

KfK 4753
Juli 1990

**Einfluß von
Zn- und Fe-Dotierungen auf
supraleitende Eigenschaften
des Systems $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

R. Ahrens
Institut für Technische Physik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Technische Physik

KfK 4753

**Einfluß von Zn- und Fe-Dotierungen auf supraleitende Eigenschaften des
Systems $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ***

Ralf Ahrens

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

*Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Einfluß von Zn- und Fe-Dotierungen auf supraleitende Eigenschaften des Systems $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Zwei Serien von Zn- und Fe-dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen wurden nach einem einheitlichen Präparationsverfahren hergestellt. Begleitende Neutronendiffraktionsuntersuchungen zeigten, daß sowohl Zink als auch Eisen das Kupfer auf den Cu(1)- und den Cu(2)-Plätzen der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Struktur ersetzen, wobei der Cu(1)-Kettenplatz leicht bevorzugt wird.

Obwohl es Unterschiede in der T_c -Unterdrückung durch Zn- oder Fe-Dotierung gibt, zeigen sich in der spezifischen Wärme Gemeinsamkeiten. Mit ansteigender Dotierung wird eine starke Absenkung des Sprungs in der spezifischen Wärme bei T_c zusammen mit einem zusätzlichen linearen Term bei tiefen Temperaturen beobachtet. Bei Konzentrationen von mehr als 3 at.% tritt dagegen keine c_p -Anomalie bei T_c mehr auf. Da das Nichtverschwinden des Meißnersignals einen vollständigen Übergang in die Normalleitung ausschließt, wird die starke Absenkung des Sprungs in c_p bei T_c im Sinne einer energielückenlosen Supraleitung erklärt.

Influence of Zn and Fe Doping on the Superconducting Properties of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ System

Two series of Zn and Fe doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compounds have been prepared using standardized preparation conditions. Accompanying neutron diffraction experiments showed that both Zinc and Iron substitute for Copper at the Cu(1) and Cu(2) sites of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ structure with a small preference for the Cu(1) chain sites.

Though there are differences in the T_c suppression by Zinc and Iron doping there is a common behaviour of the specific heat. With increasing doping level a strong depression of the jump of the specific heat at T_c together with an additional linear term at low temperatures is observed. At concentrations of more than 3 at.% there is no c_p anomaly at T_c left. Since the non-zero Meißner effect excludes a complete normal state, the strong decrease of the jump of c_p at T_c is explained in terms of gapless superconductivity.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	5
2.	Spezifische Wärme	9
2.1	Allgemeines	9
2.1.1	Phononischer Anteil	10
2.1.2	Elektronischer Anteil	11
2.1.3	Elektronischer Anteil beim Supraleiter	12
2.1.4	Magnetische Beiträge	13
2.1.4.1	Schottky-Anomalie	13
2.1.4.2	Magnetische Ordnung	14
2.2	Meßverfahren	15
2.3	Experimenteller Aufbau	16
2.3.1	Kalorimeter zur Messung im Bereich 1.4 K bis 45 K	16
2.3.2	Kalorimeter zur Messung im Bereich 10 K bis 350 K	23
2.4	Thermometereichungen und Vorversuche	25
3.	Probenpräparation	27
3.1	Struktur	27
3.2	Probenherstellung	29
3.3	Herstellung der dotierten Verbindungen	31

4.	Probencharakterisierung	37
4.1	T _c -Bestimmung	37
4.2	Strukturuntersuchungen	44
4.3	EDX-Analyse	56
5.	Meßergebnisse	59
5.1	Undotiertes YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	59
5.2	Fremdphasen	65
5.3	Zn-dotiertes YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	72
5.4	Fe-dotiertes YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	80
6.	Diskussion	87
7.	Zusammenfassung	99
8.	Literaturverzeichnis	101

1. Einleitung

Seit Entdeckung der Supraleitung durch Kamerlingh Onnes (1911) wurde immer wieder versucht, neue Materialien mit höheren Sprungtemperaturen T_c zu finden [1]. So wurden zunächst metallische Elemente untersucht (mit $T_{c_{\max}} = 9.15$ K bei Niob), später kamen Legierungen und Verbindungen hinzu. Mitte der 80-iger Jahre galt Nb_3Ge als die Verbindung mit dem höchsten T_c von 23.2 K [2]. Eine weitere Steigerung schien nicht mehr möglich, zumal theoretische Überlegungen gegen eine Supraleitung über 30 K sprachen.

Neben Oxiden wie $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ mit einer Sprungtemperatur von 13 K [3] stellten verschiedene Hartstoffe, d.h. Metall-Karbide und -Nitride, noch eine Hoffnung dar, T_c weiter zu steigern. Insbesondere ergaben empirische [4] wie theoretische [5] Überlegungen, daß z.B. bei MoN eine Sprungtemperatur zwischen 25 K und ca. 29 K zu erwarten sei. Derartig hohe Werte konnten allerdings nicht bestätigt werden, vielmehr ergaben sich, abhängig von der jeweiligen Probenpräparation, deutlich niedrigere Werte [6,7].

1986 gelang Bednorz und Müller [8] ein Durchbruch, als sie im oxidischen System La-Ba-Cu-O Supraleitung bei ca. 35 K nachweisen konnten.

Nach anfänglicher Skepsis setzte eine rege Forschungstätigkeit ein, durch die die Ergebnisse von Bednorz und Müller schon bald bestätigt werden konnten [9,10]. Weitergehende Experimente zeigten, daß eine stabilere Phase erreicht werden kann, wenn anstelle des Bariums Strontium zur Dotierung des La_2CuO_4 verwendet wird; außerdem kann so die Sprungtemperatur auf rund 40 K gesteigert werden [11,12].

Chu et al. [10,13] zeigten, daß durch Anlegen eines hydrostatischen Drucks T_c weiter erhöht werden kann. Mit der Vorstellung, daß anstelle dieses von außen aufgeprägten Drucks auch ein innerer "chemischer" Druck günstig auf die Supraleitung wirken könnte, versuchten sie, anstelle des Lanthans andere Elemente mit einem geringeren Ionenradius in die Verbindung einzubauen. So erhielten sie beim System Y-Ba-Cu-O ein T_c von mehr als 90 K [14]. Allerdings stellte sich bald heraus, daß bei diesem Experiment eine neue Phase entstanden war, die als $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ identifiziert werden konnte [15,16]. Strukturuntersuchungen [16-22] ergaben, daß diese neue Verbindung wie auch schon das $La_{1-x}Sr_xCuO_4$ zur Klasse der Perowskite gehört, allerdings mit einer Einheitszelle, die dreimal so groß wie die der Lanthanverbindung ist. Anstelle einer CuO-Oktaederanordnung gibt es beim $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ zwei CuO-Pyramiden, die durch eine Yttriumlage voneinander getrennt sind, sowie eine zusätzliche Schicht mit CuO-Ketten.

Im Gegensatz zu den Lanthan-Verbindungen reagiert das Y-Ba-Cu-O-System sehr empfindlich auf den jeweiligen Sauerstoffgehalt. Bei maximaler Sauerstoffbeladung ($x_O=7$) erhält man ein T_C von rund 92 K, und das System liegt in einer orthorhombisch verzerrten Struktur vor. Wird der Sauerstoffgehalt reduziert, erfolgt um $x_O=6.5$ eine Phasentransformation in eine tetragonale Struktur, gleichzeitig gehen die supraleitenden Eigenschaften nach und nach verloren [20, 23], bis unterhalb von $x_O=6.4$ ein halbleitendes Verhalten zu beobachten ist. Bei der Suche nach dem für die Supraleitung verantwortlichen Mechanismus lag der Analogieschluß nahe, daß die CuO_2 -Ebenen, die eine ähnliche Struktur aufweisen wie der im La-Sr-Cu-O-System vorhandene Cu-O-Oktaeder, hierfür eine entscheidende Rolle spielen.

Erste Experimente untersuchten die Beeinflussung der Supraleitung durch die den CuO_2 -Schichten unmittelbar benachbarten Yttrium-Lagen. Dazu wurde das Yttrium durch andere Lanthanide ersetzt, wodurch der Abstand der beiden CuO_2 -Ebenen zueinander variiert werden kann und die CuO_2 -Schichten zusätzlich dem Einfluß magnetischer Momente ausgesetzt werden können. Überraschenderweise sind bei fast allen Substitutionen die Übergangstemperaturen T_C kaum niedriger als die des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Ausnahme bilden lediglich die Elemente Cer, Terbium und Praseodym, die keine supraleitenden Verbindungen dieses Typs bilden. Andererseits ist es auch möglich, daß wie z.B. beim Gadolinium die neu eingebauten Elemente bei tiefen Temperaturen (antiferro-) magnetisch ordnen, ohne daß die Supraleitung gestört wird [24].

Eine weitere Möglichkeit, den Einfluß der einzelnen Atome des Gitters auf die Supraleitung zu untersuchen, besteht in der partiellen Substitution des Kupfers. Die Cu-Ionen werden dabei teilweise durch andere 3d-Metalle ersetzt [25-32]. Die Interpretation der erhaltenen Ergebnisse wird erschwert, da die beiden kristallografisch unterschiedlichen Kupferplätze bei einer Substitution nicht zwangsläufig im gleichen Umfang besetzt werden müssen.

So zeigte sich bald [33-38], daß bei dreiwertigen Elementen wie z.B. Al, Co, Fe schon bei geringen Dotierungen ein Übergang von der orthorhombischen zu einer tetragonalen Phase erfolgt, wobei sich diese allerdings in ihrer c-Achsenlänge von der bekannten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ -Phase deutlich unterscheidet. Zweiwertige Elemente (Ni, Zn) zeigen dagegen keine derartige Phasentransformation. Da die orthorhombische Verzerrung durch die CuO-Ketten hervorgerufen wird, wurde angenommen, daß die dreiwertigen Dotierungselemente einen Cu-Platz in den Cu-O-Ketten bevorzugen, während die zweiwertigen Metallionen eher Cu in den CuO_2 -Ebenen ersetzen. Der Cu(2)-Ebenenplatz hat zwar keinen strukturellen Einfluß, dagegen wird aber ein stärkerer Einfluß auf

die supraleitenden Eigenschaften erwartet. Diese Annahme schien durch die deutlich stärkere T_c -Absenkung beim unmagnetischen, zweiwertigen Zink [39-53] als beim dreiwertigen, magnetischen Eisen [54-70] bestätigt zu sein.

Ein Vergleich von Daten über strukturelle und supraleitende Eigenschaften dotierter $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ -Verbindungen in der Literatur [102] zeigt allerdings erhebliche Differenzen und Widersprüche. Zudem sind manche Ergebnisse lediglich anhand einzelner Proben gewonnen worden. Dies erschwert den Versuch, ein umfassenderes Bild zu erhalten, da aufgrund der unterschiedlichen Präparationsbedingungen und der daraus resultierenden Eigenschaften die Einzelergebnisse nicht unmittelbar miteinander verglichen werden dürfen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Einfluß von Zink- und Eisen-Dotierungen auf die supraleitenden und strukturellen Eigenschaften des Systems $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ anhand einheitlich hergestellter Probenserien zu untersuchen. Die Untersuchungen der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen und im Bereich der Sprungtemperatur werden von an anderer Stelle durchgeführten Experimenten ergänzt. Neben magnetischen Messungen stehen Strukturuntersuchungen von Roth et al. [71, 72] im Vordergrund, bei denen besonderer Wert auf die Besetzung der Cu-Plätze durch die Dotierungselemente sowie auf die einzelnen Bindungsabstände gelegt wird.

2. Spezifische Wärme

2.1 Allgemeines

Führt man einer Substanz einen Energiebetrag dQ in Form von Wärme zu, so wird einerseits ihre innere Energie um den Betrag dE erhöht, andererseits kann mit einem Teil dieser zugeführten Energie durch eine Volumenänderung Arbeit dW verrichtet werden.

$$dQ = dE - dW \quad (2.1)$$

mit

$$dW = -p \cdot dV \quad (2.2)$$

Die Wärmekapazität C beschreibt, wie das System auf die zugeführte Energie reagiert:

$$C = \lim_{dT \rightarrow 0} \frac{dQ}{dT} \quad (2.3)$$

Dabei muß unterschieden werden, ob die Energiezufuhr so ausgeführt wird, daß das Probenvolumen erhalten bleibt ($dV = 0$), oder ob die Wärmezufuhr bei konstantem Druck erfolgt.

Für die spezifische Wärme c_v bei konstantem Volumen ergibt sich

$$c_v = \frac{dQ}{dT} = \frac{dE}{dT} \quad (2.4)$$

Sie ist die interessantere physikalische Größe, da sie direkt die Änderung der inneren Energie mit der Temperatur beschreibt.

Im allgemeinen ist dagegen nur die spezifische Wärme c_p bei konstanten Druck meßtechnisch zugänglich. Wegen der kleinen Volumenänderungen ist der Fehler bei tiefen Temperaturen jedoch gering [73].

Über die Beziehung

$$dQ = T \cdot dS = c_v \cdot dT \quad (2.5)$$

ist die spezifische Wärme mit der Entropie

$$S(T) = \int_0^T \frac{c_v}{T} dT, \quad (2.6)$$

verknüpft, so daß in einer Auftragung der Form c_p/T über T die Fläche unter der Kurve unmittelbar die Entropie angibt.

2.1.1 Phononischer Anteil

Nach dem Gleichverteilungssatz trägt jeder der 6 Freiheitsgrade eines Atoms in einem Festkörper mit $\frac{1}{2}k_B T$ zur inneren Energie bei, so daß die spezifische Wärme des Gitters einen konstanten Wert annehmen sollte (Dulong und Petit - 1819):

$$c = 3 \cdot R \approx 25 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \quad (2.7)$$

Tatsächlich zeigt die Gitterwärmekapazität jedoch einen starken Abfall zu tiefen Temperaturen hin. Debye (1912) erklärte dieses Verhalten mit einem System von unabhängigen Oszillatoren mit einer Frequenzverteilung bis hin zu einer Abschneidefrequenz ν_D . Damit ergibt sich für den Bereich tiefer Temperaturen ein Verlauf proportional zu T^3 :

$$c_v = \frac{12 \cdot \pi^4}{5} \cdot r \cdot N_A \cdot k_B \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (2.8)$$

für $T \ll \Theta_D$

Hierbei sind r die Zahl der Atome pro Mol, N_A die Avogadrokonstante und Θ_D die Debyetemperatur.

Den exakten Verlauf der spezifischen Wärme erhält man, wenn anstelle des von Debye angenommenen Verlaufs der Phononenzustandsdichte

$$Z(\nu) = 9 \cdot r \cdot N_A \cdot \frac{\nu^2}{\nu_D^3} \quad \text{für } \nu \leq \nu_D \quad (2.9)$$

das experimentell ermittelte Phononenspektrum $F(\omega)$ herangezogen wird.

2.1.2 Elektronischer Anteil

Freie Leitungselektronen leisten einen Beitrag zur spezifischen Wärme, so daß damit für $T=0$ nur Metalle, nicht aber Isolatoren, Halbleiter und Supraleiter einen elektronischen Anteil zeigen. Dabei können nur die Elektronen nahe der Fermikante thermische Energie aufnehmen, so daß sich für die spezifische Wärme des Elektronensystems mit n Elektronen pro Atom die Beziehung

$$c_v = \frac{\pi^2 \cdot k_B^2 \cdot n \cdot N_A}{2 \cdot E_F} \cdot T = \gamma \cdot T \quad (2.10)$$

ergibt, wobei man durch Umformung einen direkten Zusammenhang mit der Zustandsdichte $N(E_F)$ an der Fermikante herstellen kann:

$$\gamma = \frac{1}{3} \cdot \pi^2 \cdot k_B^2 \cdot N(E_F) \quad (2.11)$$

2.1.3 Elektronischer Anteil beim Supraleiter

Da weit unterhalb der Sprungtemperatur T_c in einem Supraleiter keine freien Leitungselektronen vorliegen, sondern die Elektronen sich im Cooper-Zustand befinden, kann ein Supraleiter keinen wie in (11) beschriebenen linearen Beitrag zur spezifischen Wärme leisten.

Dennoch ergibt sich auch im supraleitenden Bereich ein Beitrag des Elektronensystems: durch thermische Anregung können Cooper-Paare aufbrechen, so daß dann wieder 'freie' Elektronen vorliegen. Dies ist um so wahrscheinlicher, je näher die Temperatur bei T_c liegt. Für den Verlauf der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen ergibt sich daraus ein exponentieller Anstieg. Bei T_c erfolgt dann ein sprunghafter Abfall in c_p und oberhalb der Sprungtemperatur entspricht der Verlauf der spezifischen Wärme dem eines normalleitenden Metalls.

Nach der BCS-Theorie [1] ergibt sich für die Höhe des Sprungs in der spezifischen Wärme bei T_c

$$\frac{\Delta c}{\gamma \cdot T_c} = 1.43 \quad (2.12)$$

2.1.4 Magnetische Beiträge

2.1.4.1 Schottky-Anomalie

Neben elektronischem und phononischem Anteil treten in manchen Festkörpern zusätzliche magnetische Beiträge zur spezifischen Wärme auf. Dazu rechnet man im allgemeinen auch die Schottky-Anomalie, die auftritt, wenn der Grundzustand eines Ions in einem Kristall durch das elektrische Kristallfeld, ebensogut aber auch durch ein externes Magnetfeld, in zwei oder mehrere Zustände aufgespalten wird, und diese Aufspaltung im Bereich thermischer Energien liegt. Anregungen aus dem Grundzustand heraus tragen dann zu einer zusätzlichen spezifischen Wärme bei.

Für eine 2-Niveau-Aufspaltung ε mit Entartungsgrad g_0 des Grundzustands und g_1 des angeregten Zustands ergibt sich:

Für $k_B T \ll \varepsilon$:

$$c_{\text{Sch}} = \frac{N \cdot \varepsilon^2}{k_B \cdot T^2} \cdot \frac{g_1}{g_0} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{k_B \cdot T}} \quad (2.13)$$

und für $k_B T \gg \varepsilon$:

$$c_{\text{Sch}} = \frac{N \cdot \varepsilon^2}{k_B \cdot T^2} \cdot \frac{g_0}{g_1} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{g_0}{g_1}\right)} \quad (2.14)$$

Die spezifische Wärme steigt also in diesem Fall exponentiell an und zeigt zu hohen Temperaturen hin einen $(1/T^2)$ -Abfall.

Für die Entropie S_{Sch} der Schottky-Anomalie ergibt sich:

$$S_{\text{Sch}} = \int_0^\infty \frac{c_{\text{Sch}}(T)}{T} dT = R \cdot \ln \left(\sum_{i=0}^n \frac{g_i}{g_0} \right) \quad (2.15)$$

Für ein Zwei-Niveau-System mit gleicher Entartung bedeutet dies z.B. $S = R \cdot \ln 2$.

2.1.4.2 Magnetische Ordnung

Austausch-, RKKY- oder Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten magnetischer Ionen im Festkörper kann zu einer Ausrichtung der Orientierung dieser Momente zueinander führen.

Ergibt sich durch die mikroskopische Ordnung der magnetischen Momente auch eine makroskopische Magnetisierung, handelt es sich um *Ferromagnetismus*. Ist keine makroskopische Magnetisierung vorhanden, liegt *Antiferromagnetismus* vor.

In der spezifischen Wärme äußert sich der Übergang vom geordneten ferro- bzw. antiferromagnetischen Zustand in den paramagnetischen in einer scharfen Spitze bei der Übergangstemperatur T_{Krit} . Da sich ferro- und antiferromagnetische Wechselwirkung in ihrer Dispersionsrelation unterscheiden, kann die spezifische Wärme neben der Lage der Ordnungstemperatur aus ihrer Temperaturabhängigkeit auch die Art der Ordnung angeben:

ferromagnetisch:

$$c_{\text{mag}_F} = c_F \cdot N_A \cdot k_B \left(\frac{k_B \cdot T}{2 \cdot J_F \cdot s} \right)^{3/2} \quad (2.16)$$

antiferromagnetisch:

$$c_{\text{mag}_{AF}} = c_{AF} \cdot N_A \cdot k_B \left(\frac{k_B \cdot T}{2 \cdot J_{AF} \cdot s} \right)^3 \quad (2.17)$$

mit

$c_{\text{mag}_{AF}}, c_{\text{mag}_F}$: gittertypabhängige Konstanten
 J_{AF}, J_F : quantenmechanische Austauschintegrale
 s : Spin

Die spezifische Wärme unterscheidet sich somit nur in ihrem Verlauf unterhalb der Ordnungstemperatur.

Für den Entropiebeitrag S_{mag} eines Spinsystems erwartet man pro Mol:

$$S_{\text{mag}} = R \cdot \ln(2s + 1) \quad (2.18)$$

2.2 Meßverfahren

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme wurde das *adiabatische Verfahren* ausgewählt, das im Prinzip direkt auf der Definitionsgleichung (2.3) der Wärmekapazität beruht. Die Probe ist hierbei thermisch möglichst gut von der Umgebung abgekoppelt, so daß jede Wärmemenge, die der Probe zugeführt wird, unmittelbar eine Temperaturerhöhung bewirkt, aus der dann die Wärmekapazität berechnet werden kann.

In der vorliegenden Arbeit kamen zwei unterschiedliche adiabatische Verfahren zur Anwendung:

Im Temperaturbereich von 1.4 K bis etwa 45 K wurde die *Heizpulsmethode* verwendet. Dabei wird der Probe bei bestimmten, diskreten Temperaturen ein elektrischer Heizpuls zugeführt, der eine Temperaturerhöhung von etwa 1% des Ausgangswertes bewirkt. Heizleistung und Temperaturerhöhung ergeben dann unmittelbar die Wärmekapazität.

Die Größe des Heizpulses, die bei Temperaturen oberhalb 30 K aufgrund der verringerten Empfindlichkeit der verwendeten Thermometer nicht mehr wesentlich verringert werden kann, begrenzt das Auflösungsvermögen dieser Meßmethode, so daß der vorliegende Versuchsaufbau in diesem Temperaturbereich zur Untersuchung von scharfen Phasenübergängen nur bedingt geeignet ist.

Daher wurden die Messungen bei höheren Temperaturen, d.h. ab etwa 15 K bis Raumtemperatur, ergänzend mit Hilfe der *kontinuierlichen Methode*, die erstmals von Junod et al. [74] vorgestellt wurde, fortgesetzt. Hierbei wird der Probe eine konstante Heizleistung zugeführt, so daß die Aufheizgeschwindigkeit unmittelbar die Wärmekapazität wiedergibt. Darüberhinaus hat dieses Verfahren den Vorteil, daß Strukturen von Anomalien der spezifischen Wärme sehr gut ausgemessen werden können.

2.3 Experimenteller Aufbau

2.3.1 Kalorimeter zur Messung im Bereich 1.4 K bis 45 K

Beide in der vorliegenden Arbeit verwendete Meßapparaturen sind bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden, so daß hier nur die wichtigsten Punkte herausgestellt werden sollen.

Kernstück der Meßapparatur für die Heizpulsmethode [75-77] ist der in Abb. 2.1 dargestellte Probenhalter, auf dem die Probe mit Hilfe einer geringen Menge (etwa 0.5 mg) Apiezon-N-Fett [160] befestigt wird. Auf der Unterseite der dünnen Saphirscheibe ist eine mäanderförmige NiCr-Schicht als Probenheizer aufgesputtert, auf der Oberseite befindet sich am Rand ein ungekapselter Glas-Kohle-Widerstand [161] als Proben-thermometer. Die Wahl fiel auf diesen Sensortyp, da die Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes relativ klein ist und außerdem ausführliche Untersuchungen darüber vorliegen [78]. Das Thermometer steht im übrigen nur über seine Goldzuleitungsdrähte im thermischen Kontakt mit dem Probenhalter, um Verspannungen, die bei direkter Verklebung mit der Unterlage unvermeidlich sind, zu verhindern, da dies zu irreversiblen Änderungen der Widerstands-Temperatur-Charakteristik führen kann [79].

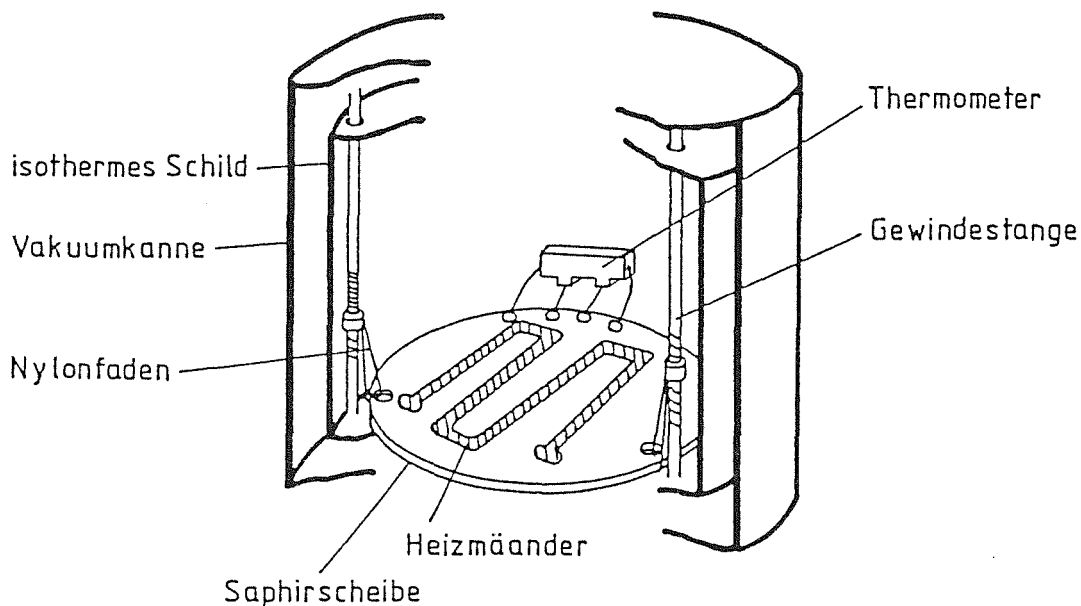


Abb. 2.1: Probenhalter

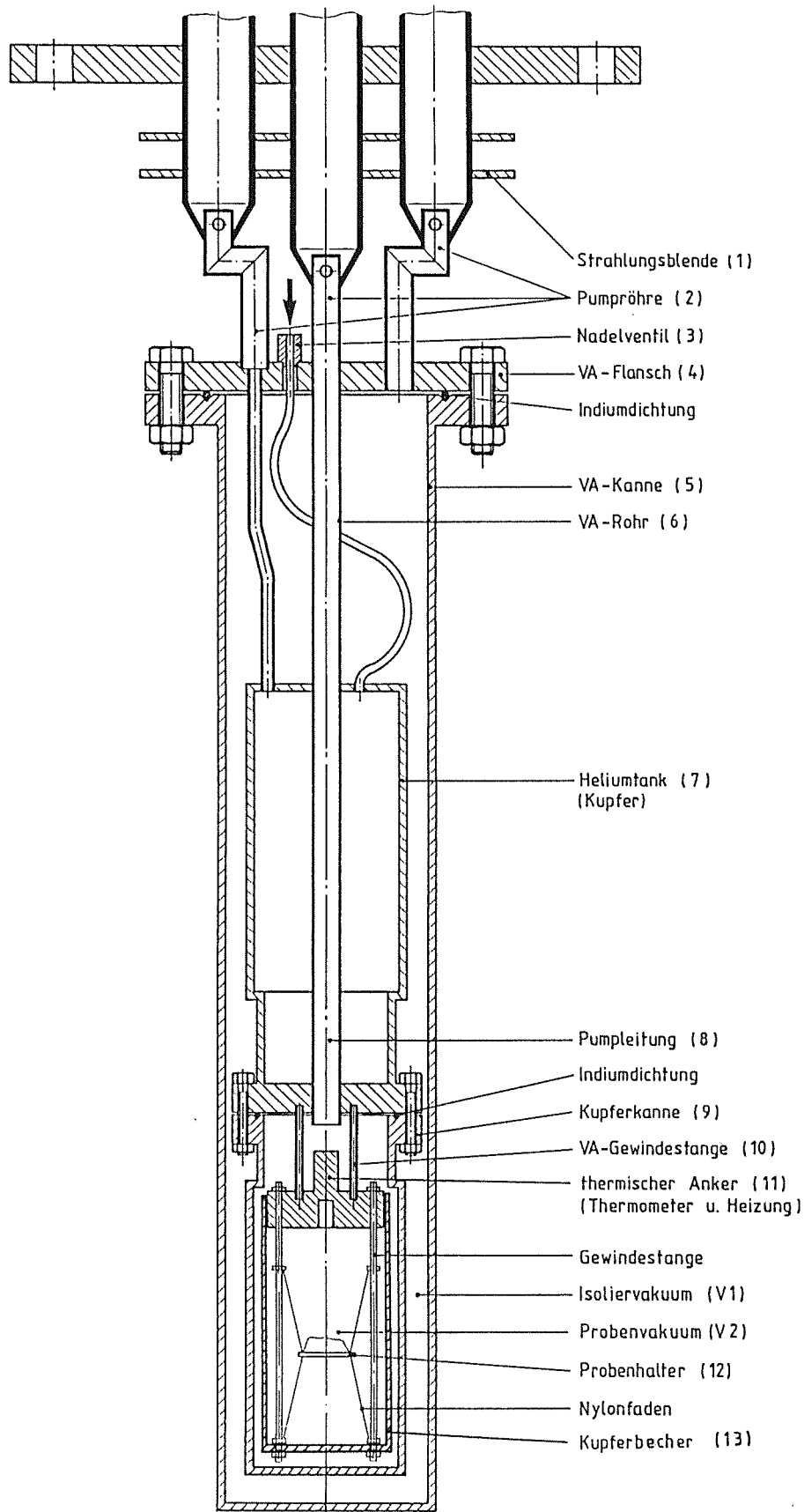


Abb. 2.2: Kryostateneinsatz zur Messung der spezifischen Wärme im Bereich zwischen 1.4 K und 45 K

Für die elektrischen Zuleitungen zum Probenhalter (12) wurden lackisolierte Manganindrähte mit 30 μm -Durchmesser verwendet. Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität sind sie in entsprechenden Bohrungen im Saphir mit einem silbergefüllten Epoxidharz [162] verklebt. Am anderen Ende sind diese Drähte mit Steckkontakten am thermischen Anker (11) thermisch abgefangen. Um Fehler durch Wärmestrahlung zu verringern, ist der gesamte Probenhalter von einem Kupferbecher (13) umgeben, der die gleiche Temperatur wie der thermische Anker besitzt.

Mit Hilfe des in Abb. 2.2 dargestellten Kryostateneinsatzes mit integriertem, abpumpbarem Heliumtank (7) ist der Temperaturbereich zwischen 1.4 K und 45 K zugänglich.

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit konnten auch die letzten Komponenten der Meßapparatur automatisiert werden, so daß die Messung nun vollständig rechnergesteuert ablaufen kann. Abb. 2.3 zeigt eine schematische Darstellung des Blockschaltbildes, das im folgenden Abschnitt anhand des Meßablaufs vorgestellt werden soll.

Alle Temperaturmessungen werden mittels Glas-Kohle-Widerstandsthermometern [161, 163] mit Hilfe der 4-Punkt-Gleichstrommethode durchgeführt. Zur Kompensation der auftretenden Thermospannungen sind Relais zum Umpolen der Ströme vorgesehen. Der große Temperaturkoeffizient der Thermometerwiderstände (ca. 1 M Ω bei 1.3 K, ca. 2 k Ω bei 4.2 K und ca. 30 Ω bei 45 K) macht die Verwendung ansteuerbarer Stromquellen (Keithley 220) erforderlich, die auch kleine Ströme von 10 nA zuverlässig liefern können. Die Spannungsmessungen erfolgen mit hochauflösenden Digitalvoltmetern (HP-3456 A mit 0.1 μV Auflösung), wobei die Praxis zeigte, daß das Proben-thermometer nicht über den Meßstellenumschalter, sondern besser direkt mit dem Voltmeter verbunden sein sollte, da sonst Störungen aufgrund von Umschaltimpulsen auftreten können. Die verwendeten Ströme werden durch Spannungsmessung an Präzisionswiderständen mit dem im Meßstellenumschalter (HP-3497 A) eingebauten Digitalvoltmeter bestimmt.

Zu Beginn der Aufnahme einer Heizkurve wird zunächst der thermische Schild auf eine konstante Ausgangstemperatur gebracht. Dazu dient ein eigenständiger analoger Regelkreis, aufgebaut aus einer wechselstrombetriebenen Wheatstone-Brückenschaltung, deren einer Brückenast aus zwei Präzisionswiderständen [164] besteht, und in deren anderem Brückenast sich das Regelthermometer -

ebenfalls ein Glas-Kohle-Widerstand [165] - und eine rechneransteuerbare Widerstandsdekade (Burster 1423-IEC) befinden. Ein ebenfalls rechneransteuerbarer Lock-in-Verstärker (Stanford SR-510) als Nullinstrument steuert einen PID-Regler (JUMO GRPe-96/020,a,my) an, mit dessen Ausgangsstrom unmittelbar die Schildheizung betrieben wird.

Sobald die Schildtemperatur stabil ist, und auch die Proben temperatur ggf. durch kurzzeitiges Einschalten der Probenheizung auf ihren Gleichgewichtswert gebracht worden ist, kann die eigentliche Heizkurve, deren typischer Verlauf in Abb. 2.4 dargestellt ist, aufgenommen werden.

Dazu werden 160 bis 250 unmittelbar aufeinanderfolgende Meßwerte vom Digitalvoltmeter aufgenommen und zwischengespeichert. Etwa 20 Sekunden nach Start dieses Meßvorgangs schaltet der Rechner über den Meßstellenumschalter die Probenheizung für 10 bis 30 Sekunden ein, wobei der Heizstrom zuvor so gewählt worden ist, daß innerhalb der vorgegebenen Zeitspanne die Proben temperatur um etwa 1% der Absoluttemperatur erhöht wird. Aus den Ein- und Ausschaltzeiten des Heizpulses und des Speichervorgangs im Digitalvoltmeter kann später die zeitliche Zuordnung der einzelnen Meßpunkte vorgenommen werden.

Die erhaltenen Meßdaten werden unmittelbar als "Rohdaten" abgespeichert, damit auch spätere Korrekturen der Thermometereichungen berücksichtigt werden können.

Nach Umrechnung aller Spannungswerte der Heizkurve in Temperaturen erfolgt die Auswertung der Daten.

Sofern die Probenwärmekapazität ausreichend groß ist im Vergleich zur thermischen Ankopplung der Probe an den adiabatischen Schild, ergibt sich die Temperaturerhöhung wie in Abb. 2.4 gezeigt unmittelbar aus der Verlängerung des Temperaturverlaufs vor und nach dem Heizpuls zur Heizzeitmitte hin. Probleme ergeben sich erst, wenn die Wärmekapazität der Probe so gering ist, daß nach Abschalten des Heizpulses sofort ein exponentieller Abfall der Proben temperatur erfolgt. Da in diesem Fall auch schon während des Heizpulses ein Teil der Energie an die Umgebung abgegeben wird, kann die maximal mögliche Proben temperatur überhaupt nicht erreicht werden. Um dennoch die tatsächliche Temperaturerhöhung ermittelt zu können, muß folgendermaßen vorgegangen werden:

Unter der Annahme, daß die Wärmeleitfähigkeit der Zuleitungsdrähte usw. innerhalb des durchlaufenen Temperaturintervalls konstant bleibt, ergibt sich die von der Probe abfließende Wärmemenge nur noch aus der Zeit und der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Schild. Damit kann das Wärmeleck

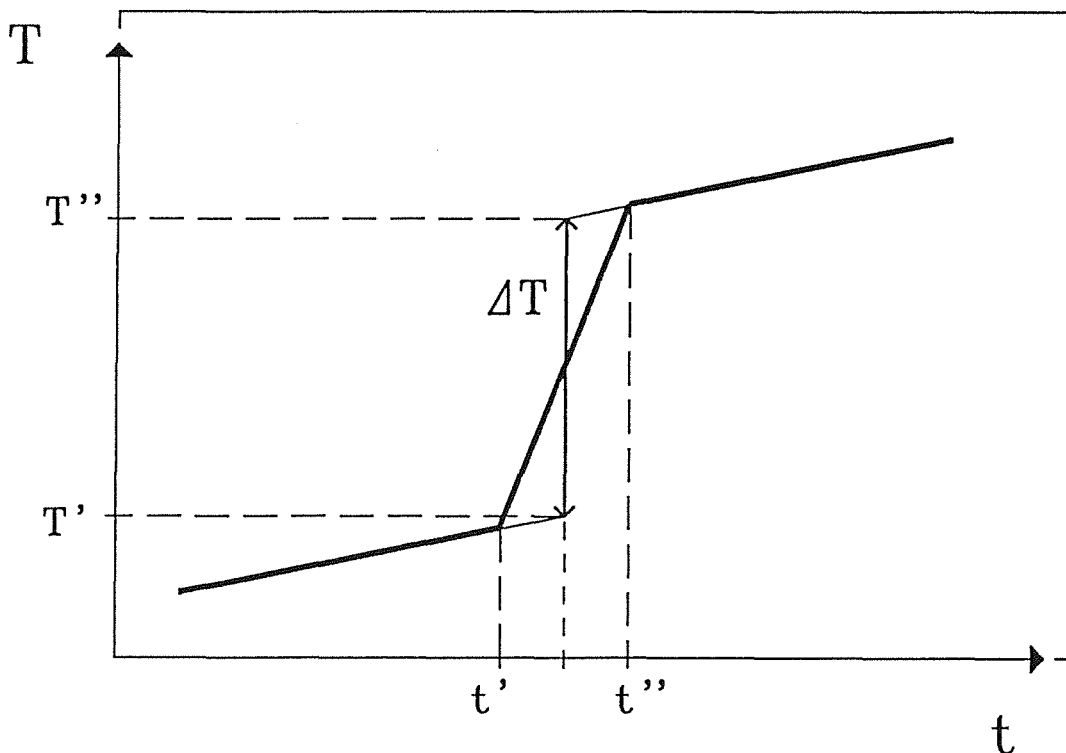


Abb. 2.4: Typische Heizkurve im adiabatischen Fall: Bestimmung der Temperaturerhöhung ΔT durch Extrapolation zur Heizzeitmitte

durch die Fläche unter der Heizkurve $T(t)$ beschrieben werden. Könnte man nun die gesamte Wärmemenge zum Zeitpunkt t_x auf einmal auf die Probe übertragen, so ist dies dann dem realen Heizkurvenverlauf gleichzusetzen, wenn t_x so gewählt wird, daß bis zum Zeitpunkt des Ausschaltens des tatsächlichen Heizpulses dieselbe Wärmemenge von der Probe abgeflossen ist wie beim realen Heizpuls. Entsprechend sind die Flächen unter dem Verlauf des gemessenen Heizpulses und unter dem extrapolierten exponentiellen Temperaturabfall des fiktiven Heizpulses ab dem Zeitpunkt t_x einander gleichzusetzen.

