionale Abnahme der c-Gitterkonstante beim Abkühlen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ gestützt [38]. Die fehlenden Sauerstoff-Atome in der Yttrium-Ebene, die den degenerierten Sauerstoff-Oktaedern die Stabilität in c-Richtung nehmen, lassen eine mögliche überproportionale

Abnahme der c-Gitterkonstante unter Druck ebenfalls wahrscheinlich erscheinen. Weiter erstaunt die Feststellung, daß die c-Gitterkonstante beim Sauerstoff-Beladen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ kräftig abnimmt [101,102], obwohl das hinzukommende Sauerstoff-Atom in der b-Achsenrichtung in die Einheitszelle eingebaut wird. Diese extreme Empfindlichkeit der Einheitszelle in c-Achsenrichtung könnte ebenfalls die Annahme einer überproportionalen Abnahme der c-Gitterkonstante bei zunehmendem Druck unterstützen.

Ist jedoch Modell II zutreffend, so ergibt sich mit wachsendem Druck eine Annäherung von a- und b-Achse, so daß man schließlich bei hohem Druck eine pseudo-tetragonale Einheitszelle erhalten wird. Allerdings fällt es schwer dieses Modell durch schlüssige Argumente zu stützen, sind doch gerade in Richtung der b-Achse die Ketten-Sauerstoff Atome integriert worden. Hierbei ist es jedoch erstaunlich, daß die zusätzlichen Sauerstoff Atome eine so kleine Aufweitung des Gitterparameters in b-Achsenrichtung zur Folge haben. Sollte bei sehr hohen Drücken eine Angleichung von a- und b-Gitterparameter erfolgen, müßten zum Aufbau einer echt tetragonalen Phase zusätzlich die Ketten-Sauerstoff Atome umverteilt werden, so daß sie nicht mehr nur in b-Achsenrichtung angeordnet sind.

Obwohl die Argumente für eine übermäßige Abnahme der c-Gitterkonstante (Modell I) sprechen, läßt sich eine übermäßige Gitterkonstanten-Reduktion in b-Richtung (Modell II) nicht ausschließen.

Tabelle I zeigt die Gitterparameter des orthorhombischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bei drei verschiedenen Temperaturen bei Normaldruck. Mittels Neutronenstreuung und Röntgenstreuung durchgeführte Gitterparameterbestimmungen ohne Druckvariation [38] ergaben Werte, die in ausgezeichneter Übereinstimmung mit unseren Resultaten bei Normaldruck stehen.

Temperatur	a-Achse [Å]	b-Achse [Å]	c-Achse [Å]
300 K	3.818	3.885	11.667
150 K	3.813	3.881	11.641
15 K	3.810	3.879	11.629

Tabelle I: Gitterparameter von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
bei verschiedenen Temperaturen

