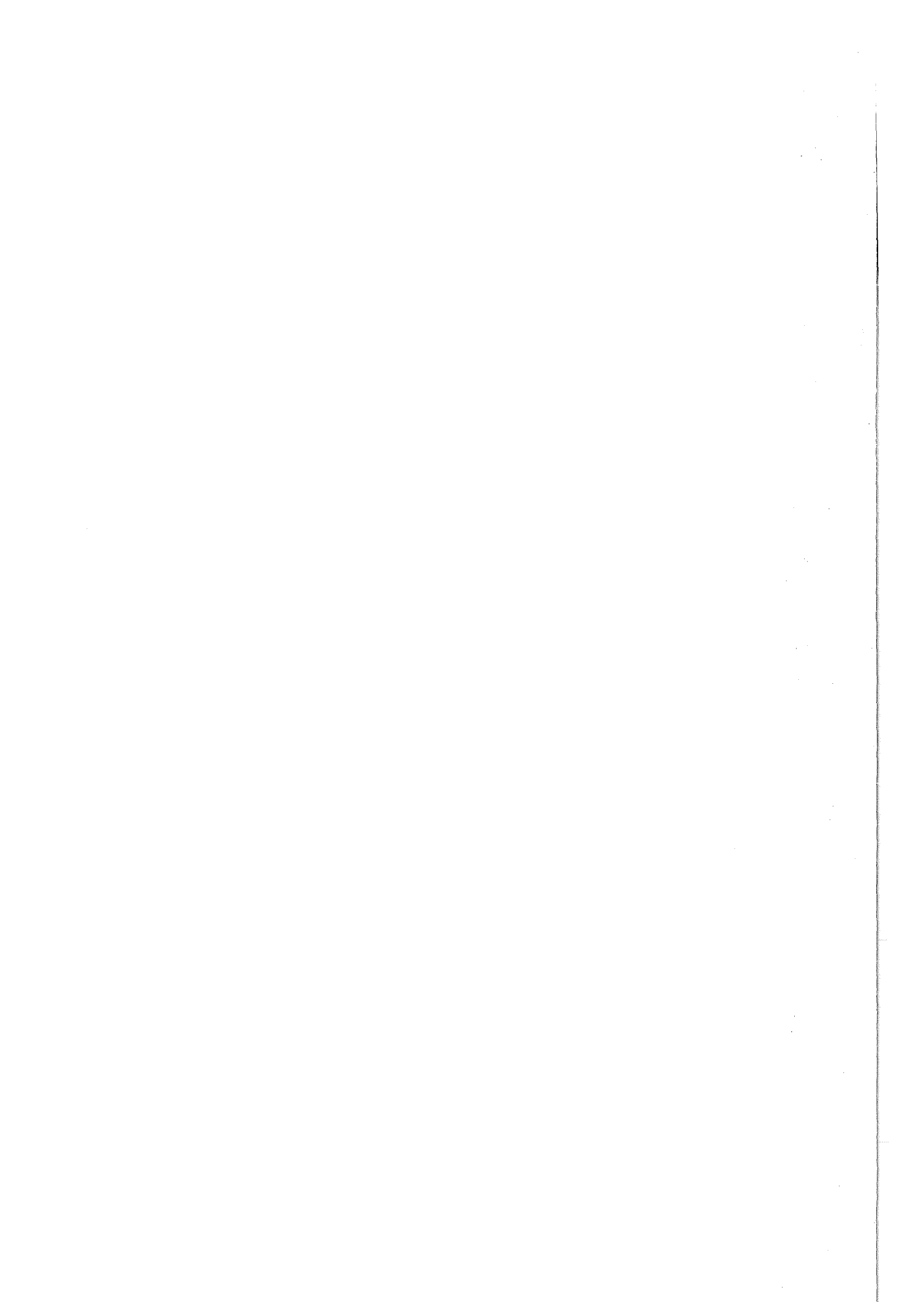


KfK 4637  
März 1990

**Untersuchung der Effekte  
von Fe-Dotierung im  
Hochtemperatursupraleiter  
 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$**

H. J. Bornemann  
Institut für Nukleare Festkörperphysik

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 4637

UNTERSUCHUNG DER EFFEKTE VON Fe-  
DOTIERUNG IM HOCHTEMPERATURSUPRA-  
LEITER  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ \*

*H.J. Bornemann*

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

---

\*von der Fakultät für Physik der Universität (TH) Karlsruhe  
genehmigte Dissertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

1

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchung einer großen Zahl von Fe-dotierten Proben der Verbindung  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_z$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ;  $6.1 \leq z \leq 7.1$ ) mit Röntgenbeugung und  $^{155}\text{Gd}$ - und  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektroskopie hat gezeigt, daß zusätzlich zu den allgemein beobachteten Änderungen von  $T_c$  und von Strukturparametern mit zunehmendem Fe-Gehalt  $x$  deutlich unterschiedliche Sprungtemperaturen  $T_c$  und - damit korreliert - unterschiedliche Werte des Gitterparameters  $c$  bei konstantem Fe-Gehalt  $x$  und Sauerstoffgehalt  $z \approx 7$  durch gezielte Modifikation der Präparationstechnik einstellbar sind.

Diese Variationen werden in erster Linie durch unterschiedliche Verteilungen des Fe über die Cu(1)-O-Cu(1) Ketten verursacht. Tiefe  $T_c$ -Werte und kleine Werte für den Gitterparameter  $c$  erhält man, wenn das Fe gleichmäßig (im statistischen Sinne) über Cu(1)-Plätze verteilt ist. Eine Agglomeration von Fe-Ionen auf Cu(1)-Plätzen in Form von linearen Clustern, umgeben von nahezu Fe-freien ungestörten Bereichen, führt zu hohen  $T_c$ -Werten und einer deutlichen Zunahme von  $c$ . Das wahre Maß für den Einfluß von Fe auf die Supraleitung in  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ist somit die untere Grenze der  $T_c$ -Werte, da diese bei gegebenem Fe-Gehalt einer gleichmäßigeren Verteilung von Fe-Ionen auf Cu(1)-Plätzen entspricht. Daher wird die Supraleitung durch die Substitution von Fe für Cu in  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (R=die meisten der Seltenen Erden) viel stärker beeinträchtigt als bisher angenommen.

Der Anteil von Fe auf Cu(2)-Plätzen wurde mit  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektroskopie eindeutig bestimmt. Aus der systematischen Variation der Hyperfeinparameter der restlichen Quadrupoldoublets mit dem Fe-Gehalt  $x$  und mit  $T_c$  (bei konstantem  $x$  und  $z \approx 7$ ) wurden Vorschläge für die Zuordnung der Doublets zu verschiedenen Sauerstoffkonfigurationen um Fe auf Cu(1)-Plätzen abgeleitet.

Die zusätzliche Ladung von Fe auf Cu(2)-Plätzen hat keinen Einfluß auf die  $^{155}\text{Gd}$ -Mößbauerspektren. Während die s-Elektronendichte am Gd-Kern praktisch konstant bleibt, nimmt der elektrische Feldgradient mit zunehmendem  $x$  leicht ab. Bei allen untersuchten Fe-Konzentrationen, bis zu einem Maximalwert von  $x = 0.25$ , hat die lokale Umgebung des Gd orthorhombische Symmetrie, entsprechend einem nicht verschwindenden Wert des Asymmetrieparameters  $\eta$ .

Aus Tieftemperaturmessungen kann auf magnetische Ordnung der Fe-Momente und der Gd-Momente in Koexistenz mit Supraleitung geschlossen werden.

# AN INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF IRON DOPING IN THE HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$

## ABSTRACT

A large number of Fe-doped samples  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_z$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ;  $6.1 \leq z \leq 7.1$ ) was investigated by X-ray diffraction and Mößbauer spectroscopy with  $^{155}\text{Gd}$  and  $^{57}\text{Fe}$ .

It has been shown for the first time that in addition to the generally observed changes of  $T_c$  and of structural parameters with increasing Fe content  $x$ , considerable variations of  $T_c$  and, correlated with this, of the lattice parameter  $c$  for constant oxygen content  $z \approx 7$  can be obtained in samples of given Fe content by variation of preparation conditions. These variations are primarily caused by varying distributions of Fe on the Cu(1)-O-Cu(1) chains with the lower  $T_c$  values (for a given  $x$  and constant  $z \approx 7$ ) being caused by a more random distribution of Fe. Therefore, the relevant measure for the effect of Fe doping upon  $T_c$  is given by the lower bounds of  $T_c$  values reported in the literature. Thus, the suppression of  $T_c$  by Fe doping in  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $R = \text{most rare earths}$ ) is considerably stronger than believed hitherto.

The fraction of Fe occupying Cu(2) sites was unambiguously determined by  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer spectroscopy. From the systematic variation of the parameters associated with the remaining quadrupole doublets with Fe content  $x$  and with  $T_c$  (for constant  $x$  and  $z \approx 7$ ) tentative assignments of the doublets to specific oxygen coordinations of Fe on Cu(1) sites were derived.

The  $^{155}\text{Gd}$ -Mößbauer spectra show no influence of an extra charge associated with Fe on Cu(2) sites in the vicinity of Gd nuclei. The electric field gradient at the site of the Gd varies smoothly with Fe-content  $x$  whereas the s-electron density remains constant. A non-zero value of the asymmetry parameter  $\eta$  in all samples shows the point symmetry at Gd sites to be orthorhombic even for  $x = 0.25$ .

Low temperature measurements have revealed magnetic order of Fe moments and antiferromagnetic order of Gd moments, in coexistence with superconductivity.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG</b> .....	1
<b>2. METHODIK</b> .....	5
<b>2.1 Mößbauerspektroskopie</b> .....	5
2.1.1 Hyperfeinwechselwirkungen .....	6
2.1.1.1 Die elektrische Wechselwirkung .....	7
Die Isomerieverschiebung .....	8
Die Quadrupolwechselwirkung .....	8
2.1.1.2 Die magnetische Wechselwirkung .....	12
2.1.1.3 Polarisierungseffekte .....	13
2.1.2 Einfluß der Kristallgitterdynamik auf den Mößbauereffekt .	15
Der Lamb-Mößbauerfaktor .....	15
Der Quadratische Dopplereffekt .....	17
2.1.3 Mößbauerspektroskopie mit $^{57}\text{Fe}$ und $^{155}\text{Gd}$ .....	18
$^{155}\text{Gd}$ -Mößbauerspektroskopie .....	18
$^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektroskopie .....	20
2.1.4 Experimentaufbau .....	23
2.1.5 Auswertung der Mößbauerspektren .....	26
<b>2.2 Röntgenbeugung</b> .....	29
Standardröntgenbeugung zur Bestimmung der Gitterparameter	29
Hochauflösende Röntgenbeugung .....	30
<b>2.3 Messung der kritischen Sprungtemperatur <math>T_c</math></b> .....	31
Messung der Wechselstromsuszeptibilität .....	31
Messung des elektrischen Widerstands .....	32
<b>2.4 Quantitative Sauerstoffbestimmung</b> .....	33
2.4.1 Jodometrie .....	33
2.4.2 Die Spektro-Chemische Analyse .....	35
2.4.3 Sauerstoffbestimmung an reduzierten Proben .....	35
<b>2.5 Quantitative Bestimmung des Fe-Gehaltes und Identifikation</b> <b>möglicher Verunreinigungen mittels EDX und AAS</b> .....	36
<b>3. PROBENPRÄPARATION</b> .....	38
<b>3.1 Die klassische Methode</b> .....	38
<b>3.2 Präparation mit Vorreaktion</b> .....	39
<b>3.3 Herstellung von Proben mit Sauerstoffdefizit</b> .....	40