Da der bislang zur Steuerung der Messung verwendete BASIC-Tischrechner sehr viel Zeit zur Berechnung dieses Exponentialfits benötigte (etwa ebensolang wie zur Aufnahme einer Heizkurve selbst, einschließlich aller dazugehörigen Regelvorgänge, d.h. etwa 6 bis 7 Minuten), wurde eine Kopplung zu einem schnellen Prozeßrechner Typ HP-1000 hergestellt. Einerseits diente dieser Rechner als Hintergrundspeicher für die erhaltenen Meßdaten, zum anderen konnte ein FORTRAN-Programm zur Nachauswertung der Heizkurven erstellt werden, so daß während der Messung nur eine Näherungslösung des Exponentialfits nötig war. Schließlich konnte das Auswerteprogramm so

verändert werden, daß bereits während der Messung die jeweils notwendige Ausgleichsrechnung auf dem Prozeßrechner vorgenommen und das Ergebnis des Exponentialfits auf den Tischrechner zurückübertragen werden konnte.

Inzwischen wurde der bisher verwendete Tischrechnertyp durch ein leistungsfähigeres Nachfolgemodell (HP-9000, Modell 330) ersetzt, das aufgrund seiner höheren Rechengeschwindigkeit und größeren Speicherkapazität auch die Kopplung zur HP-1000 überflüssig machte und damit zu einer weiteren Verkürzung der Meßzeit beitrug.

2.3.2 Kalorimeter zur Messung im Bereich 10 K bis 350 K

Da beim oben beschriebenen Meßeinsatz die Untersuchung der spezifischen Wärme im Bereich der Sprungtemperatur der neuen Hochtemperatur-Supraleiter nicht möglich ist, wurde von B. Blank ein neuer Einsatz konzipiert, der nach der kontinuierlichen Methode arbeitet und Temperaturen zwischen 15 K und 330 K erfaßt. Der gesamte Aufbau dieses Experiments ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben [80].

Die kontinuierliche Methode gehört ebenfalls zu den adiabatischen Verfahren, d.h. auch hier muß die Probe sehr gut von der Umgebung thermisch entkoppelt sein. Um dies zu erreichen, ist es nicht nur erforderlich, für möglichst schlecht wärmeleitende elektrische Zuleitungsdrähte zum Probenhalter zu sorgen, bei höheren Temperaturen muß darüberhinaus auch die Wärmestrahlung berücksichtigt werden.

Wie in Abb. 2.5 dargestellt, ist der Probenhalter von zwei vergoldeten, beheizbaren thermischen Schilden umgeben.

Der Probenhalter selbst besteht aus einem kommerziell erhältlichen Platin-Schichtwiderstand [166], der Probenheizer und Probenthermometer vereint. Wird der Thermometerstrom so eingestellt, daß der Probe eine konstante Heizleistung zugeführt wird, ist die gemessene Temperaturanstiegsrate umgekehrt proportional zur Wärmekapazität. - In der Praxis hat es sich allerdings gezeigt, daß das Aufheizen mit einer konstanten Rate durch entsprechende Variation der Heizleistung vorteilhafter ist.

Um die Temperaturdifferenz zwischen Probe und innerem Schild möglichst klein zu halten, was sowohl für die Wärmeleitung als auch für die Wärmestrahlung von Bedeutung ist, wird während der Messung die Schildheizung laufend nachgeregelt. Der äußere Schild dient vor allem der Stabilisierung der Temperatur des inneren Schildes und muß daher ebenfalls der Probentemperatur stetig angepaßt werden. Diese Maßnahme ist insbesondere bei höheren Temperaturen erforderlich, um auch dort eine homogene Temperaturverteilung des inneren Schildes zu gewährleisten [81].

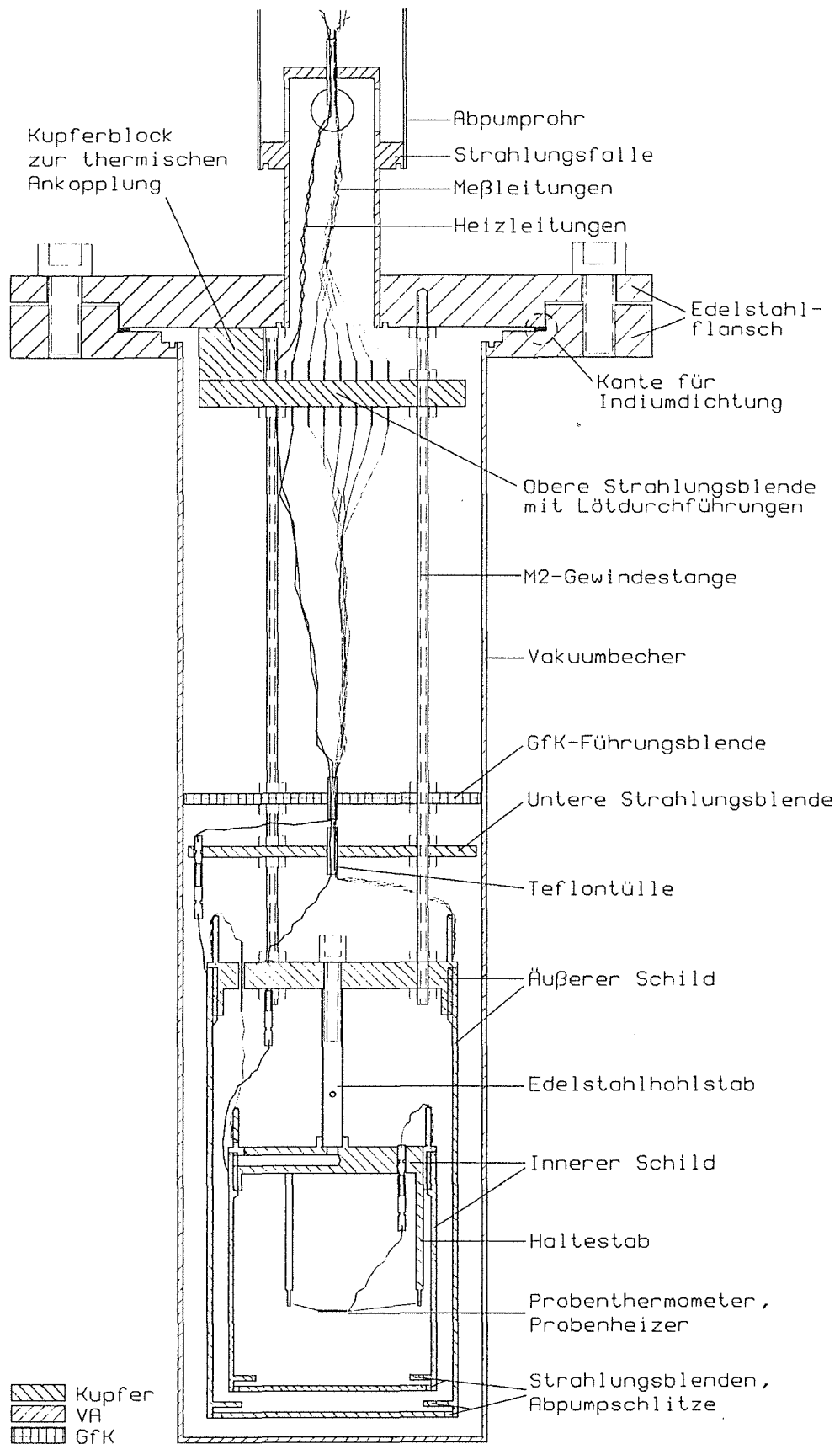


Abb. 2.5: Kryostateneinsatz zur Messung der spezifischen Wärme im Bereich zwischen 10 K und 350 K (aus [80]).

2.4 Thermometereichungen und Vorversuche

Die Kalibrierung des Proben-thermometers bei der Heizpulsmethode erfolgte mit Hilfe der Eichwerte des Schildthermometers [163]. Dazu wird der Probenraum mit etwas Helium als Austauschgas gefüllt (einige 10 hPa). Unterhalb 4.2 K wird die Eichung über den Dampfdruck im Heliumtank vorgenommen; sobald eine stabile Temperatur erreicht ist, wird diese mit Hilfe des Schildthermometers ermittelt und dem aktuellen Proben-thermometerwiderstand zugeordnet. Um oberhalb von 4.2 K Eichdaten erhalten zu können, muß der Heliumtank völlig leer gepumpt sein, da sonst ein starker Temperaturgradient entlang des Probenraums dazu beitragen kann, daß trotz des Austauschgases Proben- und Schildthermometer auf unterschiedlichen Temperaturen liegen. Die Eichtemperaturen werden dann mit Hilfe einer am Probenraumbecher angebrachten elektrischen Heizwicklung unter Verwendung des üblichen Regelkreises eingestellt.

Für die Messungen im Magnetfeld kann dieses Verfahren nicht direkt angewandt werden, da sich sowohl Proben- als auch Schildthermometerwiderstand im Feld ändern und Eichdaten für das Schildthermometer im Feld nicht vorliegen.

Sample et al. [78] haben jedoch das Verhalten von neun verschiedenen Glas-Kohle-Thermometern im Magnetfeld untersucht und in einer Tabelle festgehalten. Bei Verwendung dieser Tabellenwerte ist allerdings zu beachten, daß durch die relative Lage des Thermometerwiderstandes zum Magnetfeld sein Wert unterschiedlich stark verändert wird; und dies gilt auch für die kleinen Unterschiede bei der werkseitigen Montage des Glas-Kohle-Widerstandes in das Gehäuse. Um diese Differenzen ausgleichen zu können, wird die Magnetfeldabhängigkeit bei einer konstanten Temperatur (am besten 4.2 K) aufgenommen und mit dem Tabellenwert verglichen. Daraus ergibt sich ein Korrekturfaktor, der dann im gesamten Temperaturbereich übernommen wird. Allerdings lassen sich die Tabellenwerte von Sample et al. nur bei Temperaturen oberhalb von 4.2 K sinnvoll anwenden, da in diesem Bereich die Magnetfeldabhängigkeit der Thermometerwiderstände nicht mehr so stark ausgeprägt ist (unter 1 % bei Magnetfeldern bis 4 Tesla). Bei tieferen Temperaturen ergeben sich dagegen wesentlich größere Abweichungen (bis zu 20 % bei 14 Tesla), außerdem ist dieser Temperaturbereich nur mit wenigen Datenpunkten von Sample et al. untersucht worden, unter 2.15 K liegen überhaupt keine Daten vor!

Aus diesem Grund mußten die magnetfeldabhängigen Thermometereichungen unter 4.2 K analog zum oben beschriebenen Verfahren selbst durchgeführt werden, wobei die im Nullfeld bei den verschiedenen Eichtemperaturen

erhaltenen Helium-Druckwerte als Referenz für die Messungen im Magnetfeld dienen.

Bei der Meßapparatur zur Untersuchung der spezifischen Wärme mit Hilfe der kontinuierlichen Methode erfolgten die Thermometereichungen auf ähnliche Weise. Als Referenz dienten ein geeichter Platinwiderstand [167] und ein geeichter Glas-Kohle-Widerstand [168], der einerseits bei Temperaturen unterhalb von etwa 15 K eingesetzt wurde und der andererseits auch für eine später notwendig werdende Eichung der Thermometer im Magnetfeld Verwendung finden soll. Das Probenthermometer wird zu diesem Zweck an der Unterseite des Deckels des inneren Schildes verklebt, die Einstellung der jeweiligen Temperatur erfolgt mit Hilfe der Heizung der beiden Schilde.

Da bei beiden Meßapparaturen die Proben auf einer entsprechenden Halterung montiert werden, ergibt die Messung zunächst die Wärmekapazität der Gesamtanordnung. Um die spezifische Wärme der Probe allein ermitteln zu können, muß daher zuerst in einer Addenda-Messung die Wärmekapazität des leeren Probenhalters bestimmt werden.

Außerdem ist bei der späteren Auswertung auch der jeweilige Anteil des zur Befestigung der Probe verwendeten Fetts zu berücksichtigen. Die Daten hierzu wurden der Literatur entnommen [82-84], zusätzlich wurden im Hochtemperaturbereich eigene Messungen durchgeführt [80].

Schließlich wurden in beiden Apparaturen reine Kupferproben zur Referenz untersucht. Bei der Heizpulsmethode ergab sich:

$$\begin{array}{ll} \gamma^{\text{exp}} = 0.691 \text{ (mJ/mol K}^2\text{)} & \Theta_{\text{D}}^{\text{exp}} = 343 \text{ K} \\ \gamma^{\text{Lit}} = 0.694 \text{ (mJ/mol K}^2\text{)} & \Theta_{\text{D}}^{\text{Lit}} = 344.5 \text{ K} \end{array}$$

Die Abweichungen zu den Literaturwerten [85] liegen somit unter 0.5 %.

Bei der kontinuierlichen Methode konnten die Literaturwerte ähnlich gut reproduziert werden [80].

3. Probenpräparation

3.1 Struktur

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ kristallisiert in der in Abb. 3.1 dargestellten Perowskitstruktur [16-22, 53].

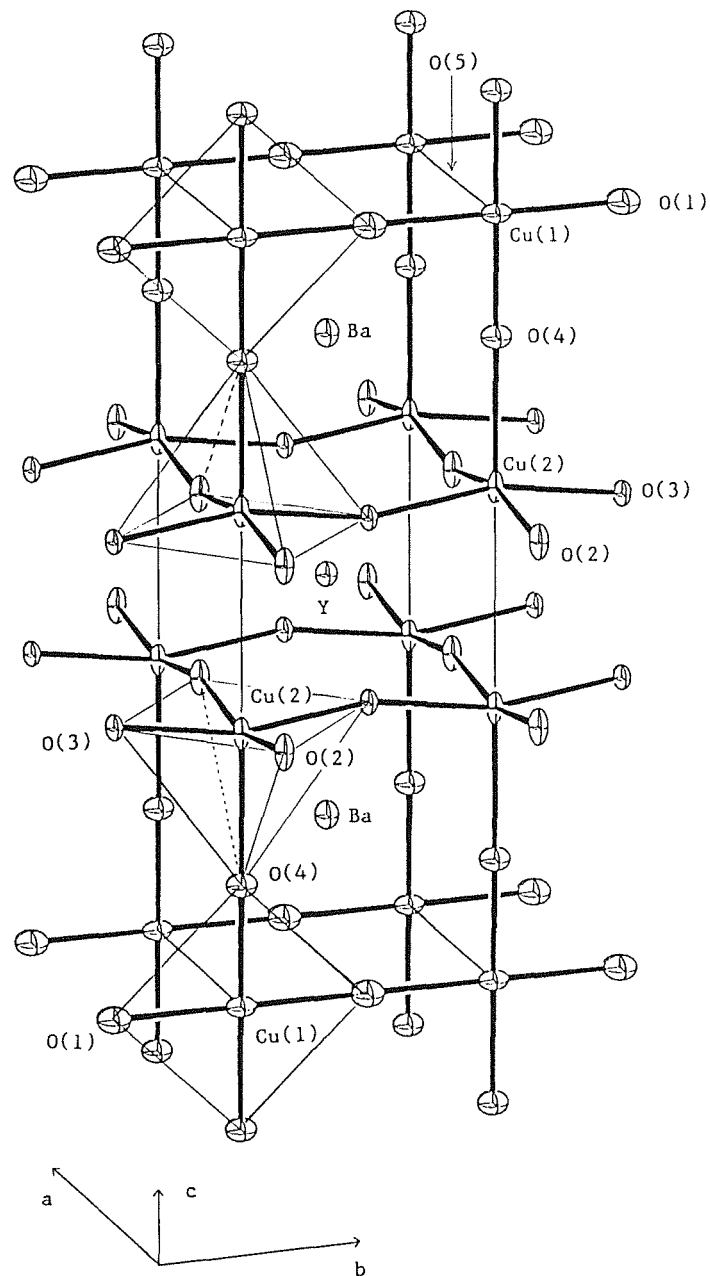


Abb. 3.1: Struktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

In dieser Struktur wiederholt sich die Abfolge von CuO-, BaO-, CuO₂-, Y-, CuO₂- und BaO-Schichten in Richtung der c-Achse. Auffällig an dieser Struktur sind das vollständige Fehlen von Sauerstoff in den Y-Ebenen und die nur teilweise Besetzung der Sauerstoffplätze in der Cu(1)-Lage zwischen den beiden BaO-Ebenen. Bei einer Sauerstoffkonzentration von $x_O = 7$ sind nur die O(1)-Plätze entlang der b-Achse besetzt, so daß Cu(1)-O(1)-Ketten gebildet werden. Die O(5)-Position bleibt dagegen unbesetzt. Mit zunehmendem Sauerstoffdefizit ($x_O = 7 - \delta \rightarrow 6$) bleiben auch vereinzelt O(1)-Plätze leer, bis bei einer Sauerstoffkonzentration $x_O = 6.0$ die gesamte Cu(1)-Lage sauerstofffrei ist.

Zwischen den BaO- und den Y-Schichten liegt der zweite Kupferplatz. Diese Cu(2)-Position ist sowohl in a- als auch in b-Richtung von Sauerstoff umgeben. Die vollständige Besetzung der O(2)- und O(3)-Positionen bleibt auch bei Variation der Sauerstoffkonzentration im Bereich $6 < x_O < 7$ erhalten, so daß immer eine Cu(2)O₂-Ebenen-Struktur vorliegt.

Die ungleiche Besetzung der Sauerstoffplätze in der Cu(1)-Schicht führt zu einer orthorhombischen Verzerrung der Kristallstruktur. Mit zunehmendem Sauerstoffdefizit verschwindet diese Verzerrung und die Struktur geht in die tetragonale Phase über. Gleichzeitig nimmt auch die Länge der c-Achse zu, so daß der Gitterparameter c unmittelbar mit dem Sauerstoffgehalt korreliert ist [20, 23, 86-88, 96].

Bei der Probenherstellung entsteht bei hohen Temperaturen zunächst die sauerstoffarme tetragonale Phase. Wird durch Sauerstoffbeladung zur orthorhombischen Struktur übergegangen, treten in den einzelnen Kristalliten der Probe innere Verspannungen auf, die nur dadurch abgebaut werden können, daß die Cu(1)-O-Ketten innerhalb jedes einzelnen Kristallits verzweigen und sich so abwechselnd in a- und b-Richtung ausbilden. Dadurch entstehen Zwillingsdomänen unterschiedlicher Dichte [21, 89].

3.2 Probenherstellung

Die Herstellung der oben genannten Perowskit-Verbindungen erfolgt im allgemeinen durch Festkörperreaktion aus den entsprechenden Metalloxiden, hier also BaO, CuO und Y₂O₃. Da BaO jedoch hygroskopisch ist, wird statt dessen eine Herstellung aus BaCO₃ bevorzugt. Dieses Verfahren hat allerdings den Nachteil, daß zunächst das Karbonat in das entsprechende Oxid umgesetzt werden muß, wobei Kohlendioxid freigesetzt wird. Zu schnelles Aufheizen der Ausgangsmaterialien kann dadurch zu einer Blasenbildung führen, da das CO₂ eingeschlossen wird und nicht mehr entweichen kann. Iwase et al. [90] zeigten durch thermogravimetrische Messungen während des Sinterprozesses, daß mindestens 40 Stunden zu einer vollständigen Umsetzung des BaCO₃ in BaO und CO₂ erforderlich sind.

Abb. 3.2 zeigt das Phasendiagramm [91-95] für die Ausgangskomponenten BaO, CuO und Y₂O₃ (hier dargestellt als YO_{1.5}).

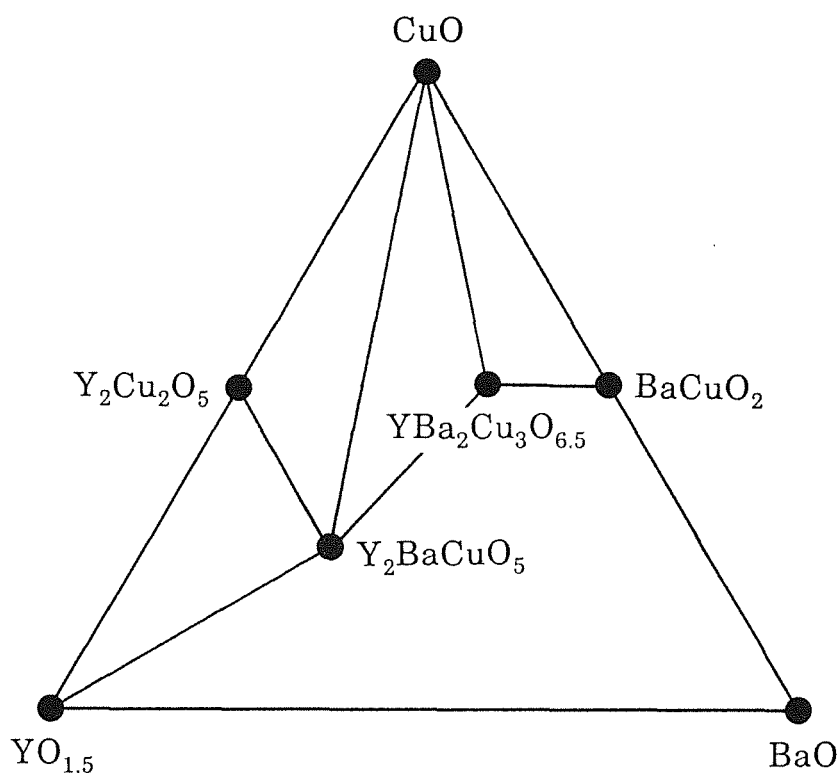


Abb. 3.2: Ternäres Phasendiagramm für YBa₂Cu₃O₇₋₈

Nahe der gewünschten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ -Struktur existieren einige Fremdphasen, deren Entstehung durch genaue stöchiometrische Einwaage der Ausgangsmaterialien vermindert werden kann.

Einige dieser Fremdphasen lassen sich aufgrund ihrer Farbe ($\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$: türkis, Y_2BaCuO_5 : hellgrün) in den fertigen Proben bereits mit Hilfe eines Lichtmikroskops nachweisen; in den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Proben waren derartige Fremdphasen jedoch nicht beobachtet worden.

Für die Herstellung der verwendeten Proben fanden drei unterschiedliche Methoden Anwendung:

1) Indirekte Methode:

Bei diesem Standardverfahren erfolgt nach gründlicher Mischung der Ausgangspulver die Kalzinierung, d.h. die Umsetzung des BaCO_3 in BaO und CO_2 und die Reaktion der Metalloxide miteinander, entweder direkt oder erst nachdem die Pulver zu Tabletten gepreßt worden sind. Anschließend wird das Material erneut zerkleinert, gemahlen, gepreßt und gesintert, wobei diese Vorgänge unter Umständen mehrmals wiederholt werden. Das häufige Zerkleinern und Mischen ebenso wie das Pressen verkürzt die Diffusionslängen, was zu einer vollständigeren Umsetzung zur gewünschten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ -Verbindung führt. Auf diese Art kann der Fremdphasenanteil nach und nach vermindert werden.

2) Direkte Methode:

Wolf et al. [96] haben gezeigt, daß anstelle des oben vorgestellten mehrstufigen indirekten Verfahrens der gesamte Prozeß auch in einem einzigen Schritt durchgeführt werden kann. Dazu ist eine besonders gründliche Durchmischung der Ausgangskomponenten erforderlich. Dieses Ausgangspulver wird sofort zu Tabletten gepreßt. Das Sintern erfolgt dann in Luft, wobei die Temperatur wegen der notwendigen Umsetzung des BaCO_3 langsam von 700 °C auf 900 °C gesteigert wird. Diese Temperatur wird dann für 10 bis 20 Stunden gehalten, anschließend wird die Temperatur nochmals in mehreren Stufen (zu jeweils 20 °C) bis auf 980 °C erhöht, wobei jede Stufe etwa ein bis drei Stunden gehalten wird. Zum Abschluß wird die Probe langsam abgekühlt, wobei bereits in Luft durch Verweilen bei Temperaturen von 400 °C bis 350 °C ein großer Teil des benötigten Sauerstoffs aufgenommen werden kann.

3) “Pre-Reaction“-Methode:

Bei dieser Methode [97-98, 148] werden zunächst die Komponenten $Y_2Cu_2O_5$ und $BaCuO_2$ hergestellt, die dann in der entsprechenden stöchiometrischen Zusammensetzung in einem weiteren Sintervorgang zum $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ umgesetzt werden.

Bei allen drei vorgestellten Methoden wird bei hohen Temperaturen gesintert, so daß zunächst die sauerstoffarme, tetragonale Phase entsteht. Auch zeigt das Phasendiagramm (Abb. 3.2), daß aus den verwendeten Ausgangskomponenten jeweils nur eine Verbindung vom Typ $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ hergestellt werden kann, und somit auf jeden Fall Sauerstoff aus der Umgebung aufgenommen werden muß. Erst durch langsames Abkühlen in Luft oder Sauerstoff kann die orthorhombische Phase gebildet werden. Die Phasentransformation von der tetragonalen in die orthorhombische Struktur erfolgt je nach dem Sauerstoffpartialdruck bei 600 °C - 700 °C [99].

Die Sauerstoffbeladung kann weiter verbessert werden, wenn die Proben nicht nur in Luft abgekühlt, sondern im Anschluß an den Sinterprozeß nochmals in reiner Sauerstoffatmosphäre für einige Tage bei etwa 400 °C - 450 °C getempert werden. Thermogravimetrische Untersuchungen von Johnston et al. [100] haben gezeigt, daß die Sauerstoffaufnahme bei diesen Temperaturen am größten ist, und Manthiram et al. [101] fanden den höchsten Sauerstoffgehalt ($x_O = 6.96$) in solchen Proben, die bei 440 °C in reinem Sauerstoff getempert wurden.

3.3 Herstellung der dotierten Verbindungen

Zur Herstellung der dotierten Verbindungen wird ein Teil des CuO durch das jeweilige Metalloxid ersetzt. Da hierbei das Problem auftritt, daß eine verhältnismäßig kleine Menge des zu dotierenden Elements (typischerweise 0.13 g bis 1.0 g) in eine vergleichsweise große Gesamtmenge (ca. 40 g) eingebracht werden muß, wurde zur besseren Durchmischung ein stufenartiges Verfahren gewählt.

Der gesamte Ablauf zur Probenherstellung ist in Abb. 3.3 schematisch dargestellt.

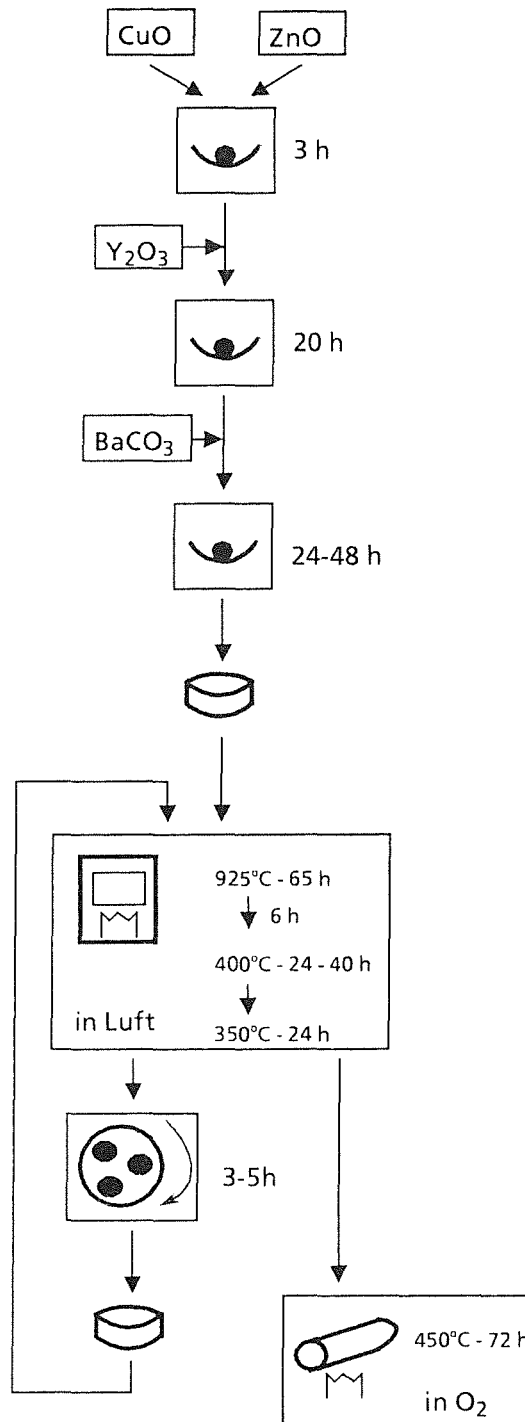


Abb. 3.3: Ablaufplan der Präparation der dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen

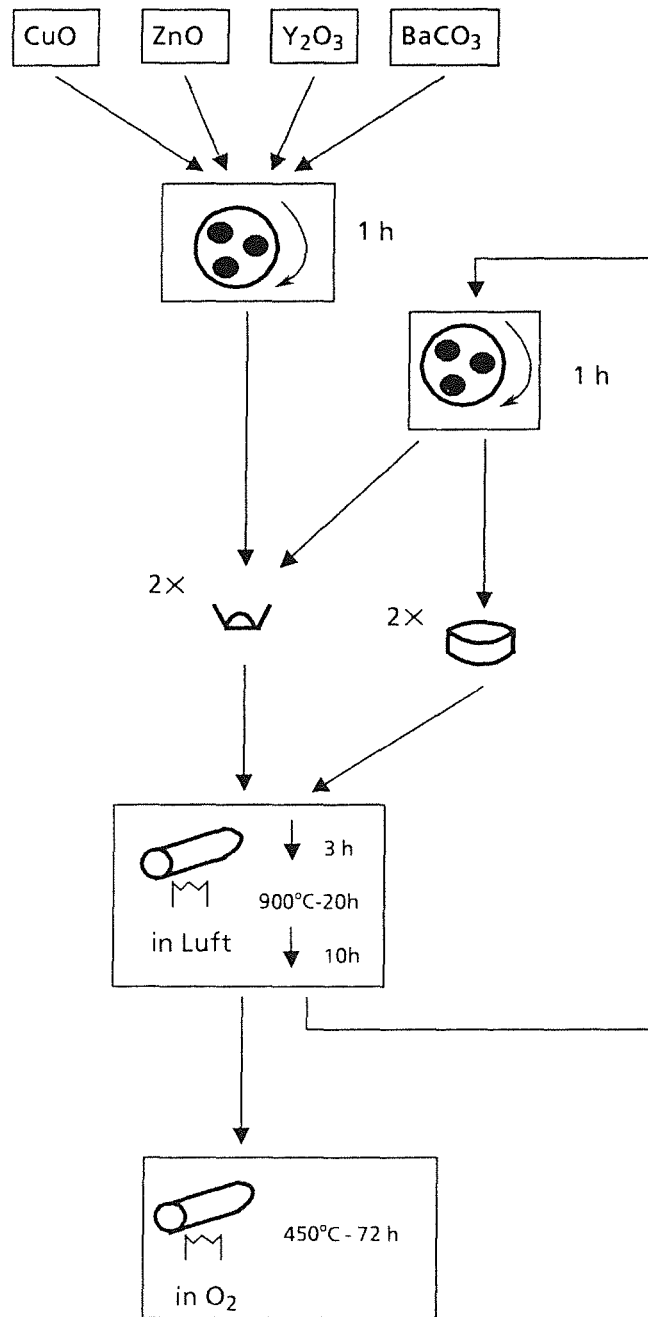


Abb. 3.4: Ablaufplan der Präparation der YBa₂(Cu_{0.95}Zn_{0.05})₃O_{7-δ}-Probe PA-46

Zunächst wurden die entsprechenden Mengen CuO [169] und ZnO [170] bzw. Fe₂O₃ [171] vermengt und etwa drei Stunden in einer Achat-Kugelmühle [172] vermischt. Bei diesem Gerät wird innerhalb eines Achattiegels das Pulver von einer großen Achatkugel sowohl durchmischt als auch durch die Vibrationsbewegung des Tiegels weiter zerkleinert. Anschließend wurde die entsprechende Menge Y₂O₃ [173] zugesetzt und der Mischvorgang weitere 20 Stunden fortgesetzt. Nach der BaCO₃-Zugabe [174] wurde die Gesamtmischung 24 bis 48 Stunden gemahlen. Je nachdem, ob eine kleinere (ca. 25 g) oder größere (ca. 40 g) Pulvermenge hergestellt werden sollte, wurde der letzte Verfahrensschritt in einer Stufe durchgeführt, oder die Oxidmischung wurde vor der BaCO₃-Zugabe in zwei Teilmengen aufgespalten, da die zur Verfügung stehende Kugelmühle für derart große Substanzmengen nicht ausgelegt ist.

Im nächsten Arbeitsschritt wurde das Pulver mit einem Druck von 10 t/cm² zu 25 mm durchmessende Tabletten mit einer Dicke zwischen 3 mm und 5 mm gepreßt.

Zum Sintern wurden die Tabletten (meist zwei bis drei Chargen gleichzeitig) auf Al₂O₃-Tiegeln in einen auf ca. 600 °C vorgeheizten Kammerofen gestellt, danach wurde die Temperatur innerhalb von vier Stunden auf 925 °C erhöht und nach einer Haltezeit von ca. 65 Stunden langsam, d.h. innerhalb von 6 Stunden, auf 400 °C abgesenkt. Die Abkühlgeschwindigkeit war dabei im wesentlichen vom Ofen vorgegeben, wobei allerdings bewußt für etwa eine Stunde eine Temperatur von 700 °C gehalten wurde, um so möglichst langsam den Phasenübergang von der tetragonalen zur orthorhombischen Struktur durchlaufen zu können.

Zur besseren Reproduzierbarkeit der Sinterbedingungen wurden alle Temperaturen von einem oberhalb der Proben angeordnetem Thermoelement gemessen.

Da der gesamte Prozeß in Luft durchgeführt wurde, konnten die Proben durch 24- bis 40-stündiges Halten der Temperatur bei 400 °C und anschließendes 24-stündiges Halten von 350 °C bereits zu einem großen Teil den nötigen Sauerstoff aufnehmen. Nach Abschalten des Ofens wurden die Proben bei etwa 300 °C bis 250 °C entnommen.

Da die Tabletten nach diesem ersten Sinterprozeß zum Teil noch Risse aufwiesen, aber auch zur besseren Durchmischung und Homogenisierung, wurden sie in einem Mörser grob zerstoßen und danach in 3 bis 5 Stunden mit Hilfe einer rotierenden Kugelmühle [175] zermahlen. Die so erhaltenen Pulver wurden erneut gepreßt und ein zweites Mal der oben beschriebenen Sinterbehandlung unterzogen.

Die abschließende Sauerstoffbeladung [176] wurde in einem Rohofen unter strömendem Sauerstoff für 72 Stunden bei 450 °C vorgenommen.

Ein Teil der untersuchten dotierten Verbindungen wurde nach einem etwas anderem Verfahren hergestellt, das dem Standardverfahren, der indirekten Methode, entspricht und in Abb. 3.4 gezeigt wird.

Dabei wurden die getrockneten Ausgangspulver (CuO, ZnO, Y₂O₃ und BaCO₃) sofort vermischt und etwa eine Stunde mit Hilfe einer rotierenden Kugelmühle vermengt. Danach wurde das Pulver, ohne gepreßt zu werden, in einem Al₂O₃-Tiegel für 20 Stunden bei 900 °C in Luft kalziniert und gesintert. Nach Abkühlung im Ofen wurde das inzwischen verfestigte Pulver mit Hilfe von Mörser und Kugelmühle zerschlagen und ein zweites Mal ungepreßt derselben Temperbehandlung unterzogen. Im Anschluß erfolgten weitere zwei identische Wärmebehandlungen, bei denen nun aber das zerkleinerte Pulver vor dem Sintern jeweils zu Tabletten gepreßt worden war.

Die abschließende Sauerstoffbeladung entsprach dem oben bereits beschriebenen Verfahren.

4. Probencharakterisierung

4.1 T_c -Bestimmung

Bei den supraleitenden dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen wurde im allgemeinen zunächst eine T_c -Bestimmung mit Hilfe einer induktiven Methode [177] durchgeführt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß schon nach kurzer Zeit eine erste Aussage über die Probenqualität möglich ist. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß die Proben bereits ausreichend Sauerstoff aufgenommen haben. Tabelle 4.1 faßt anhand einiger Beispiele aus der Probenserie mit Zinkdotierung die T_c -Meßdaten nach den jeweiligen Verfahrensschritten der Probenpräparation zusammen.

x [%]	nach 1. Schritt			nach 2. Schritt			nach O_2 -Beladung		
	T_c^{on}	T_c^{down}	ΔT_c	T_c^{on}	T_c^{down}	ΔT_c	T_c^{on}	T_c^{down}	ΔT_c
1.0	79.5	71.0	8.5	79.5	77.5	2.0	78.5	76.5	2.0
2.5	23.0	5.0	18.0	62.0	58.5	3.5	62.5	60.5	2.0
5.0	45.0	31.0	14.0	36.5	28.5	8.0	38.0	33.5	4.5
7.5	36.0	21.5	14.5	15.5	13.0	2.5	18.5	12.0	6.5

$$\Delta T_c = T_c^{\text{on}} - T_c^{\text{down}}$$

Tabelle 4.1: T_c -Werte nach den einzelnen Verfahrensschritten der Probenpräparation

Schon nach einmaligem Durchlaufen des in Kapitel 3.3 dargestellten Sinterprozesses ließ sich bei den Zn-dotierten Proben Supraleitung nachweisen. Offensichtlich reicht das langsame Abkühlen in Luft aus, um der Probe eine ausreichende Sauerstoffaufnahme zu ermöglichen. Der Onset der Sprungtemperatur erreichte aber in diesem Stadium noch nicht den am Ende des gesamten Herstellungsprozesses erhaltenen endgültigen Wert, außerdem war der Übergang noch stark verbreitert. Anscheinend hat sich des Zink nach dieser ersten Sinterbehandlung noch nicht vollständig in der 1-2-3-Phase gelöst. Der niedrigere effektive Zinkgehalt führt zu höheren T_c -Werten, wie es z.B. bei den Proben mit 5 und mit 7.5 at.% Zn der Fall war.

Die Verbreiterung der Übergänge, besonders bei höherem Zinkgehalt, kann sowohl auf mangelnden Sauerstoff als auch auf eine inhomogene Zinkverteilung innerhalb der Probe zurückzuführen sein.

Bei der Verbindung mit einem Zinkgehalt von 2.5 at. % war die Verweildauer bei 400 °C während des Sintervorgangs verkürzt worden, was sofort die Sauerstoffaufnahme einschränkte und zu einem deutlich tieferen Wert für die Übergangstemperatur führte.

Nach dem zweiten Durchlaufen des Sinterprozesses wurden die induktiven T_c -Messungen wiederholt, wobei diesmal die T_c -Onset-Temperaturen annähernd ihren endgültigen Wert erreicht hatten, und sich die Übergangsbreite verringert hatte.

Die endgültige Bestimmung der Sprungtemperatur erfolgte im Anschluß an die 48 bis 72 Stunden dauernde Sauerstoffbeladung, die die Onset-Temperatur kaum noch beeinflussen konnte, die Übergangsbreite jedoch ein weiteres Mal verringerte.