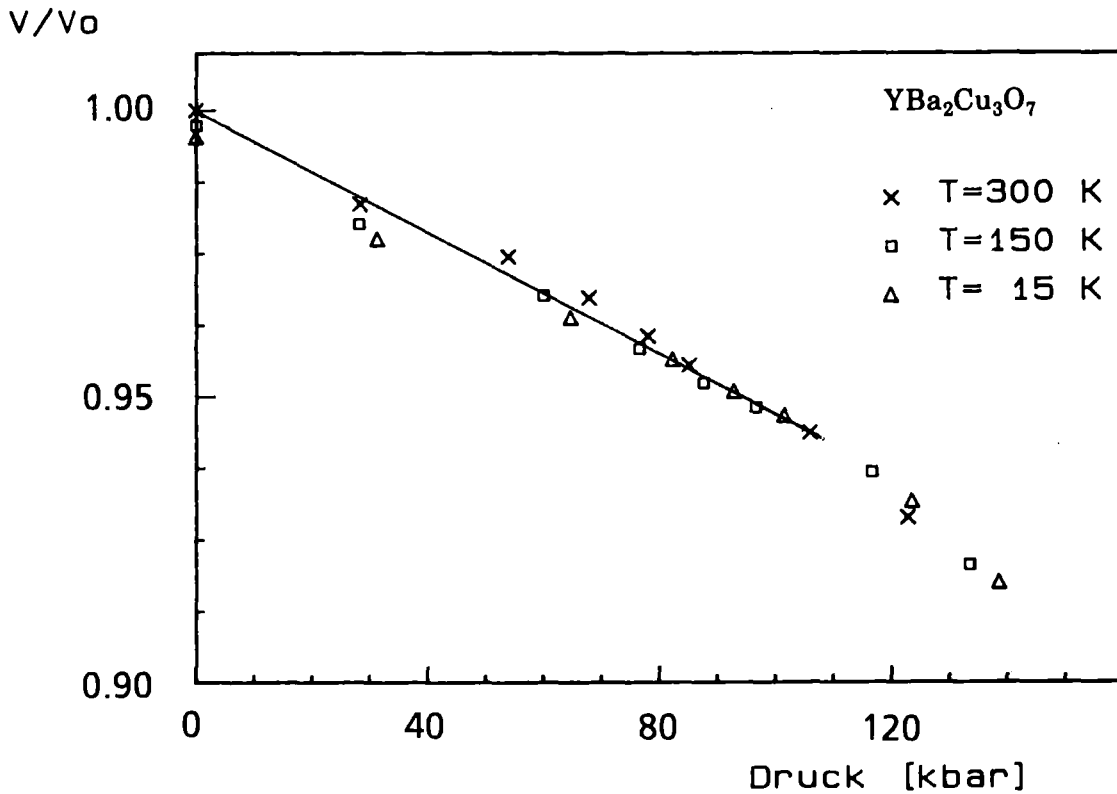


Bild 43 Normiertes Volumen von YBa₂Cu₃O₇ in Abhängigkeit des Druckes bei 300 K (x), 150 K (□) und 15 K (△)

Unabhängig von dem verwendeten Modell ergibt sich nahezu dieselbe Druckabhängigkeit des Volumens der Einheitszelle. Bild 43 gibt die Volumenabnahme von YBa₂Cu₃O₇ unter Druck wieder, woraus man einen Kompressionsmodul von 1800 +/- 150 kbar bei 300 K erhält. Bei 15 K zeigt sich das Material geringfügig härter. Die Zunahme der Steigung in Bild 43 bei ca. 120 kbar überrascht, würde man mit wachsendem Druck doch eher eine Abnahme der Steigung infolge der abnehmenden Kompressibilität bei wachsenden Drücken erwarten. Andererseits müssen wir berücksichtigen, daß mit wachsendem Druck die Güte der auswertbaren Reflexe sinkt. Dies bedingt ein Anwachsen des Meßfehlers bei hohen Drücken, insbesondere bei einem orthorhombischen System, bei dem drei unabhängige Gitterkonstanten zu bestimmen sind. Somit sind die in Bild 43 sichtbaren Abweichungen bei hohen Drücken nicht signifikant.

VIII. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die durchgeführten Messungen an den Proben der 40 K bzw. 90 K Materialien $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ bzw. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zeigen, daß deren Kompressionsmodule in dem für Perowskite typischen Bereich von 1700-2000 kbar [77] liegen.

Für $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ergibt sich ein Kompressionsmodul von 1700 kbar. Dieser Wert liegt an der unteren Grenze des für Perowskite angegebenen Bereiches von 1700-2000 kbar, worin sich die Destabilisierung des Gitters durch die nicht vollständige Vernetzung durch Sauerstoff-Oktaeder zeigt. Die Ersetzung von Lanthan durch Strontium in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ stabilisiert die tetragonale Phase bei Normaldruck bis zu tiefsten Temperaturen [38] und bestimmt die Stärke des T_c -Anstieges unter Druck [19]. Die durchgeführten Messungen an $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ zeigen eine gleichmäßige Verkleinerung der Einheitszelle bei wachsendem Druck, so daß die tetragonale Struktur auch bei höheren Drücken im Temperaturbereich von 300 K bis 15 K erhalten bleibt.

Die Ergebnisse der Messungen am 90 K-Material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ergeben einen Kompressionsmodul von 1800 kbar, wobei sich eine Asymmetrie in der Reduktion der Gitterparameter a, b und c ergibt. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen eine übermäßige Gitterparameterreduktion in b- oder in c-Richtung.

Die orthorhombische Phase ist unter Normaldruck im gesamten Temperaturbereich von 300 K bis 15 K stabil. Bei höheren Drücken könnte eine pseudo-tetragonale Phase erreicht werden, vorausgesetzt die Ergebnisse werden in Richtung einer übermäßigen b-Gitterparameterreduktion gedeutet.