<b>4. CHARAKTERISIERUNG UND ANALYSENERGEBNISSE DER</b>	
<b>VERBINDUNG <math>GdBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_z</math>, <math>0 \leq x \leq 0.25</math></b> .....	41
4.1 Oxidierte Proben: $6.9 \leq z \leq 7.1$ .....	41
4.2 Reduzierte Proben: $6.0 < z < 6.5$ .....	47
4.3 Diskussion .....	50
<b>5. ERGEBNISSE DER MÖSSBAUERSPEKTROSKOPIE MIT</b>	
<b><math>^{155}Gd</math> UND <math>^{57}Fe</math></b> .....	55
5.1 Mößbauerspektroskopie mit $^{155}Gd$ .....	55
5.1.1 Oxidierte Proben: $0 \leq x \leq 0.25$ ; $6.9 < z \leq 7.1$ .....	57
5.1.1.1 Messungen für $T \geq 4.2$ K .....	57
5.1.1.2 Messungen im Temperaturbereich: $1.6 \leq T < 4.2$ K ...	61
5.1.2 Reduzierte Proben: $x = 0$ , $0.06$ ; $z \approx 6.25$ .....	66
5.1.3 Zusammenfassung .....	66
5.2 Mößbauerspektroskopie mit $^{57}Fe$ .....	67
5.2.1 Messungen bei Raumtemperatur .....	68
5.2.1.1 Anpassung der Spektren mit einem Modell verbreiteter Lorentzlinien .....	68
Oxidierte Proben .....	68
Reduzierte Proben .....	81
5.2.1.2 Anpassung der Spektren mit einer Gaußverteilung der Hyperfeinparameter .....	85
5.2.2 Tieftemperaturmessungen .....	86
5.2.3 Zusammenfassung .....	87
<b>6. ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION</b> .....	90
<b>7. LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	93

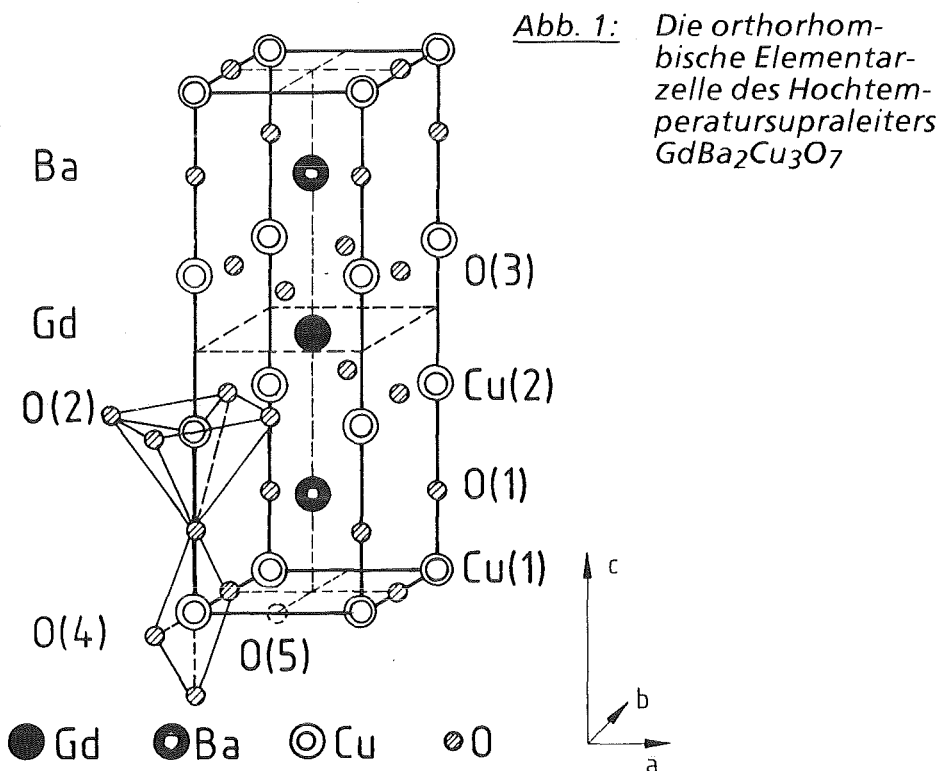


## 1. EINLEITUNG

Schon sehr bald nach der Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung bei etwa 30 K durch Bednorz und Müller am System  $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_4$  /1/ fanden Wu et al. Supraleitung bei 92 K in der verwandten Verbindung  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  /2/. Darüber hinaus haben Hor et al. gezeigt, daß Y durch fast alle Seltenen Erden R ersetzt werden kann (ohne Ce, Pr und Tb), ohne daß der Übergang zur Supraleitung beeinflußt wird /3/.

Theoretiker versuchen zur Zeit, mit den unterschiedlichsten Modellen die Hochtemperatursupraleitung in diesen Materialien zu erklären /4/. Die weitverbreitete Vorstellung, daß die zur Paarbildung notwendige anziehende Wechselwirkung über magnetische Anregungen vermittelt wird /5/, hat zu einer Vielzahl von Untersuchungen der Beziehung zwischen Supraleitung und Magnetismus in den Hochtemperatursupraleitern geführt /6-11/.

Die Kristallstruktur des Hochtemperatursupraleiters  $\text{RBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (siehe Abb. 1) gehört zur Gruppe der perowskitähnlichen Schichtstrukturen. Die bei Raumtemperatur orthorhombische Elementarzelle (Raumgruppe Pmmm) ist in c-Richtung etwa dreimal so groß wie die kubische Perowskitzelle, während a und b der kubischen Gitterkonstanten sehr ähnlich sind. Die Zelle kann man sich durch Übereinanderstapeln dreier Perowskitzellen entstanden denken. Die sich dabei



ergebenden drei Positionen für die großen Kationen sind geordnet mit R-Ionen bzw. Bariumionen besetzt. Im Vergleich zum Perowskit sind zusätzlich ganze Ketten von Sauerstoffatomen weggelassen. Dies betrifft alle Sauerstoffatome auf der Höhe der Seltenen Erde R, sowie die Sauerstoffatome auf der a-Achse. Dadurch entstehen in der Struktur zwei nicht-äquivalente Cu-Positionen, die sich hinsichtlich ihrer Sauerstoffumgebung unterscheiden. Neben dem quadratisch-planar koordinierten Cu(1)-Platz in den Cu-O-Cu-O- ... - Ketten gibt es den angenähert tetragonal-pyramidal koordinierten Cu(2)-Platz in den CuO<sub>2</sub>-Ebenen (siehe Abb. 1). In gleicher Weise werden die unterschiedlichen Sauerstoff-Plätze durch Numerierung unterschieden, wie in der Abbildung angedeutet.

In Proben der Verbindung YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> mit Sauerstoffdefizit wurde für  $\delta > 0.5$  antiferromagnetische Ordnung der Cu-Momente auf dem Cu(2)-Platz gefunden /6/. Es gibt jedoch keine Koexistenz von magnetischer Ordnung und Supraleitung, da die Übergangstemperatur  $T_c$  mit zunehmendem Sauerstoffdefizit abnimmt auf  $T_c = 0$  für  $\delta \rightarrow 0.5$  /7/.

Dagegen wurde in der Verbindung RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, in der das Y durch ein magnetisches Selten-Erdion R ersetzt ist (s.o.), Koexistenz von Supraleitung und antiferromagnetischer Ordnung der Selten-Erdmomente bei tiefen Temperaturen gefunden. Für R=Gd z.B. beträgt die magnetische Ordnungstemperatur  $T_N = 2.25$  K /8/. Vermutlich ist die Supraleitung auf die CuO<sub>2</sub>-Ebene beschränkt /3,9/, so daß die räumliche Trennung der beiden Phänomene Magnetismus und Supraleitung die Unempfindlichkeit des supraleitenden Zustands gegenüber den magnetischen Selten-Erd-Momenten erklärt.

Werden allerdings Übergangsmetallionen auf Cu-Plätze dotiert, so nimmt die Übergangstemperatur  $T_c$  in den meisten Fällen ziemlich schnell mit der Dotierungskonzentration ab /10,11/. Es wurde versucht, die Größe der magnetischen Momente der dotierten Ionen zur  $T_c$ -Absenkung zu korrelieren /11/, da aber einige unmagnetische Ionen wie z.B. das Zn die Übergangstemperatur  $T_c$  viel stärker absenken als die magnetischen Ionen Fe und Co steht zur Zeit nicht eindeutig fest, ob  $T_c$  in diesen Verbindungen wirklich durch Paarbrechung aufgrund der magnetischen Momente der dotierten Ionen unterdrückt ist.

Die Interpretation der Effekte von Dotierung auf die Übergangstemperatur  $T_c$  im R-Ba-Cu-O-System wird darüber hinaus erschwert durch den großen Bereich unterschiedlicher  $T_c$ -Werte bei gegebener Dotierungskonzentration in der Literatur /10/. Die Schwankungen der  $T_c$ -Werte bei gegebener Dotierungskonzentration könnten zum Beispiel durch Variationen im Sauerstoffgehalt verursacht werden. Andererseits könnten unterschiedliche Präparations-

methoden zu unterschiedlichen Verteilungen der dotierten Ionen über die Cu-Plätze führen und damit Variationen im  $T_c$  verursachen.

In dieser Arbeit werden die Effekte von Fe-Dotierung im Hochtemperatursupraleiter  $GdBa_2Cu_3O_z$  untersucht. Dabei sind folgende Fragestellungen von besonderem Interesse:

- Wie ändert sich die Struktur beim Dotieren?
- Wie ist der Einfluß des Fe auf  $T_c$ ?
- Was verursacht die Variation von  $T_c$  bei gegebenem Fe-Gehalt?
- Wie verteilt sich das Fe über die Cu-Plätze?
- Gibt es eine Koexistenz zwischen Magnetismus und Supraleitung?

Insbesondere: Ordnet auch das Fe bei tiefen Temperaturen magnetisch und bleibt die Supraleitung erhalten?

- Wie ändert sich die Kristallgitterdynamik beim Dotieren?
- Führt Fe-Dotierung zu einer Unordnung des Sauerstoffs?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde zunächst eine ganze Serie von Proben der Verbindung  $GdBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_z$  mit unterschiedlichem Fe-Gehalt  $x$  und Sauerstoffgehalt  $z$  präpariert. Übergangstemperaturen  $T_c$  wurden sowohl induktiv als auch resistiv gemessen. Aufgrund der starken Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom Sauerstoffgehalt  $z$ , wurde  $z$  mit zwei unabhängigen Verfahren für alle Proben bestimmt. Alle Proben wurden zudem röntgenographisch untersucht. Der Fe-Gehalt in den Proben wurde mit energie-dispersiver Röntgenstrahlung (EDX) quantitativ festgestellt. Eine Reihe von Proben wurde mit Atomabsorptionsspektralphotometrie (AAS) auf mögliche Verunreinigungen durch das Tiegelmaterial untersucht.

Die so analysierten und charakterisierten Proben wurden dann mit  $^{155}Gd$ - und  $^{57}Fe$ -Mößbauerspektroskopie untersucht. Die Kernenergieniveaus der Mößbauerkerne (lokale Sonden) sind durch die Hyperfeinwechselwirkungen mit ihrer Umgebung bestimmt. Die elektrischen Quadrupolwechselwirkung läßt auf die lokale Struktur schließen, und die experimentelle Linienbreite ist ein Maß für die Defektkonzentration in der näheren Umgebung der Mößbauerkerne. Aus der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung läßt sich die Richtung der Momente sowie Information über ihre Wechselwirkung ableiten. Aus einer Analyse der Absorptionswirkungsquerschnitte und der Schwerpunktslage der Absorptions-

spektren können das Frequenzspektrum der schwingenden Mößbauerkerne und Elektronendichten am Kernort berechnet werden.

In Kapitel 2 ist die in dieser Arbeit verwendete Methodik und Instrumentierung beschrieben. Auf die Probenpräparation in Kapitel 3 folgen die Ergebnisse der Probencharakterisierung und Analysenresultate in Kapitel 4. Die Ergebnisse der Mößbauerexperimente mit  $^{155}\text{Gd}$  und  $^{57}\text{Fe}$  werden in Kapitel 5 dargestellt und diskutiert. Den Abschluß bildet die zusammenfassende Diskussion in Kapitel 6.

## 2. METHODIK

### 2.1 Mößbauerspektroskopie

Bei der Mößbauerspektroskopie mißt man die Veränderung von Kernniveaus durch Potentiale und Magnetfelder mittels rückstoßfreier Emission und Absorption von  $\gamma$ -Quanten durch bestimmte Kerne in Festkörpern. Die als Mößbauereffekt bezeichnete Kernresonanzfluoreszenz stellt eine nukleare Meßmethode dar mit ungewöhnlich guter relativer Energieauflösung ( $10^{-12}$ - $10^{-13}$ ). Neben kernphysikalischen lassen sich auch festkörperphysikalische und chemische Informationen gewinnen.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Prinzip enthält die Quelle ein geeignetes instabiles Nachbarnuklid, das durch  $\beta$ -Zerfall in den angeregten Zustand  $E_0$  des für die Mößbauerspektroskopie verwendeten Kerns zerfällt. Das Energiespektrum  $I(E)$  der beim Übergang in den Grundzustand rückstoßfrei emittierten  $\gamma$ -Quanten (Mößbauerlinie) hat die Form einer Lorentzlinie

$$(2.1) \quad I(E) \sim \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}$$

mit natürlicher Linienbreite  $\Gamma = \Gamma_{\text{nat}} = \hbar/\tau$  ( $\tau$  = Lebensdauer des angeregten Zustandes,  $E_0$  = Energieabstand von angeregtem Zustand und Grundzustand).