Um zusätzlich zu überprüfen, ob nach der gewählten Beladungszeit der maximale Sauerstoffgehalt erreicht worden ist, wurde wie folgt vorgegangen:

Zunächst war von allen Chargen jeweils nur eine Tablette 48 Stunden in strömendem Sauerstoff beladen worden. Die zur T_c -Bestimmung verwendeten Teilstücke wurden dann bei der anschließenden 72-stündigen Beladung der restlichen Tabletten der einzelnen Chargen ein zweites Mal der Sauerstoffbehandlung unterzogen und im Anschluß nochmals induktiv untersucht. Die zum Schluß erhaltenen Sprungkurven waren mit den zuvor erhaltenen identisch, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die Sauerstoffaufnahme bereits nach 48 Stunden weitgehend abgeschlossen ist.

Als zweite Methode zur Bestimmung der Sprungtemperatur T_c wurden resistive Messungen mit Hilfe einer 4-Punkt-Gleichstrommethode durchgeführt [178]; die Meßströme lagen dabei zwischen 1 mA und 5 mA. Für die Messungen wurden quaderförmige Teilstücke von $2 \times 4 \text{ mm}^2$ Querschnitt und ca. 15 - 20 mm Länge aus den Tabletten herausgesägt und anschließend mit Leitsilberkleber [179] kontaktiert.

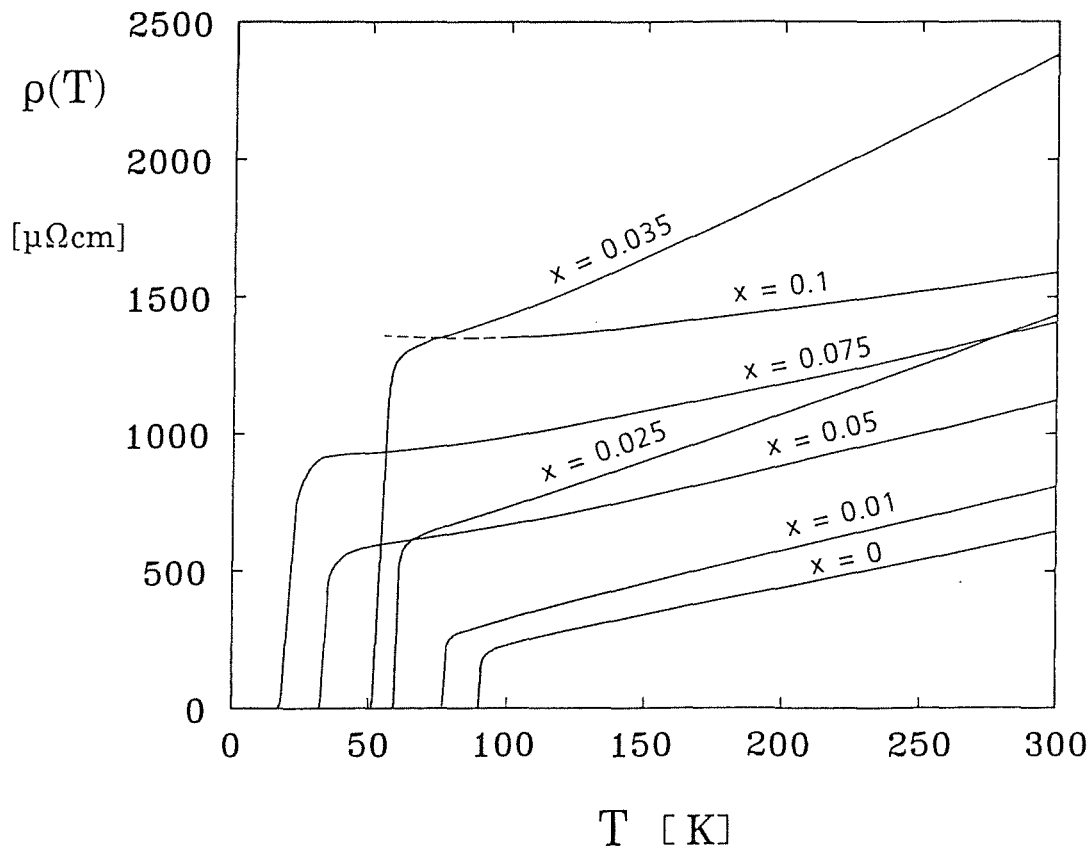


Abb. 4.1: Spezifischer Widerstand der Zn-dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben

In Abb. 4.1 ist der Verlauf des spezifischen Widerstandes im Temperaturbereich zwischen 5 K und Raumtemperatur dargestellt. Alle untersuchten Proben bis zu einem Zinkgehalt von 5 at.% zeigen einen metallischen Verlauf, bei höheren Zinkkonzentrationen deutet sich allerdings ein Übergang in ein halbleitendes Verhalten an. Infolge Kontaktschwierigkeiten konnte der Anstieg von $\rho(T)$ zu tieferen Temperaturen hin bei den beiden nichtsupraleitenden Proben mit einem Zinkgehalt von 10 bzw. 12 at.% unterhalb von ca. 80 K jedoch nicht weiterverfolgt werden. Von anderen Autoren [39-52] wurde mit zunehmender Zn-Dotierung ebenfalls ein halbleitendes Verhalten beobachtet.

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen sind zusammen mit den induktiv ermittelten Daten in Tabelle 4.2 zusammengefaßt, die T_c -Daten sind in Abb. 4.2 grafisch dargestellt.

x [%]	resistiv							induktiv				
	T_c^{down} [K]	$T_c^{10\%}$ [K]	T_c^{mid} [K]	$T_c^{90\%}$ [K]	ΔT_c [K]	RRR	ρ [$\mu\Omega\text{cm}$]	$T_c^{10\%}$ [K]	T_c^{mid} [K]	$T_c^{90\%}$ [K]	T_c^{on} [K]	ΔT_c [K]
0	91.7	91.8	91.9	92.2	0.4	3.03	657	91.5	92.0	92.2	92.5	0.7
1	78.5	78.7	79.3	79.9	1.2	3.0	820	77.0	77.7	78.0	79.0	1.0
2.5	61.3	61.7	62.7	63.4	1.7	2.4	1440	61.0	61.6	62.0	62.5	1.0
3.5	57.9	58.4	60.2	62.2	3.8	1.9	2370	55.2	56.5	57.0	57.4	1.8
5.0	38.0	38.3	39.2	41.9	3.7	1.9	1100	35.4	36.4	36.9	37.0	1.5
7.5	21.9	22.6	25.0	28.4	5.8	1.7	1400	16.0	17.3	18.0	19.0	2.0
10	-	-	-	-	-	-	1600	-	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-	-	5000	-	-	-	-	-

$$\Delta T_c = T_c^{90\%} - T_c^{10\%}$$

$$\rho = \rho(300 \text{ K})$$

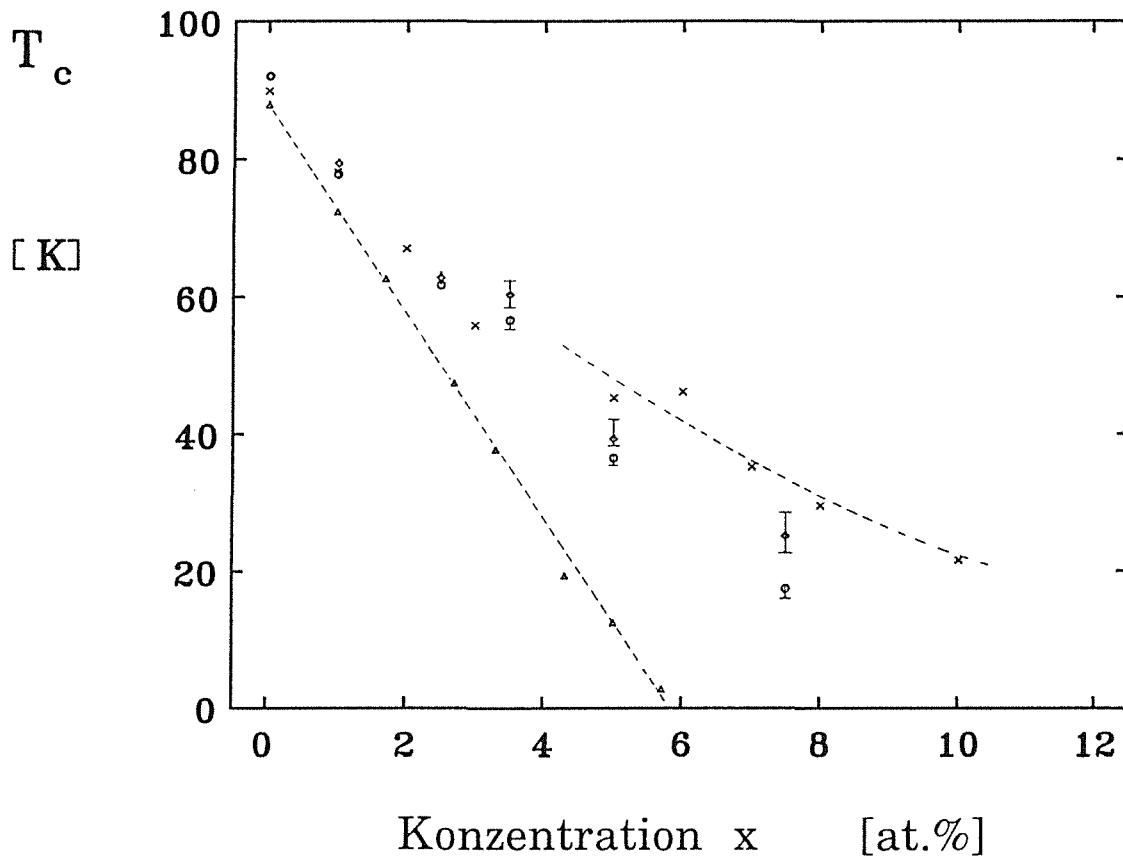
Tabelle 4.2: Induktive und resistive T_c -Werte der $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen

Mit zunehmender Zn-Konzentration nimmt die Sprungtemperatur T_c nahezu linear ab, bis der Übergang zur Supraleitung zwischen 9 und 10 at.% Zn vollständig verschwindet. Die resistiv bestimmten T_c -Werte liegen dabei erwartungsgemäß stets etwas höher als die induktiv ermittelten Daten, da der Widerstand absinkt, sobald sich ein supraleitender "Pfad" über die einzelnen Körner ausgebildet hat. Dies deutet allerdings auf geringfügige Inhomogenitäten in der Zinkverteilung hin.

Mit zunehmender Zn-Konzentration nimmt die Breite der Übergänge zu, wobei dieser Effekt bei den induktiven Messungen nicht so stark ausgeprägt ist (von 1 K bei 1 at.% Zn auf ca. 2 K bei 7.5 at.% Zn) wie bei den resistiven Daten (von 1.2 K bei 1 at.% Zn auf 5.8 K bei 7.5 at.% Zn). - Da bei den resistiven Messungen der Onset-Wert nicht eindeutig festgelegt werden kann, ebensowenig wie der Downset bei den induktiven Messungen, wurden für die Definition der Übergangsbreite ΔT_c die Werte bei 10 % bzw. 90 % des ursprünglichen Signals verwendet.

Auch die Vergrößerung der Übergangsbreite mit wachsender Zn-Konzentration deutet auf eine Zunahme von Inhomogenitäten innerhalb der Proben hin.

Allerdings kann es sich hierbei nur um einen kleinen Effekt handeln, da einerseits die induktiven Messungen nur eine geringfügige Zunahme der Übergangsbreite zeigen, und diese Messungen ja eher eine Aussage über die Volumeneigenschaften treffen, und da andererseits bei den resistiven Messungen im Falle starker Inhomogenitäten eher ein höheres T_c als eine Zunahme der Übergangsbreite zu erwarten ist.



- o induktive Daten
- ◊ resistive Daten
- x Xiao et al. [39, 40]
- Δ Jayaram et al. [48], Takabatake et al. [35]

Die 10% und die 90%-Werte sind als Fehlerbalken eingetragen.

Abb. 4.2: Verlauf der Sprungtemperatur in Abhängigkeit von der Zn-Konzentration bei den $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-\delta}$ -Verbindungen.

Abb. 4.2 enthält neben den T_c -Daten der in dieser Arbeit untersuchten Probenreihe zum Vergleich auch die Werte anderer Autoren. Die eingezeichneten Grenzen geben den Bereich an, in dem abhängig von der Probenpräparation T_c

durch Dotieren abgesenkt werden kann. Dabei fällt auf, daß im allgemeinen ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen T_c -Absenkung und Zinkgehalt besteht.

So stellten Takabatake et al. [35] und Jayaram et al. [48] $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-\delta}$ -Verbindungen her, bei denen bereits bei Zinkkonzentrationen um 6 at.% die Supraleitung vollständig zerstört ist. Eine deutlich geringere T_c -Absenkung fanden Xiao et al. [39, 40], die erst bei Zinkkonzentrationen zwischen 13 und 14 at.% keine Supraleitung mehr nachweisen konnten, sowie Tarascon et al. [28, 29], bei denen sich bei einem Zinkgehalt von mehr als 6 at.% ein nahezu konstantes T_c von ca. 40 K einstellte, wobei die Proben mit einer Dotierung über 10 at.% Zn nicht mehr einphasig waren.

Eine vollständige Übersicht der Ergebnisse bei den Zn-dotierten Verbindungen ist bei Kistenmacher [102] zu finden.

	x [%]	resistiv							induktiv				
		T_c^{down} [K]	$T_c^{10\%}$ [K]	T_c^{mid} [K]	$T_c^{90\%}$ [K]	ΔT_c [K]	RRR	ρ [$\mu\Omega\text{cm}$]	$T_c^{10\%}$ [K]	T_c^{mid} [K]	$T_c^{90\%}$ [K]	T_c^{on} [K]	ΔT_c [K]
A23I	0	91.7	91.8	91.9	92.2	0.4	3.03	657	91.5	92.0	92.2	92.5	0.7
AN1I	1.0	91.0	91.3	91.5	91.9	0.6	2.82	1120	89.7	90.6	91.0	91.3	1.3
AN2I	2.5	80.9	82.1	84.9	87.5	5.4	2.58	1750	83.4	85.2	86.2	87.7	2.8
B20-1	5.0	*	*	*	*	*	*	*	57.0	58.8	60.0	62.0	3.0
#238	5.0	*	*	*	*	*	*	*	68.5	71.8	73.5	76.0	5.0

* nicht gemessen

Tabelle 4.3: Induktive und resistive T_c -Werte der $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ -Verbindungen

Ein ähnliches Bild ergibt sich auch für die Fe-dotierten Verbindungen. Tabelle 4.3 gibt die wichtigsten induktiven und resistiven Daten der in dieser Arbeit untersuchten Proben wieder.

Es fällt auf, daß bei der Dotierung mit 1 at.% Fe T_c kaum gegenüber dem undotierten Fall verringert wird. Auch bei 2.5 at.% Fe fällt die Absenkung der Übergangstemperatur deutlich niedriger aus als bei den zinkdotierten Verbindungen. Erst bei noch höheren Dotierungen setzt ein merklicher Effekt ein.

Bei den beiden Verbindungen mit einem Eisengehalt von 5 at.% waren zwei verschiedene Präparationsmethoden angewandt worden: die nach dem Standardverfahren hergestellte Probe (#238) [186] hat ein höheres T_C als die nach der Pre-Reaction-Methode synthetisierte Verbindung (B20-1) [189].

Im Gegensatz zu den Proben mit Zinkdotierung zeigen die $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ -Verbindungen eine deutlich größere Zunahme der Übergangsbreite, besonders bei höheren Konzentrationen.

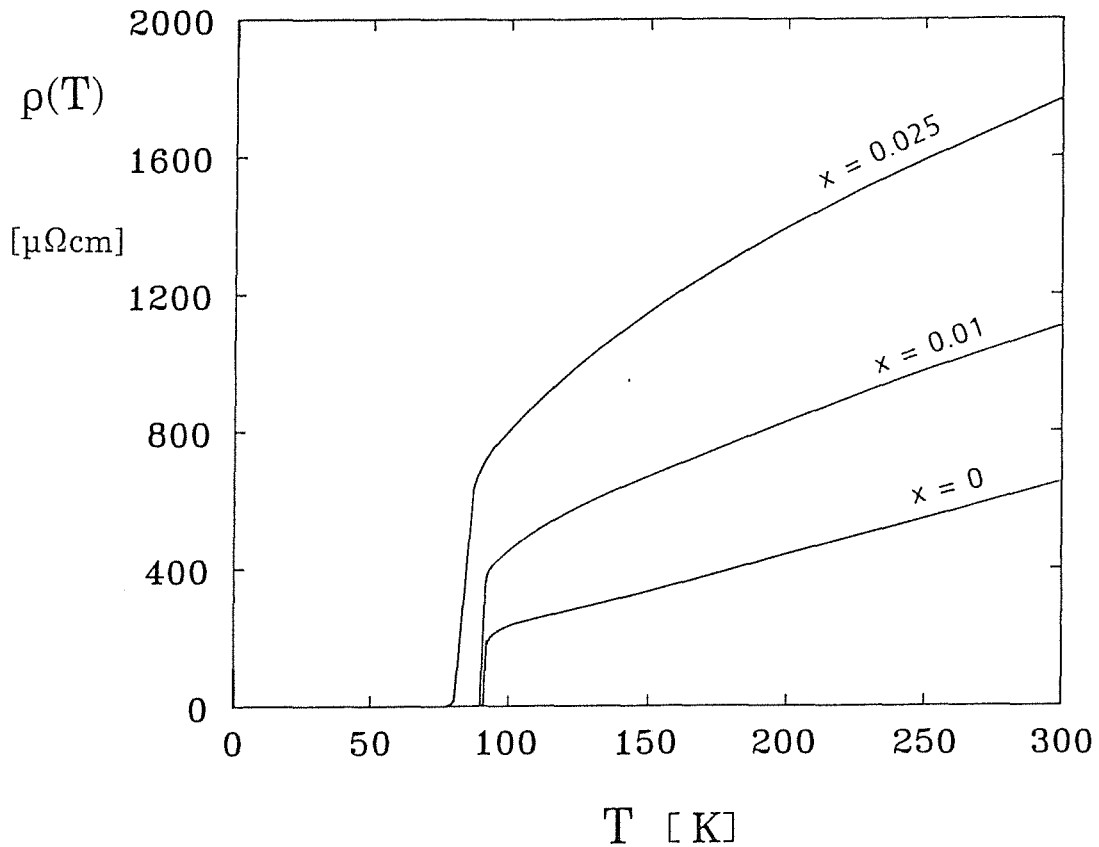


Abb. 4.3: Spezifischer Widerstand der Fe-dotierten $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Proben.

In Abb. 4.3 ist der Verlauf des spezifischen Widerstandes zwischen 5 K und Raumtemperatur für die Fe-dotierten Verbindungen dargestellt. Wie schon bei den $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-\delta}$ -Proben ist auch hier ein stetiger Anstieg des spezifischen Widerstandes mit zunehmender Dotierung zu beobachten. Dieses Verhalten wurde auch in der Literatur gefunden [53, 69].

4.2 Strukturuntersuchungen

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Untersuchungen zur Bestimmung der Übergangstemperatur T_c ermöglichen zwar eine erste Abschätzung der supraleitenden Eigenschaften und der Homogenität der Proben, jedoch ist es nicht möglich, mit ihrer Hilfe den Anteil möglicher Fremdphasen quantitativ anzugeben.

Aus diesem Grund wurden bei allen Verbindungen Strukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung an Pulverproben durchgeführt [180]. Anhand der erhaltenen Spektren ist ersichtlich, daß alle Proben mit einem Sauerstoffgehalt um $x_O = 7$ in der orthorhombischen Phase vorliegen. Eine Ausnahme bilden dabei die Fe-dotierten Verbindungen, bei denen bei Konzentrationen von mehr als 2 at.% Fe eine tetragonale Struktur festgestellt wurde, die sich allerdings von der für die sauerstoffdefizitären Verbindungen charakteristischen tetragonalen Phase unterscheidet.

Im folgenden Abschnitt sollen vor allem die Untersuchungen an den $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-\delta}$ -Proben beschrieben werden.

Abb 4.4 zeigt einen Ausschnitt der Röntgenspektren im Bereich kleiner Streuwinkel 2θ für die Zn-dotierten Proben. Mit zunehmendem Zn-Gehalt entstehen hier zusätzliche Linien, die auf das Vorhandensein von Fremdphasen hindeuten. Aufgrund von Linienüberlagerungen ist es allerdings nicht möglich, diese Fremdphasen eindeutig zu identifizieren. Auch wenn die Fremddlinien erst bei Zinkkonzentrationen von 5 at.% erscheinen, muß davon ausgegangen werden, daß schon bei einem geringeren Zinkgehalt Fremdphasen vorhanden sind; nur mag ihr Anteil hier unterhalb der Nachweisgrenze dieser Untersuchungsmethode liegen.

Nachdem alle Proben dieser Serie nach einem einheitlichen Verfahren hergestellt worden waren, muß das Anwachsen der Fremddlinien so gedeutet werden, daß die Zinkzugabe unmittelbar die Bildung von Fremdphasen begünstigt.

Wegen des großen Anteils an Verunreinigungen in der Verbindung mit einem Zinkgehalt von 10 at.% wurde eine zweite Probe dieser Art nach derselben Präparationsmethode hergestellt. Der Fremdphasenanteil konnte jedoch auch dabei nicht vermindert werden. Allerdings wurde darauf verzichtet, die Proben einer zusätzlichen dritten Sinterbehandlung zu unterziehen, da sich bei der Probe PA-46, die nach der Standardmethode hergestellt wurde, gezeigt hat, daß nach jedem neuerlichen Sinterprozeß der Fremdphasenanteil zwar etwas kleiner wurde, gleichzeitig aber auch die Sprungtemperatur T_c zunahm. Die späteren

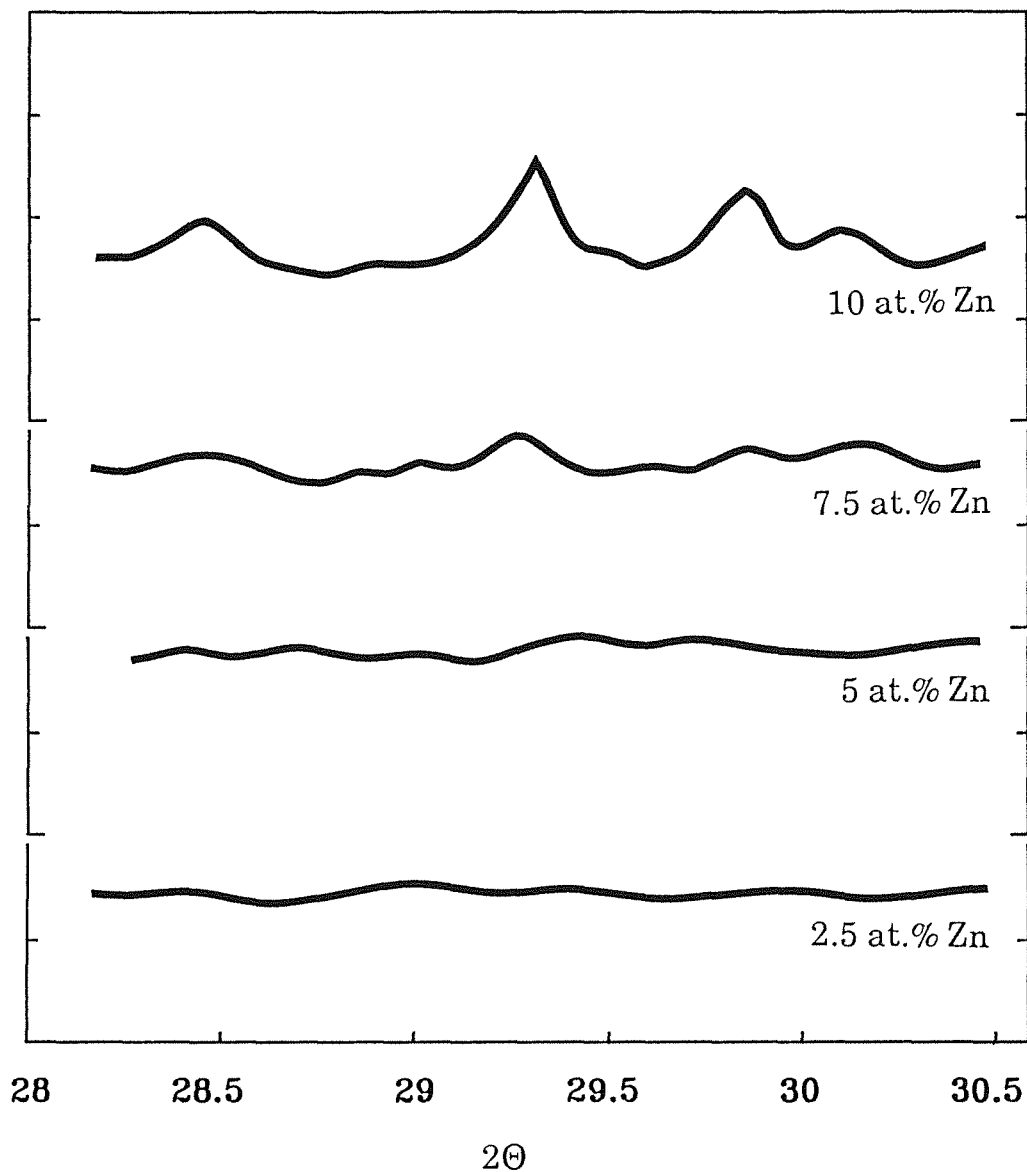


Abb. 4.4: Auftreten von Fremdphasenlinien im Röntgendiffraktogramm im Bereich kleiner Streuwinkel 2θ bei zunehmendem Zinkgehalt (nach [180]).

Neutronenstreuexperimente ergaben, daß diese Änderung von T_c auf Zinkausscheidungen zurückzuführen ist, so daß anstelle der ursprünglich eingewogenen 5.0 at.% Zn nur noch ca. 3.5 at.% in der eigentlichen 1-2-3-Phase vorhanden sind. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei Ga-dotierten Verbindungen beobachtet [103].

Die orthorhombische Struktur unterscheidet sich im Diffraktogramm nur in wenigen unterschiedlichen Reflexlagen und Aufspaltungen von der tetragonalen Struktur. Abb. 4.5 zeigt drei verschiedene Ausschnitte im Bereich kleiner Streuwinkel, wobei jeweils die Streuspektren der Proben mit einem Zinkgehalt von 2.5 und 7.5 at.% einander gegenübergestellt sind.

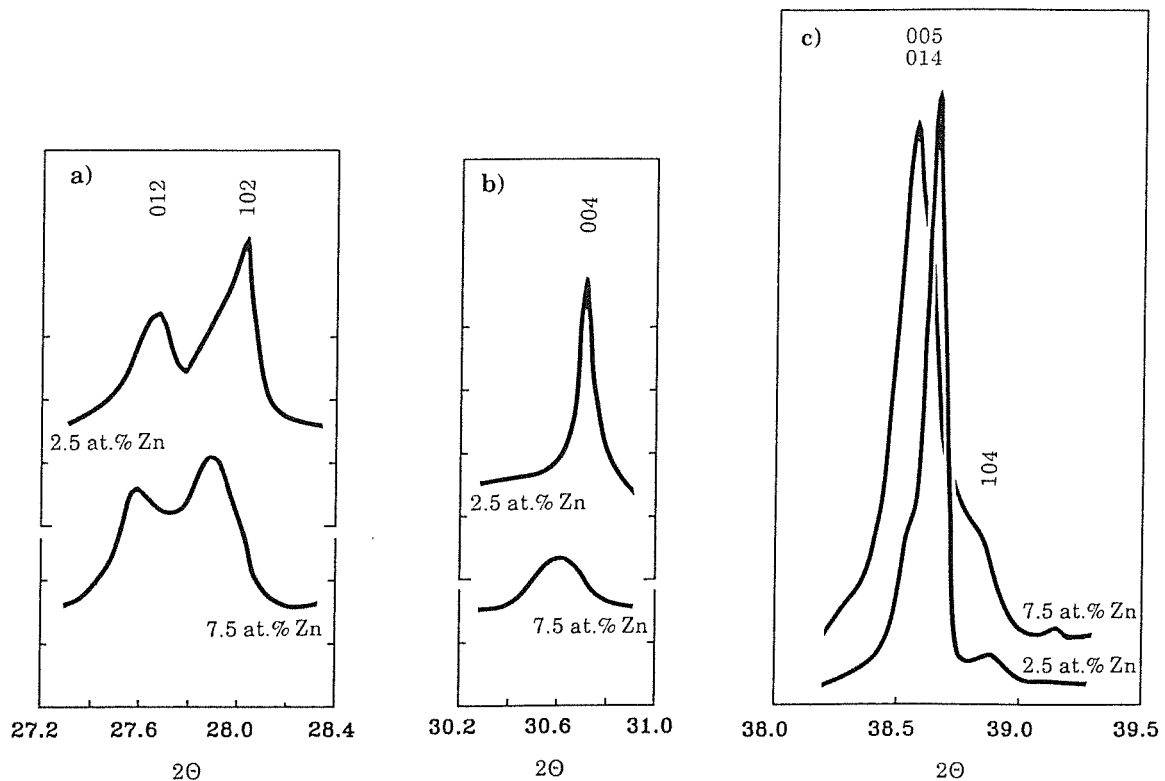


Abb. 4.5: Einige Beispiele für die Linienverbreiterung im Röntgenbeugungsspektrum bei zunehmendem Zinkgehalt (nach [180]).

- a) Bereich der 012- und 102-Reflexe
- b) Bereich der 004-Reflexe
- c) Bereich der 005/104-Reflexe

Die Aufspaltung des 012- und des 102-Reflexes bleibt bei beiden Verbindungen erhalten (Abb. 4.5a), bei der höher dotierten Probe ist allerdings eine leichte Linienverbreiterung zu beobachten. Noch deutlicher wird dieser Effekt bei den 004- und den 005/104-Reflexen (Abb. 4.5b und c), wobei im letzten Beispiel der 014-Reflex immer schlechter vom 104-Reflex getrennt werden kann.

Es ist allerdings schwierig, zu entscheiden, ob dieses Verhalten ein Anzeichen für den Verlust an Orthorhombizität darstellt, oder ob der Effekt einer allgemeinen

Linienverbreiterung die eigentliche Ursache dafür ist. Diese bei den höherdotierten $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen beobachtete Verbreiterung der Reflexe ist darauf zurückzuführen, daß mit zunehmendem Zinkgehalt auch die Dichte der Zwillingsdomänen zunimmt. So sinkt die Domänenbreite [181] von durchschnittlich 800 Å bei der mit 1 at.% Zn-dotierten Probe auf 100 Å bei der Verbindung mit 7.5 at.% Zn [72]. Dies führt zu einer Verkleinerung des kohärenten Streubereichs und damit zu einer Verwaschung der Reflexe, ähnlich wie bei einer Verkleinerung der einzelnen Kristallite bei einer polykristallinen oder einer Pulverprobe.

Andererseits ist auch nicht auszuschließen, daß der Grad an orthorhombischer Verzerrung aufgrund eines geringeren Sauerstoffgehalts bei den höherdotierten Verbindungen abnimmt. Wie bei der Beschreibung der Strukturuntersuchungen mit Hilfe der Neutronenstreuung [182] im nächsten Abschnitt gezeigt, nimmt die Sauerstoffkonzentration mit wachsendem Zinkgehalt leicht ab. Separate Untersuchungen mit Hilfe der jodometrischen Titration [183] konnten dieses Verhalten bestätigen.

In Abb. 4.6 ist das gesamte Neutronenstreuspektrum am Beispiel der Probe mit einer Zinkkonzentration von 2.5 at.% gezeigt.

Mit Hilfe der Rietveld-Methode wurde von G. Roth [182] eine Strukturverfeinerung durchgeführt, mit der es möglich ist, neben den Besetzungen der einzelnen Atompositionen innerhalb des Kristallgitters auch interatomare Abstände anzugeben. Zu diesem Zweck wird, ausgehend von der orthorhombischen Modellstruktur, das zu erwartende Diffraktogramm errechnet und anschließend durch Variation der Atompositionen solange mit dem gemessenen Spektrum verglichen, bis sich eine minimale Differenz dazu ergibt. - In der Abbildung sind die gemessenen Daten als Kreuze dargestellt, die durchgezogene Kurve entspricht dem Verlauf der errechneten Reflexe. Die Differenz dieser beiden Spektren ist im gleichen Maßstab darunter dargestellt. Die Balken zwischen den beiden Kurven geben die Positionen der zur Berechnung verwendeten Reflexe an.

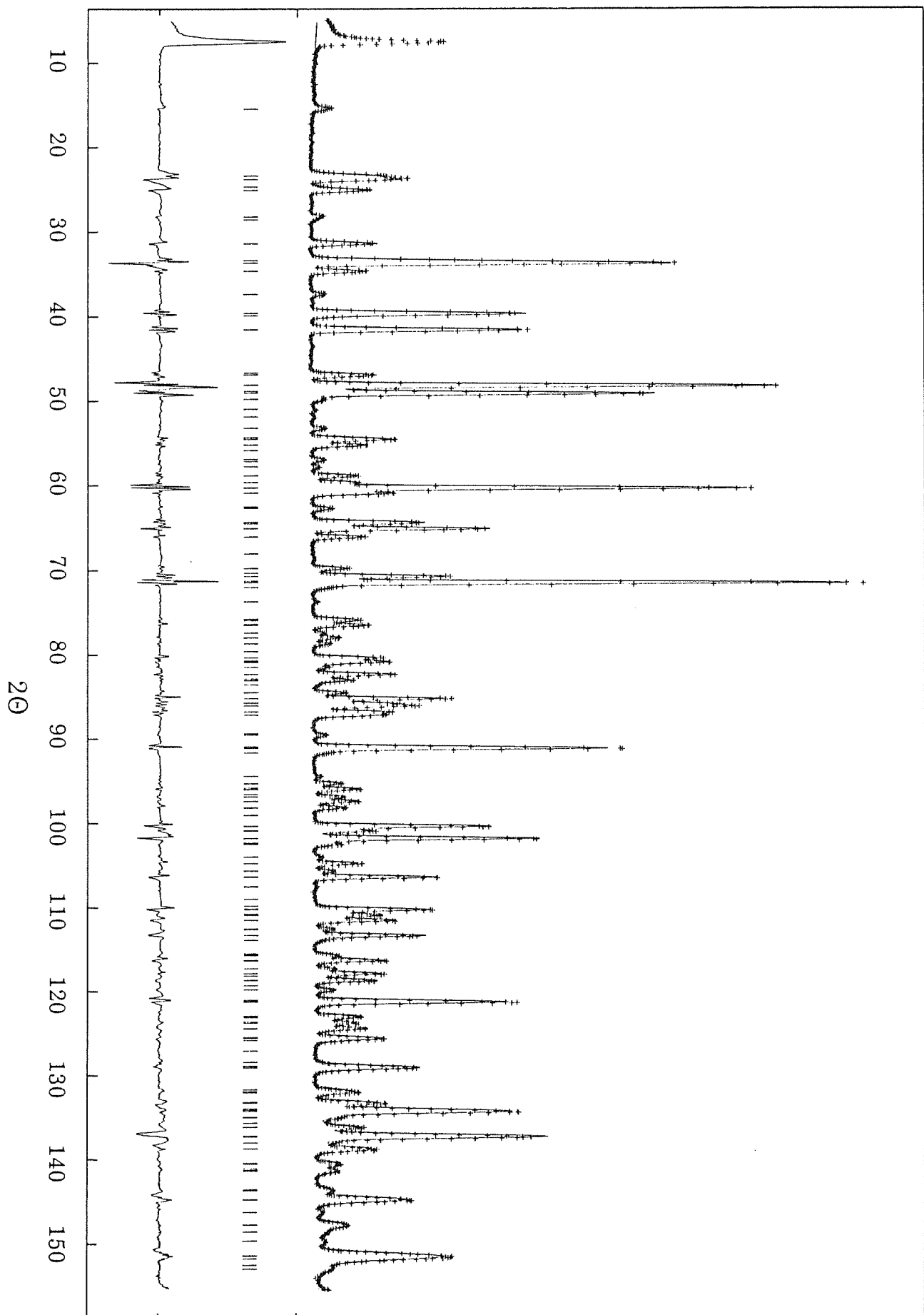


Abb. 4.6: Komplettes Neutronen-Diffraktogramm der Probe mit einem Zinkgehalt von 2.5 at. %.

Die Strukturuntersuchungen liefern zunächst die in Abb. 4.7 gezeigten Gitterkonstanten; diese Daten sind in Tabelle 4.4 zusammengefaßt.

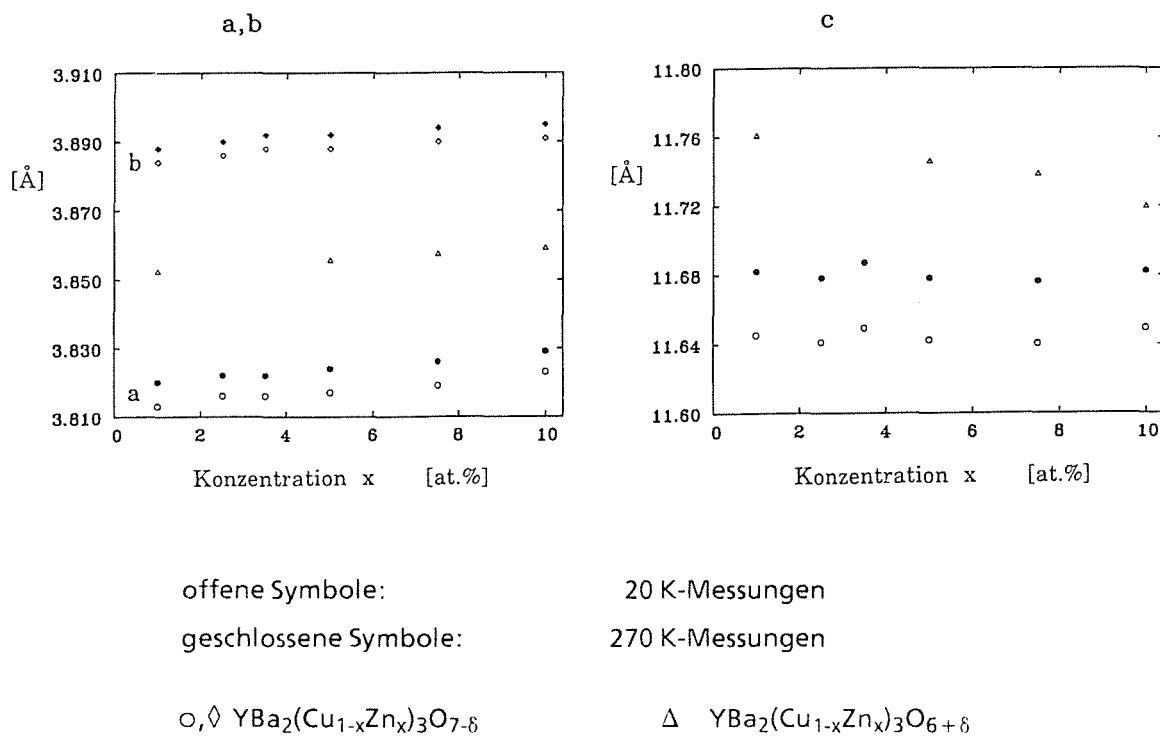


Abb. 4.7: Gitterkonstanten der Zn-dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen (nach [72, 182]).