Im Gegensatz hierzu führt die naheliegende Annahme einer übermäßigen Reduktion der Gitterkonstante in c-Richtung dazu, daß die orthorhombische Phase im gesamten untersuchten Druckbereich erhalten bleibt.

Um die experimentellen Ergebnisse in den richtigen Rahmen zu stellen, soll zunächst kurz auf Eigenschaften der "herkömmlichen" Supraleiter eingegangen werden.

Bei den bekannten A-15 Supraleitern wird neben zahlreichen anderen Anomalien ein durch die Elektron-Phonon-Kopplung hervorgerufenen "Weichwerden" der Phononen bei tiefen Temperaturen beobachtet [103]. Bei V_3Si und Nb_3Sn führt eine damit verbundene Abnahme des Schermoduls [104-106] zu einer Umwandlung von der kubischen zur tetragonalen Phase [107,108].

Die überaus hohen T_c -Werte der neu entdeckten keramischen Supraleiter ließen ein starkes "Weichwerden" der Phononen erwarten, womit Änderungen in der Struktur verbunden sein könnten. Diese Annahme setzt allerdings voraus, daß auch bei den neuen Supraleitern die Elektron-Phonon-Wechselwirkung für die Supraleitung verantwortlich ist.

Die vorliegenden Daten zeigen jedoch eine erstaunliche Stabilität der Hoch- T_c -Phasen, da sowohl bei tiefen Temperaturen als auch bei Drücken bis über 100 kbar keine Phasentransformation gefunden wurde. Untersuchungen der Phononenzustandsdichte bei Normaldruck zeigten ebenfalls keine auffälligen Änderungen des Phononenspektrums beim Abkühlen [109]. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß die Phononen bei den neuen keramischen Supraleitern nicht die Schlüsselrolle spielen, die sie bislang in der Supraleitung innehatten. Zwar zeigt $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ einen Isotopeneffekt [110-112], aber bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ fehlt dieser Isotopeneffekt völlig [113-116]. Vor allem aber das überaus hohe T_c von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und artverwandten Systemen, bei denen Yttrium durch andere Seltene Erden ersetzt wurde [78-80,101,117,118], läßt sich im Rahmen der herkömmlichen BCS-Theorie mit ausschließlicher Elektron-Phonon-Kopplung nicht mehr erklären.

Da offensichtlich die Elektron-Phonon-Wechselwirkung im Rahmen der Standard-BCS-Theorie nicht mehr ausreicht, um die hohen Sprungtemperaturen zu erklären, wird eine Vielfalt von anderen Mechanismen vorgeschlagen, die, zumeist additiv zur Elektron-Phonon-Kopplung, zu einer stärkeren attraktiven Wechselwirkungen führen könnten.

Da eine der auffälligen Eigenschaften der neuen keramischen Supraleiter der enorm große Anstieg von T_c unter Druck ist, kann dieser experimentelle Befund zur Bewertung der verschiedenen theoretischen Modelle herangezogen werden. In der Arbeit von R.Griessen [119] wird der Einfluß des Druckes auf T_c für verschiedene Modelle untersucht. Hierbei wird darauf hingewiesen, daß ein bipolaronisches Modell [120] oder auch Modelle auf der Basis des Resonating-Valence-Bond Modelles [121-123] eine Erklärung für den T_c Anstieg geben könnten, ohne völlig unrealistische Annahmen machen zu müssen.

Da zum jetzigen Zeitpunkt allerdings für jedes der hier genannten Modelle stützende Argumente ins Feld geführt werden können und zudem die verschiedensten Ansätze anderer Modelle diskutiert werden, ist eine abschließende Wertung der hier vorgestellten Ergebnisse sicherlich erst im Zusammenhang mit anderen Ergebnissen bzw. zukünftigen Einsichten in die Natur der bei den keramischen Oxid-Supraleitern vorliegenden Mechanismen möglich.