Durch die periodische Bewegung der Quelle wird die Energie der emittierten  $\gamma$ -Quanten  $E_\gamma$  über den Dopplereffekt kontinuierlich verändert

$$(2.2) \quad E_\gamma(v) = E_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right)$$

wobei  $v$  die Geschwindigkeit der Quelle ist.

Die  $\gamma$ -Quanten treffen auf einen Absorber (zu untersuchendes Material) der den Mößbauerkerne im Grundzustand enthält. Durch die elektromagnetische Wechselwirkung mit ihrer Umgebung kommt es zu einer Verschiebung und Aufspaltung der Niveaus der Mößbauerkerne. Diese Veränderungen der Kernniveaus können in Resonanz gemessen werden, indem die Transmission der ankommenden  $\gamma$ -Quanten in Form von geschwindigkeitsabhängigen Zählraten hinter dem Absorber mit einem Detektor gemessen wird. Stimmt die dopplerverschobene Energie der von der Quelle emittierten  $\gamma$ -Quanten mit der Energie

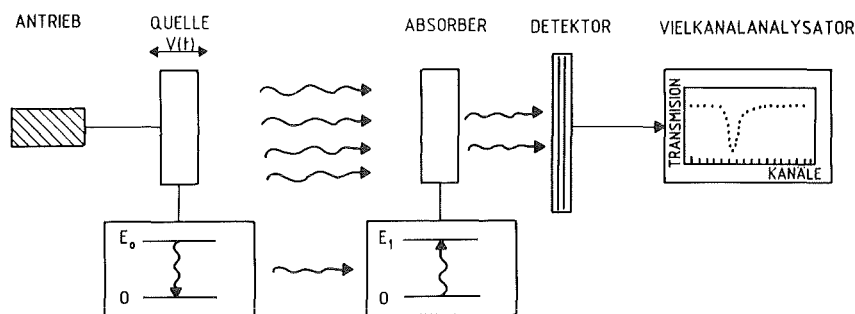


Abb. 2 Schematischer Experimentaufbau bei der Mößbauerspektroskopie in dieser Arbeit (Transmission)

eines erlaubten Übergangs zwischen den aufgespalteten und verschobenen Niveaus der Mößbauerkerne im Absorber überein, ist Resonanzabsorption möglich. In diesem Fall stellt man eine verminderte Zählrate im Detektor hinter dem Absorber fest. Der Ausgang des Detektors wird auf einen Vielkanalanalysator gegeben. Durch Synchronisation des Vielkanalanalysators mit dem Antrieb der Quelle kann jedem Kanal  $i$  mit Zählrate  $N(i)$  eine Geschwindigkeit  $v$  zugeordnet werden.

Die Auftragung der Zählraten  $N(i)$  gegen Kanalzahl  $i$ , entsprechend Transmission als Funktion der Geschwindigkeit  $v$ , bezeichnet man als Mößbauerspektrum.

Aus der Position und Stärke der Absorptionslinien im Mößbauerspektrum können Aussagen über die elektrischen und magnetischen Felder am Kernort gewonnen werden.

### 2.1.1 Hyperfeinwechselwirkungen

Als Hyperfeinwechselwirkung bezeichnet man die Verschiebung und Aufspaltung der Niveaus der Mößbauerkerne durch die elektromagnetische Wechselwirkung mit ihrer Umgebung. Die Hyperfeinwechselwirkungen umfassen zwei elektrische und eine magnetische Wechselwirkung: die elektrische Wechselwirkung der Kernladung mit der elektronischen Ladungsdichte am Kernort führt zur Isomerieverschiebung; die Wechselwirkung zwischen dem Kernquadrupolmoment und dem elektrischen Feldgradienten am Kernort zur Quadrupolaufspaltung und die Wechselwirkung des magnetischen Kerndipolmoments mit Magnetfeldern am Kernort zur magnetischen Hyperfeinaufspaltung.

### 2.1.1.1 Die elektrische Wechselwirkung

Die elektrische Kernladung der Dichte  $\rho_{\text{Kern}}(\mathbf{r})$  sei verteilt in einem elektrischen Feld, beschrieben durch das Potential  $V(\mathbf{r})$ , das die Hüllenelektronen und die Ladungen der übrigen Gitteratome am Ort  $\mathbf{r}=0$  des Mößbauerkernes erzeugen ( $\mathbf{r}$ =Ortsvektor, der Nullpunkt des Koordinatensystems befinde sich im Ladungsschwerpunkt des Kerns).

Unter der Annahme, daß das durch das Potential  $V(\mathbf{r})$  erzeugte elektrische Feld schwach im Bereich von  $\rho_{\text{Kern}}(\mathbf{r})$  variiert, kann das Potential  $V(\mathbf{r})$  in eine Taylorreihe um den Ursprung von  $\mathbf{r}$  entwickelt werden

$$(2.3) \quad V(\mathbf{r}) = V(0) + \sum_i x_i \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} x_i x_j \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 + \dots$$

wobei  $x_i, x_j$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) die kartesischen Koordinaten  $x, y, z$  sind.

Die Wechselwirkungsenergie  $E$  für die elektrostatische Wechselwirkung zwischen der Kernladungsverteilung  $\rho_{\text{Kern}}(\mathbf{r})$  und dem Potential  $V(\mathbf{r})$  ist gegeben durch

$$(2.4) \quad E = \int \rho_{\text{Kern}}(\mathbf{r}) \cdot V(\mathbf{r}) d^3r = V(0) \int \rho_{\text{Kern}}(\mathbf{r}) d^3r + \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 \int x_i \rho_{\text{Kern}}(\mathbf{r}) d^3r +$$

$$\frac{1}{2!} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \int x_i x_j \rho_{\text{Kern}}(\mathbf{r}) d^3r + \dots$$

und die Integration erfolgt über den ganzen Bereich der Kernladungsverteilung  $\rho_{\text{Kern}}(\mathbf{r})$ .

Der erste Term trägt zur potentiellen Energie des Kristallgitters bei und ist in diesem Zusammenhang nicht von Interesse. Berücksichtigt man, daß Kerne aus Symmetriegründen (Invarianz der Kernladungsverteilung  $\rho_{\text{Kern}}(\mathbf{r})$  gegen Raumspiegelung) keine elektrischen ( $2^{2\ell-1}$ )-Momente ( $\ell = 1, 2, 3, \dots$ ) besitzen, so ergibt sich als entscheidender Term dieser Wechselwirkung der sogenannte Elektrische Quadrupolterm

$$(2.5) \quad E^{(2)} = \frac{1}{2!} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \int x_i x_j \rho_{Kern}(\mathbf{r}) d^3 r$$

Dieser Term setzt sich zusammen (a) aus einer skalaren Größe, die eine Absenkung der Kernniveaus bewirkt und im Mößbauerspektrum als Verschiebung der Resonanzlinien, der Isomerieverschiebung beobachtbar ist, sowie (b) einer tensoriellen Größe, die zu einer Aufspaltung der Kernniveaus und damit der Resonanzlinien im Mößbauerspektrum, der Quadrupolaufspaltung, führt.

### Die Isomerieverschiebung

Durch den Überlapp der Kernwellenfunktionen mit den Wellenfunktionen der s-Elektronen (Hüllen und Leitungselektronen), die eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort haben, kommt es zu einer elektrostatischen Wechselwirkung, die eine Absenkung aller Kernniveaus bewirkt. Sind die quadratisch gemittelten Kernradien von Grundzustand  $\langle R_G^2 \rangle$  und angeregtem Zustand  $\langle R_A^2 \rangle$  verschieden, äußert sich das durch eine Verschiebung des gesamten Spektrums um

$$(2.6) \quad \delta_{IS} \sim \left( \langle R_A^2 \rangle - \langle R_G^2 \rangle \right) \left( \psi_{El,Abs}^2(0) - \psi_{El,Quelle}^2(0) \right)$$

Aus dieser Verschiebung, der sogenannten Isomerieverschiebung kann bei bekannten Radien  $\langle R_A^2 \rangle$  und  $\langle R_G^2 \rangle$  die Elektronendichte am Kernort im Absorber  $\psi_{El,Abs}^2$  relativ zur Elektronendichte am Kernort in der Quelle  $\psi_{El,Quelle}^2$  bestimmt werden, wobei die in der s-Elektronendichte enthaltenen Informationen die gesamte Elektronenhülle des zum Mößbauerkern gehörenden Atoms betreffen, da die Elektronen mit anderem Drehimpulscharakter durch Abschirmung die s-Elektronendichte verändern.

### Die Quadrupolwechselwirkung

Die Quadrupolwechselwirkung beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem Kernquadrupolmoment und dem elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort und führt zu einer Aufspaltung der Kernniveaus. Der die Wechselwirkung beschreibende Hamiltonoperator  $H_Q$  läßt sich formal als Produkt zweier Tensoroperatoren schreiben



$$(2.7) \quad H_Q = \sum_{ij} V_{ij} Q_{ij}$$

$V_{ij}$  und  $Q_{ij}$  sind Komponenten des EFG Tensors bzw. des Kernquadrupolmomententensors,  $x_i, x_j$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) sind die kartesischen Koordinaten  $x, y, z$ .

Die kartesischen Koordinaten des EFG Tensors sind bestimmt durch ein Integral über die Ladungsverteilung  $\rho(r)$  die das Potential  $V(r)$  erzeugen

$$(2.8) \quad V_{ij} = 3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} - \frac{1}{3} \Delta V \delta_{ij} \right) = 3 \int \rho(r) \frac{x_i x_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} r^2}{r^5} d^3 r$$

Im Punktladungsmodell nimmt man an, daß das Potential von ionischen Ladungen mit kugelsymmetrischer Ladungsverteilung erzeugt wird. Dann geht Gl. (2.8) über in

$$(2.9) \quad V_{ij} = 3 \sum_n q_n \left( \frac{x_n^i x_n^j - \frac{1}{3} \delta_{ij} r_n^2}{r_n^5} \right)$$

dabei sind die  $x_n^i, x_n^j$  die kartesischen Komponenten von  $r_n$  und die  $q_n$  die ionischen Ladungen am Ort  $r_n$ , die das Potential  $V(r)$  erzeugen.

Da die Bindungen oft nicht als rein ionisch betrachtet werden können, läßt sich aus dem Punktladungsmodell oft nur eine grobe Abschätzung der Größenordnung des EFG ableiten. Die Summe in (2.9) konvergiert nur bedingt. Gewährleistet wird die Konvergenz durch die Kompensation von positiven und negativen Summentermen. Dazu ist aber über sehr viele Gitterpunkte  $n$  mit Ladung  $q_n$  zu summieren. Lokale Effekte erhalten dabei ein starkes Gewicht, da die gegenseitige Kompensation von Ladungen in der unmittelbaren Umgebung des Mößbauerkerns in der Regel nicht vollständig ist, da nur über wenige  $q_n$  summiert wird. Die Summe in (2.9) ist daher sehr empfindlich gegenüber Ionenlagenänderungen (selbst in der Größenordnung der experimentellen Auflösung bei Strukturbestimmungen).

Der Operator des Kernquadrupolmomentes  $Q_{ij}$  läßt sich unter Ausnützung des Wigner-Eckard-Theorems schreiben als

$$(2.10) \quad Q_{ij} = e Q O_{ij}(I_x, I_y, I_z)$$

dabei ist  $O_{ij}(I_x, I_y, I_z)$  ein Drehimpulstensoroperator zweiter Ordnung und  $Q$  ist das elektrische Kernquadrupolmoment

$$(2.11) \quad Q = \frac{1}{e} \int \rho_{Kern}(r) (3z^2 - r^2) d^3r$$

Das elektrische Quadrupolmoment, das die Abweichung der Kernladungsverteilung von der Kugelform beschreibt, hat die Dimension einer Fläche und ist positiv bei zigarrenförmigen, negativ bei tellerförmigen Kernen.  $Q$  ist nur definiert für Kerne mit Spin  $\geq 1$ .