Mit zunehmendem Zinkgehalt wachsen die a- und die b-Achse an, was hauptsächlich mit dem etwas größeren Ionenradius des Zn^{2+} erklärt werden kann ($r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.75 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cu}^{2+}} = 0.73 \text{ \AA}$ [104]). Gleichzeitig schrumpft die c-Achse. Dies ist erstaunlich, da die Länge der c-Achse unmittelbar mit dem Sauerstoffgehalt korreliert ist [20, 23, 86-88, 96] und im allgemeinen bei höheren Sauerstoffkonzentrationen eine kürzere c-Achse gefunden wird. Auf der anderen Seite ist an den Zn-dotierten Proben festgestellt worden, daß der Sauerstoffgehalt mit wachsender Dotierung leicht abnimmt (auf etwa 6.85 bei 10 at. % Zn). Legt man

x [%]	Dichte	20 K				270 K			
		a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
1.0	87 %	3.813	3.884	11.645	172.5	3.820	3.888	11.682	173.5
2.5	92 %	3.816	3.886	11.641	172.6	3.822	3.890	11.678	173.6
3.5	76 %	3.816	3.888	11.649	172.8	3.822	3.892	11.687	173.85
5.0	83 %	3.817	3.888	11.642	172.8	3.824	3.892	11.678	173.8
7.5	76 %	3.819	3.890	11.640	172.9	3.826	3.894	11.676	173.95
10.0	85 %	3.823	3.891	11.649	173.3	3.829	3.895	11.682	174.2

Tabelle 4.4: Gitterkonstanten für $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ (nach [72,182])

die Untersuchungen von Cava et al. [105] zugrunde, wäre dabei eine c-Achsen-Verlängerung um 0.024 \AA zu erwarten. Somit hat vermutlich auch die Verlängerung der a- und b-Achsen unmittelbaren Einfluß auf die Länge der c-Achse.

Aus den aus der Strukturverfeinerung ermittelten Daten über die Belegung der Gitterplätze ergibt sich, daß alle Sauerstoffplätze in den CuO_2 -Ebenen und in den BaO-Schichten vollständig besetzt sind. Der O(5)-Platz (d.h. die Leerstelle in a-Richtung in den CuO-Schichten) ist unbesetzt, und am O(1)-Platz kann mit zunehmender Zn-Konzentration eine leichte Unterbesetzung festgestellt werden. Der Verlauf dieser Abhängigkeit ist in Abb. 4.8 dargestellt und entspricht im wesentlichen den Ergebnissen der von P. Adelman [183] durchgeführten jodometrischen Titration. Pro sechs eingebaute Zinkatome wird ein Sauerstoffatom weniger eingebaut. - Beide Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 einander gegenübergestellt.

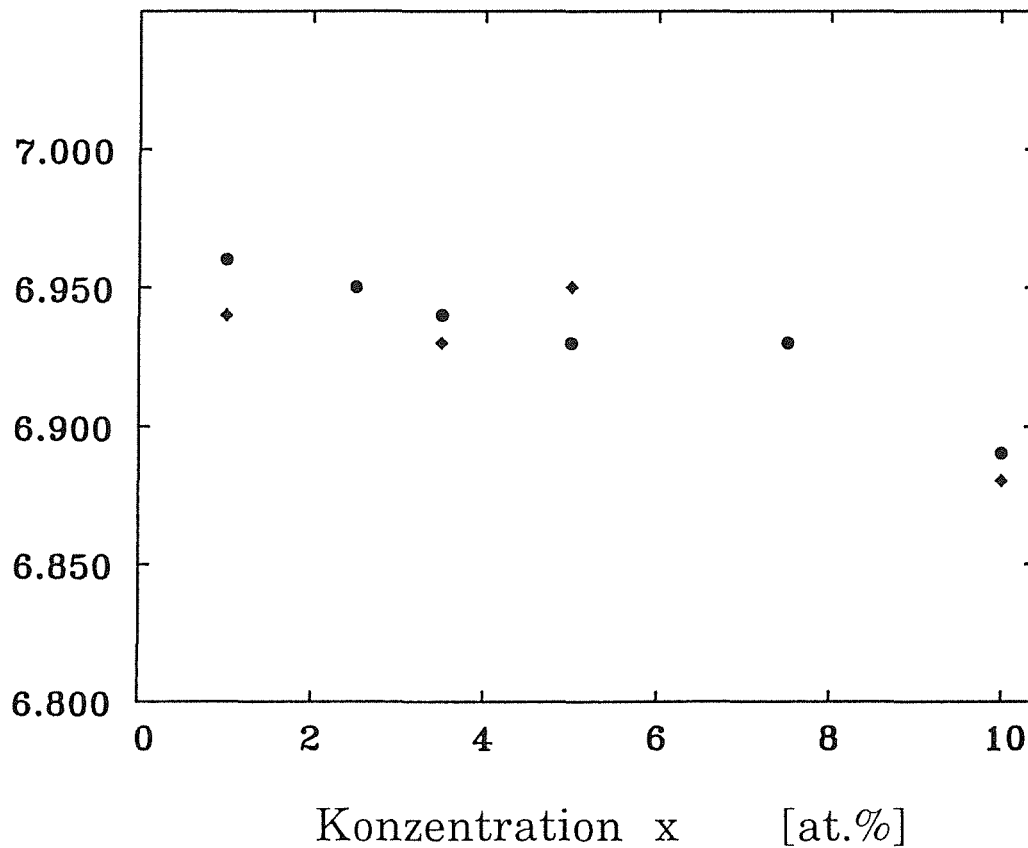
Probe:	x [%]	aus Neutronendaten [182]		Jodometrie [183] (±0.05)
		20 K	270 K	
RA3I	1.0	6.93	6.96	6.94
RA2I	2.5	6.95	6.95	*)
PA-46	3.5	6.92	6.94	6.93
RA6I	5.0	6.94	6.93	6.95
RA4I	7.5	6.91	6.93	6.93
RA5I	10.0	6.87	6.89	6.88

*) in 5 voneinander unabhängigen Messungen wurden Werte zwischen 6.97 und 7.1 ermittelt; die Streuung war damit deutlich größer als bei den anderen Proben [103].

Tabelle 4.5: Sauerstoffgehalt der $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben

Schließlich lieferte die Strukturverfeinerung Daten über die Platzbelegung der eingebauten Zinkatome: Da sich die Streuquerschnitte von Zink und Kupfer um 28 % unterscheiden, wobei Zink den kleineren Streuquerschnitt hat, kann hier durch den Verlust an Streuintensität bezogen zum Gesamtspektrum ermittelt werden, wie groß die Kupferunterbesetzung an einem bestimmten Gitterplatz ist. Die Ursache für die beobachtete Kupferplatzunterbesetzung läßt sich jedoch nicht eindeutig bestimmen, da nicht unterschieden werden kann, ob sie durch Cu-Leerstellen, durch den Einbau von Zinkatomen oder anderen Fremdatomen hervorgerufen wird. Ein besonderes Problem stellt in diesem Zusammenhang der Einbau von Aluminium dar, das während des Sinterprozesses aus den verwendeten Al_2O_3 -Tiegeln aufgenommen werden kann. Besonders stark tritt dieser Effekt in Einkristallen auf [106, 147], da hier das Aluminium sehr viel leichter durch die zur Kristallzucht erforderliche Schmelze aufgenommen werden kann als bei der beim Sintern erfolgenden Festkörperreaktion. Untersuchungen an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einkristallen [147] sowie an Fe-dotierten Verbindungen [109] haben gezeigt, daß dieses Aluminium dann hauptsächlich den Cu(1)-Kettenplatz einnimmt, nicht aber den Cu(2)-Ebenenplatz.

Stellvertretend für die Serie mit Zn-dotierten Verbindungen wurde der Aluminiumgehalt der mit 1 und 10 at.% Zn dotierten Proben mit Hilfe der Atom-Absorptions-Spektroskopie bestimmt; dabei ergab sich ein Wert von weniger als



- aus Neutronenstreuung ermittelt (nach [182])
- ◆ durch jodometrische Titration ermittelt (nach [183])

Abb. 4.8: Sauerstoffgehalt der $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben

0.05 wt.%, was umgerechnet einer Aluminiumkonzentration unter 0.4 at.% bezogen auf Cu ergibt. Eine mögliche Al-Dotierung kann damit im folgenden unberücksichtigt bleiben. Im übrigen wurden auch in den nachfolgend beschriebenen EDX-Untersuchungen keine auffälligen Al-Anteile nachgewiesen.

Ein weiteres Problem bei der Deutung der Cu-Unterbesetzung stellen mögliche Leerstellen am Cu(1)-Platz dar, wie sie schon in undotierten Proben [107] und in Fe-dotierten Verbindungen beobachtet worden waren [108, 109].

Abb. 4.9 zeigt zusammenfassend die Unterbesetzung der Cu(1)- und Cu(2)-Plätze in Abhängigkeit von der (eingewogenen) Zn-Konzentration. Bei den angegebenen Besetzungszahlen handelt es sich um die Rohdaten, d. h. um die unmittelbar aus den gemessenen Streuintensitäten ermittelten Werte. Wie weiter oben bereits

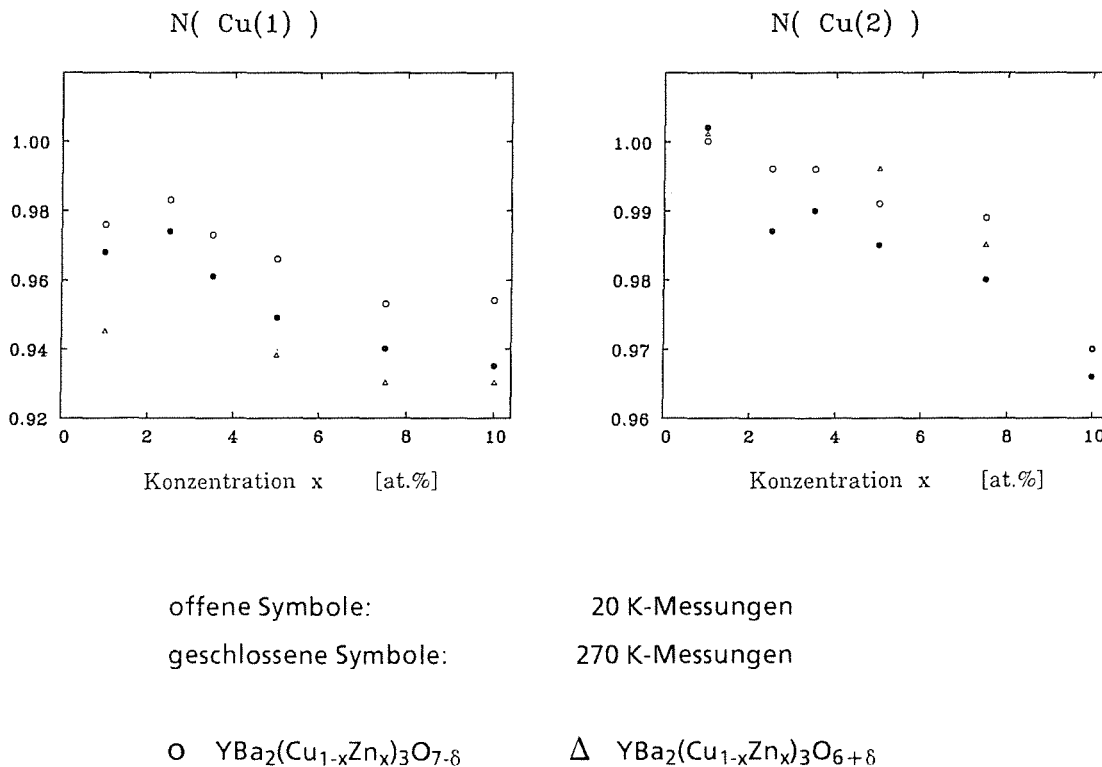


Abb. 4.9: Unterbesetzung der Cu(1)- und der Cu(2)-Plätze (nach [71-72, 182])

gezeigt, ist die Unterbesetzung der Cu(2)-Ebenenplätze ausschließlich auf den Einbau von Zinkatomen zurückzuführen, wohingegen am Cu(1)-Platz unter Umständen neben den Zinkatomen auch vereinzelt Al-Atome eingebaut oder Cu-Leerstellen vorhanden sein könnten.

Um eine endgültige Aussage über die Besetzung von Kupferplätzen durch Zinkatome zu erhalten, muß mit dem (kleineren) Streuquerschnitt von Zink korrigiert werden. Zusätzlich müssen für die Cu(1)-Platz-Besetzung die vorhandenen Leerstellen berücksichtigt werden. Dazu wird aus den gemessenen Daten der Wert für die Cu(1)-Platz-Besetzung für $x_{\text{Zn}} = 0$ extrapoliert, und die so erhaltene Leerstellenkonzentration wird für alle anderen Zinkdotierungen als konstant angenommen. Durch diese Annahme ergeben sich allerdings auch gewisse Unsicherheiten, da einerseits denkbar ist, daß die Dotierungsatome zuerst die Cu-Leerstellen besetzen [110, 111] und andererseits die Cu(1)-Platz-Unterbesetzung für $x_{\text{Zn}} = 0$ auch auf eine ungewollte Al-Verunreinigung zurückzuführen sein könnte.

Die entsprechend korrigierten Cu-Platz-Besetzungen für die $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7.8}$ -Verbindungen sind in Abb. 4.10 dargestellt.

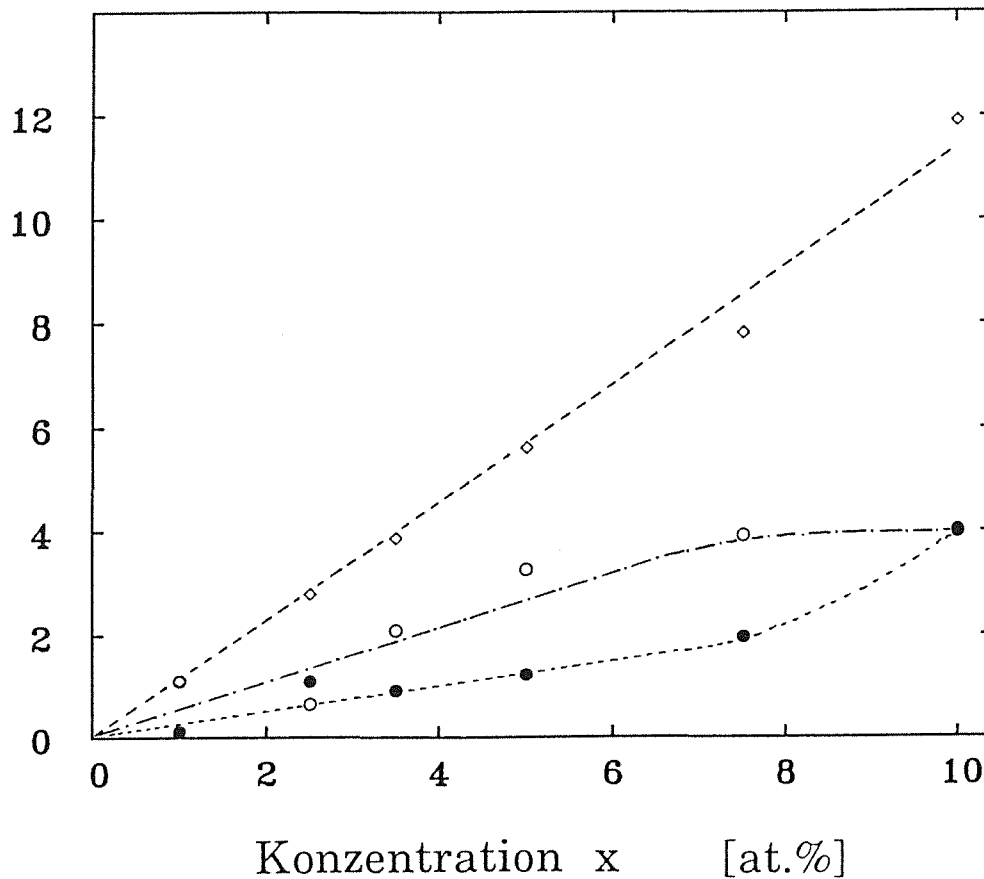


Abb. 4.10: Besetzung der Cu(1)- und Cu(2)-Plätze durch Zinkatome bei den $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{6+\delta}$ -Verbindungen (nach [71-72, 182]).

- Cu(1)-Kettenplätze
- Cu(2)-Ebenenplätze
- ◇ Gesamtbesetzung von Cu-Plätzen durch Zink

Bis zu einem Zinkgehalt von 7.5 at.% erfolgt die Zinkverteilung so, daß 50 % der angebotenen Zinkatome Kettenplätze einnehmen, während sich die restlichen 50 % der Zinkatome auf die beiden Ebenenplätze verteilen. Damit erhält man bei den vorliegenden Proben eine ähnliche, aber nicht so stark wie bei den Fe-dotierten Verbindungen [108-111] ausgeprägte Bevorzugung des Kettenplatzes.

Bei der Probe mit einem Zinkgehalt von 10 at.% tritt eine Gleichverteilung auf, d.h. alle Cu-Plätze, sowohl der Cu(1)-Kettenplatz als auch die beiden Cu(2)-Ebenenplätze, sind zu je einem Drittel mit Zinkatomen besetzt. Zur Klärung der Frage, ob die beobachtete Gleichverteilung der Zinkatome bei dieser hohen Dotierung eine Besonderheit dieser einzelnen Charge ist, wurde zusätzlich eine zweite Probe dieser Art, die schon zu einem früheren Zeitpunkt nach dem

Standardverfahren hergestellt worden war, untersucht. Das beobachtete Verhalten konnte dabei bestätigt werden und steht damit im Widerspruch zu den Messungen von Kajitani et al. [112], die eine ähnliche Verteilung wie bei den vorliegenden Proben mit niedrigerer Zinkkonzentration gefunden haben.

Die Aussagen hinsichtlich der Platzbelegung der Zinkatome wurden sowohl durch Durchführung der Messungen bei 20 K und 270 K als auch durch Messungen an den entsprechenden sauerstoffarmen $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{6+\delta}$ -Verbindungen bestätigt. Um sauerstoffarme Proben zu erhalten, wurden die Proben grob zerkleinert, erneut locker gepreßt und anschließend bei 500 °C für 5 Stunden im Vakuum getempert [184]. Die Zerkleinerung erschien erforderlich, da manche der Ausgangsverbindungen eine hohe Dichte aufwiesen, was die Sauerstoffabgabe behindern könnte. Außerdem sollte nicht zu lange bei zu hohen Temperaturen getempert werden, um eine nachträgliche Platzumbesetzung der Zinkatome durch Diffusion zu vermeiden.

Die Untersuchungen der tetragonalen Verbindungen hatten darüberhinaus den Vorteil, daß zur Strukturverfeinerung von einer anderen Modellstruktur ausgegangen werden muß, der eigentliche Anpassungsprozeß sich also von dem bei den orthorhombischen Proben unterscheidet.

Wie bereits in Abb. 4.9 dargestellt, hat sich die schon bei den supraleitenden Verbindungen beobachtete Platzbesetzung bestätigt. Die Gitterkonstanten der untersuchten $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{6+\delta}$ -Proben sind in Tabelle 4.6 zusammengestellt.

	x [%]	20 K		
		a [Å]	c [Å]	v [Å ³]
RA3I	1.0	3.8522	11.7607	174.5
RA6I	5.0	3.8555	11.7457	174.6
RA4I	7.5	3.8573	11.7381	174.65
RA5I	10.0	3.8590	11.7194	174.5

Tabelle 4.6: Gitterkonstanten für $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ (nach [72, 182]).

Alle Proben sind tetragonal, mit zunehmender Zinkkonzentration vergrößert sich die a- Achse und die c-Achse nimmt ab. Bei der Interpretation dieser Daten ist zu berücksichtigen, daß der Sauerstoffgehalt vermutlich nicht völlig auf 6.0 zurückgegangen ist und daß er auch nicht bei jeder Probe gleich groß ist. Andererseits kann die Neutronenstreuung hier keine zuverlässigen Aussagen liefern, da es wesentlich schwieriger ist, den Besetzungsgrad einer praktisch unbesetzten Atomposition abzuschätzen als die Unterbesetzung eines sonst voll belegten Gitterplatzes.

4.3 EDX-Analyse

Alle bislang vorgestellten Charakterisierungsmethoden haben eine Mittelung über einen größeren Bereich des Probenvolumens vorgenommen; auch die Röntgen- bzw. Neutronenstreuung liefern Mittelwerte und können das Vorhandensein von Fremdphasen nur andeuten, ohne sie genauer zu beschreiben. Selbst bei den erhaltenen Gitterplatzbelegungen der einzelnen Elemente handelt es sich letztlich nur um Mittelwerte.

Um etwas mehr über die lokale Elementverteilung innerhalb der Proben, insbesondere über die Homogenität der Verteilung der Dotierungselemente, zu erfahren, sowie um mögliche Fremdphasen zu detektieren, wurden an einzelnen Zn-dotierten Proben EDX-Analysen durchgeführt [185].

Bei dieser energiedispersiven Röntgenspektroskopie wird durch den Elektronenstrahl des verwendeten Raster-Elektronen-Mikroskops eine für die einzelnen Elemente charakteristische Röntgenstrahlung angeregt, die mit einem entsprechenden Detektor aufgenommen wird. Aus der Intensitätsverteilung dieser charakteristischen Röntgenlinien kann unter Berücksichtigung der jeweiligen Nachweiswahrscheinlichkeit der einzelnen Elemente auf deren relative Häufigkeit im untersuchten Probenabschnitt geschlossen werden.

So wurden zunächst verschiedene Bereiche von Bruchflächen oder geschliffenen Querschnittsflächen untersucht. In allen Fällen ergab sich im wesentlichen eine Bestätigung der Einwaage. Durch den Vergleich von Rand- und Kernzonen der Tabletten konnte gezeigt werden, daß auf dieser Skala keine Inhomogenitäten bezüglich der Zinkverteilung auftreten. Gleichwohl handelte es sich auch hierbei um Untersuchungen, die über einen größeren Bereich mitteln.

Um auch eine Aussage über die lokale Elementverteilung innerhalb der einzelnen Körner zu erhalten, wurde zusätzlich der Elektronenstrahl auf einzelne Körner fokussiert und das erhaltene Röntgenspektrum analysiert. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, daß die Zinkverteilung von Korn zu Korn leicht differiert und so um den Mittelwert der Einwaage schwankt. Außerdem scheint die Tendenz zu bestehen, daß nahe der Korngrenzen der Zinkgehalt etwas größer ist als in Kornmitte.

In der Anfangsphase der Probenpräparation wurde zusätzlich an einer Probe mit einem Zn-Gehalt von 5 at.% der gesamte Querschnitt in 100 einzelnen Meßpunkten abgetastet. Dabei ergaben sich zum einen die bereits angesprochenen Schwankungen der Zinkkonzentration um einen Mittelwert, andererseits konnten auch Bereiche entdeckt werden, die über einen außergewöhnlich hohen Ba- und Cu-Gehalt verfügen, was auf die Existenz von BaCuO₂ als Fremdphase schließen läßt. Ebenfalls konnte bei dieser Untersuchung ein Teilbereich entdeckt werden, der im wesentlichen nur aus Zink bestand, was auf das Vorhandensein von Zinkausscheidungen hindeutet.

Bei dieser Probe entsprach der Sinterprozeß dem bereits im 3. Kapitel beschriebenen dreistufigem Verfahren (zwei Sinterbehandlungen mit anschließender Sauerstoffbeladung), bei der Mischung der Ausgangskomponenten bestand jedoch ein Unterschied, da hier alle Komponenten gleichzeitig in 24 Stunden durchmischt worden waren. Als Konsequenz der mit Hilfe der EDX-Untersuchungen festgestellten Zinkausscheidungen wurde für das endgültige Präparationsverfahren der Mischvorgang der Ausgangskomponenten deutlich intensiviert.

Bei der Wertung der mit dem EDX-Verfahren erzielten Ergebnisse müssen jedoch einige grundsätzliche Schwierigkeiten dieser Analysenmethode berücksichtigt werden:

Auch wenn der Elektronenstrahl möglichst fein fokussiert wird, erhält man die Informationen aus einer "Wechselwirkungsbirne" mit einem typischen Durchmesser von 1 µm. Das EDX-Verfahren ist somit eine Oberflächenanalysemethode mit einer Abfragetiefe von ca. 1 µm.

Die Form der Wechselwirkungsbirne hängt von der kinetischen Energie der eingestrahlten Elektronen ab; je höher diese ist, desto größer ist ihre Eindringtiefe, wodurch sowohl Abfragetiefe als auch Abfragevolumen vergrößert werden. Darüberhinaus haben die einzelnen Elemente ein unterschiedlich großes typisches Abfragevolumen, so daß die lokale Elementverteilung ihrerseits den Analysenbereich beeinflusst.

Die geometrische Form der Wechselwirkungsbirne wird zwar bei der Auswertung der erhaltenen Spektren mathematisch berücksichtigt, dabei wird allerdings ein fester Einstrahlwinkel vorausgesetzt. Daher ist im allgemeinen eine möglichst ebene Oberfläche erforderlich. Entsprechend geschliffene und polierte Oberflächen bringen aber den Nachteil mit sich, daß möglicherweise Schleifmittelreste (z.B. SiC) eingelagert werden können, die dann als Elemente nachgewiesen werden. Auch ist es bei Proben mit unterschiedlich harten Phasen denkbar, daß einzelne Phasen selektiv beim Schleifen herausgelöst werden, daß sie über die gesamte Oberfläche verschmiert oder in Oberflächendefekten eingelagert werden. Derartige Probleme entfallen bei Verwendung von Bruchflächen, nur liegt dort kein exakt definierter Einstrahlwinkel vor. Die Praxis hat allerdings gezeigt [113], daß sich die Fehler bei der Untersuchung ausreichend großer Bereiche von Bruchflächen gegenseitig kompensieren, da hier über viele Einstrahlwinkel gemittelt wird.

Ein weiteres Problem liegt darin, daß die einzelnen Elemente recht unterschiedliche Nachweiswahrscheinlichkeiten besitzen, so daß in einigen Fällen relativ lange Zählzeiten erforderlich sind, um statistische Schwankungen klein zu halten. Darüberhinaus kann es vorkommen, daß sich die einzelnen Linien der verschiedenen Elemente überlappen und so nicht mehr eindeutig voneinander getrennt werden können, was dazu führt, daß nicht immer die intensitätsreichsten Röntgenlinien zur Analyse herangezogen werden können.

Ein derartiges Problem tritt beim Zink auf; einerseits ist aufgrund seiner bei diesen Proben geringen relativen Häufigkeit ($< 10\%$ bezogen auf Cu) ohnehin nur eine geringe Intensität der Zn-Linien zu erwarten, andererseits überlappt sich die intensivere Zn-L-Linie mit der Cu-L-Linie, so daß für die Analyse nur die schwächere Zn-K-Linie verwendet werden kann.

5. Meßergebnisse

5.1 Undotiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Bevor auf die Untersuchungen der Zn- und Fe-dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen eingegangen wird, sollen zunächst einige Eigenschaften der undotierten Substanz vorgestellt werden.

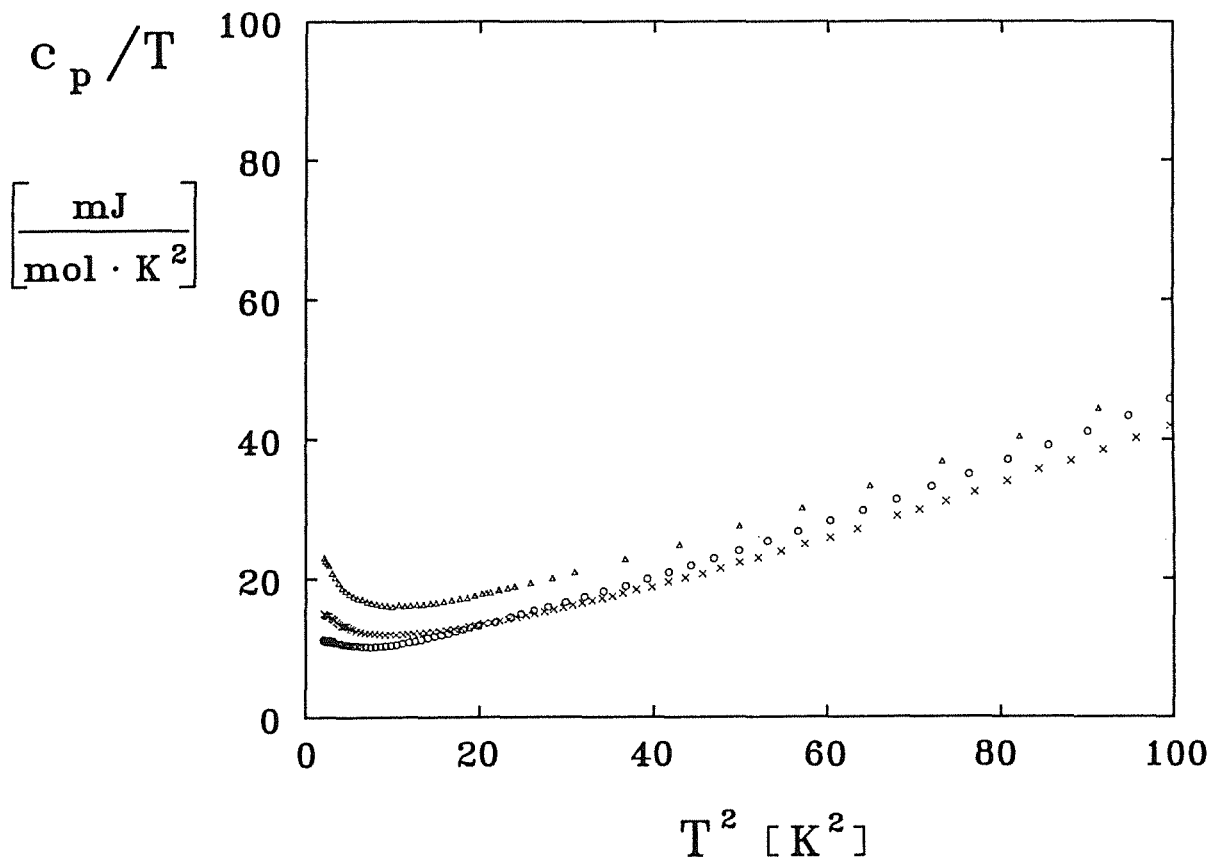


Abb. 5.1: Spezifische Wärme verschiedener $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben im Bereich zwischen 1.4 K und 10 K in der Auftragung c_p/T über T^2 .
(Symbole siehe Tabelle 5.1)

Abb. 5.1 zeigt den Verlauf der spezifischen Wärme verschiedener $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben [186-188] im Tieftemperaturbereich zwischen 1.4 K und ~ 10 K. Für einen konventionellen Supraleiter würde man erwarten, daß c_p/T für $T \rightarrow 0$ ebenfalls gegen 0 strebt. Statt dessen zeigen alle drei Proben einen zusätzlichen linearen Beitrag γ^* , der in dieser Größe nur bei Systemen mit freien Leitungselektronen

erwartet wird. Darüberhinaus ist bei allen Proben unterhalb etwa 3 K ein mehr oder weniger stark ausgeprägter Wiederanstieg von c_p/T zu tiefen Temperaturen hin zu beobachten. Dabei fällt auf, daß dieser Tieftemperaturanstieg vor allem bei den schon sehr früh nach Entdeckung dieser neuen Klasse von Hochtemperatursupraleitern hergestellten Proben besonders stark ausgeprägt ist, während die neuen, nach verbesserten Präparationsmethoden hergestellten Proben einen deutlich kleineren Anstieg zeigen. Daher liegt die Vermutung nahe, daß dieses Tieftemperaturverhalten auf das Vorhandensein von Fremdphasen zurückzuführen ist, deren prozentualer Anteil stark vom jeweils verwendeten Herstellungsprozeß abhängt.

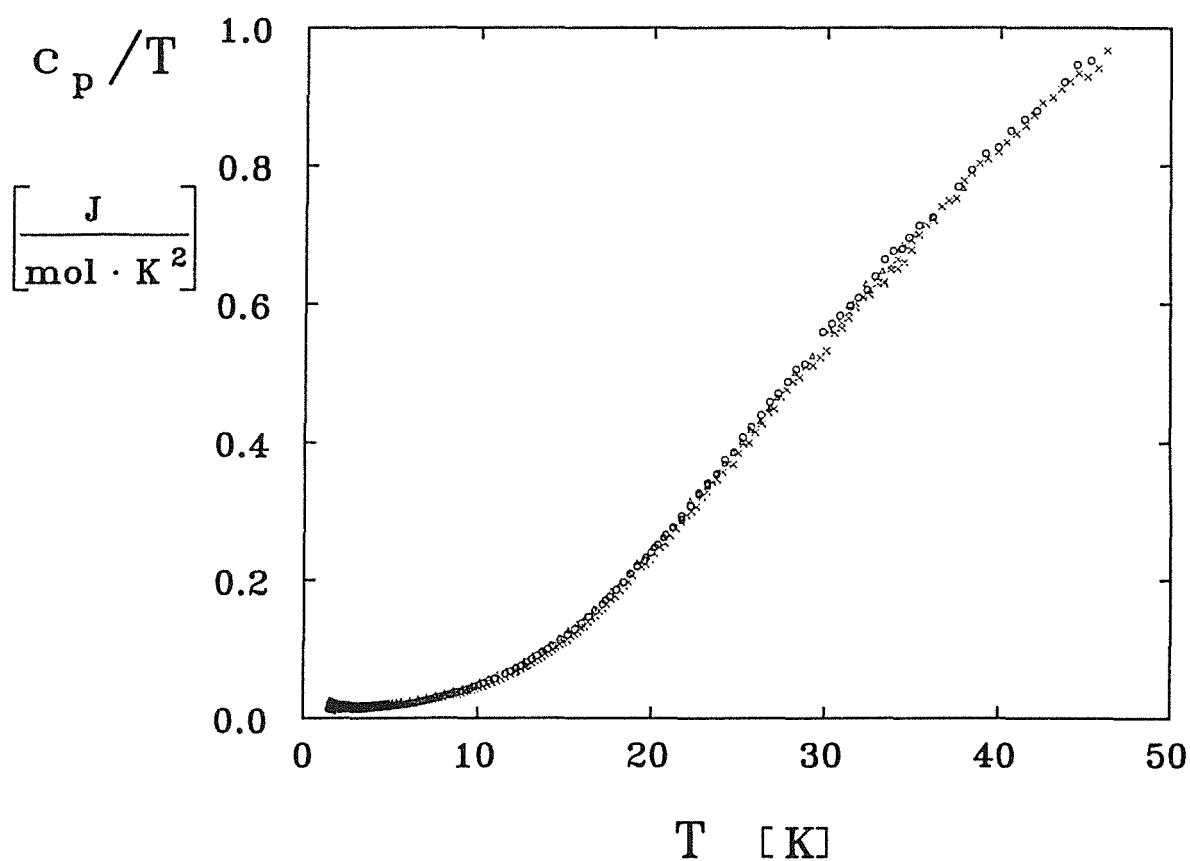


Abb. 5.2: Spezifische Wärme verschiedener $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben im Bereich zwischen 1.4 K und 45 K in der Auftragung c_p/T über T.
(Symbole siehe Tabelle 5.1)

Der weitere Verlauf der spezifischen Wärme dieser Proben bis 45 K ist in Abb. 5.2 dargestellt. Trotz der Unterschiede bei tiefen Temperaturen gehen alle Kurven oberhalb von etwa 10 K im Rahmen der Auflösung ineinander über. Dies zeigt, daß der mögliche Fremdphasenanteil das Gitter kaum beeinflusst.

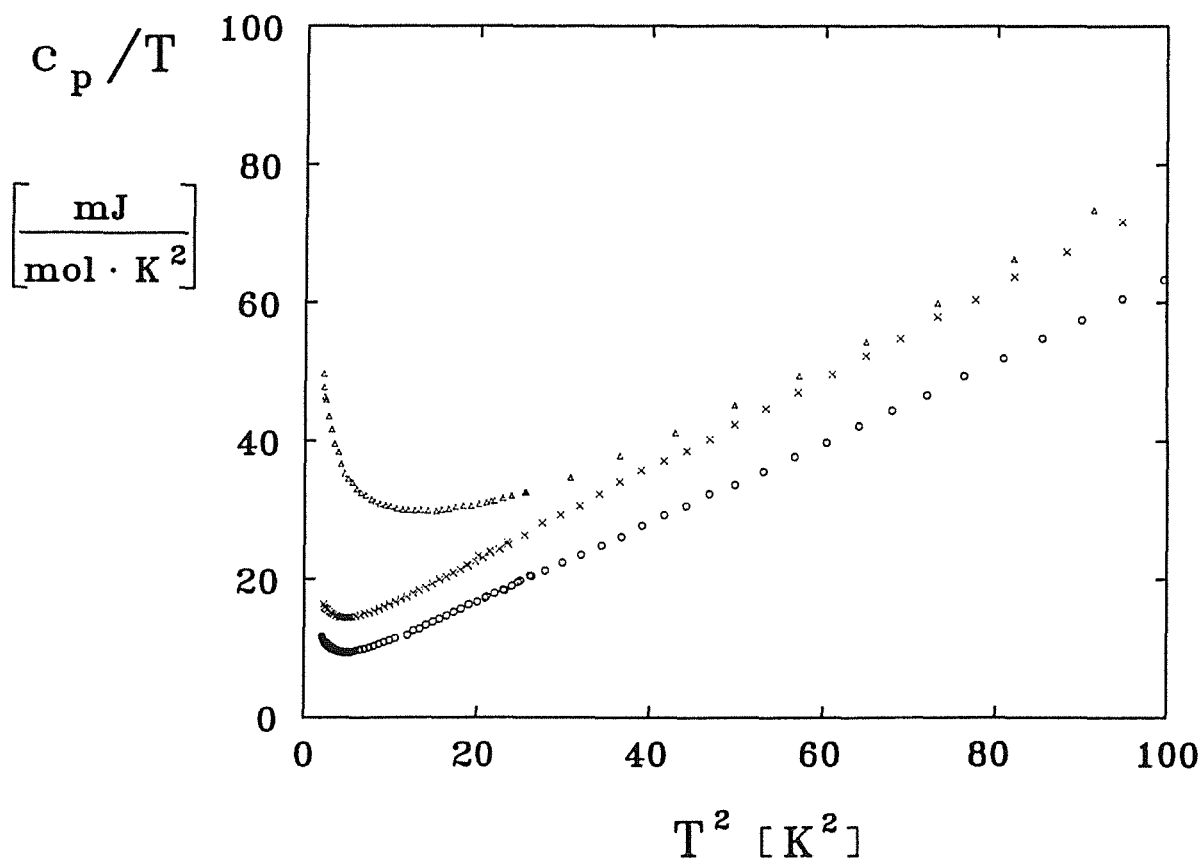


Abb. 5.3: Spezifische Wärme verschiedener $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ -Proben im Bereich zwischen 1.4 K und 10 K in der Auftragung c_p/T über T^2 .
(Symbole siehe Tabelle 5.1)

Der in Abb. 5.3 dargestellte Verlauf der spezifischen Wärme verschiedener $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ -Proben ($\delta < 0.2$) im Tieftemperaturbereich unterscheidet sich nur wenig vom Verhalten der supraleitenden Verbindungen; auch hier gibt es einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Wiederanstieg im c_p/T -Verlauf, der im wesentlichen auf Fremdphasen zurückzuführen ist.