IX. Anhang

Der Zusammenhang zwischen Reflex-Intensitäten und Gitterstruktur

Die Intensität der einzelnen Reflexe mit den Millerschen Indizes h, k, l ergibt sich zu

$$I(h, k, l) = \left| F(h, k, l) \right|^2$$

wobei $F(h, k, l)$ der Strukturfaktor ist, der sich aus der Summe der Produkte zwischen geometrischem Strukturfaktor n_p und den atomaren Streufaktoren f_p für die t verschiedenen Atomsorten in der Elementarzelle ergibt.

$$F(h, k, l) = \sum_{p=1}^t f_p \cdot n_p$$

Der geometrische Strukturfaktor n_p hängt hierbei von den Koordinaten (x_j, y_j, z_j) des j -ten Atoms der Sorte p ab. Hierbei wird über alle m Atome der p -ten Sorte in der Elementarzelle summiert.

$$n_p(h, k, l) = \sum_{j=1}^m \exp[2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)]$$

Somit ergibt sich insgesamt:

$$I(h, k, l) = \left| \sum_{p=1}^t f_p \cdot \sum_{j=1}^m \exp[2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)] \right|^2$$

X. Literaturhinweise

- [1] J.G.Bednorz, K.A. Müller, Z.Phys.B 64, 189 (1986)
- [2] S.Uchida, H.Takagi, K.Kitazawa, S.Tanaka Jap.J.Appl.Phys. 26, L1 (1987)
- [3] H.Takagi, S.Uchida, K. Kitazawa, S.Tanaka Jap. J. Appl. Phys. 26, L123 (1987)
- [4] A. Khurana Physics Today, 17, April (1987)
- [5] C.W.Chu, P. H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J.Huang, Y.Q. Wang, Phys.Rev Lett. 58, 405 (1987)
- [6] J.V.Yakhmi, I.K.Gopalakrishnan, L.C.Gupta, A.M.Umarji, R.Vijayaraghavan, R.M.Iyer Phys.Rev. B 35 (13), 7122 (1987)
- [7] K.Kishio, K.Kitazawa, N.Sugii, S.Kanbe, K.Fueki, H.Takagi, S.Tanaka subm. to Chemistry lett.
- [8] M. Sato, S.Shamoto, M.Onoda, K. Imaeda, H.Inokuchi, S.Hosoya, Solid State Comm. 62 (2), 85 (1987)
- [9] R.J.Cava, R.B. van Dover, B.Batlogg, E.A.Rietman Phys.Rev.Lett. 58, 408 (1987)
- [10] W.K.Kwok, G.W.Crabtree, D.G. Hinks, D.W.Capone, J.D.Jorgensen, K.Zhang, Phys.Rev.B 35 (10), 5343 (1987)
- [11] C.Politis, J.Geerk, M.R.Dietrich, B.Obst, Z.Phys B, 66, 141 (1987)
- [12] R.J.Cava, A.Santoro, D.W.Johnson, Jr. and W.W. Rhodes Phys.Rev.B,35, 6716 (1987)
- [13] H.Takagi, S.Uchida, K.Kitazawa, S.Tanaka, subm. to Jap.J.Appl.Phys.lett.
- [14] J.D.Jorgensen, H.B.Schuttler, D.G.Hinks, D.W.Capone II, K.Zhang, M.B.Brodsky, D.J.Scalapino Phys.Rev.Lett. 58, 1024 (1987)
- [15] M.Onoda,S.Shamoto,M.Sato, S.Hosoya Jap.Journ.Appl.Phys. Pt.2, 26, 363 (1987)
- [16] M.R.Dietrich, W.H.Fietz, J.Ecke, B.Obst, C.Politis Z.Phys.B, 66, 283 (1987)
- [17] C.Allgeier, J.S.Schilling, H.C.Ku,P.Klavins, R.N.Shelton Solid State Comm. Vol 64, No2, 227 (1987)
- [18] M.Sato, M.Onoda, S.Shamoto, S.Hosoya, Y.Maruyama Preprint
- [19] J.E.Schirber, E.L.Venturini,J.F.Kwak, D.S.Ginley, B.Morosin J.Mater.Res. 2(4), 421 (1987)
- [20] M.K. Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L.Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W.Chu, Phys.Rev.Letters 58, 408,(1987)
- [21] J.Akimitsu, T.Ekino, H.Sawa, K.Tomimoto, T.Nakamichi, M.Oshiro, Y.Matsubara, H.Fujiki, N.Kitamura Jap.J.Appl.Phys. Pt.2, 26(4), 449 (1987)