Durch eine Hauptachsentransformation kann  $V_{ij}$  diagonalisiert werden. Dann gilt aufgrund von Gl. (2.8)

$$(2.12) \quad V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$$

Somit sind nur zwei Parameter zur Beschreibung der Aufspaltung der Kernenergieniveaus notwendig: Die z-Komponente des elektrischen Feldgradienten  $V_{zz}$  mit der Konvention  $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$  und der Asymmetrieparameter  $\eta$ , definiert durch

$$(2.13) \quad \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \text{ wobei } 0 \leq \eta \leq 1$$

Mit Hilfe von Gln. (2.12) und (2.13) lassen sich  $V_{xx}$  und  $V_{yy}$  angeben.

$$(2.14) \quad V_{xx} = -\frac{1}{2}(1-\eta)V_{zz} \quad ; \quad V_{yy} = -\frac{1}{2}(1+\eta)V_{zz}$$

Für den Hamiltonoperator  $H_Q$  der Quadrupolwechselwirkung gilt

$$(2.11) \quad H_Q = \frac{eQ V_{zz}}{4I(I-1)} \left| 3I_z^2 - I^2 + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right|$$

Der Asymmetrieparameter  $\eta$  ist ein Maß für die Abweichung der lokalen Symmetrie am Mößbauerkern von axialer Symmetrie mit n-facher Symmetrieachse, wobei  $n > 2$  (z.B. trigonal, tetragonal etc.). In diesen Fällen gilt  $\eta = 0$ .

Die Verbindung  $GdBa_2Cu_3O_7$  ist orthorhombisch. Aus der Mößbauerspektroskopie mit  $^{155}Gd$  ergibt sich  $\eta = 0.55 \pm 0.01$ . Die sauerstoffarme Verbindung  $GdBa_2Cu_3O_6$  erscheint im Röntgenbeugungsdiagramm tetragonal. Entsprechend

hätte man  $\eta=0$  erwartet. Aus dem Mößbauerspektrum ergibt sich dagegen  $\eta=0.25 \pm 0.01$ , d.h. die Symmetrie der lokalen Umgebung der Gd-Ionen ist noch immer orthorhombisch (Einzelheiten siehe Kapitel 4 und 5). An diesem Beispiel wird eindrucksvoll demonstriert, wie durch Einsatz einer lokalen Sonde Information über mikroskopische Eigenschaften des Festkörpers gewonnen werden, die in diesem Fall mit makroskopischen Methoden (Pulverröntgenbeugung) nicht zugänglich sind.

Durch die Quadrupolwechselwirkung wird die Entartung der Kernzustände bezüglich  $|I_z|$  aufgehoben. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Mößbauerkernen  $^{57}\text{Fe}$  und  $^{155}\text{Gd}$  kann aufgrund ihrer spezifischen Kernparameter nur die Aufspaltungsgröße  $\Delta_Q = \frac{1}{2}eQ|V_{zz}|(1 + \eta^2/3)^{1/2}$  nicht aber die Werte von  $V_{zz}$  und des Asymmetrieparameters  $\eta$  bestimmt werden. Im Falle des  $^{155}\text{Gd}$  können diese fehlenden Informationen aus den Mößbauerspektren abgeleitet werden, wenn zu der Quadrupolwechselwirkung eine magnetische Hyperfeinwechselwirkung hinzukommt, zum Beispiel bei tiefen Temperaturen in einem magnetisch geordneten Zustand.

Es gibt zwei Hauptbeiträge zum EFG am Ort eines Mößbauerkernes. Der Beitrag  $V_{zz}^{\text{Gitt}}$  vom Gitter (bzw. den Liganden) und der Beitrag  $V_{zz}^{\text{El}}$  der zum Mößbauerkern gehörenden Elektronenhülle.

Ebenso wie rein kubische Umgebungen liefern volle oder halbvolle Elektronenschalen und s-Elektronen wegen ihrer Kugelsymmetrie keinen Beitrag zum EFG. Allerdings kann der Gitteranteil des EFG die zur Hülle des Mößbauerkernes gehörenden abgeschlossenen (und nicht abgeschlossenen) Elektronenschalen verformen, so daß auch diese zum EFG beitragen und ihrerseits wieder auf den Gitteranteil zurückwirken können.

Der Beitrag nicht abgeschlossener Schalen wird jedoch von der Abschirmung durch die inneren, kernnahen Schalen beeinflusst.

Dieser gegenseitige Einfluß wird durch die von Sternheimer /12/ eingeführten Abschirm- und Antiabschirmkorrekturen berücksichtigt, so daß sich der EFG am Ort des Mößbaueratoms aus der Summe von zwei Beiträgen ergibt

$$(2.16) \quad V_{zz}^{\text{SUM}} = (1 - \gamma_\infty) V_{zz}^{\text{GITT}} + (1 - R) V_{zz}^{\text{EL}}$$

Der Antishielding-Faktor  $\gamma_\infty$  ( $\gamma_\infty < 0$ ) verstärkt den Gitterbeitrag während der Shielding-Faktor  $R$  ( $R > 0$ ) den Beitrag der Elektronenhülle abschwächt. Größenordnungsmäßig liegt  $R$  bei etwa 0.1...0.3,  $\gamma_\infty$  dagegen im Bereich -10 bis -100. Sofern er existiert, ist der Anteil der eigenen Elektronenhülle  $V_{zz}^{\text{EL}}$  meist

viel größer als der Anteil des Gitters  $V_{zz}^{\text{GITTT}}$ , weil die innere Ladungsverteilung dem Kern näher gelegen ist.

Das in dieser Arbeit verwendete Ion  $\text{Gd}^{3+}$  hat eine halb gefüllte Elektronenschale mit kugelsymmetrischer Ladungsverteilung. Daher ist  $V_{zz}^{\text{EL}}=0$  und der Feldgradient am Kernort ist gegeben durch  $V_{zz}^{\text{SUM}}=(1-\gamma_{\infty})V_{zz}^{\text{GITTT}}$ . Aus einer Arbeit von Barton und Cashion /13/ läßt sich der Faktor  $(1-\gamma_{\infty})$  für  $\text{Gd}^{3+}$  ableiten. Es ergibt sich  $(1-\gamma_{\infty})=93 \pm 2$ .

Ein freies Fe-Atom besitzt die Elektronenkonfiguration  $3d^64s^2$  (äußerste Schalen). Beim freien  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion ist die 3d-Schale genau halb gefüllt und daher ist  $V_{zz}^{\text{EL}}=0$  und es gilt  $V_{zz}^{\text{SUM}}=(1-\gamma_{\infty})V_{zz}^{\text{GITTT}}$ , wobei der Faktor  $(1-\gamma_{\infty})$  bei etwa 10 liegt. Beim freien  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{4+}$ -Ion mit der Elektronenkonfiguration  $3d^6$  bzw.  $3d^4$  kommt zum Gitterbeitrag noch der Beitrag der nicht abgeschlossenen 3d-Schale hinzu. Daher erwartet man in diesen Fällen eine deutlich größere Quadrupolwechselwirkung.

In der Regel werden beim Fe, im Gegensatz zum Gd, die Energieeigenzustände des freien Ions nach Einbau in einen Kristall durch die Wechselwirkung mit dem Kristallfeld so modifiziert, daß die Hund'schen Regeln nicht mehr erfüllt sind (J ist keine gute Quantenzahl mehr). Dann ist aber beim  $\text{Fe}^{3+}$  die Ladungsverteilung in der Hülle nicht zwingend kugelsymmetrisch und damit  $V_{zz}^{\text{EL}} \neq 0$ , ebenso wie bei kovalent gebundenem Fe.

### 2.1.1.2 Die magnetische Wechselwirkung

Die Wechselwirkung des magnetischen Kerndipolmoments  $\mu_{\text{KERN}}$  mit dem magnetischen Hyperfeinfeld am Kernort  $B_{\text{HF}}$  führt zur magnetischen Hyperfeinaufspaltung. Die magnetische Hyperfeinwechselwirkung wird beschrieben durch den Hamiltonoperator

$$(2.17) \quad H_M = -\mu_{\text{Kern}} \cdot B_{\text{HF}}$$

Durch die Richtung  $B_{\text{HF}}$  des magnetischen Hyperfeinfeldes wird die Quantisierungsachse z des Kernspins festgelegt

$$(2.18) \quad H_M = -\mu_{\text{Kern}} \frac{I_z}{I} B_{\text{HF}}^z$$

Analog zum Zeemaneffekt der Atomhülle wird die Entartung der Kernzustände durch die magnetische Hyperfeinwechselwirkung vollständig aufgehoben (daher manchmal auch Kernzeemaneffekt genannt).

Das magnetische Hyperfeinfeld wird von magnetischen Momenten und spinpolarisierten Elektronen erzeugt. Neben dem Moment der zum Mößbauerkern gehörenden Elektronenhülle tragen auch die Momente von benachbarten Ionen zum Hyperfeinfeld bei. Wird zusätzlich ein Magnetfeld von außen angelegt, so ergibt sich das effektive Feld am Kernort aus der Summe von Hyperfeinfeld und angelegtem Feld (korrigiert um Entmagnetisierung und Lorentzfeld).

Das Ion  $Gd^{3+}$  besitzt sieben 4f-Elektronen ( $^8S$ -Grundzustand). Nach den Hund'schen Regeln ist dann der Bahndrehimpuls Null. Daher ist beim  $Gd^{3+}$  die Core-Polarisation (Beitrag der am Kernort nicht kompensierten Spindichte der s-Elektronen) der dominierende Beitrag zum Hyperfeinfeld. Aus Salzen ergibt sich  $B_{CP} = (-340 \pm 30)$  kOe mit einer Orientierung antiparallel zum Moment des Ions /14/. Auch für das Eisen stellt die Core-Polarisation den entscheidenden Beitrag zum Hyperfeinfeld dar. In natürlichem Eisen beträgt  $B_{CP} \approx -(470 \pm 50)$  kOe /15/.

Mit  $^{57}Fe$ -Mößbauerspektroskopie wurde das Hyperfeinfeld am Ort des Fe in  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  (Fe ist 3+) und  $Fe_3O_4$  (Fe ist sowohl 2+ als auch 3+) bestimmt /16/. Bei  $T = 300$  K ergab sich  $B_{HF} = (-550 \pm 20)$  kOe für  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  und für das zweiwertige Fe in  $Fe_3O_4$   $B_{HF} = (-450 \pm 20)$  kOe.

Bei einer Kombination von magnetischer Hyperfeinwechselwirkung und Quadrupolwechselwirkung sind die Energieniveaus durch die Eigenzustände des kombinierten Hamiltonoperators  $H_T = H_M + H_Q$  gegeben. Zur Berechnung muß  $H_T$  in der Regel numerisch diagonalisiert werden. Dabei ist die Richtung des Hyperfeinfeldes in dem durch die Hauptachsen des EFG festgelegten Koordinatensystem durch die beiden Winkel  $\Theta$  (Polarwinkel) und  $\phi$  (Azimutwinkel) gegeben.

### 2.1.1.3 Polarisationseffekte

Aufgrund der Anisotropie der beim Übergang emittierten bzw. absorbierten elektrischen ( $^{155}Gd$ ) und magnetischen ( $^{57}Fe$ ) Dipolstrahlung sind die Intensitäten  $I$  der einzelnen Linien abhängig vom Winkel  $\Theta$  zwischen der z-Achse des elektrischen Feldgradienten bzw. der Richtung des magnetischen Hyperfeinfeldes und der Flugrichtung der  $\gamma$ -Quanten. Es gilt  $I(\Delta M = 0) \sim \sin^2 \Theta$ ,

$I(\Delta M = \pm 1) \sim \frac{1}{2}(1 + \cos^2\Theta)$ . Bei polykristallinen Absorbern sind theoretisch alle Richtungen gleich wahrscheinlich, so daß sich diese Abhängigkeit herausmittelt.

Wird eine Probe für die Präparation eines polykristallinen Absorbers zermörsert, so beeinflußt die kristallographische Anisotropie die Form der entstehenden Körner. Daher erhält man in vielen Fällen Nadeln oder Flocken statt kugelsymmetrischer Körner. Die Anisotropie der Körner führt letztendlich zu einer bevorzugten Orientierung des elektrischen Feldgradienten oder der Spinrichtung im Absorber. Der daraus resultierende sogenannte "Textur-Effekt" kann zu beträchtlichen Änderungen der relativen Linienintensitäten führen (Asymmetrie im Mößbauerspektrum).

Die  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektren der in dieser Arbeit untersuchten Verbindung  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_z$  zeigen einen deutlichen Textur-Effekt. Aufgrund der Schichtstruktur (siehe Abb. 1) entstehen beim Zermörsern vermutlich flockenförmige Körner, die sich in der Absorberschale schichtweise übereinanderlagern und so zu einer bevorzugten Orientierung der c-Achse senkrecht zur Absorberebene führen.