Im oberen Temperaturbereich, der in Abb. 5.4 gezeigt wird, gibt es jedoch deutliche Unterschiede zu den supraleitenden Proben:

Die insgesamt höhere Steigung der nichtsupraleitenden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ -Proben deutet auf eine niedrigere Debyetemperatur hin. Anders als bei den supraleitenden Proben gehen die Kurven aber nicht ineinander über. Dieses Verhalten, das im übrigen auch bei anderen Verbindungen, in denen Yttrium durch ein Seltenes-Erd-Atom substituiert wurde, auftrat, läßt sich damit erklären, daß die Proben einen unterschiedlichen Sauerstoffgehalt aufweisen. Während bei den supraleitenden Proben die Präparationsbedingungen, die zu einer optimalen

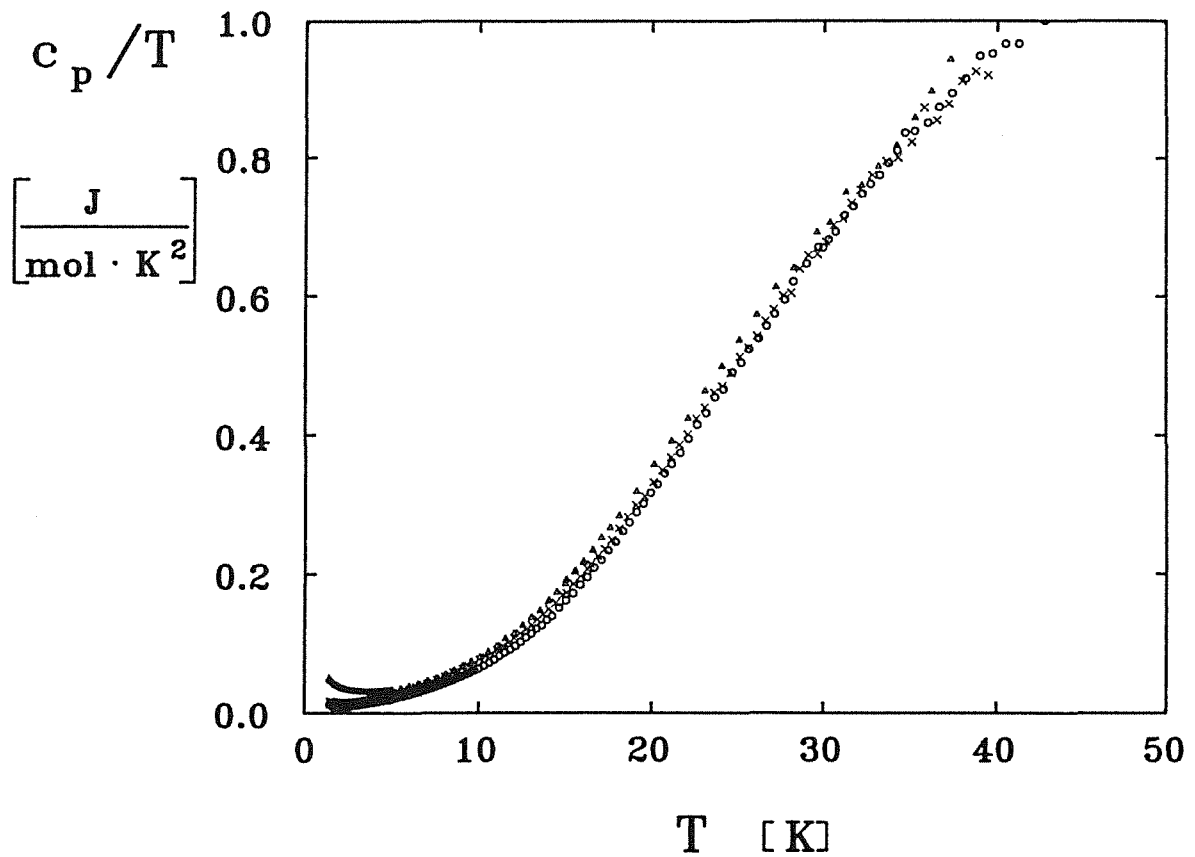


Abb. 5.4: Spezifische Wärme verschiedener $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ -Proben im Bereich zwischen 1.4 K und 45 K in der Auftragung c_p/T über T.
(Symbole siehe Tabelle 5.1)

Sauerstoffbeladung führen, dadurch ermittelt wurden, daß eine Probe solange dem Sauerstoffstrom ausgesetzt wurde, bis die Übergangstemperatur ihren höchsten Wert erreicht hatte, fehlt bei den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ -Verbindungen ein derartiges Kriterium; die Phasentransformation von der orthorhombischen zur tetragonalen Struktur setzt schon bei einem Sauerstoffgehalt von ca. 6.4 ein [20, 23, 86-88], und dabei verliert die Substanz auch gleichzeitig ihre supraleitenden Eigenschaften. Außerdem können Unterschiede in der Dichte und in der Oberflächenbeschaffenheit der Probe zu einer verschieden großen Sauerstoffabgabe führen, letztlich ist sogar eine inhomogene Sauerstoffverteilung innerhalb der Probe denkbar.

Sowohl den supraleitenden als auch den halbleitenden Proben sind ein linearer Term und ein Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme gemein. Um diese

beiden Effekte berücksichtigen zu können, wurde zur weiteren Auswertung versucht, an die erhaltenen Meßdaten eine Kurve der Form

$$c_p = \alpha \cdot T^{-2} + \gamma^* \cdot T + \beta \cdot T^3 + a_5 \cdot T^5 \quad (5.1)$$

anzupassen.

Dabei beschreibt $\gamma^* \cdot T$ in Anlehnung an die Sommerfeldkonstante γ den linearen Term, $(\beta \cdot T^3 + a_5 \cdot T^5)$ den Gitteranteil. Der Tieftemperaturanstieg wird einer Schottky-Anomalie aufgrund magnetischer Verunreinigungen zugeordnet und durch den $\alpha \cdot T^{-2}$ -Term beschrieben. Die Annahme einer Schottky-Anomalie liegt nahe, nachdem Suszeptibilitätsmessungen [114, 117] gezeigt haben, daß der Anteil magnetischer Cu^{2+} -Ionen, die oberhalb von T_c einen Curie-ähnlichen Verlauf in χ bewirken, mit dem Ausmaß des Tieftemperaturanstiegs in der spezifischen Wärme korreliert.

Wegen der zunehmenden Abweichung des Phononenanteils vom Debye-Verlauf bei höheren Temperaturen wurde die Anpassung auf den Bereich 1.4 K bis 20 K beschränkt. Die Ergebnisse für die supraleitenden und die halbleitenden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$		α	γ^*	β	$a_5 [\times 10^{-4}]$	Θ_D
#120	Δ	43.15	10.54	0.3276	6.942	425.7 K
TWO-37	o	16.78	5.86	0.3479	6.409	417.2 K
A23I	\times	33.38	6.69	0.2951	7.334	440.8 K

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$		α	γ^*	β	$a_5 [\times 10^{-4}]$	Θ_D
#79	Δ	92.42	19.6	0.5385	8.401	351.2 K
#121	\times	14.18	10.21	0.6014	5.240	338.5 K
TWO-38.1	o	15.83	5.21	0.5305	6.827	353.0 K

Tabelle 5.1: Fitparameter für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Es zeigt sich, daß sowohl der lineare Term $\gamma^* \cdot T$ als auch der Tieftemperaturanstieg $\alpha \cdot T^2$ stark von der Probenpräparation abhängen, wobei die Proben mit einem stärkeren Tieftemperaturanstieg auch einen größeren linearen Term aufweisen. Umgekehrt haben die Proben TWO-37 und TWO-38.1, die nach der direkten Methode hergestellt worden waren [188], nicht nur die kleinsten γ^* -Werte, sondern auch die niedrigsten α -Werte.

In den nachfolgenden Untersuchungen wird gezeigt, daß die für den Tieftemperaturanstieg verantwortlich gemachten Fremdphasen auch die Größe des linearen Terms beeinflussen können.

5.2 Fremdphasen

Als mögliche Fremdphasen kommen in Betracht:

- unreaktiertes Ausgangsmaterial, d.h. BaCO_3 oder BaO , CuO , Y_2O_3 und bei den dotierten Verbindungen zusätzlich auch ZnO oder Fe_2O_3 .
- Verbindungen wie: BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ und Y_2BaCuO_5 .

Bei den Ausgangskomponenten, die Isolatoren sind, wird kein elektronischer Beitrag zur spezifischen Wärme erwartet.

Das CuO -Ausgangsmaterial zeigte zwar anfänglich einen kleinen linearen Term (vgl. Abb. 5.5), vom Betrag her war er aber zu klein, als daß damit das in den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen beobachtete γ^* erklärt werden könnte. Im übrigen verschwand dieser lineare Beitrag, nachdem das CuO einer Temperbehandlung unterzogen worden war, so daß Feuchtigkeit als mögliche Ursache für die beobachtete Anomalie vermutet wird.

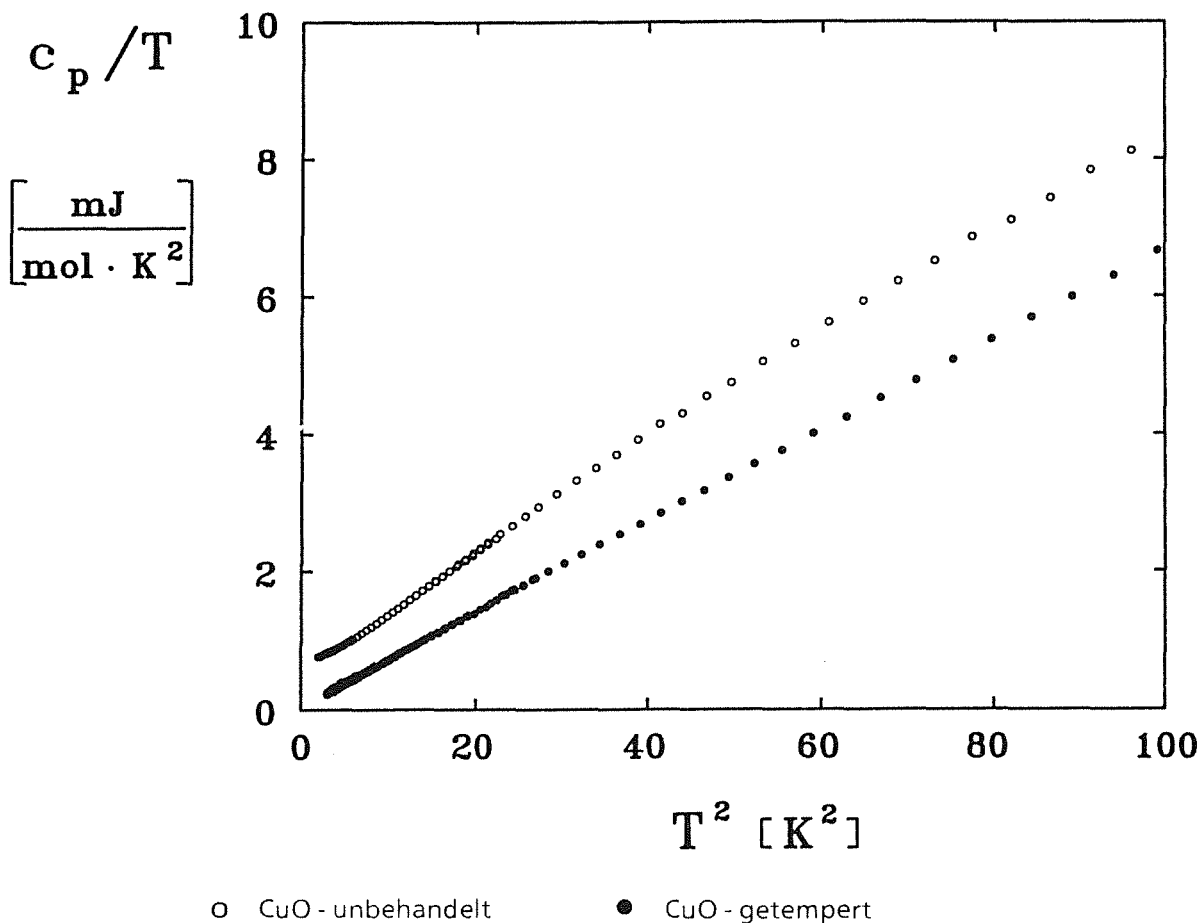


Abb. 5.5: Spezifische Wärme von CuO im Temperaturbereich zwischen 1.4 K und 10 K.

Auch Y_2BaCuO_5 zeigt keine besondere Auffälligkeiten in der spezifischen Wärme [188-120], so daß auf eine weitere Untersuchung dieser Verbindung verzichtet wurde.

$\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ [188] wurde dagegen genauer untersucht, da es eine hohe spezifische Wärme besitzt und zudem um 11.5 K eine Anomalie, vermutlich eine magnetische Ordnung, aufweist [118-121]. In Abb. 5.6 ist das Ergebnis dieser Messung zusammen mit dem Verlauf in einem Magnetfeld von 4 Tesla dargestellt.

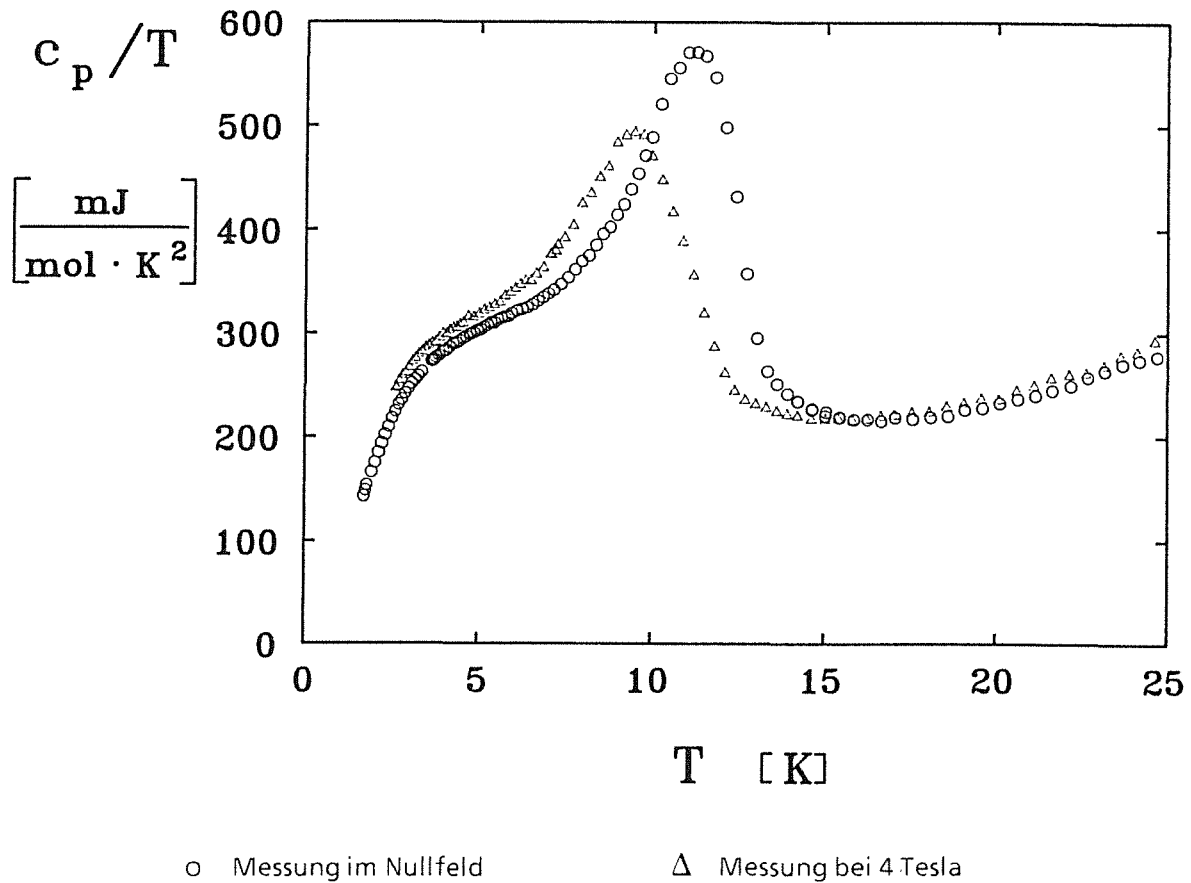
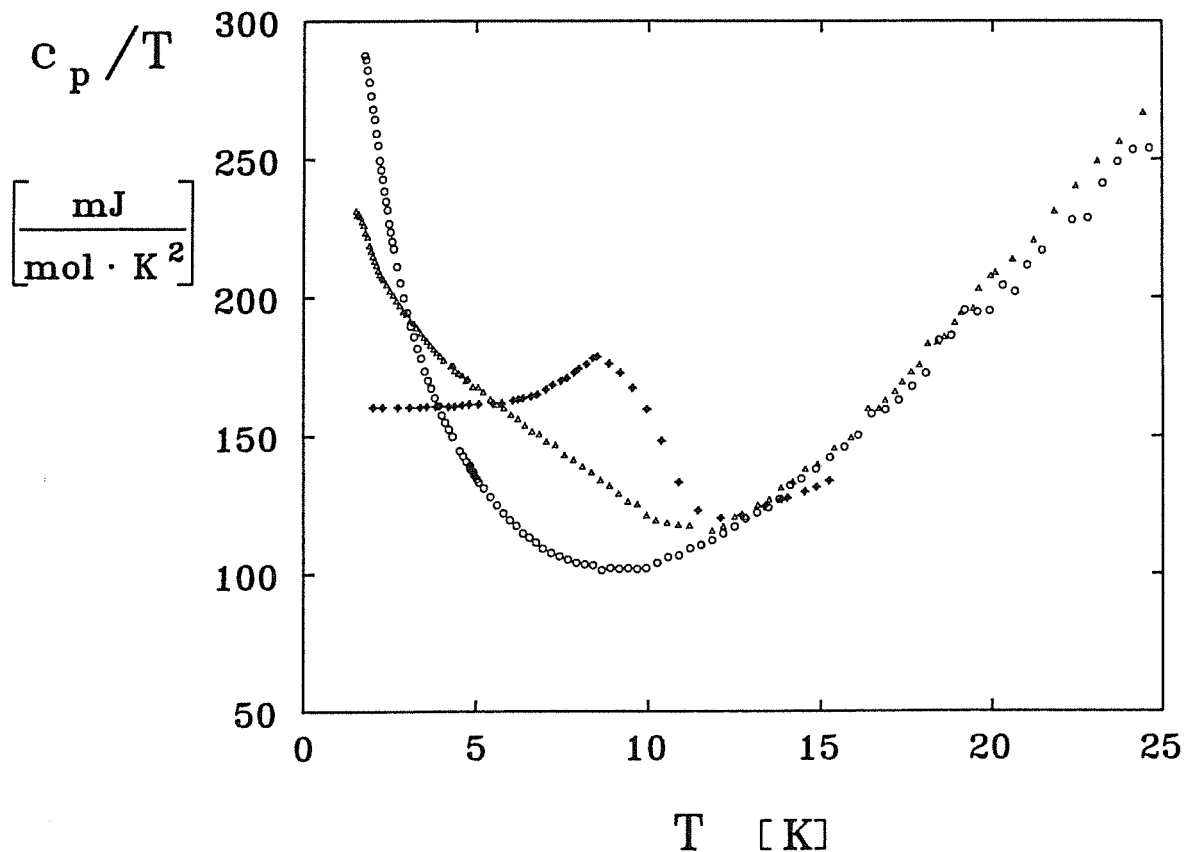


Abb. 5.6: Spezifische Wärme von $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ im Bereich bis 25 K in der Auftragung c_p/T über T.

Nachdem in keiner der (un-)dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben eine derartige Anomalie beobachtet werden konnte, dürfte diese Fremdphase für die vorliegenden Proben keine Rolle spielen. Auch bei lichtmikroskopischen wurden weder das hellgrüne Y_2BaCuO_5 noch das türkisfarbene $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ gefunden.

Ein besonders interessantes Verhalten in der spezifischen Wärme zeigt das BaCuO_{2+x} . Bei dieser Verbindung kann der Sauerstoffgehalt zwischen 2.00 und 2.12 [123, 124] variieren, wobei es zu erheblichen Differenzen im Verlauf der spezifischen Wärme kommt. Bei niedrigem Sauerstoffgehalt verläuft c_p/T relativ flach mit einer kleinen Anomalie um 9 K [118-122, 131]. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt ergibt sich aber ein ein Wiederanstieg von c_p/T zu tiefen Temperaturen hin (vgl. Abb. 5.7). So zeigte die Probe [188] direkt nach der Synthese



- Δ sauerstoffärmere BaCuO_{2+x} -Probe
- \circ sauerstoffreichere BaCuO_{2+x} -Probe (nach dem Sintern in O_2)
- \blacklozenge sauerstoffarme BaCuO_{2+x} -Probe nach Kuentzler et al. [118]

Abb. 5.7: Spezifische Wärme von BaCuO_{2+x} .

zunächst noch einen etwas flacheren Anstieg und eine "Ausbeulung" im Bereich zwischen 5 K und 10 K; nachdem diese Probe jedoch in einem Verfahren analog zur Sauerstoffbeladung der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen getempert worden war, vergrößerte sich der Tieftemperaturwiederanstieg von c_p/T . Man kann daraus

folgern, daß jede Wärme- und Sauerstoffbehandlung der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ -Proben auch eine Änderung des Sauerstoffgehalts der möglichen BaCuO_2 -Fremdphase mit sich bringt. Dadurch ist auch bei supraleitenden und halbleitenden Proben aus ein und derselben Charge kein direkter Vergleich hinsichtlich des Anteils von BaCuO_2 -Fremdphasen in der spezifischen Wärme möglich.

Zumindest bei den sauerstoffbeladenen Proben kann man jedoch versuchen, mit Hilfe der gemessenen Daten den BaCuO_2 -Anteil abzuschätzen. Dazu wird versucht, vom gemessenen Verlauf der spezifischen Wärme so große BaCuO_2 -Anteile abzuziehen, bis der Wiederanstieg von c_p zu tieferen Temperaturen hin verschwunden ist. Zu diesem Zweck wurde im Temperaturintervall zwischen 1.6 K und 40 K an die Daten der im Sauerstoffstrom getemperten BaCuO_2 -Probe eine Funktion der Form

$$\frac{c_p}{T} = \frac{A}{\sqrt{T}} + B + C \cdot T^2 + D \cdot T^4 + E \cdot T^6 \quad (5.2)$$

angepaßt.

Diese Funktion mit den Parametern

$$\begin{aligned} A &= 5.6107 \cdot 10^2 \text{ (mJ/mol}\cdot\text{K}^{5/2}\text{)} \\ B &= -1.3439 \cdot 10^2 \text{ (mJ/mol}\cdot\text{K}^2\text{)} \\ C &= 6.5418 \cdot 10^{-1} \text{ (mJ/mol}\cdot\text{K}^4\text{)} \\ D &= -3.7967 \cdot 10^{-4} \text{ (mJ/mol}\cdot\text{K}^6\text{)} \\ E &= 9.5159 \cdot 10^{-8} \text{ (mJ/mol}\cdot\text{K}^8\text{)} \end{aligned}$$

führt zu einer wesentlich besseren Beschreibung des Verlaufs der erhaltenen Meßkurve als z.B. die physikalisch sinnvollere Annahme eines T^{-2} - (bzw. in der vorliegenden Form eines T^{-3} -) Terms als Ausläufer einer Schottky-Anomalie. Andererseits läßt sich eine Schottky-Anomalie nur dann mit einem T^{-2} -Term beschreiben, wenn keine Überlagerung mehrerer Aufspaltungen vorliegt.

Führt man dieses Abzugsverfahren für die bislang beste Probe (TWO-37) mit dem kleinsten Tieftemperaturwiederanstieg und dem niedrigsten linearen Term γ^* durch, erhält man einen BaCuO_2 -Anteil zwischen 0.5 und 1.0 Gewichtsprozent. Die Ergebnisse der Abzüge von 0.5 und 1.0 Gewichtsprozent BaCuO_{2+x} sind in Abb. 5.8 dargestellt. Zur Verdeutlichung wurde auch der Phononenanteil abgezogen.

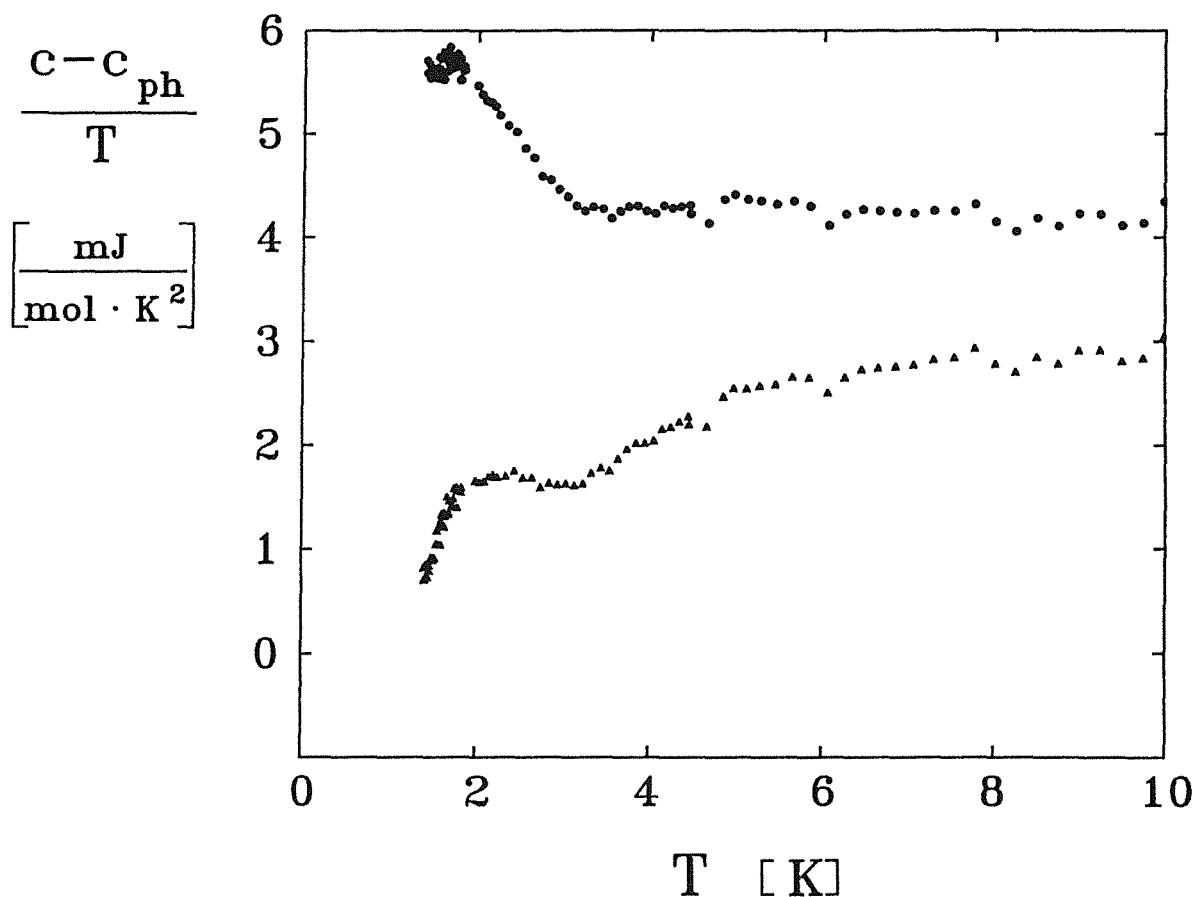


Abb. 5.8: Verbleibende spezifische Wärme der undotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Probe TWO-37 nach Abzug des Phononenanteils und nach Abzug von 0.5 wt.% (●) und 1 wt.% (▲) BaCuO_{2+x} .

Während man für die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Probe den Tieftemperaturwiederanstieg fast beseitigen kann und bei höheren Temperaturen dann einen horizontalen Verlauf erhält, ergibt sich bei der sauerstoffabgereicherten Probe zwischen 5 K und 10 K eine leichte Ausbeulung. Dies deutet darauf hin, daß neben dem BaCuO_2 mit Tieftemperaturanstieg auch sauerstoffärmere BaCuO_2 -Phasen vorliegen, die einen etwas flacheren Verlauf in der spezifischen Wärme besitzen. Diese Phasen sind vermutlich erst bei der Präparation der tetragonalen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ -Struktur entstanden.

Beim vorgestellten Abzugsverfahren sind jedoch einige Unsicherheiten vorhanden:

Die Untersuchungen am System BaCuO_2 hatten gezeigt, daß die spezifische Wärme sehr empfindlich auf die Sauerstoffkonzentration reagiert. Insofern muß der gemessene Verlauf der spezifischen Wärme des BaCuO_2 , der als Grundlage für das Abzugsverfahren verwendet wurde, nicht unbedingt dem tatsächlichen

Verhalten der in den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben vorhandenen Fremdphasen entsprechen. Hätte z.B. das BaCuO_2 einen steileren Anstieg im c_p/T -Verlauf, wäre der errechnete Gewichtsanteil zu hoch angesetzt worden. Dadurch wird ein zu großer linearer Beitrag für das BaCuO_2 angenommen, so daß nach dem Abzug γ^* zu klein berechnet wird. - Ebenso gut könnte aber auch der umgekehrte Fall eintreten, was dann zu einem kleineren linearen Term führen würde.

In beiden Fällen, d.h. sowohl bei der supraleitenden als auch bei der halbleitenden Probe, scheint nach Durchführung des Abzugsverfahrens ein linearer Rest erhalten zu bleiben, so daß man folgern darf, daß die Fremdphase BaCuO_2 allein das Auftreten eines linearen Terms in der spezifischen Wärme der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen nicht erklären kann.

In der Literatur wird die Existenz eines linearen Terms wie folgt erklärt:

So wäre es möglich, daß der lineare Beitrag zur spezifischen Wärme durch normalleitende Elektronen verursacht wird. Zwar können Untersuchungen des Meissnereffekts [117] nicht ausschließen, daß nur ein Teil des Gesamtvolumens supraleitend wird, andererseits würde dies aber für den kleinen normalleitenden Restanteil eine vergleichsweise große Sommerfeldkonstante bedeuten. Sollte z.B. ein γ -Wert von 5 ($\text{mJ/mol}\cdot\text{K}^2$) auf einen normalleitenden Anteil von etwa 10 % zurückzuführen sein, hätte diese Phase ein γ von 50 ($\text{mJ/mol}\cdot\text{K}^2$). Schwierigkeiten bei dieser Erklärung ergeben sich auch in der Deutung des linearen Terms bei den nicht-supraleitenden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ -Verbindungen; resistive Messungen ergeben ein halbleitendes Verhalten [20], doch genau in diesem Fall dürfte kein linearer Term in c_p auftreten.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit bietet die RVB-Theorie von Anderson [125, 126]. Diese Theorie beschreibt die Supraleitung mit Hilfe von zwei Arten von Anregungen: Die *Holonen* sind die ladungstragenden Quasiteilchen. Sie haben keinen Spin und unterliegen der Bose-Statistik. Durch paarweise Kondensation von Holonen entsteht Supraleitung. Der zweite Typ von Quasiteilchen sind die sog. *Spinonen*, die einen Spin haben, aber keine Ladung tragen und der Fermi-Statistik gehorchen. Sie stellen lückenlose Anregungen dar und können dadurch mit einem linearen Term zur spezifischen Wärme beitragen.

Es ist in der Literatur allerdings immer noch strittig, ob die RVB-Theorie zwangsläufig diesen linearen Beitrag in c_p liefert. Fukuyama et al. [127] haben für den Bereich tiefer Temperaturen einen Beitrag proportional zu T^2 errechnet.

Lineare Beiträge zur spezifischen Wärme werden aber auch bei glasartigen oder amorphen Festkörpern beobachtet. Ursache hierfür sind Zwei-Niveau-Tunnelsysteme: Unterliegen Atome eines Festkörpers einem Potential, das zwei eng

benachbarte Minima annähernd gleicher Energie aufweist, so ist ein quantenmechanisches Tunneln vom einen Energieminimum zum anderen möglich. Dies führt bei konstanter Zustandsdichte zu einem linearen Beitrag in der spezifischen Wärme [128, 129].

Als mögliche Ursache für Zwei-Niveau-Tunnelsysteme in den keramischen Supraleitern geben Golding et al. [130] das Sauerstoffdefizit der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen und die damit verbundene Unordnung hinsichtlich der Platzverteilung des Sauerstoffs an. Messungen der Schallgeschwindigkeit im Bereich niedriger Frequenzen (ca. 2 kHz) ergaben unterhalb von $T = 1 \text{ K}$ einen Verlauf proportional zu $(\log T)$ [130]; ein derartiges Verhalten ist typisch für eine resonante Wechselwirkung des Schalls mit niederenergetischen Tunnelsystemen. Golding et al. schätzten damit einen linearen Beitrag zur spezifischen Wärme in der Größe $1.4 \text{ (mJ/mol}\cdot\text{K}^2)$ ab. Andererseits konnten Sasaki et al. [131] in einer Literaturübersicht zeigen, daß weder bei den supraleitenden noch bei den halbleitenden Proben eine Korrelation zwischen linearem Term γ^* und dem Sauerstoffgehalt besteht.

Caspary et al. [114] führen den linearen Term in c_p teilweise auf ein spinglasartiges Verhalten zurück, daß von magnetischen Cu^{2+} -Ionen herrührt. Messungen der Suszeptibilität im normalleitenden Bereich der beiden Proben TWO-37 ($= \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) und TWO-38.1 ($= \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$) ergaben einen Anteil von 1.5% bzw. 4% Cu^{2+} bezogen auf den Gesamtkupferanteil. Aus den c_p -Daten bei tiefen Temperaturen konnte jedoch mit Hilfe des Abzugsverfahrens nur ein BaCuO_2 -Anteil unter 1 wt.% ermittelt werden. - Somit müßten noch weitere Cu^{2+} -Ionen z.B. in anderen Fremdphasen (wie etwa CuO) vorhanden sein.

Phillips et al. [132] gehen davon aus, daß es sich bei den verbleibenden lokalen magnetischen Momenten um Cu^{2+} -Ionen im $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Gitter selbst handelt. Diese magnetischen Momente könnten eine paarbrechende Wirkung haben und so einerseits den Sprung in der spezifischen Wärme bei T_c etwas absenken und andererseits zu einem zusätzlichen linearen Term führen. Außerdem könnten sie eine Schottky-Anomalie bei tiefen Temperaturen verursachen, und so zum beobachteten Wiederanstieg von c_p/T beitragen.

5.3 Zn-dotiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

In Abb 5.9 ist die spezifische Wärme der Zn-dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen zusammen mit der einer undotierten Probe in der Auftragung c_p/T über T im Temperaturbereich zwischen 1.4 K und 45 K dargestellt.

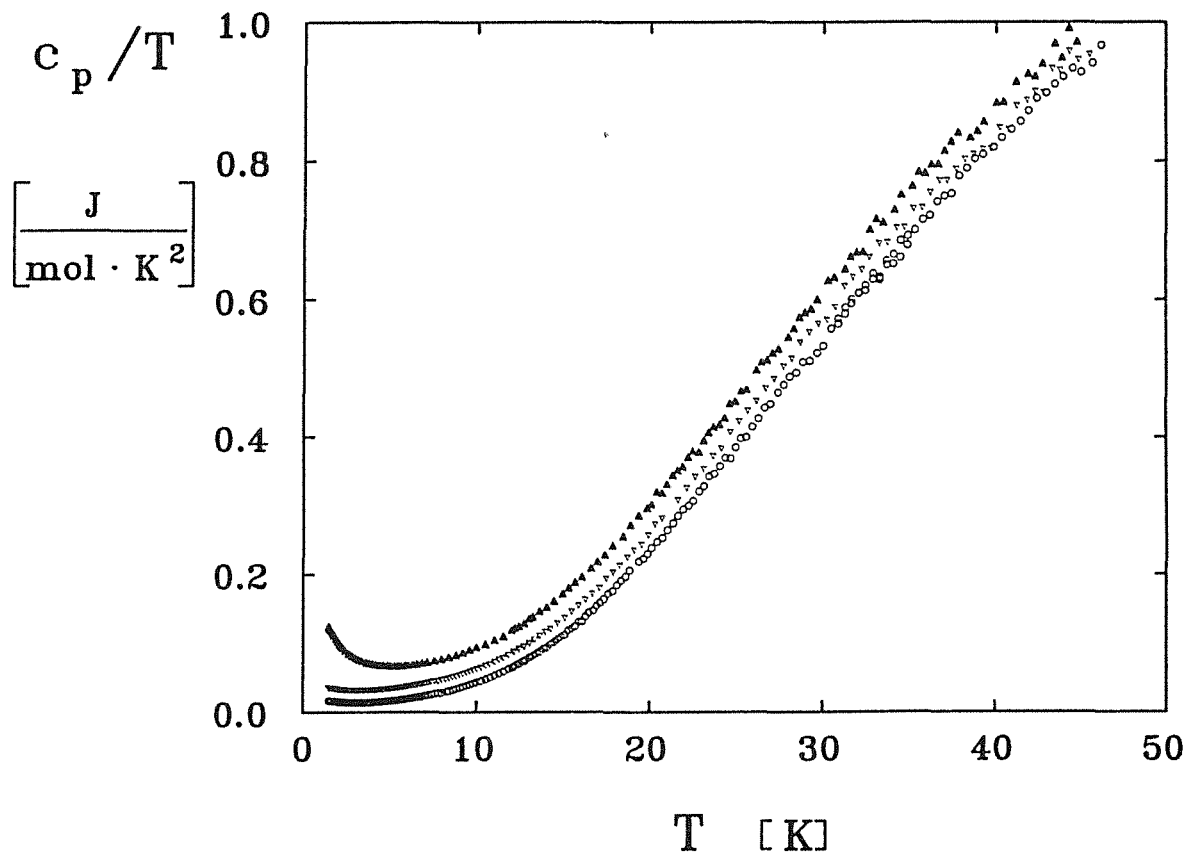
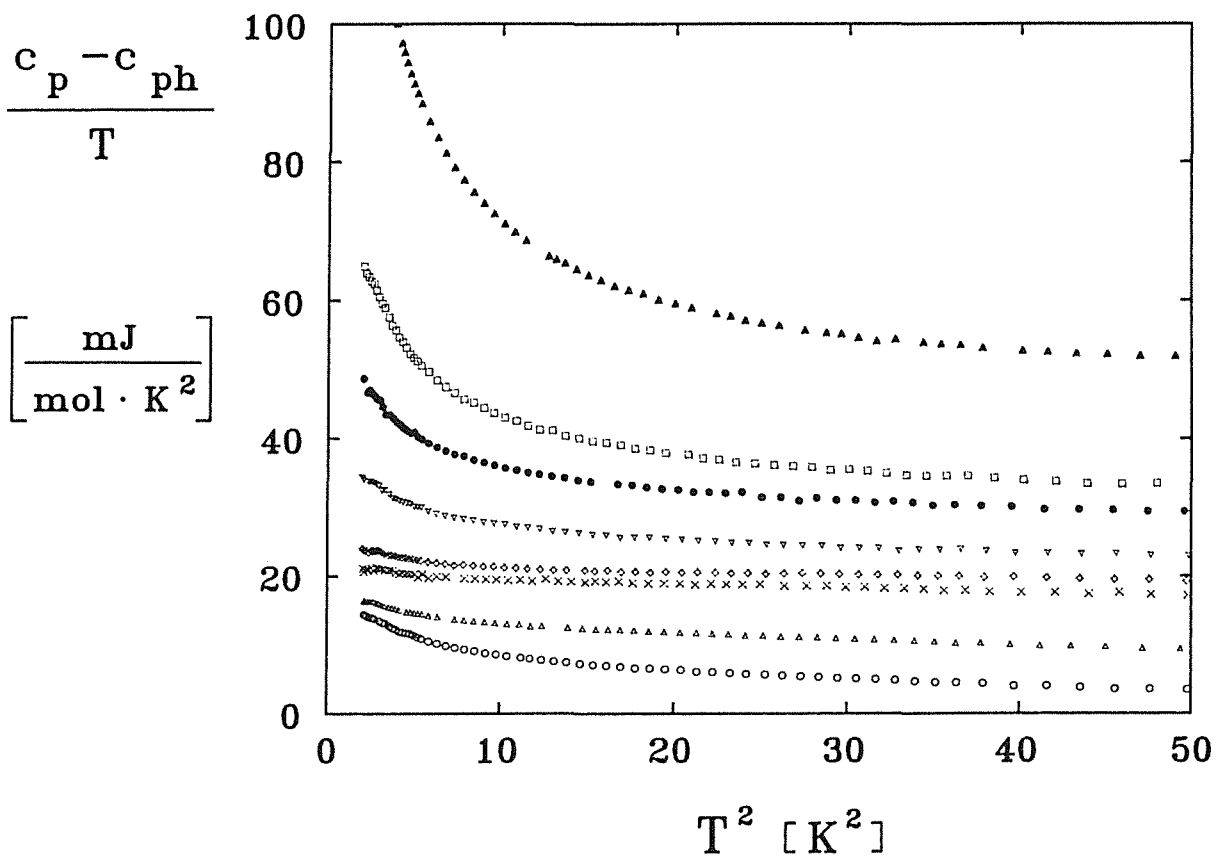


Abb. 5.9: Spezifische Wärme der $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen im Bereich bis 45 K für $x = 0$ (o), 0.05 (∇) und 0.12 (\blacktriangle).