- [22] L.C.Bourne, M.L.Cohen, W.N.Creager, M.F.Crommie, A.M.Stacy, A.Zettl, M.L.Cohen, A.M.Stacy Phys.Lett.A 120(9), 494 (1987)
- [23] S.Hikami, T.Hirai, S.Kagoshima Jap.J.Appl.Phys. Pt.2, 26(4), 314 (1987)
- [24] K.Kitazawa, K.Kishio, H.Takagi, T.Hasegawa, S.Kanbe, S.Uchida, S.Tanaka, K.Fueki Jap.J.Appl.Phys. Pt.2, 26(4), 339 (1987)
- [25] H.Takagi, S.I.Uchida, K.Kishio, K.Kitazawa, K.Fueki, S.Tanaka Jap.J.Appl.Phys. Pt.2, 26(4), 320 (1987)
- [26] K.Takita, T.Ipposhi, T.Uchino, T.Gochou, K.Masuda Jap.J.Appl.Phys. Pt.2, 26(4), 506 (1987)
- [27] J.M.Tarascon, L.H.Greene, W.R.McKinnon, G.W.Hull Phys.Rev.B 35(13), 7249 (1987)
- [28] C.Politis, J.Gerrk, M.Dietrich, B.Obst, H.L.Luo Z.Phys.B 66, 279 (1987)
- [29] R.J.Cava, B.Batlogg, R.B.van Dover, D.W.Murphy, S.Sunshine, T.Siegrist, J.P.Remeika, E.A.Rietman, S.Zahurak, G.P.Espinosa Phys.Rev.Lett. 58, 1676 (1987)
- [30] Y. LePage, W.R.McKinnon, J.M.Tarascon, L.H.Greene, G.W.Hull, D.M.Hwang Phys.Rev. B 35(13), 7245 (1987)
- [31] P.M.Grant, R.B.Beyers, E.M.Engler, G.Lim, S.S.P.Parkin, M.L.Ramirez, V.Y.Lee, A.Nazzal, J.E.Vazquez, R.J.Savoy Phys.Rev.B 35(13), 7242 (1987)
- [32] D.G.Hinks, L.Soderholm, D.W.Capone II, J.D.Jorgensen, I.K.Schuller, C.U.Segre, K.Zhang, J.D.Grace Appl.Phys.Lett. 50(23), 1688 (1987)
- [33] M.A.Beno, L.Soderholm, D.W.Capone II, D.G.Hinks, J.D.Jorgensen, J.D.Grace, I.K.Schuller, C.U.Segre, K.Zhang, Appl.Phys.Lett. 51(1), 57 (1987)
- [34] K.Semba, S.Tsurumi, M.Hikita, T.Iwata, J.Noda, S.Kurihara Jap.J.Appl.Phys. Pt.2, 26(4), 429 (1987)
- [35] J.Z.Liu, G.W.Crabtree, A.Umezawa, Li Zongquan Preprint
- [36] T.Siegrist, S.Sunshine, D.W.Murphy, R.J.Cava, S.M.Zahurak Phys.Rev.B 35(13), 7137 (1987)
- [37] M.A.Beno, L.Soderholm, D.W.Capone II, D.G.Hinks, J.D.Jorgensen, I.K.Schuller Appl.Phys.Lett. 51(1), 57 (1987)
- [38] J.J.Capponi, C.Chailout, A.W.Hewat, P.Lejay, M.Marezio, N.Nguyen, B.Raveau, J.L.Soubeyroux, J.L.Tholence, R.Tournier subm. to Europhys. Lett.
- [39] R.Beyers, G.Lim, E.M.Engler, R.J.Savoy Appl.Phys.Lett. 50(26), 1918 (1987)
- [40] S.Sato, I.Nakada, T.Kohara, Y.Oda Jap.J. Appl.Phys. 26, No.5, L663 (1987)
- [41] F.Beech, S.Miraglia, A.Santoro, R.S.Roth Phys.Rev.B 35(16), 8778 (1987)
- [42] W.I.F.David, W.T.A.Harrison, J.M.F.Gunn, O.Moze, A.K.Soper, P.Day, J.D.Jorgensen, D.G.Hinks, M.A.Beno, L.Soderholm, D.W.Caopone II, I.K.Schuller, C.U.Segre, K.Zhang, J.D.Grace Nature, Vol 327, 310 (1987)