Die Absorber der Verbindung  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_z$  für  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauerspektroskopie müssen sehr dünn sein, da die beim Übergang emittierte  $\gamma$ -Strahlung wegen ihrer relativ kleinen Energie ( $E_\gamma = 14.4 \text{ keV}$ ) im Absorbermaterial stark elektronisch absorbiert wird (elektronische Massenabsorption, vor allem durch die Elemente mit hoher Ladungszahl  $Z$ , wie Gd und Ba). Die in dieser Arbeit für  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektroskopie präparierten Absorber hatten eine Massenbelegung von etwa  $0.015 \text{ g/cm}^2$ . Ericsson und Wäppling /17/ haben gezeigt, daß bei der Mößbauerspektroskopie mit  $^{57}\text{Fe}$  der Textur-Effekt im Falle eines polykristallinen Quadrupolabsorbers mit axialer Textur nicht auftritt, wenn man die Spektren in der sogenannten "Magic Angle"-Geometrie aufnimmt. Dabei wird der Absorber relativ zur Richtung der einfallenden  $\gamma$ -Strahlung gekippt. Der "Magic-Angle", gemessen zwischen der Normalen der Absorberebene und der Richtung der  $\gamma$ -Quanten, beträgt  $54.7^\circ$ . Für diesen Winkel entsprechen die Werte für  $\sin^2\Theta$  und  $\frac{1}{2}(1 + \cos^2\Theta)$  genau dem isotropen Mittelwert  $\langle \sin^2\Theta \rangle = \langle \frac{1}{2}(1 + \cos^2\Theta) \rangle = \frac{2}{3}$ .

Daher wurde mit  $^{57}\text{Fe}$  die Raumtemperaturspektren zunächst alle in der "Magic-Angle" Geometrie aufgenommen. Anschließend wurden einige Spektren in der gebräuchlichen horizontalen Anordnung gemessen, um Information über die Winkel  $\langle \Theta \rangle$  (s.o.) zu erhalten. Bei den Messungen unterhalb Raumtemperatur war aufgrund der beengten Raumverhältnisse im Kryostaten nur die horizontale Anordnung möglich.

Die Absorber der Verbindung  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_z$  für  $^{155}\text{Gd}$ -Mößbauerspektroskopie sind im Vergleich zum  $^{57}\text{Fe}$  sehr viel dicker, da die beim Übergang emittierte  $\gamma$ -Strahlung aufgrund ihrer deutlich höheren Energie ( $E_\gamma = 86.5 \text{ keV}$ ) weniger stark elektronisch absorbiert wird. Typische Massenbelegungen lagen bei etwa  $0.3 \text{ g/cm}^2$ . Damit sind die Absorber jedoch so dick, daß trotz einer teilweisen Orientierung der Körner letztlich alle Richtungen vorkommen und sich daher die Winkelabhängigkeit herausmittelt. Aus diesem Grunde zeigen die  $^{155}\text{Gd}$ -Mößbauerspektren keinen Textureffekt.

### 2.1.2 Einfluß der Kristallgitterdynamik auf den Mößbauereffekt

Sowohl der maximale Absorptionsquerschnitt als auch die Schwerpunktlage des Absorptionsspektrums werden durch die Frequenzverteilung  $g(\omega)$  der Vibrationszustände der Mößbauerkerne beeinflusst.

#### Der Lamb-Mößbauerfaktor

Der maximale Absorptionsquerschnitt als Funktion der Temperatur ist proportional dem Lamb-Mößbauerfaktor

$$(2.19) \quad f(T) = \exp\left(-k^2 \langle x^2 \rangle\right)$$

wobei  $k = E_\gamma / \hbar c$  der Wellenzahlvektor der absorbierten  $\gamma$ -Quanten und  $\langle x^2 \rangle$  das mittlere thermische Auslenkungsquadrat der Schwingungen der Mößbauerkerne ist.

Betrachtet man das Gitter als ein System von  $3N_A$  harmonischen Oszillatoren (harmonische Näherung), so gilt /18/

$$(2.20) \quad k^2 \langle x^2 \rangle = \frac{E_\gamma^2}{3N_A M c^2 \hbar} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{1}{\omega} \left( \bar{n}(\omega) + \frac{1}{2} \right) g(\omega) d\omega$$

dabei ist  $\bar{n}(\omega) = 1 / [\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1]$  die durch die Bose-Einstein-Statistik gegebene mittlere Phononenzahl und  $g(\omega)$  ist das Frequenzspektrum der Vibrationszustände der Mößbauerkerne mit der Normierung

$$(2.21) \quad \int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega = 3N_A$$

In der Regel ist  $g(\omega)$  sehr kompliziert. Es ist daher üblich Näherungen zu verwenden, wie z.B. das Debye-Modell oder das Einstein-Modell.

Im Debye-Modell /19/ geht man von einem kontinuierlichen Frequenzspektrum aus (vor allem akustische Schwingungsmoden), wobei  $g_D(\omega) = (9N_A/\omega_D^3)\omega^2$  für  $\omega \leq \omega_D$ , und  $g_D(\omega) = 0$  für  $\omega > \omega_D$ . Dabei sind  $\omega_D$  und  $\Theta_D$  die Debyefrequenz bzw. -temperatur mit der Definition  $\hbar\omega_D = k_B\Theta_D$ . Für  $k^2 \langle x^2 \rangle$  gilt

$$(2.22) \quad k^2 \langle x^2 \rangle_D = \frac{3E_Y^2}{4Mc^2 k_B \Theta_D} \left[ 1 + 4 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right]$$

mit der Abkürzung  $x = \hbar\omega/k_B T$ .

Mehrere Gruppen haben die Verbindung  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  mit  $^{151}\text{Eu}$ -Mößbauerspektroskopie untersucht. Unter der Annahme eines Debye-Modells für das Frequenzspektrum  $g(\omega)$  konnten sie die experimentellen Daten für  $f(T)$  recht genau beschreiben /20/.

Bei höheren Energien  $E_Y$ , wie z.B. beim  $^{155}\text{Gd}$  ist  $f(T)$  empfindlicher abhängig vom Frequenzspektrum  $g(\omega)$ . Dann müssen auch die optischen Moden berücksichtigt werden. Diese werden oft mit dem sogenannten Einstein-Modell beschrieben.

Im Einstein-Modell /19/ geht man von  $N_A$  unabhängig voneinander, mit der Frequenz  $\omega_E$  schwingenden Atomen aus (entsprechend  $3N_A$  "Gitteroszillatoren"). Die Schwingungen sind gequantelt gemäß  $g_E(\omega) = 3N_A \delta(\omega - \omega_E)$ . Die Normierung ist wie in Gln. (2.21).

Per Definition gilt für die Einsteinfrequenz - bzw. Einsteintemperatur:  $\hbar\omega_E = k_B\Theta_E$ . In diesem Modell ergibt sich

$$(2.23) \quad k^2 \langle x^2 \rangle_E = \frac{E_Y^2}{2Mc^2 k_B \Theta_E} \text{cth} \left( \frac{\Theta_E}{2T} \right)$$

In der Regel kann das Frequenzspektrum  $g(\omega)$  weder durch ein reines Debye-Modell noch durch ein reines Einsteinmodell vollständig beschrieben werden. Eine zufriedenstellende Beschreibung erhält man meistens durch eine Kombination von Debye-Modell, entsprechend den akustischen Schwingungsmoden und Einstein-Modell, entsprechend den optischen Schwingungsmoden.

Bei der  $^{155}\text{Gd}$ -Mößbauerspektroskopie an der Verbindung  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_z$  wurde zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse für  $f(T)$  das Frequenzspektrum  $g(\omega)$  durch den Ansatz  $g(\omega) = w_D g_D(\omega) + w_E g_E(\omega)$  parametrisiert. Für die Gewichtungsfaktoren  $w_D$  und  $w_E$  wurden die empirischen



Werte  $w_D = m_M/M_G$  und  $w_E = 1 - w_D$  gewählt ( $m_M$  = Masse des Mößbauerkerns,  $M_G$  = Masse der Gitterzelle) /21/.

### Der Quadratische Dopplereffekt

Auch der Temperaturverlauf der Schwerpunktslage  $\delta_{EXP}(T)$  des Absorptionsspektrums ist durch  $g(\omega)$  bestimmt. Es gilt

$$(2.24) \quad \delta_{EXP}(T) = \delta_{IS} + \delta_{SOD}^A(T) - \delta_{SOD}^Q(T)$$

dabei ist  $\delta_{IS}$  die Isomerieverschiebung (siehe Abschnitt 2.1.1.1).

Die Dopplerverschiebung zweiter Ordnung  $\delta_{SOD}(T) = E_\nu \langle v^2 \rangle / 2c^2$  ist proportional dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat der schwingenden Mößbauerkerne, gegeben durch

$$(2.25) \quad \langle v^2 \rangle = \frac{\hbar}{3N_A M} \int_0^{\omega_{max}} \omega \left( \bar{n}(\omega) + \frac{1}{2} \right) g(\omega) d\omega$$

Im Debye-Modell ergibt sich

$$(2.26) \quad \langle v^2 \rangle_D = -\frac{9}{8} \frac{k_B}{M} \left\{ \Theta_D + 8T \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right\}$$

wobei wiederum  $x = \hbar\omega/k_B T$ .

Im Einstein-Modell gilt

$$(2.27) \quad \langle v^2 \rangle_E = -\frac{k_B \Theta_E}{M} \operatorname{cth} \left( \frac{\Theta_E}{2T} \right)$$

Die experimentellen Ergebnisse für  $f(T)$  und  $\delta_{EXP}(T)$  wurden auf einem Computer mit einem Least-Squares-Fitprogramm angepaßt. Aus der Anpassung ergeben sich die Werte für  $\Theta_D$  und  $\Theta_E$ .

Da die Quelle beim Experiment bei konstanter Temperatur gehalten wird, ist  $\delta_{SOD}^Q(T = \text{const.})$  eine Konstante. Für  $^{155}\text{Gd}$  in Pd gilt z.B.  $\delta_{SOD}^Q(T = 4.2 \text{ K}) = (-0.020 \pm 0.005) \text{ mm/s}$ . Sind  $\Theta_D$  und  $\Theta_E$  bekannt, so läßt sich  $\delta_{SOD}^A(T)$  berechnen und die Isomerieverschiebung  $\delta_{IS}$  ergibt sich aus Gl. (2.24).

In Tabelle 3 sind Werte für die Debye- und Einsteinfrequenzen der Gd-Schwingungen in verschiedenen Proben der Verbindung  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_z$  zusammengestellt.

### 2.1.3 Mößbauerspektroskopie mit $^{57}\text{Fe}$ und $^{155}\text{Gd}$

Für diese Arbeit wurde Mößbauerspektroskopie mit  $^{155}\text{Gd}$  und  $^{57}\text{Fe}$  durchgeführt.

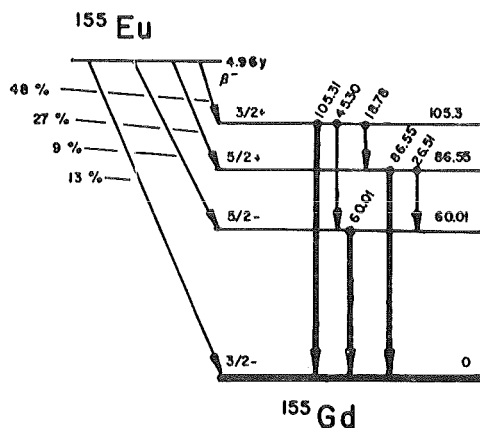
#### $^{155}\text{Gd}$ -Mößbauerspektroskopie

Natürliches Gadolinium enthält sechs Isotope mit insgesamt neun für Mößbauerspektroskopie nutzbaren Übergängen. Am häufigsten wird  $^{155}\text{Gd}$  verwendet. Dieser Kern hat drei für Mößbauerspektroskopie geeignete Übergänge mit 60.0, 86.5 und 105.3 keV. Wie in dieser Arbeit wird wegen der besseren Auflösung meistens der 86.5 keV Übergang benutzt. Wie in Abb. 3 dargestellt zerfällt das Mutternuklid  $^{155}\text{Eu}$  mit einer Halbwertszeit von knapp fünf Jahren in  $^{155}\text{Gd}$ , dabei passieren etwa 27% der Zerfälle das Mößbauerniveau bei 86.5 keV. Die verwendete Strahlenquelle ( $^{155}\text{Eu}$  in einer Palladium-Matrix) sendet eine unaufgespaltene, gegenüber der natürlichen Breite nur geringfügig verbreiterte Linie aus. Die Daten des 86.5 keV Überganges von  $^{155}\text{Gd}$  sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Das Quadrupolmoment des angeregten Zustandes von  $^{155}\text{Gd}$  ist so klein, daß bei der Quadrupolwechselwirkung praktisch nur die Aufspaltung des Grundzustands  $\Delta_Q = \frac{1}{2}eQ_Q|V_{zz}|(1 + \eta^2/3)^{1/2}$  aufgelöst wird. Daher besteht ein  $^{155}\text{Gd}$  Mößbauer-spektrum bei reiner Quadrupolwechselwirkung aus zwei wohlseparierten breiten Linien (Dublett), die bei axialer Symmetrie des elektrischen Feldgradienten durch Überlagerung von zwei bzw. drei sehr nahe beieinanderliegenden Linien zustandekommen.