Oberhalb von etwa 10 K verlaufen alle c_p/T -Kurven parallel zueinander. Dies zeigt, daß sich die Zn-dotierten Proben kaum in ihrem Sauerstoffgehalt voneinander unterscheiden können, und daß der Zinkeinbau den Phononenanteil offenbar nur wenig beeinflusst.

Die beobachtete Parallelverschiebung ist auf einen zusätzlichen, mit steigendem Zinkgehalt zunehmenden linearen Term γ^* zurückzuführen, der in Abb. 5.10 noch deutlicher wird. Dieses Bild zeigt einen Ausschnitt aus den Messungen an den Zn-dotierten Verbindungen in der Auftragung c_p/T über T^2 ; zur Verdeut-



$x =$ \circ \triangle \times \diamond ∇ \bullet \square \blacktriangle
 0.0 0.01 0.025 0.035 0.05 0.075 0.10 0.12

Abb. 5.10: Spezifische Wärme der $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben mit unterschiedlichen Zinkgehalten.
 Zur Verdeutlichung wurde der Phononenanteil der undotierten Verbindung bei allen Proben abgezogen.

lichung wurde von allen Kurven der Phononenbeitrag der undotierten Probe abgezogen. γ^* steigt von etwa 6 (mJ/mol·K²) bei der undotierten bis auf ca. 50 (mJ/mol·K²) im Fall der mit 12 at. Zn dotierten Probe an.

Neben diesem γ^* tritt bei allen Proben zu tiefen Temperaturen hin ein Wiederanstieg von c_p/T auf, dessen Größe mit Ausnahme bei den Proben mit 2.5 und 3.5 at.% Zn mit wachsendem Zinkgehalt ansteigt. Sollte dieser Anstieg auf Fremdphasen zurückzuführen sein, würde dies bedeuten, daß der Anteil der Fremdphasen unmittelbar von der Zinkkonzentration abhängt. Unter Umständen existieren sogar Phasen, die auch Zink enthalten. Andererseits deutet der besonders kleine Wiederanstieg im c_p/T -Verlauf zu tieferen Temperaturen hin

bei den Proben um 3 at.% Zn darauf hin, daß möglicherweise auch andere, bislang noch nicht erfaßte Parameter bei der Probenpräparation Einfluß auf die Bildung von Fremdphasen haben.

So wurde die Probe mit einem Zinkgehalt von 3.5 at.% (PA-46) nach einer anderen Präparationsmethode hergestellt, die zur Bildung von Zinkausscheidungen führte, wie aus den Strukturuntersuchungen mittels Neutronenstreuung eindeutig festgestellt werden konnte. Allerdings scheinen diese Zinkausscheidungen in einer Phase vorzuliegen, die zu keiner Anomalie in der spezifischen Wärme führt.

Zur weiteren Auswertung wurde analog zu den undotierten Verbindungen an die erhaltenen Meßkurven eine Kurve der Form (5.1) (mit Schottky-Term) angepaßt; die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

Probe:	x [%]	α	γ^*	β	a_5 [$\times 10^{-4}$]	Θ_D
A23I	0	33.38	6.69	0.2951	7.334	441 K
RA3I	1.0	18.21	12.04	0.2983	7.061	439 K
RA2I	2.5	8.06	19.29	0.3064	7.182	435 K
PA-46	3.5	15.25	20.22	0.3369	6.690	421 K
RA6I	5.0	37.72	25.26	0.3247	7.069	427 K
RA4I	7.5	69.69	31.36	0.3340	6.998	423 K
RA5I	10.0	107.9	38.00	0.2936	8.366	442 K
RA8I	12.0	231.6	60.30	0.2682	9.256	455 K

Tabelle 5.2: Fitparameter für Zn-dotiertes $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$

Während γ^* im gesamten Konzentrationsbereich zunimmt, fällt die Debye-temperatur langsam ab, steigt bei einer Zinkkonzentration von mehr als 10 at.% jedoch wieder an. Dieser Wiederanstieg von Θ_D könnte allerdings auch auf den bei diesen Konzentrationen beobachteten hohen Fremdphasenanteil zurückzuführen sein.

Im folgenden Abschnitt wird versucht, durch das schon in Kapitel 5.2 beschriebene BaCuO_2 -Abzugsverfahren eine untere Abschätzung für γ^* zu liefern.

Dazu wurden Bruchteile des c_p/T -Verlaufs von $BaCuO_2$ abgezogen, bis der Tieftemperaturwiederanstieg weitgehend verschwunden war. Anschließend wurde an den neu erhaltenen Verlauf der spezifischen Wärme eine Kurve gemäß Gleichung (5.3) (entspricht Gleichung (5.1) ohne Schottky-Term),

$$c_p = \gamma^* \cdot T + \beta \cdot T^3 + a_5 \cdot T^5 \quad (5.3)$$

angepaßt; die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt und den aus den Rohdaten erhaltenen Werten für γ^* und Θ_D gegenübergestellt. Zur Veranschaulichung sind die Werte für den linearen Term in Abb. 5.11 grafisch dargestellt.

Probe:	x [%]	nach $BaCuO_2$ -Korrektur				$BaCuO_2$ - Anteil [wt.%]	vor $BaCuO_2$ -Korrektur	
		γ^*	β	a_5 [$\times 10^{-4}$]	Θ_D		γ^*	Θ_D
A23I	0	2.1661	0.3017	6.8038	437.5 K	1.2	6.69	441 K
RA3I	1.0	8.0742	0.3109	6.4805	433.4 K	0.9	12.04	439 K
RA2I	2.5	16.845	0.3161	6.7842	431.8 K	0.5	19.29	435 K
PA-46	3.5	16.559	0.3471	6.2005	417.6 K	0.8	20.22	421 K
RA6I	5.0	17.499	0.3458	6.0200	418.1 K	1.75	25.26	427 K
RA4I	7.5	19.210	0.3558	5.5847	414.1 K	2.9	31.36	423 K
RA5I	10	15.857	0.3551	5.2884	414.4 K	ca. 5	38.00	442 K
RA8I	12	20.780	0.3326	4.8168	423.5 K	ca. 9.5	60.30	455 K

Tabelle 5.3: Fitparameter für Zn-dotiertes $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-\delta}$ nach $BaCuO_2$ -Korrektur

Die so errechneten Werte für den linearen Anteil γ^* steigen bei kleinen Konzentrationen etwa noch genauso stark an wie die ohne $BaCuO_2$ -Korrektur errechneten Daten; oberhalb einer Zinkkonzentration von von ca. 4 at.% tritt jedoch eine deutliche Abflachung der Kurve ein. Es entsteht der Eindruck, die γ^* -Werte würden in diesem Bereich einen Sättigungswert erreichen.

Bei der Interpretation dieser Daten sollte man allerdings berücksichtigen, daß das Abzugsverfahren einige Fehler und Unsicherheiten mit sich bringt. Vergleicht man die errechneten $BaCuO_2$ -Anteile miteinander, erscheinen die Fremd-

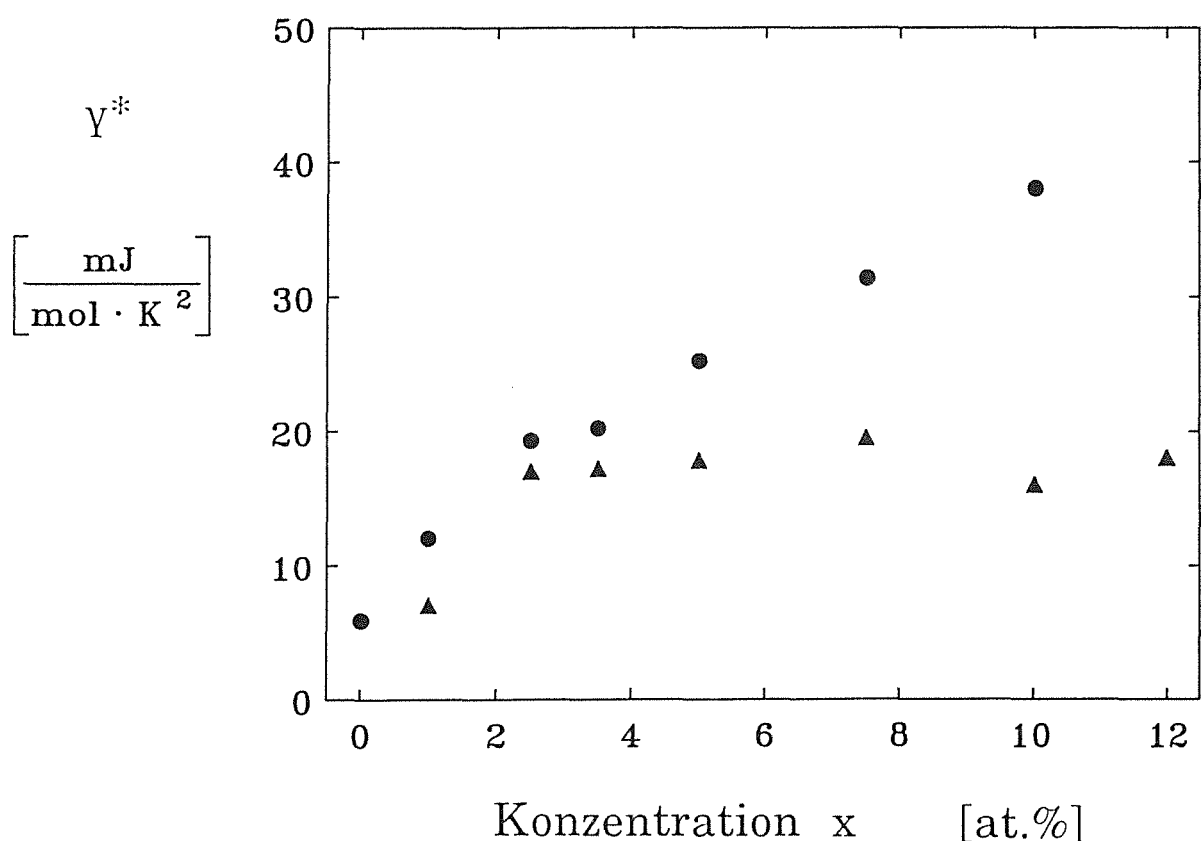


Abb. 5.11: Linearer Term γ^* in Abhängigkeit von der Zinkkonzentration bei den $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen aus den Rohdaten (●) sowie nach BaCuO_2 -Korrektur (▲)

phasenanteile bei höheren Zn-Gehalten zu hoch angesetzt. So sind die rund 5 Gewichtsprozent der mit 10 at.% Zn dotierten und die ca. 9.5 Gewichtsprozent der mit 12 at.% Zn dotierten Probe sehr unwahrscheinlich, da z.B. im Falle der Probe mit einem Zinkgehalt von 12 at.% aus stöchiometrischen Gründen ein Anteil von ca. 4 Gewichtsprozent $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, oder eine entsprechende Menge an Ausgangskomponenten Y_2O_3 und CuO angenommen werden müssten. Derart hohe Fremdphasenanteile sollten aber auch röntgenografisch nachweisbar sein, wenn sie nicht sogar - wie beim $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ - visuell aufgrund ihrer Farbgebung wahrnehmbar sind. Außerdem müssten 4 Gewichtsprozent $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ eine deutliche Anomalie in der spezifischen Wärme hervorrufen (vergleiche dazu Abschnitt 5.2).

Die Ausgangskomponenten Y_2O_3 und CuO hätten zwar keinen Einfluß auf c_p , es erscheint allerdings sehr unwahrscheinlich, daß diese Oxide angesichts der langen Sinterzeiten nicht umgesetzt worden sein sollten.

Trotz der Unsicherheiten bei der Abschätzung des Fremdphasenanteils zeigen die vorliegenden Untersuchungen, daß γ^* bei Konzentrationen von mehr als 3 at.% Zn in deutlich geringerem Maße zunimmt.

Ein Erklärung dieses Verhaltens kann nach der Diskussion des Verlaufs der spezifischen Wärme bei höheren Temperaturen, insbesondere des Sprungs von c_p bei T_c gegeben werden.

Bei allen Proben erhält man einen Verlauf von c_p analog zum in Abb. 5.12 dargestellten Verhalten der undotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ -Probe.

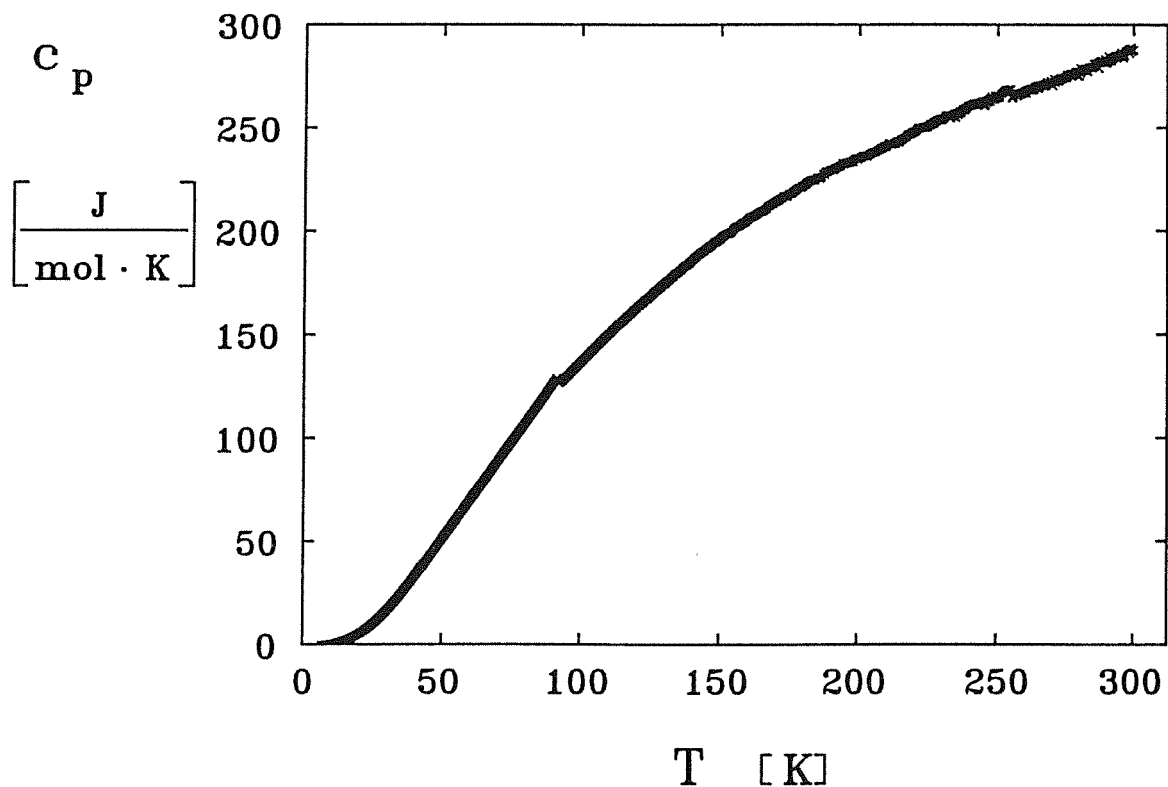


Abb. 5.12: Spezifische Wärme von undotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ im Temperaturbereich zwischen 10 K und 300 K (aus [80]).

Bis etwa 50 K bleibt die Parallelverschiebung aufgrund des zusätzlichen linearen Terms, der schon mit Hilfe der Tieftemperaturmessungen gefunden werden konnte, erhalten. Bei höheren Temperaturen treten Überschneidungen der einzelnen c_p -Meßkurven auf, was darauf hindeutet, daß durch den Zinkeinbau das Phononenspektrum bei höheren Temperaturen verändert wird.

Einen wesentlich stärkeren Einfluß hat der Zinkeinbau auf c_p im Bereich der Sprungtemperatur, wie in Abb. 5.13 im Vergleich mit der undotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ -Probe dargestellt.

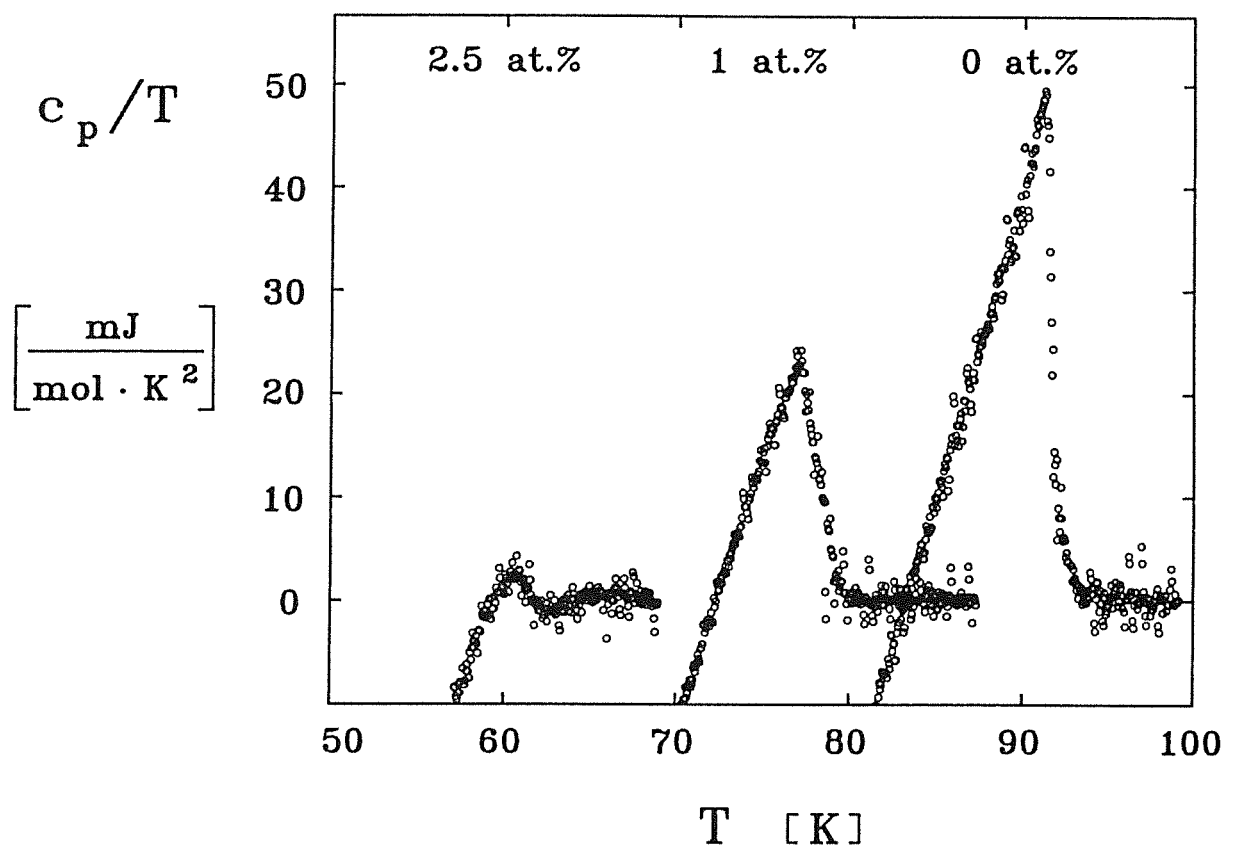


Abb. 5.13: Sprung in der spezifischen Wärme bei T_c für die Zn-dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ -Verbindungen. Zur Verdeutlichung wurde jeweils ein linearer Untergrund abgezogen. Dieser ergab sich aus einem 5 K breiten Temperaturintervall oberhalb von T_c .

Mit zunehmendem Zn-Gehalt wird nicht nur T_c erniedrigt, sondern in einem weitaus größeren Maße auch die Höhe des Sprungs in der spezifischen Wärme. Diese Absenkung ist sogar so groß, daß bereits bei der Probe mit einem Zinkgehalt von 3.5 at.% keine Anomalie in der spezifischen Wärme mehr festzustellen ist, wengleich resistiv wie induktiv Supraleitung beobachtet wird. Das gleiche gilt für die Proben mit 5 und mit 7.5 at.%. Ein derartiges Verhalten fanden auch Jee et al. [45, 143] an ihren $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-\delta}$ -Proben.

Eine ähnliche Absenkung des Sprungs in der spezifischen Wärme bei T_c fanden auch Fisher et al. [133-135] an chromdotierten $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Verbindungen sowie Junod et al. [136] an Fe-dotierten Proben, wengleich in diesen Verbindungen die Dotierung einen merklich kleineren Einfluß auf T_c hat.

Bei den $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ -Verbindungen deutet jedoch eine zusätzliche Verbreiterung der Übergangkurven auf eine inhomogene Eisenverteilung hin, die von Junod et al. auch als Ursache für die starke Abnahme des spezifische-Wärme-Sprungs angesehen wird.

Um für die spätere Diskussion den Einfluß von Inhomogenitäten minimieren zu können, wurde für die vorliegende Arbeit zusätzlich eine kleine Serie von $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ -Verbindungen hergestellt.

Nachdem bei diesen Messungen eine Tieftemperaturanomalie in der spezifischen Wärme beobachtet wurde, wurden die Untersuchungen durch bewußt nach anderen Präparationsverfahren hergestellten Proben ergänzt.

5.4 Fe-dotiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Die schon bei den Zn-dotierten Verbindungen beobachtete Parallelverschiebung der spezifische-Wärme-Kurven aufgrund eines zusätzlichen linearen Terms tritt bei den Fe-dotierten Verbindungen im Temperaturbereich bis 45 K wesentlich deutlicher in Erscheinung. Das Tieftemperaturverhalten weicht jedoch von dem der $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben ab.

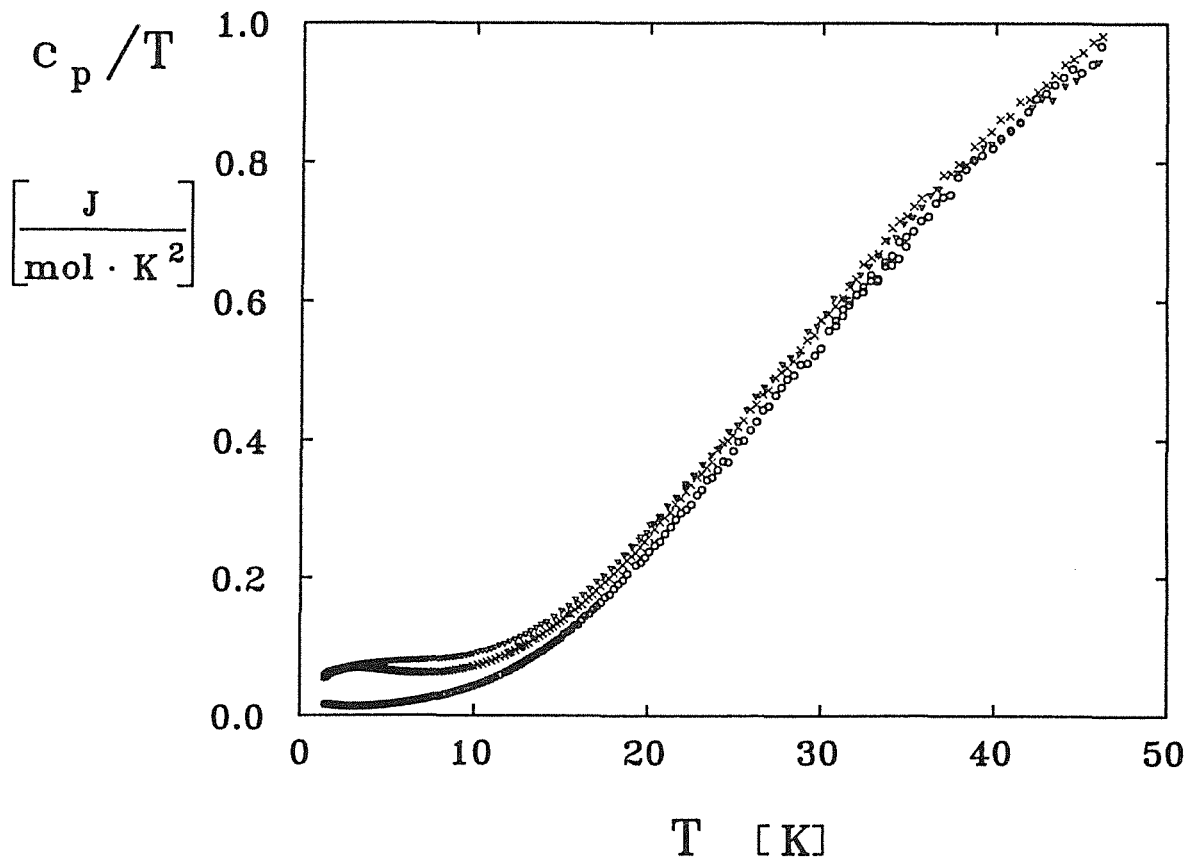


Abb. 5.14: Spezifische Wärme der $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen im Bereich bis 45 K für $x = 0$ (o), 0.025 (x) und 0.05 (∇).

Wie in Abb. 5.14 dargestellt, fehlt hier der bei fast allen anderen untersuchten Proben gefundene Wiederanstieg im c_p/T -Verlauf zu tieferen Temperaturen hin. An seine Stelle tritt ein breites Maximum, das mit zunehmender Fe-Konzentration zu höheren Temperaturen hin verschoben wird. Zur Verdeutlichung dieses Verhaltens ist in Abb. 5.15 der Phononenanteil, wie er aus dem Verhalten der undotierten Verbindung ermittelt werden konnte, abgezogen worden. Dieses Maximum ähnelt einer Schottky-Anomalie, die genaue Ursache für dieses

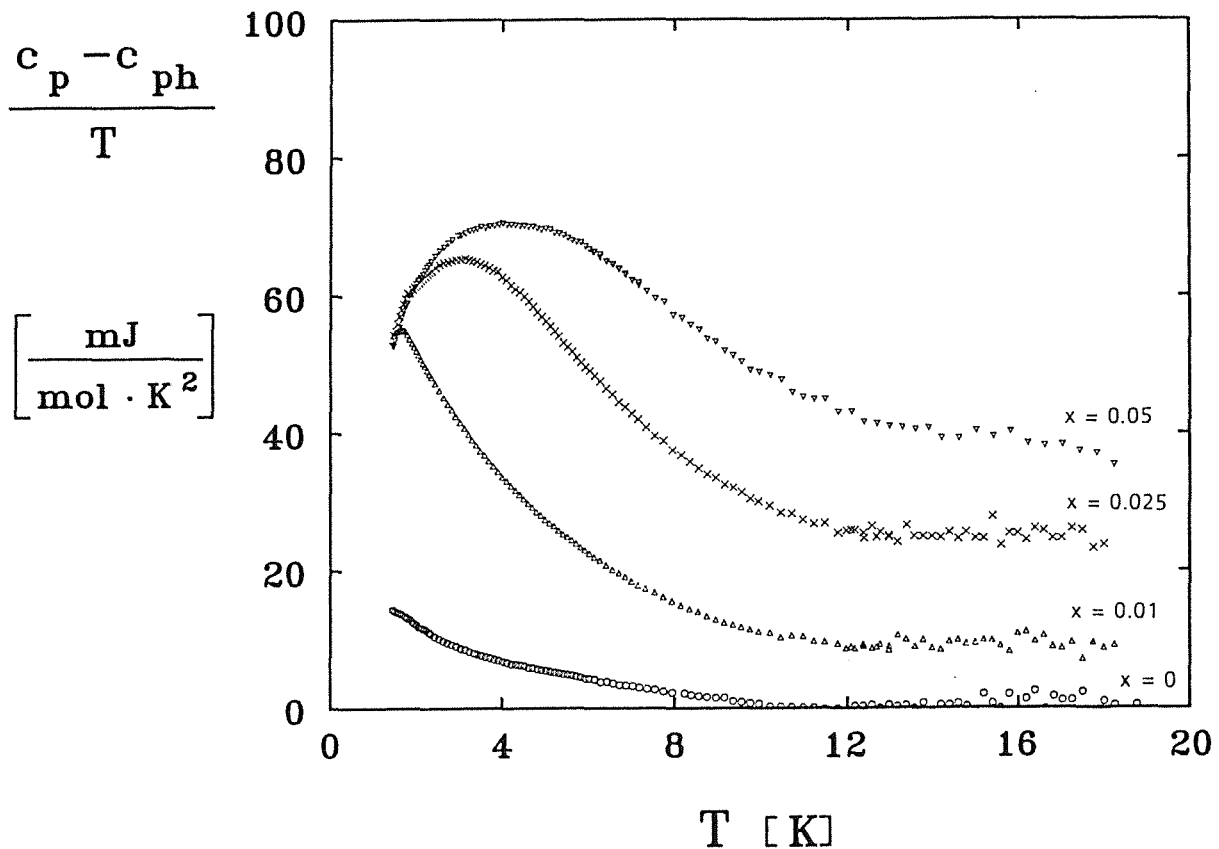


Abb. 5.15: Spezifische Wärme der $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen mit unterschiedlichen Fe-Konzentrationen. Zur Verdeutlichung wurde bei allen Proben der Phononenanteil der undotierten Verbindung abgezogen.

Verhalten konnte bislang jedoch noch nicht geklärt werden. Der Gedanke liegt nahe, daß es sich hierbei um einen magnetischen Ordnungsprozeß der Eisenspins handeln könnte. Die Frage ist aber, ob der Effekt von einer Fe-haltigen Fremdphase stammt, oder ob das $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ -System selbst für die c_p -Anomalie verantwortlich ist.

Gegen eine mögliche Fe-haltige Fremdphase spricht, daß die Lage des Maximums unmittelbar von der Eisenkonzentration abhängt; bei einer Fremdphase würde man dagegen eher eine Änderung des Gesamtanteils in der spezifischen Wärme erwarten. Außerdem sollten bei den Proben, die nach drei verschiedenen Präparationsverfahren hergestellt wurden, Unterschiede in den jeweiligen Anteilen möglicher Fremdphasen zu erwarten sein. Bei einer Fe-Konzentration von 5 at.% ist jedoch der Verlauf der nach der Standardmethode hergestellten

Probe (#238 [186]) fast identisch mit dem der nach der "Pre-reaction"-Methode hergestellten Verbindung (B20-1 [189]). Die Proben mit den Eisengehalten von 1.0 und 2.5 at.%, die nach dem auch bei den Zn-dotierten Verbindungen angewandten Verfahren hergestellt wurden zeigen ebenfalls eine Anomalie in der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen.

Wenn die c_p -Anomalie von den Eisenspins der $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindung selbst stammt, müßte die Entropie unmittelbar mit dem Eisengehalt skalieren. Im Falle einer Fe-haltigen Fremdphase wäre dagegen eine Abhängigkeit der Entropie vom jeweiligen Anteil dieser Fremdphasen zu erwarten.

Probe:	x [%]	Entropie bei 0 Tesla	Entropie bei 2 Tesla	Entropie bei 4 Tesla
AN1I	1.0	180	*	160
AN2I	2.5	260	255	230
#110	5.0	250	*	*
#238	5.0	245	*	165
B20-1	5.0	210	*	130

* nicht gemessen

alle Werte in (mJ/mol·K)

Tabelle 5.4: Entropie der c_p -Anomalie

Um die Entropie berechnen zu können, müssen vom Verlauf der spezifischen Wärme der Phononenanteil und der beobachtete lineare Term $\gamma \cdot T$ abgezogen werden.

Dies führt jedoch zu einigen Unsicherheiten, die sich zudem besonders stark auswirken können, weil für das stark verdünnte Fe-Spin-System nur ein kleiner Entropiebeitrag zu erwarten ist:

- Der lineare Term kann nur aus der Parallelverschiebung der c_p/T -Kurven der dotierten Proben gegenüber dem Verlauf der undotierten Verbindung abgeschätzt werden.
- Für den Phononenanteil wird der von den undotierten Proben berechnete Beitrag verwendet, wenngleich höhere Eisenkonzentrationen im zunehmenden Maße auch das Gitter beeinflussen.

- Da unterhalb von 1.5 K keine Meßpunkte aufgenommen werden konnten, mußte in diesem Bereich linear extrapoliert werden.
- Möglicherweise sind der spezifischen Wärme der Fe-dotierten Verbindungen noch Beiträge von Fremdphasen überlagert. Einen entsprechenden Hinweis gibt ein Vergleich verschiedenartig hergestellter Proben mit einem Eisengehalt von 5 at.%. Wie in Abb. 5.16 dargestellt, wurde bei der Probe #110, die zu einem Zeitpunkt hergestellt wurde, als die Präparationstechnik noch nicht soweit ausgereift war, bei tiefen Temperaturen eine insgesamt höhere spezifische Wärme festgestellt.

All diese Unsicherheiten erschweren die Deutung der in Tabelle 5.4 angegebenen Entropiedaten.

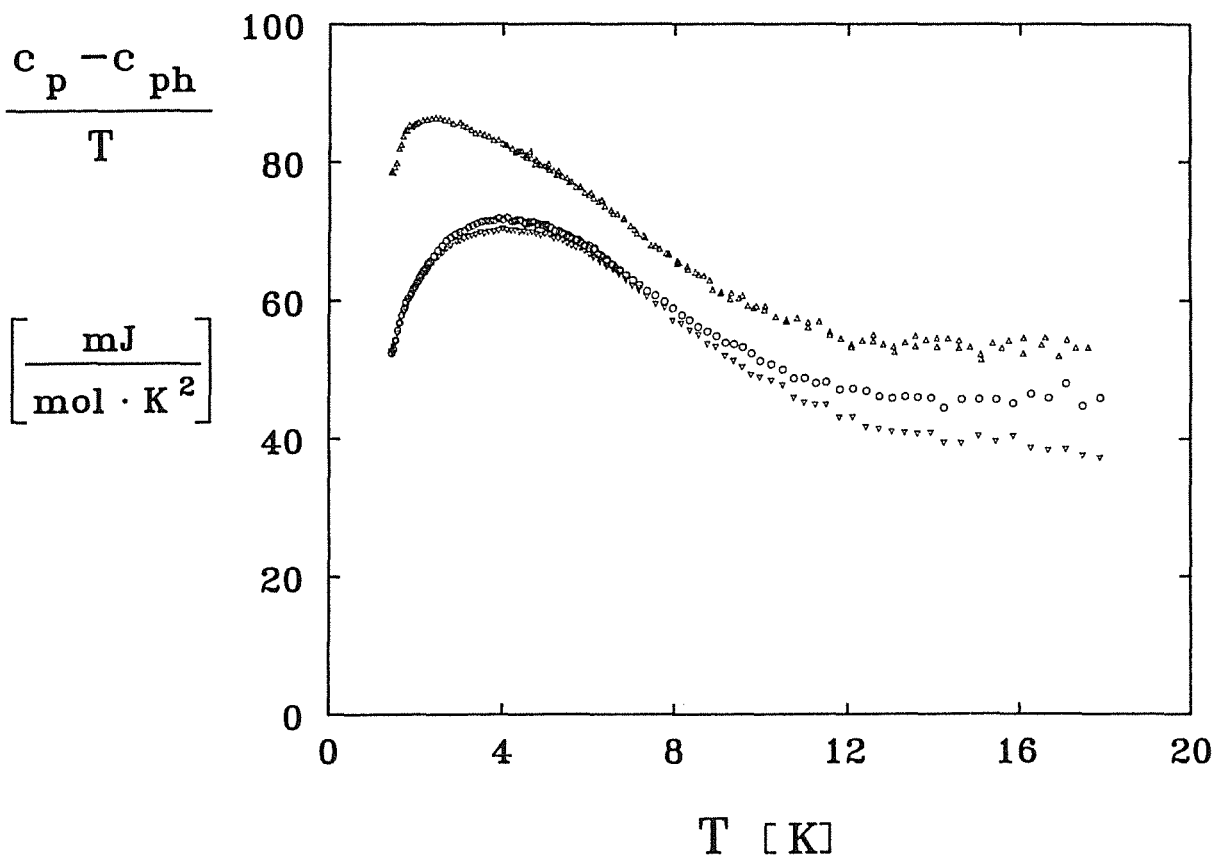


Abb. 5.16: Spezifische Wärme verschiedener $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_3\text{O}_{7-8}$ -Proben nach Abzug des Phononenanteils der undotierten Verbindung.
(Δ) Probe #110

Nur zwischen den Proben mit 1 at.% und 2.5 at.% Fe gibt es einen Anstieg der Entropie. Bei den Proben mit einem Eisengehalt von 5 at.% ergibt sich dagegen kein einheitliches Bild, ihre Entropiewerte liegen bei dem bei der Verbindung mit einer Fe-Konzentration von 2.5 at.% erhaltenen Betrag.