- [43] M.R.Dietrich, W.H.Fietz, J.Ecke Proceedings of LT XVIII, Kyoto (1987)
Jap.J. of Phys., 26 (1987) Suppl 26-3, S. 1113
- [44] J.E.Schirber, D.S.Ginley, E.L.Venturini, B.Morosin Phys.Rev.B 35(16), 8709 (1987)
- [45] B.Okai, K.Takahashi, M.Ohta
Jap.J.Appl.Phys. Pt.2 26(5), 820 (1987)
- [46] H.Yoshida, H.Morita, K.Noto, T.Kaneko, H.Fujimori Preprint
- [47] H.A.Borges, R.Kwok, J.D.Thompson, G.L.Wells, J.L.Smith, Z.Fisk, D.E.Peterson
Phys.Rev.B 36(4), 2404 (1987)
- [48] A.Driessen, R.Driessen, H.Hemmes, H.Koeman, J.Rector, P.H.Kes, Proceed. of XIth
AIRAPT Int. High Pressure Conf., Kiev, USSR, (1987)
- [49] L.F.Mattheiss, D.R.Hamann Sol. State Comm. 63(5), 395 (1987)
- [50] W.Weber Phys.Rev.Lett. 58, 1371 (1987)
- [51] T.Fujiwara, Y.Hatugai Jap.J.Appl.Phys. 26,5, 716 (1987)
- [52] H.K. Onnes, Comm.Leiden 120 b (1911)
- [53] W.Meissner, R.Ochsenfeld, Naturwissenschaften 21, 787 (1933)
- [54] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, Phys.Rev. 108, 1175 (1957)
- [55] W. Buckel, Supraleitung, Physik Verlag Weinheim, (1984)
- [56] R. Neff, Grundlagen und Anwendungen der Röntgen-Feinstruktur Analyse,
R.Oldenbourg Verlag München (1962)
- [57] W.Kleber, Einführung in die Kristallographie, VEB Verlag Technik, Berlin, (1956)
- [58] Spektrum der Wissenschaft, 104, Juni 1986
- [59] D.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Foreman J. Appl. Phys. 46, 6 (1975)
- [60] R. Keller, W.B. Holzapfel, R.Keller, Rev. Sci. Instr. 48, 517 (1977)
- [61] W.H. Fietz, M.R. Dietrich, H. Wühl wird veröffentlicht
- [62] MBraun, Garching, Analytentechnische Mitteil. Nr.271
- [63] D.L. Decker, J. Appl. Phys. 42, 3239 (1971)
- [64] W.J. Carter High Temperatures- High pressures 5, 313 (1975)
- [65] W.H. Fietz, M.R. Dietrich, H. Wühl wird veröffentlicht
- [66] E.Thorwarth, Report KfK 3139 (1981), Dissertation Univ. Karlsruhe
- [67] R. Weidemann, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (IEKP) und
Kernforschungszentrum Karlsruhe (ITP) (1981)
- [68] M. Dietrich, H.Schneider, E.Thorwarth, R.Weidemann, Proc. of the 4th Conf. on
Superconductivity in d- and f-Band Metals, 45 (1982)