Bei rein magnetischer Hyperfeinwechselwirkung wird die  $(2I+1)$ -fache Entartung der Kernzustände aufgehoben. Daher spaltet der Grundzustand

Abb. 3: Das Zerfallschema von  $^{155}\text{Eu}$  [22]



( $I=3/2$ ) in vier und der angeregte Zustand ( $I=5/2$ ) in sechs Niveaus auf. Zwischen diesen Niveaus gibt es insgesamt 12 erlaubte Übergänge. Aus der Grundzustandsaufspaltung  $\Delta_m = g_K^G \mu_K B_{HF}$  läßt sich bei bekannten  $g_K^G$  Wert das Hyperfeinfeld  $B_{HF}$  am Kernort berechnen.

In der Regel wirken jedoch sowohl Hyperfeinfelder als auch elektrische Feldgradienten auf die Kerne. Beide damit verbundenen Hyperfeinwechselwirkungen sind bei  $^{155}\text{Gd}$  von der selben Größenordnung. Das Mößbauerspektrum setzt sich dann im allgemeinen aus 24 überlappenden Linien zusammen und zeigt wenig Struktur. Trotzdem ist die Form der Spektren empfindlich gegenüber Änderungen der Hyperfeinparameter. Es kann neben dem Hyperfeinfeld, der z-Komponente des elektrischen Feldgradienten und dem Asymmetrieparameter  $\eta$  auch die Richtung des Hyperfeinfeldes in dem durch die Hauptachsen des elektrischen Feldgradienten festgelegten Koordinatensystem bestimmt werden.

In Abb. 4 ist angedeutet, wie bei kombinierter Quadrupol- und magnetischer Hyperfeinwechselwirkung die Mößbauerspektren beim  $^{155}\text{Gd}$  zustandekommen.

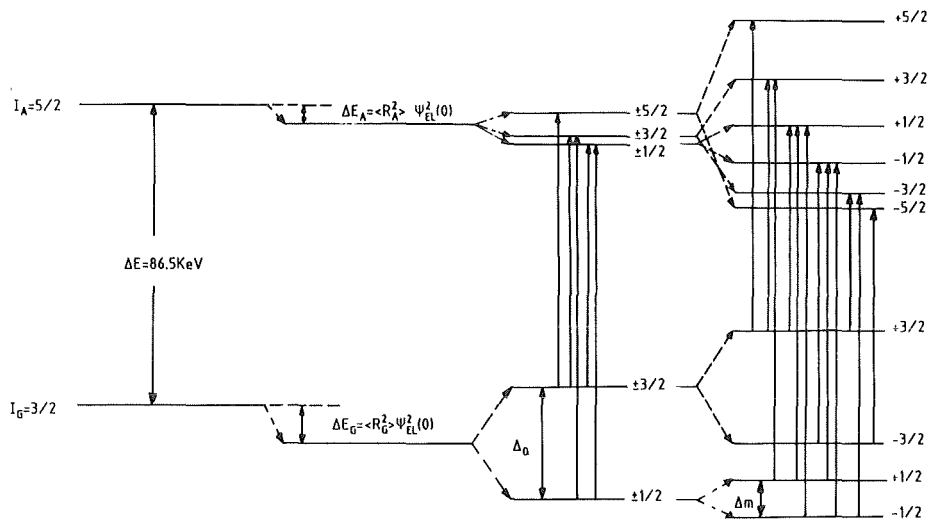


Abb. 4: Aufspaltung der Niveaus beim 86.5 keV-Übergang von  $^{155}\text{Gd}$ . Bei reiner Quadrupolwechselwirkung ist praktisch nur die Grundzustandsaufspaltung  $\Delta_0 = 1/2 eQ_K |V_{zz}| (1 + \eta^2/3)^{1/2}$  aufgelöst. Die Darstellung von kombinierten elektrischen und magnetischen Hyperfeinwechselwirkungen gilt für den Fall eines magnetischen Hyperfeinfeldes in Richtung der z-Achse eines axialsymmetrischen elektrischen Feldgradienten. Aus der Grundzustandsaufspaltung  $\Delta_m = g_K^G \mu_K B_{HF}$  läßt sich das Hyperfeinfeld  $B_{HF}$  berechnen. Alle Aufspaltungen sind in der Zeichnung gegenüber der  $\gamma$ -Energie von 86.5 keV stark übertrieben.

Die Darstellung entspricht einem magnetischen Hyperfeinfeld in Richtung der z-Komponente eines axialsymmetrischen elektrischen Feldgradienten.

### $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektroskopie

Natürliches Eisen enthält mit  $^{57}\text{Fe}$  nur ein Isotop mit zwei für Mößbauerspektroskopie nutzbaren Übergängen bei 14.4 keV und 136.5 keV. Aufgrund der relativ kleinen  $\gamma$ -Energie kann man mit dem 14.4 keV Übergang sogar bei Raumtemperatur und darüber Mößbauerspektren aufnehmen. Für Messungen bei Raumtemperatur ist der Experimentaufbau sehr einfach, da man weder Kryostaten noch Temperaturregelung benötigt. Außerdem hat man mit der 14.4 keV Linie eine viel bessere Auflösung, da das angeregte Niveau eine ca. 10 mal größere Lebensdauer besitzt im Vergleich zum 136.5 keV Übergang. Wie in dieser Arbeit wird daher meistens der 14.4 keV Übergang benutzt. In Tabelle 1 sind die Daten des 14.4 keV Überganges von  $^{57}\text{Fe}$  zusammengefaßt.

Das Mutternuklid  $^{57}\text{Co}$  zerfällt durch Elektroneneinfang mit einer Halbwertszeit von 270 Tagen in  $^{57}\text{Fe}$  wie in Abb. 5 dargestellt. Die verwendete Strahlenquelle für Raumtemperaturspektren ( $^{57}\text{Co}$  in einer Palladium-Matrix) hatte zu Beginn eine Aktivität von 25 mCi. Für Mößbauerspektren im Kryostaten unterhalb Raumtemperatur wurden 50 mCi  $^{57}\text{Co}$  in einer Rhodium-Matrix verwendet. Co in Rh wird selbst bei tiefen Temperaturen nicht magnetisch, außerdem war die erhöhte Aktivität der Quelle bei Messungen im Kryostaten mit einer im Vergleich zum Raumtemperatur-Experimentaufbau ungünstigeren Geometrie vorteilhaft.

Das Quadrupolmoment des Grundzustandes ( $I=1/2$ ) von  $^{57}\text{Fe}$  ist Null. Daher spaltet bei reiner Quadrupolwechselwirkung nur der angeregte Zustand ( $I=3/2$ ) auf und das Mößbauerspektrum besteht aus zwei Linien (Dublett) entsprechend den zwei Übergängen  $|\pm 1/2\rangle_G \rightarrow |\pm 3/2\rangle_A$  und  $|\pm 1/2\rangle_G \rightarrow |\pm 1/2\rangle_A$ . Bei magnetischer Hyperfeinwechselwirkung spaltet der Grundzustand in zwei und der angeregte Zustand in vier Niveaus auf. Zwischen diesen Niveaus sind aufgrund der Auswahlregeln für magnetische Dipolstrahlung ( $\Delta_m=0,\pm 1$ ) insgesamt sechs Übergänge erlaubt. Entsprechend beobachtet man im Mößbauerspektrum sechs Linien. Aus der Separation der Linien und dem bekannten  $g_k$  Wert kann man das Hyperfeinfeld  $B_{\text{HF}}$  berechnen.

So wurde z.B. mit  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauerspektroskopie an metallischem Eisen der Wert des Hyperfeinfeldes zu  $B_{\text{HF}} = (-330 \pm 3) \text{ kOe}$  bestimmt /23/.

Tabelle 1: Kernparameter für die Mößbauerübergänge in  $^{57}\text{Fe}$  (14.4 keV) und  $^{155}\text{Gd}$  (86.5 keV)

Mössbauerisotop		$^{57}\text{Fe}$	$^{155}\text{Gd}$
Isotopenhäufigkeit	IA	2.14%	14.75%
Gamma-Energie	$E_\gamma$	14.4 keV	86.54 keV
Multipolcharakter		M1	E1
Halbwertszeit	$t_{1/2}$	97.81(14) nsec	6.33(6) nsec
nat. Linienbreite	$\Gamma_n$	$4.665(7) \times 10^{-9}$ eV	$7.21(7) \times 10^{-8}$ eV
Energieumrechnung		1 mm/sec = $4.81 \times 10^{-8}$ eV	1 mm/sec = $28.86 \times 10^{-8}$ eV
Linienbreite der verwendeten Quelle	$\Gamma$	0.133 mm/sec = $1.3 \Gamma_n$	0.35 mm/sec = $1.4 \Gamma_n$
Konversionskoeffizient	$\alpha_T$	8.21(12)	0.43(3)
<b>Grundzustand</b>			
Spin / Parität	I	$1/2^-$	$3/2^-$
Kernmoment	$\mu_A$	$0.0906 \mu_N$	$-0.2584(5) \mu_N$
Quadrupolmoment	$Q_G$	0	$1.30(2) \times 10^{-24} \text{ cm}^2$
<b>Angeregter Zustand</b>			
Spin / Parität	I	$3/2^-$	$5/2^+$
Kernmoment	$\mu_A$	$-0.1552 \mu_N$	$-0.3176(5) \mu_N$
Quadrupolmoment	$Q_A$	$0.21(1) \times 10^{-24} \text{ cm}^2$	$0.12(3) \times 10^{-24} \text{ cm}^2$
Änderung des Kernradius $\Delta R^2 = \langle R_A^2 \rangle - \langle R_G^2 \rangle$	$\Delta R^2$	$-14.3(3) \times 10^{-29} \text{ cm}^2$	$-8.8(2) \times 10^{-29} \text{ cm}^2$
Magnetische Aufspaltung		8.416 tesla/(mm/sec)	53.16 tesla/(mm/sec)

Bei einer Kombination von magnetischer Hyperfeinwechselwirkung und Quadrupolwechselwirkung sind die Energieniveaus durch die Eigenzustände des kombinierten Hamiltonoperators  $H_T = H_M + H_Q$  gegeben. In einem durch die Hauptachsen des elektrischen Feldgradienten festgelegten Koordinatensystem (X,Y,Z) gilt für  $H_T$

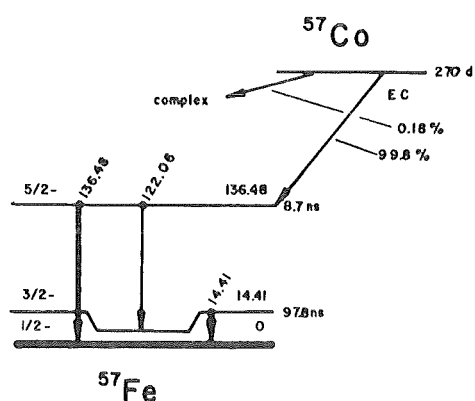


Abb. 5: Das Zerfallschema von  $^{57}\text{Co}$  /22/.