Die Ergebnisse der Entropieberechnungen können damit aufgrund großer Unsicherheiten nicht zur Interpretation der beobachteten Tieftemperatur-anomalie in der spezifischen Wärme der $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen herangezogen werden.

Zur weiteren Untersuchung der Ursache dieser c_p -Anomalie wurden an einigen dieser Verbindungen Messungen im Magnetfeld durchgeführt. Als Beispiel ist in Abb. 5.17, nach Abzug des Phononenanteils der undotierten Verbindung, der c_p/T -Verlauf der Verbindung mit 2.5 at.% Fe-Dotierung dargestellt.

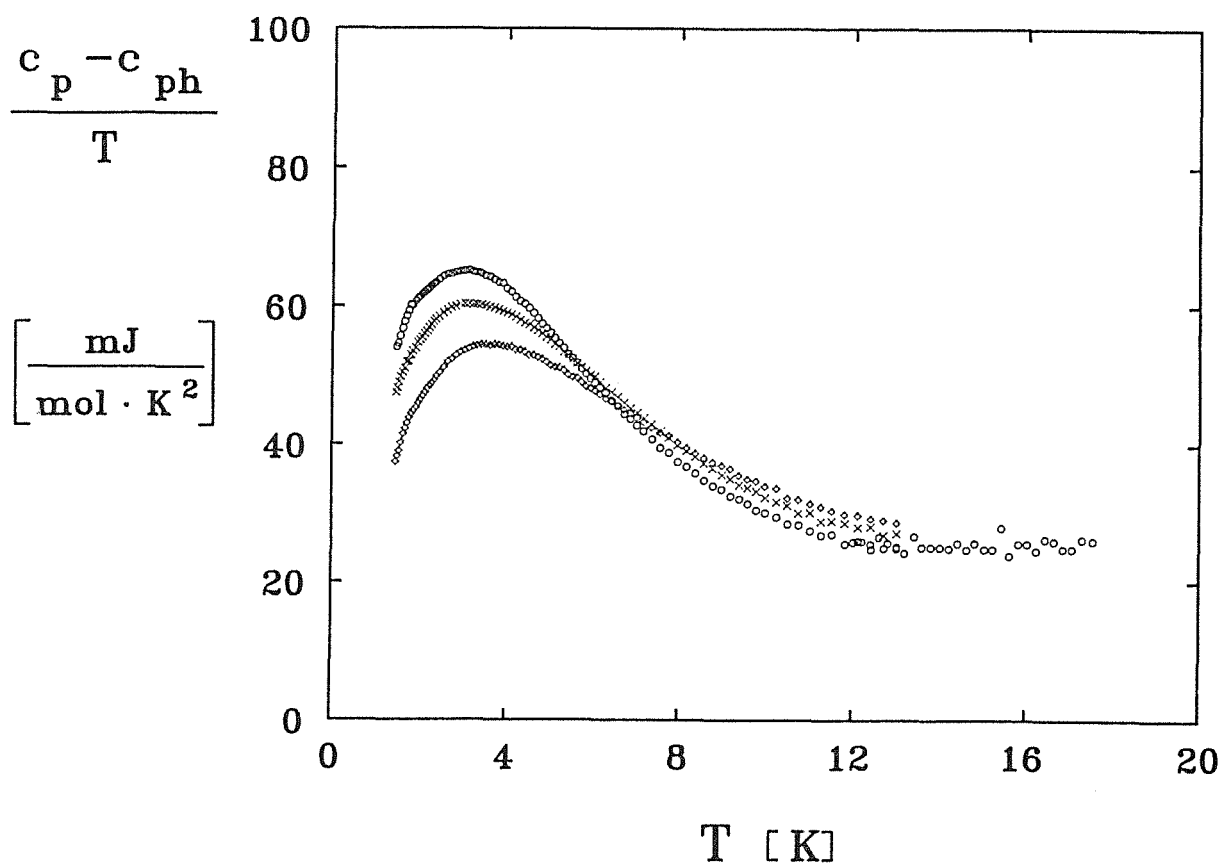


Abb. 5.17: Spezifische Wärme-Anomalie der $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.975}\text{Fe}_{0.025})_3\text{O}_{7.8}$ -Probe im Magnetfeld: (o) 0 Tesla, (x) 2 Tesla, (◊) 4 Tesla. Zur Verdeutlichung wurde der Phononenanteil der undotierten Verbindung abgezogen.

Mit wachsendem Magnetfeld verlagert sich das Maximum zu höheren Temperaturen hin und wird leicht abgesenkt. Gleichzeitig scheint auch der lineare Anteil zuzunehmen. Messungen bei 0 Tesla und bei 4 Tesla an der mit 1 at.% Fe dotierten Verbindung zeigen, daß diese magnetfeldinduzierte lineare Verschiebung ab ca. 25 K verloren geht. Dies deutet darauf hin, daß der magnetische Ordnungsprozeß, der dieser Anomalie zugrunde liegt, bei dieser Temperatur vollständig abgeschlossen ist.

Auch bei den Fe-dotierten Verbindungen wurde der Verlauf der spezifischen Wärme im Bereich der Sprungtemperatur T_c untersucht. Abb. 5.18 zeigt, daß, wie schon bei den Zn-dotierten Proben beobachtet, mit zunehmender Fe-Konzentration die Sprunghöhe stark abnimmt.

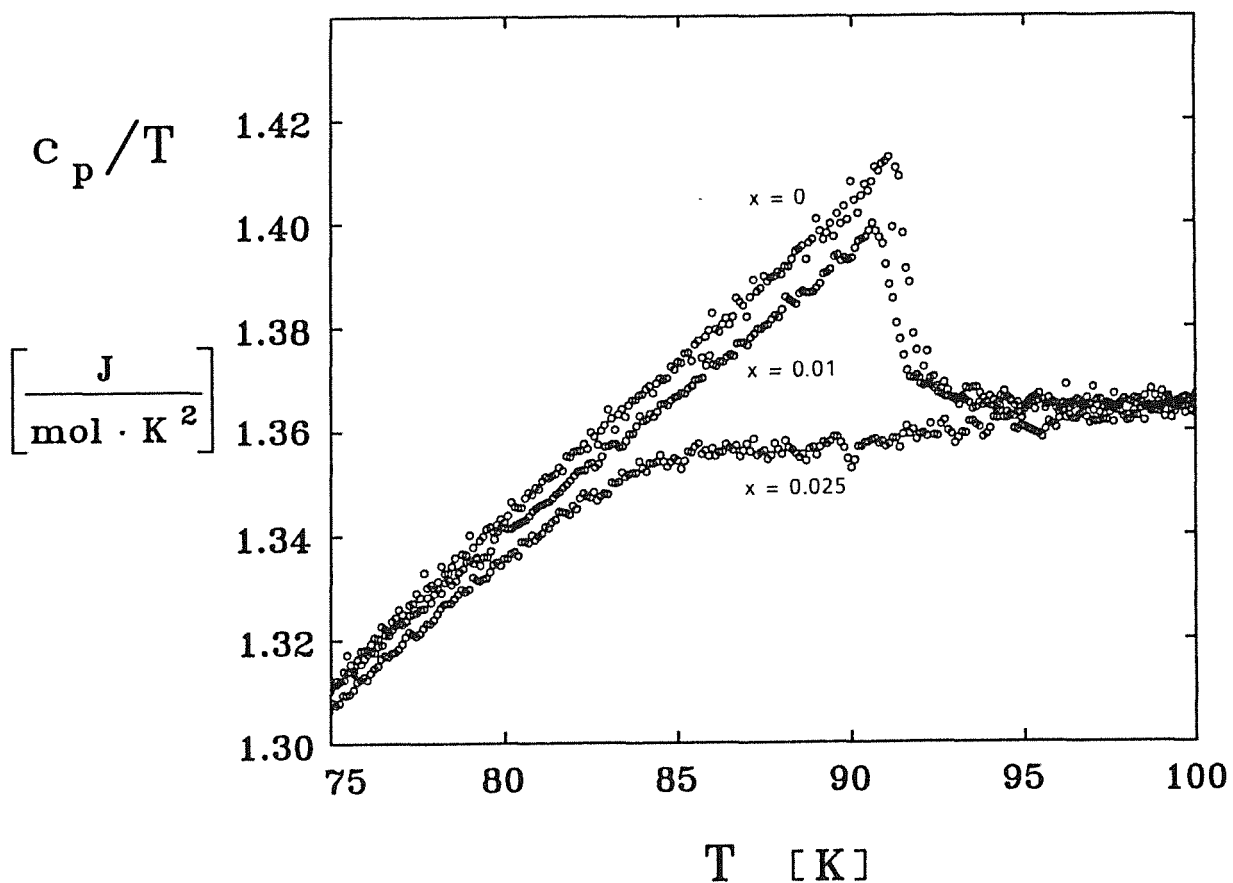


Abb. 5.18: Sprung in der spezifischen Wärme bei T_c für die Fe-dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen.

(Zur Verdeutlichung wurde der c_p/T -Verlauf der mit 2.5 at.% Fe dotierten Probe um 0.1 $[\text{mJ}/\text{mol} \cdot \text{K}^2]$ nach unten verschoben.)

Bei der Probe mit einem Eisengehalt von 2.5 at.% ist der Sprung nur noch andeutungsweise vorhanden. Bei den Fe-dotierten Proben ist die Sprunghöhenabsenkung allerdings auch deshalb etwas größer, weil hier die Breite der Übergangskurven schon bei kleinen Dotierungen deutlich zunimmt, was zu einer Verschmierung des c_p -Sprungs führt. Betrug die induktiv gemessene Übergangsbreite bei der Probe mit 2.5 at.% Zn noch ca. 1.5 K und war damit noch mit der undotierten Probe vergleichbar, liegt die Breite bei der entsprechenden Fe-dotierten Verbindung bei 3.8 K.

Bei allen Proben mit 5 at.% Fe-Gehalt lag die Übergangsbreite - unabhängig vom angewandten Herstellungsverfahren - bei etwa 10 K. Diese Beobachtung deckt sich auch mit dem in der Literatur [26, 29, 56-57, 120, 136] beschriebenen Verhalten dieser Verbindungen.

6. Diskussion

Sowohl bei den Zn- als auch bei den Fe-dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen geht schon bei geringen Konzentrationen eine drastische Absenkung der Sprunghöhe in der spezifischen Wärme bei T_c mit dem Auftreten eines zusätzlichen linearen Terms einher. In beiden Fällen ist bereits bei Dotierungen von mehr als 3 at.% keine c_p -Anomalie im Bereich der Übergangstemperatur mehr feststellbar, wenngleich resistive und induktive Messungen noch auf volle Supraleitung hindeuten.

Zur Abschätzung des supraleitenden Volumens wurden Magnetisierungsmessungen [190] mit Hilfe eines "Vibrating-Sample-SQUID-Magnetometers" [137] durchgeführt. Um bei diesen Messungen Fehler durch Entmagnetisierungseffekte zu vermindern, wurden aus den Proben durch entsprechendes Schleifen kleine Kugeln mit einem Durchmesser zwischen 1.5 und 2 mm angefertigt. Im allgemeinen wurden dabei jene Teilstücke verwendet, die zuvor bereits resistiv untersucht worden waren.

Bei den Magnetisierungsmessungen müssen zwei Arten von Experimenten unterschieden werden:

- Beim Anlegen des Magnetfelds im supraleitenden Zustand (ZFC = "Zero Field Cooling") wird die Abschirmung der Probe bestimmt.
- Beim Abkühlen der Probe bei angelegtem Magnetfeld (FC = "Field Cooling") wird der Meissner-Effekt ermittelt.

Der zur Herstellung der Proben angewandte Sinterprozeß hat zur Folge, daß die Proben als granulares, polykristallines Material vorliegen, d.h. sie bestehen aus einzelnen zusammengebackenen Körnern. Zwischen diesen Körnern können kleine Hohlräume übrigbleiben, außerdem können sich die beobachteten Fremdphasen z.B. als Schicht um die einzelnen Körner herum anlagern. Doch auch ohne diese zusätzliche isolierende Schicht stellen die Korngrenzen für die Supraleitung Schwachstellen (= "weak links") dar, d.h. ihre Eigenschaften hinsichtlich Stromtragfähigkeit und kritischem Feld sind deutlich schlechter als die des eigentlich interessanten Kornmaterials selbst. Das kritische Feld $H_{c_1}^{wl}$ der Korngrenzen ist relativ klein und beträgt nur wenige Millitesla, wobei auch hier die Zinkdotierung einen deutlichen Einfluß hat, d.h. mit zunehmendem Zinkgehalt nimmt $H_{c_1}^{wl}$ der Korngrenzen noch weiter ab.

Wird die supraleitende Probe einem Magnetfeld ausgesetzt, das kleiner ist als das kritische Feld $H_{c_1}^{wl}$ der Korngrenzen, können makroskopische Abschirmströme an der Probenoberfläche fließen und dadurch das gesamte Probenvolumen abschirmen. Eindringtiefen-Effekte beschränken sich auf die Probenoberfläche

und können im allgemeinen vernachlässigt werden. Entsprechend kann bei den ZFC-Messungen annähernd das gesamte Probenvolumen als supraleitendes Volumen bestimmt werden. Dies gilt auch für die Messungen der AC-Suszeptibilität, so daß bei fast allen untersuchten dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen die gleiche Magnetisierung ermittelt werden konnte. Diese Messungen geben daher eine *obere Grenze* an.

Wird dagegen das Magnetfeld über $H_{c_1}^{\text{wl}}$ hinaus erhöht, kann Fluß in die Korngrenzbereiche, in Hohlräume und in normalleitende Bereiche der Probe eindringen und so die Magnetisierung absenken. Sind die Abmessungen der Körner zudem mit der Eindringtiefe λ vergleichbar, wird die Magnetisierung zusätzlich durch Eindringtiefe-Effekte weiter vermindert.

Beim Abkühlen im Feld (FC) ist zumindest im Falle homogener Proben die gleiche Magnetisierung zu erwarten wie bei den Messungen der Abschirmung. Bei den Sinterproben ist dagegen die Magnetisierung aufgrund von Flux trapping deutlich kleiner. Hierbei kann nämlich der Fluß durch Hohlräume oder normalleitende Bereiche im Innern der Probe dadurch eingefangen werden, daß diese Gebiete beim Abkühlen von supraleitend werdenden Bereichen eingeschlossen werden, oder sich im Korngrenzbereich supraleitende Brücken schließen. Außerdem kann bei Magnetfeldern, die größer sind als das kritische Feld $H_{c_1}^{\text{wl}}$ der Korngrenzen, die Magnetisierung durch Flußverankerung ("Pinning") weiter reduziert werden.

Somit stellen die Untersuchungen des Meissner-Effekts eine *untere Grenze* für das supraleitende Volumen dar.

Die Magnetisierungsmessungen an den $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen [190] haben gezeigt, daß neben der Absenkung von $H_{c_1}^{\text{wl}}$ der weak link-Bereiche mit zunehmendem Zinkgehalt auch $H_{c_1}^{\text{Korn}}$ der Körner selbst reduziert wird. Der Meissner-Effekt nimmt deshalb ebenfalls ab, jedoch in einem weitaus geringerem Maße als die drastische Absenkung des Sprungs in der spezifischen Wärme bei T_c erwarten läßt.

Zur Verdeutlichung dieses Verhaltens sind in Abb. 6.1 die FC-Kurven der Zn-dotierten zusammen mit der undotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Probe dargestellt.

Bei der undotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindung beträgt der Meissner-Effekt aufgrund von Flux trapping nur etwa 37 %.

Bei den Proben mit 1 und 2.5 at.% Zn-Gehalt reduziert sich der Meissner-Effekt auf etwa 25 %, was einer Verminderung um etwa einem Drittel entspricht. Der Sprung in c_p wird jedoch bei der mit 1 at.% Zn dotierten Probe auf 50 % und bei der Probe mit einem Zn-Gehalt von 2.5 at.% auf ca. 10 % reduziert! Die mit 5 at.%-Zn dotierte Verbindung zeigt immer noch einen Meissner-Effekt von

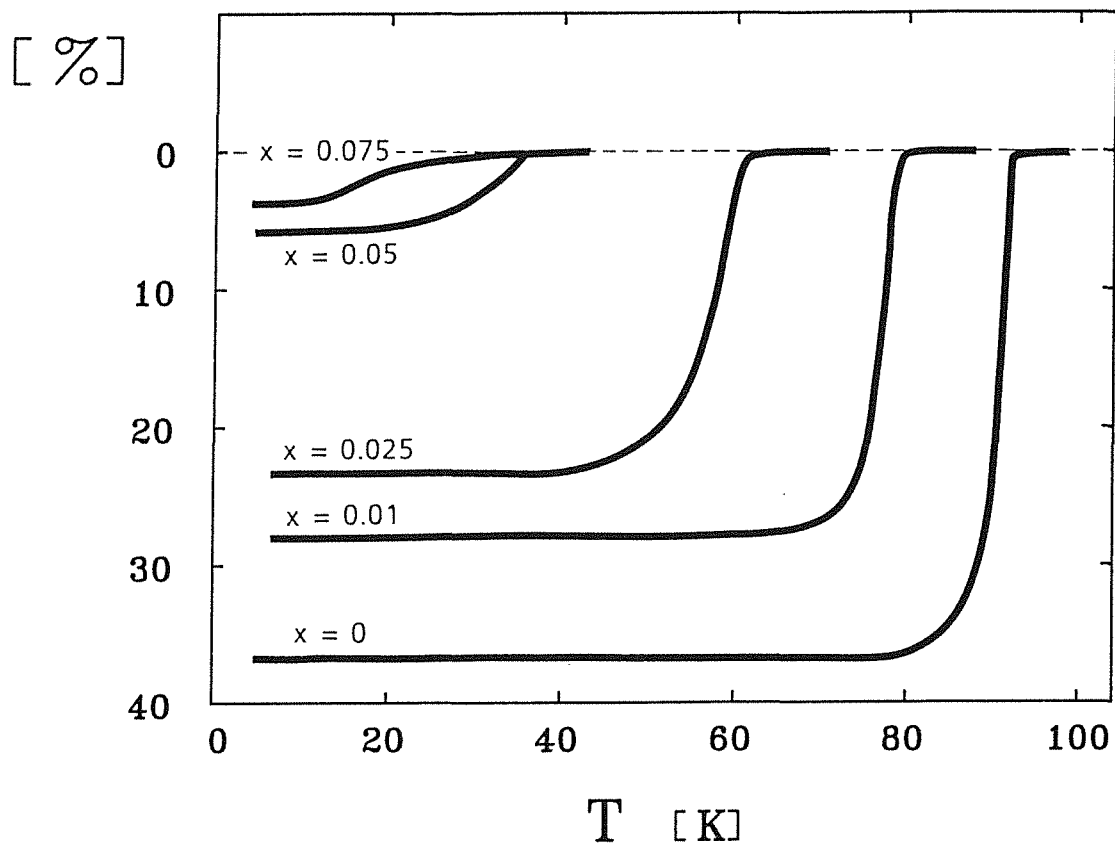


Abb. 6.1: Meissner-Effekt bei den $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen.

etwa 6 %, wengleich in der spezifischen Wärme keine Anomalie mehr festzustellen ist. Gleiches gilt auch für die Verbindung mit einer Zn-Konzentration von 7.5 at.%, deren Meissner-Effekt noch bei knapp 4 % liegt. Allerdings scheinen bei dieser Probe auch Anteile vorhanden zu sein, die ein etwas höheres T_c aufweisen, was auf mögliche Inhomogenitäten in der Zinkverteilung hindeutet. Erstaunlicherweise konnte dieses Verhalten resistiv nicht detektiert werden. Möglicherweise überlagert sich hier die Absenkung des Widerstandes durch die kleinen supraleitenden Bereiche mit dem allgemeinen Widerstandsanstieg zu tieferen Temperaturen hin aufgrund des zunehmend halbleitenden Charakters der dotierten Verbindungen.

Als mögliche Erklärung für die Absenkung des Sprungs in der spezifischen Wärme bei T_c geben Junod et al. [136] für die von ihnen untersuchten Fe-dotierten Verbindungen das Entstehen von normalleitenden Bereichen an.

In konventionellen Supraleitern ist die Kohärenzlänge ξ im allgemeinen deutlich größer als die Dicke d von normalleitenden Bereichen, die durch Dotierung mit normalleitenden Fremdatomen erzielt wird. Die Cooper-Paar-Dichte variiert damit nur leicht, so daß die supraleitenden Eigenschaften im Mittel nur wenig beeinflusst werden.

Bei den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen beträgt die Kohärenzlänge entlang der a, b -Achsen jedoch nur etwa 16 \AA (in c -Richtung noch kürzer) [138] und liegt somit im Bereich der Gitterparameter. Dadurch können bereits Störungen mit atomaren Abmessungen die Cooper-Paar-Dichte beeinflussen. Bei den Fe-dotierten Verbindungen kommt hinzu, daß die eingebauten Eisenatome räumlich nicht homogen verteilt sind, sondern daß sie in den $\text{Cu}(1)$ -O-Kettenschichten lineare Fe-Cluster ausbilden können [60-65], deren Abmessungen schnell größer als die Kohärenzlänge ξ werden können. Die unterschiedliche Clustergröße kann zudem die Supraleitung verschieden stark beeinflussen und damit zu einer Verbreiterung der Übergangstemperatur führen, wie sie bei den $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen mit zunehmenden Eisengehalt auch beobachtet wird.

Bei den Zn-dotierten Verbindungen besteht eine derartige Tendenz zu einer Clusterbildung nicht, so daß zumindest bei diesen Verbindungen das Vorhandensein normalleitender Bereiche weniger wahrscheinlich ist. Auch zeigen die Untersuchungen des Meissner-Effekts an diesen Proben, daß ein Abnehmen des supraleitenden Volumens etwa durch Ausbildung von normalleitenden Bereichen keine Erklärung für die Unterdrückung des Sprungs in der spezifischen Wärme bei T_c sein kann. Der Meissner-Effekt wird zwar mit zunehmendem Zinkgehalt kleiner, doch bei weitem nicht in dem Maße, wie der c_p -Sprung verschwindet. So weisen die Proben mit einer Zinkkonzentration von mehr als 3 at.% noch einen deutlichen Meissner-Effekt auf. Daß dieser kleiner ist als bei der undotierten Probe kann damit erklärt werden, daß die durch den Einbau von Störzentren reduzierte Zahl der Ladungsträger eine Vergrößerung der Eindringtiefe bewirkt [139].

Das Modell normalleitender Bereiche ist also eher auf die Fe-dotierten Verbindungen als auf die Zn-dotierten anwendbar. Allerdings ist es schwierig, damit die überproportional starke Absenkung des Sprungs in der spezifischen Wärme bei T_c zu erklären, auch dann nicht, wenn wie im Fall der Fe-dotierten Proben die zusätzlich auftretende Verbreiterung der Übergangskurven berücksichtigt wird.

Die starke Absenkung des c_p -Sprungs erinnert an das Verhalten konventioneller Supraleiter beim Einbau paramagnetischer Verunreinigungen. Die paramag-

netischen Ionen haben eine paarbrechende Wirkung, d. h. sie begrenzen die Lebensdauer der Cooper-Paare, was zu einer Energieunschärfe führt, die in einer Verschmierung der Gap-Struktur zum Ausdruck kommt. Dadurch kommt es einerseits neben einer Absenkung der Übergangstemperatur zu einer deutlichen Abnahme des c_p -Sprungs [1, 139-142], andererseits resultiert daraus ein linearer Term in der spezifischen Wärme.

Einen ähnlichen Effekt kann man sich auch im Fall der dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen vorstellen. Die starke Anisotropie in vielen Eigenschaften dieser Substanz deutet auf einen zweidimensionalen Charakter dieses Systems hin.

Störungen in 2-dimensionalen Systemen können zu einer Lokalisierung der Ladungsträger führen; auf die dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen übertragen bedeutet dies, daß im Anregungsspektrum im Gap-Bereich (lokalisierte) Zustände auftreten, die damit zu einer ähnlichen Verwaschung der Gap-Struktur führen, wie es bei konventionellen Supraleitern mit paramagnetischen Verunreinigungen der Fall ist. Die Konsequenzen sind ein zusätzlicher linearer Term in c_p , eine überproportionale Abnahme des Sprungs in der spezifischen Wärme sowie eine Absenkung der Übergangstemperatur T_c . Das Modell lokalisierter Zustände, das von Jee et al. [45, 143] vorgeschlagen wurde, kann auch die beobachtete Abnahme der Leitfähigkeit mit steigender Dotierungskonzentration erklären.

Die bislang vorliegenden Experimente ermöglichen keine klare Entscheidung, welches der beiden vorgestellten Modelle den beobachteten Effekten zugrunde liegt.

Der beobachtete zusätzliche lineare Term in der spezifischen Wärme wird sowohl beim Vorhandensein lokalisierter Zustände im Bereich der Anregungslücke als auch im Fall normalleitender Bereiche erwartet.

Der Meissner-Effekt nimmt zwar mit zunehmender Dotierung ab, doch dies kann sowohl als Abnahme des supraleitenden Volumens zugunsten einer normalleitenden Phase als auch als Abnahme des *meßbaren* supraleitenden Volumens aufgrund von Flux Trapping und Eindringtiefe-Effekten gedeutet werden. So zeigten Skalski et al. [139] für konventionelle Supraleiter im Falle paramagnetischer Verunreinigungen, daß beim Verschwinden der Energielücke gleichzeitig ein starker Anstieg der Eindringtiefe zu erwarten ist. Dies würde erklären, weshalb bei den stärker dotierten Verbindungen ein Absinken des Meissner-Effekts zu beobachten ist.

Wegen der im Vergleich zur T_c -Absenkung überproportional starken Abnahme des Sprungs in der spezifischen Wärme bei den Zn-dotierten Verbindungen ohne

gleichzeitiger Verwaschung des supraleitenden Übergangs wird allerdings dem Modell einer "gapless"-Supraleitung der Vorzug gegeben.

Diese Annahme wird auch durch jüngste Punktkontakt-Tunnelspektroskopie-Messungen an den vorliegenden Zn-dotierten Proben durch Goll et al. [152] unterstützt. Danach nimmt die Energielücke mit zunehmendem Zinkgehalt in einem stärkeren Maße ab als die Übergangstemperatur T_c .

Ein ähnliches Verhalten fanden Seider et al. [153] mit Hilfe von Infrarot-Reflexions-Untersuchungen auch an Fe-dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen sowie an Proben mit reduziertem Sauerstoffgehalt.

Beide vorgeschlagenen Modelle lassen zunächst unberücksichtigt, welche Kupferplätze von den Dotierungselementen eingenommen werden und welchen Einfluß diese unterschiedlichen Plätze auf die Supraleitung haben.

Die Absenkung des c_p -Sprungs ist z. B. bei gleichen Zn- und Fe-Konzentrationen gleich groß, andererseits bleibt T_c bei einer Dotierung mit 1 at.% Fe nahezu unbeeinflusst und nimmt erst bei höherer Konzentration ab, während bei der Zinkdotierung sofort eine starke T_c -Abnahme auftritt. Chromdotierte Verbindungen zeigen dagegen schon bei einem Chromgehalt von etwa 1.4 at.% keine Anomalie in der spezifischen Wärme [133-135], wenngleich die Sprungtemperatur kaum beeinflusst wird.

Eine erste Abschätzung, wo der Paarungsmechanismus in den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen lokalisiert sein könnte, erhält man durch den Vergleich mit den zuerst gefundenen oxidischen Hoch-Temperatur-Supraleitern, den mit Barium oder Strontium dotiertem La_2CuO_4 [8-13]. Die reine, undotierte Substanz ist ein antiferromagnetischer Isolator. Führt man an diesem System eine Ladungsbilanz durch, so ergibt sich mit La^{3+} , Cu^{2+} und O^{2-} ein Cu-3d¹⁰-Loch pro Elementarzelle. Supraleitung entsteht erst, wenn die Zahl der Löcher pro Einheitszelle weiter erhöht wird. In diesem Fall geschieht dies durch partielle Substitution des dreiwertigen Lanthan durch zweiwertige Elemente wie Barium oder Strontium. Durch das bei diesen Elementen im Vergleich zum Lanthan fehlende Valenzelektron entsteht durch Ladungsumverteilung ein neuer Lochzustand.

Auch bei den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen handelt es sich um ein dotiertes System. Geht man von Y^{3+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} und O^{2-} aus, ergibt sich für eine stöchiometrische Zusammensetzung mit ausgeglichener Ladungsbilanz die Formel $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, mit in diesem Falle drei Cu-3d¹⁰-Löchern pro Einheitszelle. Diese Verbindung zeigt jedoch keine Supraleitung (bzw. nur eine solche mit stark reduzierter Übergangstemperatur [20, 23, 86-88, 105]). Erst durch den Einbau von

zusätzlichem Sauerstoff wird die Zahl von Lochzuständen pro Einheitszelle erhöht, und die Verbindung wird supraleitend.

Strukturell ähnelt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ den Lanthan-Verbindungen. An die Stelle des dort pro Einheitszelle vorhandenen CuO_6 -Oktaeders treten jedoch zwei CuO_5 -Pyramiden, die über eine planare CuO -Struktur miteinander verbunden sind. Das $\text{Cu}(2)$ -Atom ist von 5 Sauerstoffatomen umgeben, wovon die vier $\text{O}(2)$ - und $\text{O}(3)$ -Atome dabei die Basisebene der Pyramide bilden, ihre Spitze ist das $\text{O}(4)$ -Atom. Das $\text{Cu}(1)$ -Atom liegt dagegen in der planaren Anordnung vor, d.h. $\text{Cu}(1)$ und je zwei $\text{O}(1)$ - bzw. $\text{O}(4)$ -Atome bilden eine Ebene.

In Analogie zum $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ wurde daher angenommen, daß die (zu den Pyramiden gehörenden) $\text{Cu}(2)$ - O_2 -Ebenen für die Supraleitung verantwortlich sind. Diese Annahme wurde auch dadurch unterstützt, daß Substitutionsexperimente an den $\text{Cu}(1)$ -Plätzen, wie etwa der Einbau dreiwertiger Metallionen (z.B. Al, Co, Fe, ...) nur wenig Einfluß auf T_c haben [25-32, 54-70]. In diesen speziellen Fällen schien sogar eine Umwandlung der Kristallstruktur, bei der eine neue tetragonale Phase entsteht, keine gravierenden Nachteile für die Supraleitung zu bilden. Inzwischen hat sich allerdings herausgestellt, daß die bei den dreiwertigen Dotierungselementen beobachtete tetragonale Struktur durch eine sehr starke Verzwilligung zustande kommt, so daß nach wie vor die orthorhombische Struktur vorliegt, sie jedoch meßtechnisch nicht mehr aufgelöst werden kann [58, 59].

Auf der anderen Seite spricht die Abhängigkeit der supraleitenden Eigenschaften von der Sauerstoffkonzentration [23, 23, 86-88, 105] gegen eine Beschränkung des supraleitenden Mechanismus auf die $\text{Cu}(2)$ - O_2 -Ebenen: Wird der Sauerstoffgehalt der Verbindung verändert, so geschieht dies dadurch, daß die Besetzung des $\text{O}(1)$ -Platzes variiert wird. Die Sauerstoffkonfiguration am $\text{Cu}(2)$ -Platz bleibt dagegen unverändert. Wenn dabei dennoch die Supraleitung beeinflusst wird, bedeutet dies, daß letztlich sowohl die $\text{Cu}(1)$ - als auch die $\text{Cu}(2)$ -Plätze zusammen eine Einheit bilden und nur durch ihr Zusammenwirken die Voraussetzungen für das Entstehen von Supraleitung in diesem System geschaffen werden. Somit ist es erforderlich, die Gesamtstruktur der $\text{Cu}(2)$ - O_2 -Ebenen und $\text{Cu}(1)$ - $\text{O}(1)$ -Ketten sowie der dazwischenliegenden $\text{O}(4)$ -Brückenatome zu betrachten.

Aufgrund der starken Anbindung des $\text{Cu}(2)$ -Atoms an die vier Sauerstoffatome der Basisebene fällt die $\text{Cu}(2)$ - $\text{O}(4)$ -Bindung merklich schwächer aus als die $\text{Cu}(1)$ - $\text{O}(4)$ -Bindung. Deutlich wird dies am Bindungsabstand, der beim undotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ im Fall der $\text{Cu}(1)$ - $\text{O}(4)$ -Bindung 1.85 Å beträgt, bei der $\text{Cu}(2)$ - $\text{O}(4)$ -Bindung dagegen 2.28 Å.

Cava et al. [105] haben gezeigt, daß mit abnehmender Sauerstoffkonzentration der Cu(1)-O(4)-Abstand verringert und der Cu(2)-O(4)-Abstand vergrößert werden. Das O(4)-Atom bewegt sich somit auf das Cu(1)-Atom zu. Dadurch kommt es zu einer intensiveren Überlagerung der Cu(1)- und O(4)-Bindungsorbitale, wohingegen die Überlappung von O(4)- und Cu(2)-Orbitalen vermindert wird. Damit stellen die beiden Cu(1)-O(4)- und Cu(2)-O(4)-Bindungsabstände auch gleichzeitig ein Maß für die Ladungsverteilung zwischen Ketten und Ebenen dar. Ein weiteres Indiz für den Zusammenhang zwischen supraleitenden Eigenschaften und den Bindungsabständen am O(4)-Brückensauerstoffatom fanden Miceli et al. [144] bei ihrer Untersuchung von Co-dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen. Auch hier nimmt T_c ab, wenn sich der Brückensauerstoff auf die Ketten zu bewegt. Das gleiche Verhalten fanden auch Sonntag et al. [145] bei ihren Untersuchungen.

In einer theoretischen Arbeit stellten Bishop et al. [146] die Bedeutung der Cu(1)-O(4)-Cu(2)-Achse heraus: der Ladungstransfer entlang dieser Achse ermöglicht erst die Paarung von Lochzuständen in der Cu(2)-O₂-Ebene und die Kopplung zwischen den einzelnen Ebenen. Durch Verlängerung des Cu(2)-O(4)-Bindungsabstands, etwa durch Dotierung mit Co [144-145] oder durch den Entzug von Sauerstoff [105], wird diese Kopplung vermindert und so die Supraleitung geschwächt.

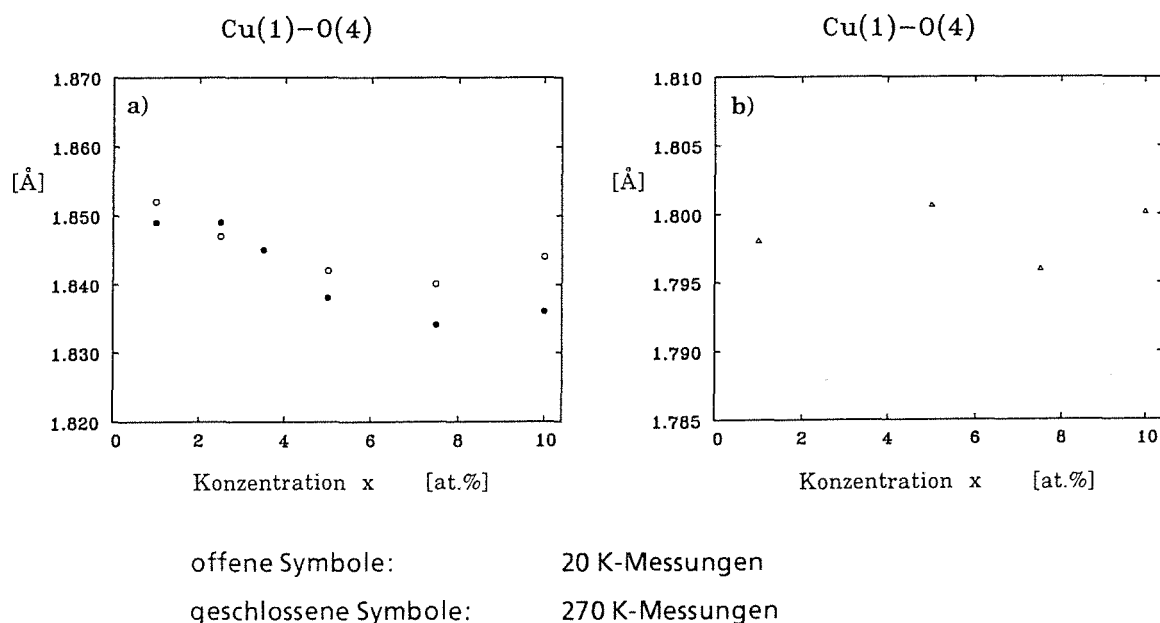
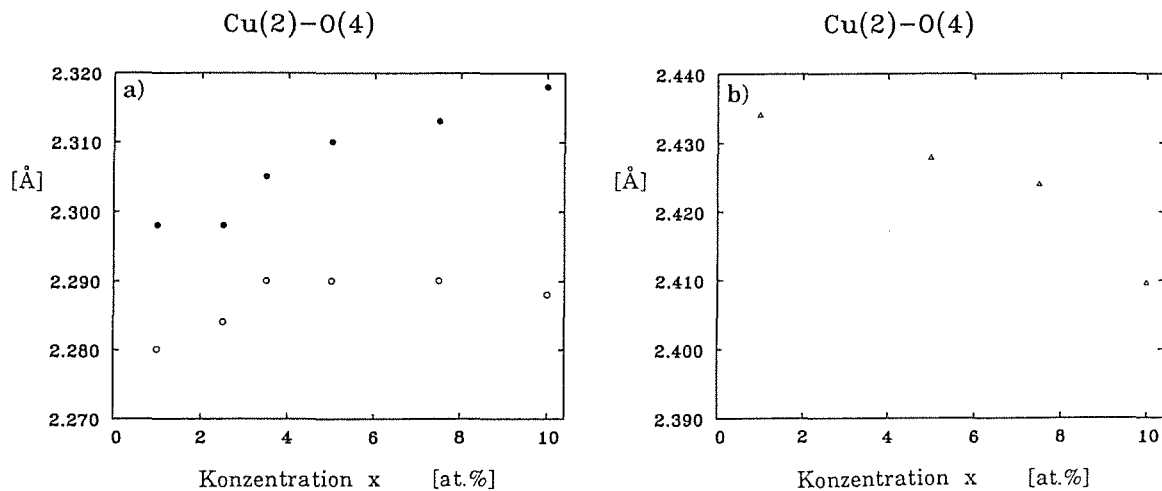


Abb. 6.2: Cu(1)-O(4)-Bindungsabstände (nach [72, 182])
a) bei den $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben (○)
b) bei den $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{6+\delta}$ -Proben (△)

Bei den Zn-dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen konnte ein ähnlicher Zusammenhang zwischen den Cu(1)-O(4)- und Cu(2)-O(4)-Bindungsabständen und T_c festgestellt werden wie bei den Co-dotierten Proben von Miceli et al. Wie in den Abb. 6.2 und 6.3 dargestellt, wird mit zunehmender Zn-Konzentration der Cu(1)-O(4)-Abstand verringert, wobei die Cu(2)-O(4)-Bindung verlängert wird.



offene Symbole: 20 K-Messungen
 geschlossene Symbole: 270 K-Messungen

Abb. 6.3: Cu(2)-O(4)-Bindungsabstände (nach [72, 182])
 a) bei den $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben (○)
 b) bei den $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{6+\delta}$ -Proben (△)

Somit würde man auch bei der Dotierung mit Zink in zunehmendem Maße eine Verlagerung von Lochzuständen von den Ebenen zu den Ketten hin erwarten. Die Interpretation dieser Daten wird allerdings dadurch erschwert, daß bei der Serie der Zn-dotierten Proben mit wachsenden Zinkgehalt zusätzlich eine leichte Abnahme der Sauerstoffkonzentration beobachtet wurde (von etwa 6.95 im undotierten Fall auf ca. 6.85 bei 10 at.% Zn). Legt man jedoch die Untersuchungen von Cava et al. [105] zugrunde, kann diese kleine Änderung der Sauerstoffkonzentration weder die beobachtete T_c -Absenkung noch die deutliche Änderung in den Cu-O-Bindungsabständen erklären.