- [69] H.Schneider, Dissertation, Universität Karlsruhe (1983)
- [70] G.Barent, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1984)
- [71] G.Barent, M.Dietrich, W.H. Fietz, High Temperatures- High Pressures, 16, 521 (1984)
- [72] C.Politis, M.R.Dietrich, G.M.Friedmann, J.Geerk, S.M.Green, R.Hu, S.Hüfner, C.Jiang, W.Krauss, H.Küpfer, H.Leitz, G.Linker, H.L.Luo, Yu. Mei, O.Meyer, B.Obst, P.Steiner, H.Wühl Proc. of Symposium High Temperature Superconductors, D.U.Gubser, M.Schluter, (Eds.) Spring Meeting of the MRS Anaheim (1987), S.141
- [73] R.Flükiger 1st European Workshop on High Critical Temperature Superconductors and Potential Applications, Genua (Juli 1987)
- [74] C.Politis, KfK Nachrichten Jahrgang19, 3 ,119 (1987)-
- [75] R.M.Fleming, B.Batlogg, R.Cava, E.A.Rietman Phys.RevB 35(15) , 7203 (1987)
- [76] J.M.Tarascon, L.H.Greene, W.R.McKinnon, G.W.Hull, T.H.Geballe Science,Vol.235, 1373 (1987)
- [77] R.N.Shelton, D.-C.Johnston, H.Adrian Sol.State Comm. 20, 1077 (1976)
- [78] Z.Fisk, J.D.Thomson, E.Zierngiebel, J.L.Smith, S.-W. Cheong Preprint
- [79] P.H.Hor, R.L.Meng, Y.Q.Wang, L.Gao, Z.J.Huang, J.Bechthold, K.Forster, C.W.Chu Phys.Rev.Lett. 58 (18), 1891 (1987)
- [80] J.O.Willis, Z.Fisk, J.D.Thompson, S-W. Cheong, R.M. Aikin, J.L.Smith, E.Zirngiebel Preprint
- [81] P.Strobel, J.J.Capponi, C.Chailout, M.Marezio, J.L.Tholence Nature Vol.327(6120) , 306 (1987)
- [82] A.Santoro, S.Miraglia, F.Beech Preprint
- [83] A.J.Panson,, A.I.Braginski, J.R.Gavaler, J.K.Hulm, M.A.Janocko, H.C.Pohl, A.M.Stewart, J.Talvachio, G.R.Wagner Phys.Rev.B 35(16), 8774 (1987)
- [84] R.B.Beyers, G.Lim, E.M.Engler, V.Y.Lee, M.L.Ramirez, R.J.Savoy, R.Jacowitz, T.M.Shaw, S.LaPlaca, R.Boehme, C.C.Tsuei, S.I.Park, M.W.Shafer, W.J.Gallagher Appl.Phys.Lett. 51(8), 614 (1987)
- [85] P.K.Gallagher, H.M. O'Bryan, S.A.Sunshine, D.W.Murphy Preprint
- [86] J.D.Jorgensen, M.A.Beno, D.G.Hinks, L.Soderholm, K.J.Volin, R.L.Hitterman, J.D.Grace, I.K.Schuller C.U.Segre, K.Zhang, M.S.Kleefisch Preprint
- [87] Y.Kubo, T.Yoshitake, J.Tabuchi, Y.Nakabayashi, A.Ochi, K.Utsumi, H.Igarashi, M.Yonezawa Jap.J.Appl.Phys Pt.2, 26(5), 768 (1987)
- [88] H.Takagi, S.Uchida, H.Iwabuchi, H.Eisaki, K.Kishio, K.Kitazawa, K.Fueki, S.Tanaka Preprint
- [89] J.D.Jorgensen, B.W.Veal, W.K.Kwok, G.W.Crabtree, A.Umezawa, L.J.Nowicki, A.P.Paulikas Phys.Rev.B, 36, Vol 10, 5731 (1987)