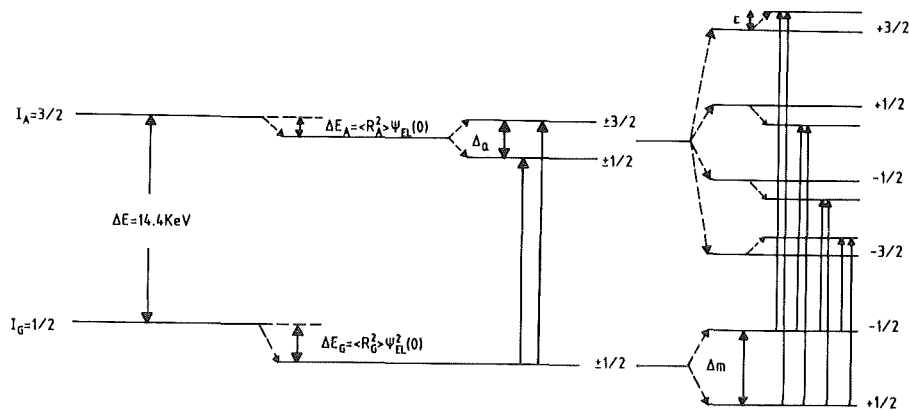
$$(2.26) \quad H_T = -\boldsymbol{\mu}_{\text{KERN}} \cdot \mathbf{B}_{\text{HF}} + \frac{eQ V_{zz}}{4I(I-1)} \left[ 3I_z^2 - I^2 + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right]$$

Die Quantisierungsachse sei parallel der Richtung des Hyperfeinfeldes  $\mathbf{B}_{\text{HF}}$  gegeben durch die beiden Winkel  $\Theta$  und  $\phi$  im Koordinatensystem (X,Y,Z). Das Quadrupolmoment im angeregten Zustand ist so klein, daß beim  $^{57}\text{Fe}$  die magnetische Hyperfeinwechselwirkung fast immer eine Größenordnung größer ist als die Quadrupolwechselwirkung. Daher kann  $H_Q$  mit Störungsrechnung behandelt werden. Der Erwartungswert von  $H_Q$  in den ungestörten Zuständen  $|3/2, m\rangle_A$  (Eigenzustände von  $H_M$ ) wird mit  $\epsilon$  bezeichnet und ist gegeben durch

$$(2.27) \quad \epsilon = (-1)^{|m| + \frac{1}{2}} \frac{eQ}{4} V_{zz} \frac{3 \cos^2\Theta - 1 + \eta \sin^2\Theta \cos 2\phi}{2}$$

$\epsilon$  wird auch Quadrupollinienverschiebung genannt.

In Abb. 6 ist schematisch dargestellt, wie die Mößbauerspektren beim  $^{57}\text{Fe}$  unter dem Einfluß der verschiedenen Hyperfeinwechselwirkungen zustandekommen. Die sechs Linien der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung werden bei zusätzlicher Quadrupolwechselwirkung um jeweils den gleichen Betrag  $\epsilon$  verschoben. Allerdings ermöglichen die Mößbauerspektren in diesem Fall keine eindeutige Lösung für alle die kombinierte Wechselwirkung beschreibende Parameter. Aus den acht möglichen Übergängen ergeben sich fünf experimentell bestimmbare Größen, allerdings sind sechs unabhängige Parameter zu bestimmen: Die Isomerieverschiebung  $\delta_{\text{IS}}$ , der Betrag des magnetischen Hyperfeinfeldes  $|\mathbf{B}|_{\text{HF}}$ , die z-Komponente  $V_{zz}$  des elektrischen Feldgradienten, der



**Abb. 6:** Einfluß der verschiedenen Hyperfeinwechselwirkungen auf die Kernniveaus des 14.4 keV Übergangs von  $^{57}\text{Fe}$ . Bei reiner Quadrupolwechselwirkung spaltet nur der angeregte Zustand auf. Dargestellt ist der Fall eines axialsymmetrischen elektrischen Feldgradienten. Von den bei kombinierter magnetischer Hyperfeinwechselwirkung und Quadrupolwechselwirkung möglichen acht Übergängen sind im Mößbauerspektrum nur sechs aufgelöst. Die Darstellung ist rein schematisch.

Asymmetrieparameter  $\eta$  und die beiden Winkel  $\Theta$  und  $\phi$ , die die Richtung von  $\mathbf{B}_{\text{HF}}$  im Koordinatensystem (X,Y,Z) festlegen.

Van Dongen Torman et al. haben ein Verfahren entwickelt, mit dem der ganze Bereich möglicher Lösungen berechnet werden kann /24/. Die Isomerieverschiebung, die Quadrupolaufspaltung des angeregten Zustands  $\Delta_Q = \frac{1}{2}eQ_A|V_{zz}|(1 + \eta^2/3)^{1/2}$  und das magnetische Hyperfeinfeld lassen sich direkt aus dem Experiment bestimmen. Da der Asymmetrieparameter  $\eta$  und die Winkel  $\Theta$  und  $\phi$  analytisch verknüpft sind, läßt sich für  $\eta$  nur ein Bereich gültiger Werte in Abhängigkeit von  $\Theta$  und  $\phi$  angeben.

### 2.1.4 Experimentaufbau

Alle Tieftemperaturspektren wurden in einem Helium-Badkryostaten in vertikaler Anordnung in Transmission aufgenommen. Die gesamte experimentelle Einrichtung dieses Mößbauerspektrometers läßt sich gliedern in:

- Quelle mit Antrieb
- Michelson-Interferometer zur Geschwindigkeitseichung (Eichspektren)
- Absorbereinsatz
- Temperatur Meß- und Regelelektronik für Absorbereinsatz
- Steuerungselektronik für Antrieb

- Gamma-Strahlungsdetektor mit impulsverarbeitender Analogelektronik
- Computer zur paralleln Aufnahme der Detektorsignale (Mößbauerspektrum, Darstellung der  $\gamma$ -Spektren) und des Eichspektrums.

Die Quelle befindet sich unmittelbar über dem Absorbereinsatz im flüssigen Helium. Der Absorbereinsatz kann evakuiert oder mit Austauschgas gefüllt werden. Eine Si-Diode und ein Heizwiderstand befinden sich neben dem Absorber. Die Heizspannung wird mit einer PID-Regelung geregelt. Durch Pumpen am Heliumbad ist eine Abkühlung bis auf 1.5 K möglich und durch Heizen kann der Absorber auf über 100 K erwärmt werden.

Die Quelle wird mittels einem geführten Stahlrohr vom Antrieb bewegt. Das Antriebssystem vom Kankleit-Typ (magnetodynamisches Lautsprechersystem mit einer Antriebsspule und einer Pick-up Spule) wird von einem Funktionsgenerator mit einem dreiecksförmigen Analogsignal von etwa 10 Hz angesteuert und mit der Differenz zwischen Ausgangssignal und dem durch die Bewegung in der Pick-up Spule erzeugten Signal geregelt. Die Quelle führt so eine periodische Bewegung mit linearem Zeitverlauf der Geschwindigkeit aus (konstante Beschleunigung). Zur Geschwindigkeitseichung wird ein Michelson-Interferometer verwendet, das oben auf dem Antrieb befestigt ist. Als Lichtquelle dient ein He-Ne Laser ( $\lambda = 632.8$  nm) und als Empfänger eine Photodiode. Einer der beiden Spiegel des Interferometers befindet sich am oberen Ende des Antriebsrohrs und führt somit synchrone Bewegungen mit der Quelle aus. Bewegt sich der Antrieb, so registriert die Photodiode eine Intensität  $I = I_0 \cos^2(\delta/2)$ , wobei  $\delta$  die Phasendifferenz der interferierenden Strahlen aufgrund des optischen Wegunterschieds ist. Bei konstruktiver Interferenz erzeugt die der Diode nachgeschaltete Elektronik einen Standardimpuls. Zur Unterdrückung von Interferenzerscheinungen zwischen den Interferometersignalen und der periodischen Einspeicherung in den Computer (s.u.) wird mit Hilfe einer Piezokeramik die Position des festen Spiegels des Interferometers statistisch variiert.

Die Impulse aus dem Gamma-Strahlungsdetektor werden verstärkt und einem Einkanaldiskriminator zugeführt, der den maßgeblichen Energiebereich (Mößbauerlinie) ausblendet. Die Impulse aus dem Einkanaldiskriminator werden in einem Zählerinterface eines Computers zeitdifferentiell registriert und gespeichert. Das Zählerinterface hat praktisch die Funktion eines Vielkanalanalysators im Multi-Scaling-Mode. Parallel werden in einem zweiten Interface die Impulse aus dem Interferometer aufgezeichnet. Derselbe Funktionsgenerator, der den Antrieb steuert, erzeugt auch die für die



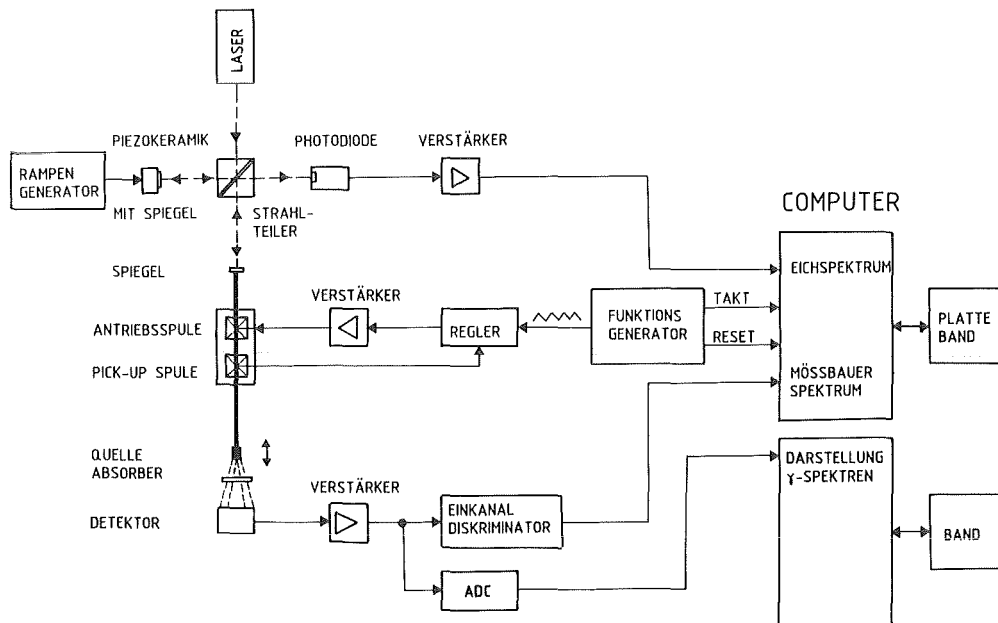
Synchronisation zwischen Computer und Antrieb notwendigen Kanalfortschalt- und Rücksetzimpulse (Takt und Reset). Das verwendete Mößbauerspektrometer ist in Abb. 7 schematisch dargestellt.

Ein zweiter Computer, der mit einem im Impulshöhen-Modus arbeitenden Interface ausgestattet ist, dient zur Darstellung des von der Quelle ausgesendeten  $\gamma$ -Spektrums.

Für  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektroskopie bei Raumtemperatur wurde ein baugleiches Spektrometer ohne Kryostat benutzt. Der Absorberhalter war so konstruiert, daß Spektren sowohl mit horizontalem Absorber als auch in der sogenannten "Magic Angle"-Geometrie aufgenommen werden konnten (siehe Abschnitt 2.1.1.3).

Als Detektoren wurden beim  $^{155}\text{Gd}$  ein intrinsischer Germaniumdetektor und beim  $^{57}\text{Fe}$  zunächst ein mit Krypton als Zählgas gefülltes Proportionalzählrohr verwendet. Krypton hat allerdings den großen Nachteil, daß etwa die Hälfte der ankommenden 14.4 keV Quanten nicht nachgewiesen werden, da sie ein k-Elektron des Kryptons herausschlagen und so die Energie von 12.6 keV verlieren (escape peak). Daher wurde dieses Zählrohr durch ein mit Xenon bei 1 bar gefülltes ersetzt.

Während beim  $^{155}\text{Gd}$  zwei Tage zur Registrierung eines Mößbauerspektrums mit guter Statistik ausreichen, waren beim  $^{57}\text{Fe}$  die Meßzeiten mit bis zu zwei Wochen pro Spektrum bedeutend länger.



**Abb. 7:** Schematische Darstellung des verwendeten Mößbauerspektrometers

### 2.1.5 Auswertung der Mößbauerspektren

#### Allgemeines

Die beim Experiment hinter dem Absorber als Funktion der Geschwindigkeit gemessenen Zählraten  $N(v)$  ergeben sich in der Theorie aus einer Faltung der spektralen Intensitätsverteilung (Emissionswahrscheinlichkeit) der von Quelle emittierten Mößbauerlinie mit der Wahrscheinlichkeit  $D(\omega)$ , daß ein  $\gamma$ -Quant der Frequenz  $\omega$  den Absorber durchdringt

$$(2.28) \quad N(v) = N_\infty \left\{ (1 - f_s) + \int_{-\infty}^{\infty} I(v, \omega) D(\omega) d\omega \right\}$$

Dabei ist  $N_\infty$  die Zählrate bei einer Geschwindigkeit weit von der Resonanz entfernt, und  $f_s$  ist der Debye-Waller-Faktor der Quelle. Das Integral in (2.28) ist das sogenannte Transmissionsintegral.