Ein weiterer Aspekt der Strukturuntersuchungen ist, daß die Cu-O-Bindungsabstände bei verschiedenen Temperaturen ein unterschiedliches Verhalten zeigen: während bei den bei 270 K durchgeführten Messungen die Cu(1)-O(4)-Abstände mit wachsendem Zinkgehalt ab- und die Cu(2)-O(4)-Abstände entsprechend zunehmen, tritt bei den bei 20 K durchgeführten Messungen bei Zinkkonzentrationen oberhalb von etwa 4-5 at.% eine Art Sättigungseffekt in den Bindungsabständen ein. Bei 20 K sind die Proben mit einem Zinkgehalt von 7.5 und 10 at.% noch normalleitend, während bei allen anderen Proben Supraleitung vorliegt. Bei den 270 K-Messungen sind dagegen alle Proben normalleitend. Dies könnte ein Hinweis auf kleine strukturelle Änderungen beim Übergang von der Normal- in die Supraleitung sein.

Das ursprüngliche Ziel, durch unterschiedliche lokale Besetzung der Cu-Plätze durch die verschiedenen Dotierungselemente Auskunft über den Umfang und die Art der Beeinflussung der Supraleitung zu erhalten, konnte nicht erreicht werden. Die anfangs in der Literatur vertretene Auffassung, zweiwertige Dotierungselemente nehmen vornehmlich einen Cu(2)-Ebenenplatz ein, während dreiwertige Dotierungselemente einen Cu(1)-Kettenplatz bevorzugen, kann nicht aufrecht erhalten werden.

Neutronenstreuexperimente [71-72, 108-112] zeigen, daß in vielen Fällen beide Plätze besetzt werden, unabhängig von der Art der eingebauten Fremdatome. Auch deutet die starke Streuung der Meßergebnisse in der Literatur [102] (etwa bei der Bestimmung der Übergangstemperatur T_c) auf eine starke Probenpräparationsabhängigkeit der Platzbesetzung in den dotierten Verbindungen hin. So konnten Wolf et al. [147] anhand einer Literaturstudie zeigen, daß die maximale Sintertemperatur von Al-dotierten Verbindungen unmittelbar die T_c -Absenkung beeinflusst; hohe Sintertemperaturen ergeben dabei im allgemeinen die höheren T_c -Werte. Möglicherweise kann dafür eine unterschiedliche Cu(1)/Cu(2)-Platz-Besetzung verantwortlich sein. Überlegungen zum Störmechanismus müssen also von einer möglichen Besetzung beider Cu-Plätze ausgehen.

Wie in Kapitel 4.2 bereits gezeigt (vgl. Abb. 4.10), nehmen bei den vorliegenden zinkdotierten Verbindungen 50 % der eingebauten Zinkatome Cu(1)-Plätze ein, der Rest verteilt sich auf die beiden Cu(2)-Ebenenplätze.

Etwas komplizierter ist der Fall bei den Fe-dotierten Verbindungen. Auch hier kann die Annahme einer ausschließlichen Cu(1)-Platzbesetzung nicht mehr aufrecht erhalten werden, vielmehr zeigen Untersuchungen von Roth et al. [108-109] und von Balagurov et al. [110-111], daß ein Teil der Eisenatome auch Ebenen-

plätze einnimmt. Somit unterscheidet sich Eisen allenfalls in der Besetzungshäufigkeit der Cu(2)-Ebenenplätze vom Zink. Es besteht allerdings ein Unterschied in der räumlichen Verteilung im Bereich der Cu(1)-Kettenplätze: Während bei den Zinkdotierungen von einer homogenen Verteilung ausgegangen werden kann, gibt es bei den Fe-dotierten Verbindungen Hinweise dafür, daß sich in den CuO-Kettenschichten lineare Fe-Cluster bilden [60-65]. Ursache hierfür ist der Drang der Fe-Atome, sich mit Sauerstoff in Oktaederanordnung zu umgeben. Bei begrenztem Sauerstoffangebot ist diese Bedingung für eng benachbarte Eisenatome leichter zu erfüllen. Bornemann et al. [148] konnten an Fe-dotierten $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen zeigen, daß über die Sinterbedingungen bei der Herstellung bestimmt werden kann, ob die Eisenverteilung homogen erfolgt, oder ob es zur Clusterbildung kommt. Bei einer homogenen Eisenverteilung ist der Supraleiter insgesamt stärker gestört, was sich in einer niedrigeren Sprungtemperatur äußert, wohingegen beim Vorliegen von Eisenclustern größere Teilbereiche unbeeinflusst bleiben und so zu einer weniger starken T_c -Absenkung führen.

Trotz der Unterschiede im elektronischen Aufbau von Zn und Fe und in ihrer lokalen Besetzung des Cu(1)-Platzes gibt es doch Gemeinsamkeiten:

In beiden Fällen geht eine drastische Absenkung der Sprunghöhe in der spezifischen Wärme mit einem zusätzlichen linearen Term einher. Hinzu kommt eine Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Dotierung. Der unterschiedlich starke Einfluß auf T_c könnte dann auf verschiedenartige Wirkungsmechanismen oder auf geringe Unterschiede in der Cu(1)/Cu(2)-Platz-Besetzung zurückzuführen sein.

Ein Vergleich dieses Verhaltens mit dem bei anderen Störungen, wie etwa dem Abbau der Sauerstoffkonzentration [105] oder der Schädigung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen durch Ionenbestrahlung [149], läßt den Schluß zu, daß möglicherweise jede Störung der Struktur ähnliche Auswirkungen auf die supraleitenden Eigenschaften hat.

So ist es denkbar, daß auch im Falle eines Sauerstoffdefizits, oder bei einer Dotierung mit anderen Fremdatomen (oder sogar durch eine größere Anzahl von Cu(1)-Leerstellen) der Sprung in der spezifischen Wärme bei T_c abgesenkt werden und ein zusätzlicher linearer Term auftreten könnte.

Dies würde z. B. erklären, weshalb bei "undotierten" $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen zum Teil recht unterschiedliche c_p -Sprünge gemessen wurden [117].

Ebenso mag die unvermeidbare Verunreinigung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ -Einkristallen durch das Tiegelmaterial dafür verantwortlich sein, daß über den angesprochenen Dotierungseffekt die spezifische Wärme beeinflusst wird.

So zeigten jüngste Untersuchungen an Einkristall-Proben [191] einen deutlich kleineren c_p -Sprung als er bei der undotierten polykristallinen Probe gefunden wurde [150], und schon von Molnár et al. [151] erhielten bei ihren Untersuchungen der spezifischen Wärme von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ -Einkristallen bei tiefen Temperaturen einen linearen Term, der größer war als der kleinste bislang in Polykristallen gefundene Wert [134].

Somit ist vermutlich auch bei Einkristallen die Suche nach einem intrinsichen linearen Term in der spezifischen Wärme erschwert, da zwar der Einfluß von Fremdphasen auf c_p weitgehend ausgeschlossen werden kann, andererseits aber durch eine unvermeidbare "Dotierung" mit dem Tiegelmaterial ein zusätzlicher γ^* -Wert auftritt.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei Probenserien von Zink- und Eisen-dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen nach einem einheitlichen Präparationsverfahren hergestellt.

Begleitende strukturelle Untersuchungen von G. Roth et al. [71, 72] zeigten, daß Zink und Eisen entgegen der bisherigen Literaturlauffassung nicht unterschiedliche Cu-Plätze innerhalb der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Struktur einnehmen, sondern in beiden Fällen eine Besetzung beider möglicher Cu-Plätze mit einer Bevorzugung des Cu(1)-Kettenplatzes stattfindet.

Untersuchungen der spezifischen Wärme undotierter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben ergaben, daß Fremdphasen die Meßergebnisse im Tieftemperaturbereich erheblich beeinflussen. So ist vor allem das BaCuO_{2+x} für einen Anstieg des c_p/T -Verlaufs zu tiefen Temperaturen hin sowie zumindest teilweise auch für den allgemein beobachteten linearen Term in der spezifischen Wärme verantwortlich.

Die Zink- und Eisen-dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Verbindungen zeigen zwar Unterschiede in den supraleitenden Eigenschaften, wie z. B. eine sehr rasche Abnahme der Übergangstemperatur T_c bei Zinkdotierung gegenüber einer zunächst geringen T_c -Absenkung bei kleinen Eisenkonzentrationen, in der spezifischen Wärme gibt es dagegen einige Gemeinsamkeiten:

Mit zunehmender Dotierung kommt es zu einem zusätzlichen linearen Term, gleichzeitig wird die Sprunghöhe der spezifischen Wärme im Bereich der Übergangstemperatur sehr rasch abgesenkt, bis bei Zink- oder Eisenkonzentrationen von mehr als 3 at.% keine c_p -Anomalie mehr festgestellt werden kann. Parallel dazu wird zwar auch der Meissner-Effekt vermindert, doch bei weitem nicht in dem Maße, wie der c_p -Sprung verschwindet.

Als Erklärung dieses Verhaltens wurden zwei Modelle diskutiert:

Das von Junod et al. [136] vorgeschlagene Modell normalleitender Bereiche erklärt im Fall der Fe-dotierten Verbindungen das rasche Verschwinden des Sprungs in der spezifischen Wärme bei T_c durch Inhomogenitäten aufgrund der Bildung von Fe-Clustern.

Im allgemeiner zutreffenden Modell lokalisierter Zustände in zweidimensionalen Strukturen von Jee et al. [45, 143] wird die im Vergleich zur T_c -Absenkung über-

proportionale Abnahme des c_p -Sprungs durch das vorzeitige Verschwinden der Energielücke im supraleitenden Zustand gedeutet.

Anhand der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wird gefolgert, daß vermutlich auch bei anderen Dotierungselementen, aber auch bei anderen Arten von Störungen wie Sauerstoffdefizit oder Cu(1)-Leerstellen, ein zusätzlicher linearer Term in der spezifischen Wärme und eine Absenkung des c_p -Sprungs bei T_c zu erwarten sind.

8. Literaturverzeichnis

- [1] W. Buckel
"Supraleitung"
Physikverlag, Weinheim (1984)
- [2] J. R. Gavaler
Applied Physics Letters **23** (1973), 480
- [3] A. W. Sleight, J. L. Gillson, P. E. Bierstedt
Solid State Communications **17** (1975), 27
- [4] Y. Zhao, S. He
Solid State Communications **45** (1983), 281
- [5] D. A. Papaconstantopoulos, W. E. Pickett, B. M. Klein, L. L. Boyer
Physical Review **B 31** (1985), 752
- [6] N. Terada, M. Naoe, Y. Hoshi
Advances in Cryogenic Engineering **32** (1986), 663
- [7] H. Yamamoto, T. Miki, M. Tanaka
Advances in Cryogenic Engineering **32** (1986), 671
- [8] J. G. Bednorz, K. A. Müller
Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter **64** (1986), 189
- [9] H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa, S. Tanaka
Japanese Journal of Applied Physics **26** (1987), L 123
- [10] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang
Physical Review Letters **58** (1987), 405
- [11] R. J. Cava, R. B. van Dover, B. Batlogg, E. A. Rietman
Physical Review Letters **58** (1987), 408

- [12] C. Politis, J. Geerk, M. Dietrich, B. Obst
Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter **66** (1987), 141
- [13] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang
Science **235** (1987), 567
- [14] 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
Physical Review Letters **58** (1987), 908
- [15] J. M. Tarascon, L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hull
Physical Review **B 35** (1987), 7115
- [16] R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine,
T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. M. Zahurak, G. P. Espinosa
Physical Review Letters **58** (1987), 1676
- [17] M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Cappone II, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen,
J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zang
Applied Physics Letters **51** (1987), 57
- [18] F. Beech, S. Miraglia, A. Santoro, R. S. Roth
Physical Review **B 35** (1987), 8778
- [19] J. J. Capponi, C. Chaillout, A. W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen,
B. Raveau, J. L. Soubeyroux, J. L. Tholence, R. Tournier
Europhysics Letters **3** (1987), 1301
- [20] R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak, D. Werder
Physical Review **B 36** (1987), 5719
- [21] G. Roth, D. Ewert, G. Heger, M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau, F. D'Yvoire,
A. Revcolevschi
Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter **69** (1987), 21
- [22] G. Roth, B. Renker, G. Heger, M. Hervieu, B. Domengès, B. Raveau
Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter **69** (1987), 53

- [23] R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak, D. Werder
Nature **329** (1987), 423
- [24] C. Meyer, H.-J. Bornemann, H. Schmidt, R. Ahrens, D. Ewert, B. Renker,
G. Czjzek
Journal of Physics F: Metal Physics **17** (1987), L 345
- [25] S. X. Dou, N. Savvides, X. Y. Sun, A. J. Bourdillon, C. C. Sorrell, J. P. Zhou,
K. E. Easterling
Journal of Physics C: Solid State Physics **20** (1987), L 1003
- [26] Y. Maeno, T. Tomita, M. Kyogoku, S. Awaji, Y. Aoki, K. Hoshino,
A. Minami, T. Fujita
Nature **328** (1987), 512
- [27] S. B. Oseroff, D. C. Vier, J. F. Smyth, C. T. Salling, S. Schultz, Y. Dalichaouch,
B. W. Lee, M. B. Maple, Z. Fisk, J. D. Thompson, J. L. Smith, E. Zirngiebl
Solid State Communications **64** (1987), 241
- [28] J. M. Tarascon, P. Barboux, L. H. Greene, G. W. Hull, B. G. Bagley
Materials Research Society Symposium Proceedings **99** (1988), 523
- [29] J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull,
M. Eibschutz, S. A. Sunshine
Physical Review **B 37** (1988), 7458
- [30] Gang Xiao, M. Z. Cieplak, A. Gavrin, F. H. Streitz, A. Bakhshai, C. L. Chien
Review of Solid State Science **1** (1987), 323
- [31] Gang Xiao, F. H. Streitz, A. Gavrin, M. Z. Cieplak, C. L. Chien, A. Bakhshai
Journal of Applied Physics **63** (1987), 4196
- [32] Gang Xiao, F. H. Streitz, A. Gavrin, Y. W. Du, C. L. Chien
Physical Review **B 35** (1987), 8782
- [33] E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, K. Kato
Japanese Journal of Applied Physics **26** (1987), L 2087

- [34] P. Strobel, C. Paulsen, J. L. Tholence
Solid State Communications **65** (1988), 585
- [35] T. Takabatake, M. Ishikawa
Solid State Communications **66** (1988), 413
- [36] R. Suryanarayanan, G. T. Bhandage, M. Rateau, O. Gorochoy,
H. Pankowska, A. M. Ghorayeb, G. Villers, C. Vard
Journal of the Less-Common Metals **151** (1989), 109
- [37] R. Aoki, S. Takahashi, H. Murakami, T. Nakamura, Ta. Nakamura,
Y. Takagi, R. Liang
Physica **C 156** (1988), 405
- [38] Z. H. He, Z. Y. Chen, J. S. Xia, G. Q. Pan, Y. T. Qian, Q. R. Zhang
Journal of Applied Physics **64** (1988), 3589
- [39] Gang Xiao, M. Z. Cieplak, D. Musser, A. Gavrin, F. H. Streitz, C. L. Chien,
J. J. Rhyne, J. A. Gotaas
Nature **332** (1988), 238
- [40] Gang Xiao, M. Z. Cieplak, A. Gavrin, F. H. Streitz, A. Bakhshai, C. L. Chien
Physical Review Letters **60** (1988), 1446
- [41] S. H. Bloom, M. V. Kuric, Y. S. Yao, R. P. Guertin, D. Nichols, C. Jee,
A. Kebede, J. E. Crow, T. Mihalisin, G. N. Myer, P. Schlottmann
Materials Research Society Symposium Proceedings **99** (1988), 805
- [42] H. A. Borges, G. L. Wells, S.-W. Cheong, R. S. Kwok, J. D. Thompson, Z. Fisk,
J. L. Smith, S. B. Oseroff
Physica **148 B** (1987), 411
- [43] Z. H. He, H. Zhang, S. Sun, Z. Chen, Q. Zhang, J. Xia
Solid State Communications **66** (1988), 1215
- [44] Y. Maeno, M. Kato, Y. Aoki, T. Fujita
Japanese Journal of Applied Physics **26** (1987), L 1982

- [45] C. Jee, D. Nichols, A. Kebede, S. Rahman, J.E. Crow, A. M. Ponte Goncalves, T. Mihalisin, G. N. Myer, I. Perez, R. E. Salomon, P. Schlottmann, S. H. Bloom, M. V. Kuric, Y. S. Yao, R. P. Guertin
Journal of Superconductivity **1** (1988), 63
- [46] H. Kuzmany, M. Matus, E. Faulquez, K. Remschnig, P. Rogl
High- T_c Superconductors, Hrsg.: H. W. Weber,
Plenum Press (1988), 113
- [47] C. V. Narasimha Rao, B. Jayaram, S. K. Agarwal, A. V. Narlikar
Physica **C 152** (1988), 479
- [48] B. Jayaram, S. K. Agarwal, C. V. Narasimha Rao, A. V. Narlikar
Physical Review **B 38** (1988), 2903
- [49] K. Remschnig, P. Rogl, E. Bauer, R. Eibler, G. Hilscher, H. Kirchmayr,
N. Pillmayr
High- T_c Superconductors, Hrsg.: H. W. Weber,
Plenum Press (1988), 99
- [50] M. L. den Boer, C. L. Chang, H. Petersen, M. Schaible, K. Reilly, S. Horn
Physical Review **B 38** (1988), 6588
- [51] K. Westerholt, H. J. Wüller, H. Bach, P. Stauche
Physical Review **B 39** (1989), 11680
- [52] M. R. Harrison, I. C. S. T. Hegedus, W. G. Freeman, R. Jones, P. P. Edwards,
W. I. F. David, C. C. Wilson
Chemistry of Oxide Superconductors, Hrsg.: C. N. R. Rao
Blackwell Scientific Publications (1988), 131
- [53] H. Maeda, A. Koizumi, N. Bamba, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi,
H. Asano, K. Shimizu, H. Moriwaki, H. Maruyama, Y. Kuroda, H. Yamazaki
Physica **C 157** (1989), 483
- [54] O. Bremert, C. Michaelsen, H. U. Krebs
Journal of Applied Physics **65** (1989), 1018

- [55] B. D. Dunlap, J. D. Jorgensen, W. K. Kwok, C. W. Kimball, J. L. Matykiewicz, H. Lee, C. U. Segre
Physica C **153-155** (1988), 1100
- [56] H. Obara, H. Oyanagi, K. Murata, H. Yamasaki, H. Ihara, M. Tokumoto, Y. Nishihara, Y. Kimura
Japanese Journal of Applied Physics **27** (1988), L 603
- [57] Y. Xu, M. Suenaga, J. Taftø, R. L. Sabatini, A. R. Moodenbaugh, P. Zolliker
Physical Review **B 39** (1989), 6667
- [58] Z. Hiroi, M. Takano, Y. Takeda, R. Kanno, Y. Bando
Japanese Journal of Applied Physics **27** (1988), L 580
- [59] G. V. S. Sastry, R. Wördenweber, H. C. Freyhardt
Journal of Applied Physics **65** (1989), 3975
- [60] M. W. Dirken, R. C. Thiel, H. H. A. Smit, H. W. Zandbergen
Physica C **156** (1988), 303
- [61] R. A. Brand, Ch. Bauer, H. Lüthgemeier, B. Rupp, W. Zinn
Physica C **156** (1988), 539
- [62] P. Bordet, J. L. Hodeau, P. Strobel, M. Marezio, A. Santoro
Solid State Communications **66** (1988), 435
- [63] B. D. Dunlap, J. D. Jorgensen, C. U. Segre, A. E. Dwight, J. L. Matykiewicz, H. Lee, W. Peng, C. W. Kimball
Physica C **158** (1989), 397
- [64] C. W. Kimball, J. L. Matykiewicz, H. Lee, J. Giapintzakis, D. E. Dwight, B. D. Dunlap, J. D. Jorgensen, B. W. Veal, F. Y. Fradin
Physica C **156** (1988), 547
- [65] F. Bridges, J. B. Boyce, T. Cleason, T. H. Geballe, J. M. Tarascon
Physical Review **B 39** (1989), 11606

- [66] M. Ishikawa, T. Takabatake, A. Tohdake, Y. Nakazawa, T. Shibuya, K. Koga
Physica C **153-155** (1988), 890
- [67] I. Felner, Y. Wolfus, G. Hilscher, N. Pillmayr
Physical Review B **39** (1989), 225
- [68] J. Jing, J. Bieg, H. Engelmann, Y. Hsia, U. Gonser, P. Gütlich, R. Jakobi
Solid State Communications **66** (1988), 727
- [69] T. J. Kistenmacher, W. A. Bryden, J. S. Morgan, K. Moorjani, Y.-W. Du, Z. Q Qiu, H. Tang, J. C. Walker
Physical Review B **36** (1987), 8877
- [70] R. Kuentzler, S. Vilminot, Y. Dossmann, A. Derory
Physica C **153-155** (1988), 1032
- [71] G. Roth, P. Adelman, R. Ahrens, B. Blank, H. Bürkle, F. Gompf, G. Heger, M. Hervieu, M. Nindel, B. Obst, J. Pannetier, B. Raveau, B. Renker, H. Rietschel, B. Rudolf, H. Wühl
Physica C **162-164** (1989), 518
- [72] G. Roth, R. Ahrens, P. Adelman, H. Bürkle, D. Ewert, F. Gompf, G. Heger, M. Hervieu, M. Nindel, B. Obst, J. Pannetier, B. Raveau, H. Rietschel, B. Rudolf, H. Wühl
"Structure and Properties of $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.01 \dots 0.1$, $\delta = 0; 0.9$)"
(wird veröffentlicht)
- [73] E. S. R. Gopal
"Specific Heats at Low Temperatures"
Plenum Press (1966)
- [74] A. Junod
Journal of Physics E: Scientific Instruments **12** (1979), 945
- [75] H. Keiber
Dissertation, Universität Karlsruhe (1984)

- [76] R. Ahrens
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1985)
- [77] R. Gersinska
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1988)
- [78] H. H. Sample, B. L. Brandt, L. G. Rubin
Review of Scientific Instruments **53** (1982), 1129
- [79] Guy K. White
Experimental Techniques in Low-Temperature Physics,
Clarendon Press, Oxford (1968)
- [80] B. Blank
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1989)
- [81] Udo Umhofer
Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt (1985)
- [82] A. J. Bevolo
Cryogenics **14** (1974), 661
- [83] M. Wun, N. E. Phillips
Cryogenics **15** (1975), 36
- [84] H. J. Schink, H. von Löhneysen
Cryogenics **21** (1981), 591
- [85] D. L. Martin
Review of Scientific Instruments **58** (1987), 639
- [86] E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, M. Ishii, T. Tanaka, K. Kato
Japanese Journal of Applied Physics **26** (1987), L 1156
- [87] Y. Nakazawa, M. Ishikawa
Physica **C 158** (1989), 381

- [88] A. Ono, Y. Ishizawa
Japanese Journal of Applied Physics **26** (1987), L 1043
- [89] J. L. Hodeau, C. Chaillout, J. J. Capponi, M. Marezio
Solid State Communications **64** (1987), 1349
- [90] M. Iwase, H. Iritani, E. Ichise, K. Osamura
Japanese Journal of Applied Physics **27** (1988), L 51
- [91] K. G. Frase, D. R. Clarke
Advanced Ceramic Materials **2** (3B) (1987), 295
- [92] D. G. Hinks, L. Soderholm, D. W. Cappone II, J. D. Jorgensen, I. K. Schuller,
S. U. Segre, K. Zhang, J. D. Grace
Applied Physics Letters **50** (1987), 1688
- [93] K. Osamura, W. Zhang, T. Yamashita, S. Ochiai, B. Predel
Zeitschrift für Metallkunde **79** (1988), 693
- [94] R. S. Roth, K. L. Davis, J. R. Dennis
Advanced Ceramic Materials **2** (3B) (1987), 303
- [95] H. Steinfink, J. S. Swinnea, Z. T. Sui, H. M. Hsu, J. B. Goodenough
Journal of the American Chemical Society **109** (1987), 3348
- [96] T. Wolf, I. Apfelstedt, W. Goldacker, H. Küpfer, R. Flükiger
Physica **C 153-155** (1988), 351
- [97] Ji Chunlin, Cui Chuanmeng, Wang Kuihan, Liu Sulan, Zeng Guiyi,
Zhang Guofan, Qian Cuenfu, Bian Weiming, Fan Zhanguo, Xue Qian
Solid State Communications **65** (1988), 859
- [98] M. Nevřiva, E. Pollert, J. Sesták, L. Matějková, A. Tříška
Physica **C 153-155** (1988), 377
- [99] J. Karpinski, K. Conder, E. Kaldis
Physica **C 153-155** (1988), 401

- [100] D. C. Johnston, A. J. Jacobson, J. M. Newsam, J. T. Lewandowski,
D. P. Goshorn, D. Xie, W. B. Yelon
Chemistry of High-Temperature Superconductors, Kap. 14
Hrsg.: D. L. Nelson, M. S. Wittingham, T. F. George
American Chemical Society Symposium Series **351** (1987), 136
- [101] A. Manthiram, J. S. Swinnea, Z. T. Sui, H. Steinfink, J. B. Goodenough
Journal of the American Chemical Society **109** (1987), 6667
- [102] T. J. Kistenmacher
Physical Review **B 38** (1988), 8862
- [103] P. Adelman
private Mitteilung
- [104] Gang Xiao, M. Z. Cieplak, A. Gavrin, F. H. Streitz, A. Bakhshai, C. L. Chien
Materials Research Society Symposium Proceedings **99** (1988), 399
(siehe auch Ref. 4 in diesem Artikel)
- [105] R. J. Cava, B. Batlogg, K. M. Rabe, E. A. Rietman, P. K. Gallagher,
L. W. Rupp, jr.
Physica **C 156** (1988), 523
- [106] W. Sadowski, H. J. Scheel
Journal of the Less-Common Metals **150** (1989), 219
- [107] G. Roth, G. Heger, P. Schweiss, B. Renker, W. Aßmus, J. Kowalewski,
J. Pannetier
Physica **C 152** (1988), 329
- [108] G. Roth, G. Heger, B. Renker, J. Pannetier, V. Caignaert, M. Hervieu,
B. Raveau
Physica **C 153-155** (1988), 972
- [109] G. Roth, G. Heger, B. Renker, J. Pannetier, V. Caignaert, M. Hervieu,
B. Raveau
Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter **71** (1988), 43

- [110] A. M. Balagurov, G. M. Mironova, A. Pajaczkowska, H. Szymczak
Physica C **158** (1989), 265
- [111] A. M. Balagurov, J. Piechota, A. Pajaczkowska, G. M. Mironova,
H. Szymczak
Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter **76** (1989), 153
- [112] T. Kajitani, K. Kusaba, M. Kikuchi, Y. Syono, M. Hirabayashi
Japanese Journal of Applied Physics **27** (1988), L 354
- [113] B. Obst
private Mitteilung
- [114] R. Caspary, C. D. Bredl, H. Spille, M. Winkelmann, F. Steglich, H. Schmidt,
T. Wolf, R. Flükiger
Physica C **153-155** (1988), 876
- [115] A. Junod, A. Bezingé, D. Cattani, M. Decroux, D. Eckert, M. François,
A. Hewat, J. Müller, K. Yvon
Helvetica Physica Acta **61** (1988), 460
- [116] A. Junod, A. Bezingé, T. Graf, J. L. Jorda, J. Müller, L. Antognazza,
D. Cattani, J. Cors, M. Decroux, Ø. Fischer, M. Banovski, P. Genoud,
L. Hoffmann, A. A. Manuel, M. Peter, E. Walker, M. François, K. Yvon
Europhysics Letters **4** (1987), 247 und 637
- [117] A. Junod, A. Bezingé, J. Müller
Physica C **152** (1988), 50
- [118] R. Kuentzler, Y. Dossmann, S. Vilminot, S. El Hadigui
Solid State Communications **65** (1988), 1529
- [119] D. Eckert, A. Junod, A. Bezingé, T. Graf, J. Müller
Journal of Low Temperature Physics **73** (1988), 241
- [120] D. Eckert
Thèse No. 2349, Université de Genève (1989)

- [121] A. P. Ramirez, R. J. Cava, G. P. Espinosa, J. P. Remeika, B. Batlogg, S. Zahurak, E. A. Rietman
Materials Research Society Symposium Proceedings **99** (1988), 459
- [122] R. Ahrens, T. Wolf, H. Wühl, H. Rietschel, H. Schmidt, F. Steglich
Physica **C 153-155** (1988), 1008
- [123] H. N. Migeon, F. Jeannot, M. Zanne, J. Aubry
Revue de Chimie minérale **13** (1976), 440
- [124] H. N. Migeon, M. Zanne, F. Jeannot, C. Gleitzer
Revue de Chimie minérale **14** (1977), 498
- [125] P. W. Anderson
Science **235** (1987), 1196
- [126] G. Baskaran, Z. Zou, P. W. Anderson
Solid State Communications **63** (1987), 973
- [127] H. Fukuyama, Y. Hasegawa, Y. Suzumura
Physica **C 153-155** (1988), 1630
- [128] H. von Löhneysen
Physics Reports **79** (1981), 161
- [129] S. E. Stupp, D. M. Ginsberg
Physica **C 158** (1989), 299
- [130] B. Golding, N. O. Birge, W. H. Haemmerle, R. J. Cava, E. A. Rietman
Physical Review **B 36** (1987), 5606
- [131] T. Sasaki, O. Nakatsu, N. Kobayashi, A. Tokiwa, M. Kikuchi, A. Liu, K. Hiraga, Y. Syono, Y. Muto
Physica **C 156** (1988), 395
- [132] N. E. Phillips, R. A. Fisher, J. E. Gordon, S. Kim
Physica **C 162-164** (1989), 1651

- [133] R. A. Fisher, J. E. Gordon, S. Kim, N. E. Phillips, A. M. Stacy
Physica **C 153-155** (1988), 1092
- [134] R. A. Fisher, J. E. Gordon, N. E. Phillips
Journal of Superconductivity **1** (1988), 231
- [135] S. Kim, R. A. Fisher, N. E. Phillips, J. E. Gordon
Physica **C 162-164** (1989), 494
- [136] A. Junod, A. Bezinge, D. Eckert, T. Graf, J. Muller
Physica **C 152** (1988), 495
- [137] B. Rudolf
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1988)
- [138] U. Welp, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, K. G. Vanderfoort, J. Z. Liu
Physical Review Letters **62** (1989), 1908
- [139] S. Skalski, O. Betbeder-Matibet, P. R. Weiss
Physical Review **136** (1964), A 1500
- [140] R. D. Parks
"Superconductivity"
Marcel Dekker Inc., New York (1969)
- [141] J. G. Sereni, J. B. Bulman, J. G. Huber
Physica **108 B** (1981), 1277
- [142] M. B. Maple
Applied Physics **9** (1976), 179
- [143] C. Jee, D. Nichols, J. Ciasullo, J. E. Crow, T. Mihalisin, G. N. Myer,
M. V. Kuric, S. H. Bloom, R. P. Guertin
Materials Research Society Symposium Proceedings **99** (1988), 769
- [144] P. F. Miceli, J. M. Tarascon, L. H. Greene, P. Barboux, F. J. Rotella,
J. D. Jorgensen
Physical Review **B 37** (1988), 5932

- [145] R. Sonntag, D. Hohlwein, A. Hoser, W. Prandl, W. Schäfer, R. Kiemel, S. Kemmler-Sack, S. Lösch, M. Schlichenmaier, A. W. Hewat
Physica C **159** (1989), 141
- [146] A. R. Bishop, R. L. Martin, K. A. Müller, Z. Tešanovič
Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter **76** (1989), 17
- [147] T. Wolf, W. Goldacker, B. Obst, G. Roth, R. Flükiger
Journal of Crystal Growth **96** (1989), 1010
- [148] H.-J. Bornemann, R. Kmiec, G. Czjzek, P. Adelman, A. Seidel
Physica C **159** (1989), 173
- [149] J. M. Valles jr., A. E. White, K. T. Short, R. C. Dynes, J. P. Garno, A. F. J. Levi, M. Anzlowar, K. Baldwin
Physical Review B **39** (1989), 11599
- [150] H. Bürkle
private Mitteilung
- [151] S. von Molnár, A. Torressen, D. Kaiser, F. Holtzberg, T. Penney
Physical Review B **37** (1988), 3762
- [152] G. Goll, I. K. Yanson, H. von Löhneysen, R. Ahrens, T. Wolf, H. Wühl
"Point-contact spectroscopy on a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ single crystal and on $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$ polycrystals"
(wird veröffentlicht)
- [153] E. Seider, M. Bauer, L. Genzel, P. Wyder, A. Jansen, C. Richter
Solid State Communications **72** (1989), 85

- [160] Apiezon N
Fa. Apiezon Products, Ltd., London/England
- [161] ungekapselter Glas-Kohle-Widerstand Typ CGR-1-2000,
Fa. Lake Shore Cryotronics, Inc., Westerville, Ohio/USA
Vertrieb: Fa. Cryophysics, Darmstadt
- [162] EPO-TEK H31LV
Fa. epoxy technology, Inc., Billerica, Massachusetts/USA
Vertrieb: Fa. Polytec, Waldbronn
- [163] geeichter Glas-Kohle-Widerstand Typ CGR-1-2000,
Fa. Lake Shore Cryotronics, Inc., Westerville, Ohio/USA
Vertrieb: Fa. Cryophysics, Darmstadt
- [164] Präzisionswiderstände Typ 1152
Fa. burster präzisionsmeßtechnik GmbH & Co. KG, Gernsbach
- [165] ungeeichter Glas-Kohle-Widerstand Typ CGR-1-1000,
Fa. Lake Shore Cryotronics, Inc., Westerville, Ohio/USA
Vertrieb: Fa. Cryophysics, Darmstadt
- [166] Platin-Schichtwiderstand Typ GR 2142
Degussa AG, Geschäftsbereich Technische Metallerzeugnisse, Hanau
- [167] geeichter Platinwiderstand Typ PT-103-14H,
Fa. Lake Shore Cryotronics, Inc., Westerville, Ohio/USA
Vertrieb: Fa. Cryophysics, Darmstadt
- [168] geeichter Glas-Kohle-Widerstand Typ CGR-1-2000-1.4L,
Fa. Lake Shore Cryotronics, Inc., Westerville, Ohio/USA
Vertrieb: Fa. Cryophysics, Darmstadt
- [169] CuO-Pulver (>99 %)
Fa. Merck
- [170] ZnO-Pulver (ultrapure)
Fa. Alfa Products

- [171] Fe₂O₃-Pulver (ultrapure)
Fa. Alfa Products
- [172] Pulverisette
Fa. Fritsch
- [173] Y₂O₃-Pulver (>99.99 %)
Fa. Alfa Products
- [174] BaCO₃-Pulver (>99 %)
Fa. Merck
- [175] Laborette
Fa. Fritsch
- [176] Die Sauerstoffbeladungen wurden von Frau D. Ewert und Herrn Dr. P. Adelman am Institut für Nukleare Festkörperphysik des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.
- [177] Die induktiven T_c-Messungen führte Frau D. Ewert am Institut für Nukleare Festkörperphysik des Kernforschungszentrums Karlsruhe durch.
- [178] Die resistiven T_c-Messungen wurden von Frau B. Runtsch am Institut für Technische Physik des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.
- [179] DEMETRON Leitsilber 200
Fa. DEMETRON, Gesellschaft für Elektronikwerkstoffe m. b. H., Hanau
- [180] Die Röntgenstrukturuntersuchungen wurden von Herrn Dr. P. Adelman und Herrn Dr. G. Roth am Zweikreisdiffraktometer des Instituts für Nukleare Festkörperphysik des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.
- [181] Die Ermittlung der Domänengröße erfolgte im Rahmen von Elektronenmikroskopischen Untersuchungen durch M. Hervieu am IMSRA, Caen/Frankreich.

- [182] Die Neutronenbeugungsuntersuchungen wurden von Herrn Dr. G. Roth vom Institut für Nukleare Festkörperphysik des Kernforschungszentrums Karlsruhe am ILL Grenoble durchgeführt.
- [183] Die Sauerstoffbestimmung mit Hilfe der jodometrischen Titration wurde von Herrn Dr. P. Adelman am Institut für Nukleare Festkörperphysik des Kernforschungszentrums Karlsruhe vorgenommen.
- [184] Die Sauerstoffreduktion der Zn-dotierten Verbindungen wurde von Herrn Dr. P. Adelman am Institut für Nukleare Festkörperphysik des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.
- [185] Die EDX-Analysen führte Herr Dr. B. Obst vom Institut für Technische Physik des Kernforschungszentrums Karlsruhe durch.
- [186] Einige der undotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben sowie die mit 5 at.% Fe dotierten Proben (#110 und #238) wurden von Frau D. Ewert vom Institut für Nukleare Festkörperphysik des Kernforschungszentrums Karlsruhe hergestellt.
- [187] Die undotierte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Probe A23I stellte Frau I. Apfelstedt vom Institut für Technische Physik des Kernforschungszentrums Karlsruhe her.
- [188] Die undotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben TWO-37 und TWO-38.1, sowie Proben der Fremdphasen $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ und BaCuO_{2+x} wurden von Herrn Dr. Th. Wolf vom Institut für Technische Physik des Kernforschungszentrums Karlsruhe zur Verfügung gestellt.
- [189] Eine $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_3\text{O}_{7-\delta}$ -Probe (B20-1) stellte Herr H.-J. Bornemann am Institut für Nukleare Festkörperphysik des Kernforschungszentrums Karlsruhe mit Hilfe der "Pre-Reaction"-Methode her.
- [190] Die Magnetisierungsmessungen führte Herr B. Rudolf am Institut für Technische Physik des Kernforschungszentrums Karlsruhe durch.
- [191] Die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einkristallproben wurden von Herrn Dr. Th. Wolf vom Institut für Technische Physik des Kernforschungszentrums Karlsruhe zur Verfügung gestellt.