- [90] R.J.Cava, B.Batlogg, C.H.Chen, E.A.Rietman, S.M.Zahurak, D.Werder Phys.Rev B, 36, Vol 10, 5719 (1987)
- [91] B.Renker, I.Apfelstedt, H.Küpfer, C.Politis, H.Rietschel, W.Schauer, H.Wühl, U.Gottwick, H.Kneissel, U.Rauchschwalbe, H.Spille, F.Steglich Proceed. of 18th Intern.Conf. of Low Temp. Physics, Kyoto (1987), Jap.J. of Phys., 26 (1987) Suppl.26-3 S.1169
- [92] T.R.Dinger, T.K.Worthington, W.J.Gallagher, R.L.Sandstrom Phys.Rev.Lett. 58(25), 2687 (1987)
- [93] T.P.Orlando, K.A.Delin, S.Foner, E.J.McNiff, J.M.Tarascon, L.H.Greene, W.R.McKinnon, G.W.Hull Phys.Rev.B 36(4) 2394 (1987)
- [94] M.R.Dietrich, W.H.Fietz, J.Ecke, B.Runtsch KfK Nachrichten, Jahrgang 19, 3, 119 (1987)
- [95] M.B.Maple, Y.Dalichaouch, J.M.Ferreira, R.R.Hake, S.E.Lambert, B.W.Lee, J.J.Neumeier, M.S.Torikachvili, K.N.Yang, H.Zhou, Z.Fisk, M.W.McElfresh, J.L.Smith Preprint
- [96] X.Cai, R.Joynt, D.C.Larbalestier Phys.Rev.Lett. 58(26), 2798 (1987)
- [97] C.Y.Huang, L.J.Dries, P.H.Hor, R.L.Meng, C.W.Chu, R.B.Frankel Preprint
- [98] H.Ihara, N.Terada, M.Jo, M.Hirabayashi, M.Tokumoto, Y.Kimura, T.Matsubara, R.Sugise Preprint
- [99] S.R.Ovshinsky, R.T.Young, D.D.Allred, G.DeMaggio, G.A.Van der Leeden Phys.Rev.Lett. 58(24), 2579 (1987)
- [100] J.B.Torrance, E.M.Engler, V.Y.Lee,, A.I.Nazzal, Y.Tokura, M.L.Ramirez, J.E.Vazquez, R.D.Jacowitz, P.M.Grant Preprint
- [101] J.M.Tarascon, L.H.Greene, W.R.McKinnon, G.W.Hull, E.M.Vogel Phys.Rev. B 36(1), 226 (1987)
- [102] G.Roth, B.Renker, G.Heger, M.Hervieu, B.Domenges, B.Raveau, Z.Phys B 69, 53 (1987)
- [103] L.R.Testardi, Physics acoustics, Eds. Mason & Thurston, Academic Press New York Vol 10, P. 193 (1973)
- [104] L.R.Testardi, T.B.Bateman Phys.Rev 1954, 402 (1967)
- [105] W.Rehwald Phys.Lett. 27A, 287 (1968)
- [106] W.Rehwald Phys.Rev. B 6, 363 (1972)
- [107] R.W.Batterman, C.S.Barrett Phys.Rev. 145, 296 (1966)
- [108] R.Mailfert, R.W.Batterman, J.J.Hanak Phys.Lett. 24A, 315, (1967)
- [109] B.Renker, D.Ewert, E.Gehring, F.Gompf, W.Reichardt KfK Nachrichten, Jahrgang 19, 3, 119 (1987)
- [110] T.A.Faltens, W.K.Ham, S.W.Keller, K.J.Leary, J.n.Miachales, A.M.Stacy, H.C.zur Loye, D.E.Morris, T.W.Barbeell, L.C.Bourne, M.L.Cohen, S.Hoen, A.Zettl Phys.Rev. Lett. 59 (8), 915 (1987)
- [111] M.L.Cohen, D.E.Morris, A.Stacy, A.Zettl Preprint

- [112] S.Hosoya, S.Shamoto, M.Onoda,M.Sato Jap.J.Appl.Phys. Pt.2, 26(4), 456 (1987)
- [113] L.C.Bourne, M.F.Crommie, A.Zettl,H.C.z.Loye ,S.W.Keller, K.L.Leary, A.M.Stacy,K.J.Chang, M.L.Cohen D.E.Morris Phys.Rev.Lett. 58 (22), 2337 (1987)
- [114] M.L.Cohen, D.E.Morris, A.Stacy, A.Zettl Preprint
- [115] D.E.Morris, U.M.Scheven, L.C.Bourne, M.L.Cohen, M.F.Crommie, A.Zettl Preprint
- [116] L.C.Bourne, A.Zettl, T.W.Barbee III, M.L.CohenPhys.Rev.B 36(7) 39990 (1987)
- [117] S.Hosoya, S.Shamoto, M.Onoda,M.Sato Jap.J.Appl.Phys. Pt.2, 26(4), 325 (1987)
- [118] B.Batlogg, R.J.Cava, A.Jayaraman,, R.B.van Dover, G.A.Kourouklis, S.Sunshine, D.W.Murphy, L.W.Rupp, H.S.Chen, A.White, K.T.Short, A.M.Mujisce, E.A.Rietman Phys Rev.Lett. 58 (22) , 2333 (1987)
- [119] R.Griessen Phys.Rev B, 36, Vol 10, 5284 (1987)
- [120] A.S.Alexandrov, J.Ranninger, S.Robaskiewicz, J.Magn.Mater. 63 & 64, 420 (1987)
- [121] P.W.Anderson, Science 235, 1996 (1987)
- [122] H.Fukuyama, K.Yoshida, Jap.J.Appl.Phys. 26, L371 (1987)
- [123] M.Cyrot Solid.State Comm. 62, 821 (1987)