Im Falle einer Einlinienquelle mit Linienbreite  $\Gamma_s$  und Übergangsenergie  $\hbar\omega_0$  gilt für  $I(v, \omega)$

$$(2.29) \quad I(v, \omega) = \frac{f_s \left( \frac{\Gamma_s}{2\pi\hbar} \right)}{\left| \omega - \omega_0 \left( 1 + \frac{v}{c} \right) \right|^2 + \left( \frac{\Gamma_s}{2\hbar} \right)^2}$$

Setzt sich das Spektrum aus mehreren Linien zusammen, so gilt für  $D(\omega)$

$$(2.30) \quad D(\omega) = \exp \left[ -t_a \sum_i \frac{\left( \frac{\Gamma_i}{2\hbar} \right)^2 I_i}{\left( \omega - \omega_i \right)^2 + \left( \frac{\Gamma_i}{2\hbar} \right)^2} \right]$$

Zu jeder Resonanzfrequenz  $\omega_i$  gehört eine Linienbreite  $\Gamma_i$  und ein Intensitätsparameter  $I_i$ . Die effektive Dicke  $t_a$  des Absorbers ist gegeben durch  $t_a = f_A \sigma_0 n$ , dabei ist  $f_A$  der Debye-Waller-Faktor des Absorbers,  $\sigma_0$  ist der maximale Wirkungsquerschnitt für die Kernresonanzabsorption und  $n$  die Anzahl der Mößbauerkerne pro  $\text{cm}^2$ . Damit ergibt sich (2.28) zu

$$(2.31) \quad N(v) = N_\infty \left\{ (1 - f_s) + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_s \left( \frac{\Gamma_s}{2\pi\hbar} \right)}{\left| \omega - \omega_0 \left( 1 + \frac{v}{c} \right) \right|^2 + \left( \frac{\Gamma_s}{2\pi\hbar} \right)^2} d\omega \right\}$$

$$\times \exp \left[ -f_A \sigma_o n \sum_i \frac{\left( \Gamma_i / 2\hbar \right)^2 I_i}{\left( \omega - \omega_i \right)^2 + \left( \frac{\Gamma_i}{2\hbar} \right)^2} \right] d\omega \left. \right\}$$

Im Grenzfall dünner Absorber kann die Entwicklung der Exponentialfunktion in (2.31) nach dem zweiten Term abgebrochen werden. Dann wird das Spektrum durch eine Überlagerung von Lorentzlinien beschrieben.

### Anpassung der Mößbauerspektren

Zur Bestimmung der Hyperfeinparameter (Quadrupolaufspaltung, magnetisches Hyperfeinfeld usw.) wird die berechnete Transmission mit einem Least-Squares-Fitprogramm, das von K. Tomala /25/ aus einem Programm von J. Burton /26/ weiterentwickelt wurde, an das gemessene Mößbauerspektrum angepaßt. Dazu wird das Integral in (2.31) mit einer Gauss-Legendre-Quadratur numerisch berechnet und die Parameter variiert, bis ein Minimum von

$$(2.32) \quad \chi^2 = \sum_k \left( N_k - N(v) \right)^2 / \sigma_k^2$$

erreicht ist. Die Funktion  $\chi^2$  ist ein Maß für die Güte der Anpassung der mit dem Transmissionsintegral berechneten Zählraten  $N(v)$  an die mit dem statistischen Fehler  $\sigma_k$  behafteten Daten  $N_k$  in den Kanälen  $k$  ( $\sigma_k \sim (1/\sqrt{N_k})$ ). Bei der Anpassung des Transmissionsintegrals werden die Hyperfeinparameter als unabhängige Variable, die aus ihnen abgeleiteten Parameter wie Linienpositionen  $v_i$  ( $v_i = (c \cdot \omega_i) / \omega_0$ ) als abhängige Variable behandelt.

Die Standardabweichung der Parameter ergibt sich zu

$$(2.33) \quad \sigma(P_j) = \left( \frac{M_{jj} \chi^2}{n_d - n_p} \right)^{1/2}$$

wobei  $n_d$  und  $n_p$  die Anzahl der Datenpunkte bzw. Parameter sind,  $\chi^2$  ist gegeben durch (2.32). Die Fehlermatrix  $M_{ij}$  wird bei der Berechnung von  $\sigma(P_j)$  selbstkonsistent berechnet /27/.

Die Interferenz der beiden nicht unterscheidbaren Prozesse der Kernresonanzabsorption mit anschließender innerer Konversion und des

photoelektrischen Effekts führt zu einer leichten Asymmetrie der Linien im Mößbauerspektrum und wird im Programm durch einen Dispersionsterm im Absorptionsspektrum berücksichtigt.

Im Falle eines Einlinienabsorbers wird der Wirkungsquerschnitt für die Kernresonanzabsorption

$$(2.34) \quad \sigma(\omega) = f_A \sigma_o \frac{\left(\Gamma_A/2\hbar\right)^2}{\left(\omega - \omega_o\right)^2 + \left(\frac{\Gamma_A}{2\hbar}\right)^2}$$

modifiziert zu /28/

$$(2.35) \quad \sigma_D(\omega) = \sigma(\omega) \left| 1 - 2\xi \left( \frac{\omega - \omega_o}{\Gamma_A/2\hbar} \right) \right|$$

Für elektrische Dipolübergänge ist die Interferenzamplitude  $\xi$  gegeben durch

$$(2.36) \quad \xi = \left( \frac{\alpha \sigma_e}{6\pi \lambda^2} \right)^{1/2}$$

Dabei ist  $\alpha$  der Koeffizient der inneren Konversion,  $\sigma_e$  der elektronische Wirkungsquerschnitt und  $\lambda$  die Wellenlänge der absorbierten  $\gamma$ -Quanten. Für  $^{155}\text{Gd}$  (86.5 keV) hat  $\xi$  den Wert 0.0275 ( $\pm 0.0005$ ). Für  $^{57}\text{Fe}$  ist  $\xi_m$  unmeßbar klein.

Eine Verteilung von Hyperfeinparametern bewirkt eine ungleichmäßige Verbreiterung der Linien, die meistens für die äußeren Linien stärker ist als für die inneren. Solche Spektren können mit einem von G. Czjzek und W. Berger eingeführten Verteilungsmodell angepaßt werden /29/. Das Verteilungsmodell war für nicht-aufgelöste Spektren entwickelt worden, bei denen die Information nicht ausreicht, um eine vollständige Anpassung mit Einzellinien vorzunehmen. Bei der Anpassung wird als Einhüllende der Einzellinien eine Lorentzkurve verwendet. Aus der angepaßten Intensität, Position und Breite dieser Linie kann auf die Verteilung der Linien geschlossen werden. Aus dem Fitprogramm erhält man als Information den Mittelwert  $\langle P \rangle$  des angepaßten Parameters (z.B. magnetische Grundzustandsaufspaltung  $\Delta_m$ ) und die Wurzel aus dem zweiten Moment der Verteilung

$$(2.37a) \quad \langle P \rangle = \sum_k w_k P_k$$

$$(2.37b) \quad \sigma(P) = \left( \sum_k w_k (P_k - \langle P \rangle)^2 \right)^{1/2}$$

dabei ist  $w_k$  das Gewicht, mit dem der Wert  $P_k$  in die Verteilung eingeht.

Asymmetrien im Mößbauerspektrum können durch Korrelationen zwischen den Hyperfeinparametern verursacht werden. Daher bietet das Fitprogramm die Möglichkeit, lineare Korrelationskoeffizienten mit anzupassen.

Die Anpassung der mehrkomponentigen komplizierten  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektren wurde sowohl mit verbreiterten Lorentzlinien als auch mit dem Modell einer Gaußverteilung der Hyperfeinparameter durchgeführt. So wurden die Raumtemperaturspektren der oxidierten Proben mit der Annahme einer Gaußverteilung der Quadrupolwechselwirkung aller Komponenten angepaßt. Zusätzlich wurde eine lineare Korrelation zwischen der Quadrupolwechselwirkung und der Isomerieverschiebung eingeführt. Die Gaußverteilung

$$(2.38) \quad P(\Delta_Q) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma(\Delta_Q)} \exp \left[ -\frac{1}{2} \frac{(\Delta_Q - \langle \Delta_Q \rangle)^2}{\sigma(\Delta_Q)^2} \right]$$

wurde im Anpassungsprogramm mit Hilfe von äquidistant angeordneten Stützstellen im Bereich  $\langle \Delta_Q \rangle \pm 2\sigma$  realisiert ( $\Delta_Q$  = Quadrupolaufspaltung des Grundzustandes).

## 2.2 Röntgenbeugung

Alle Proben wurden mittels Röntgenaufnahmen charakterisiert. Zur Strukturbestimmung wurden Röntgenmessungen an einem Zählrohrdiffraktometer durchgeführt. Alle supraleitenden Proben wurden zusätzlich mit hochauflösender Röntgenbeugung auf einem zweiten Diffraktometer untersucht.

### Standardröntgenbeugung zur Bestimmung der Gitterparameter

Alle Proben wurden mittels Pulverröntgenmessungen an einem Diffraktometer mit Bragg-Bretano Beugungsgeometrie ( $\Theta$ - $2\Theta$ -Scan) charakterisiert und auf Fremdphasen untersucht.

Bei dieser Methode wird die Probe relativ zur Primärstrahlrichtung um eine Achse senkrecht zur Beugungsebene gedreht. Dabei ist die Probe so orientiert, daß der Winkel  $\Theta$  zwischen Primärstrahl und Probenoberfläche gleich dem Winkel zwischen Probenoberfläche und gebeugtem Strahl ist. Das Zählrohr wird auf einem zweiten Kreis mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit wie die Probe bewegt. Daher sind bei dieser Beugungsgeometrie immer dieselbe Schar paralleler Netzebenen in Reflexionsstellung, d.h. nur die Körner tragen zur Reflexion bei, deren Netzebenen parallel zur Probenoberfläche sind. Als Röntgenquelle wurde eine Kupferröhre verwendet. Die Nachweisgrenze für Fremdphasen liegt bei diesem Diffraktometer bei etwa 5%.

Aus der Anpassung der absoluten Lage von mindestens 20 Beugungsreflexen im Bereich  $10^\circ \leq \Theta \leq 45^\circ$  wurden für jede Probe die Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf einem Computer berechnet. Als Eichsubstanz wurde KCl benutzt. Der relative statistische Fehler für die Gitterparameter war  $\leq 0.5\%$ . In der Kupferröhre wird sowohl  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ ) als auch  $\text{CuK}_{\alpha 2}$  ( $\lambda = 1.54433 \text{ \AA}$ ) Strahlung erzeugt. Da das Diffraktometer über keinen Monochromator verfügt und die Aufspaltung in  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  und  $\text{CuK}_{\alpha 2}$  Reflexe erst bei großen Winkeln aufgelöst wird, wurde im Anpassungsprogramm mit einer mittleren Wellenlänge ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) gerechnet. Diese ergibt sich als Summe aus den mit relativen Intensitäten gewichteten Wellenlängen von  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  und  $\text{CuK}_{\alpha 2}$ .

### Hochauflösende Röntgenbeugung

Für eine genaue Bestimmung des  $c/a$  Verhältnisses in den tetragonalen Proben aus der Aufspaltung der (200/020) und (006) Reflexe im Bereich  $22.5^\circ \leq \Theta \leq 24^\circ$  wurden alle supraleitenden Proben auf einem zweiten Diffraktometer mit Bragg-Brentano Beugungsgeometrie an einem Cu-Drehanodengenerator untersucht. Ein gebogener Quarz-Kristall (Monochromator) dient zur Trennung der  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  und  $\text{CuK}_{\alpha 2}$  Linien und zur Fokussierung des Primärstrahls. Die Winkelauflösung dieses Diffraktometers beträgt  $0.1^\circ$  für  $\Theta$  im Bereich zwischen  $10^\circ$  und  $50^\circ$  (bestimmt mit einem Ge-Einkristall). Aus der Lage des (200/020) und (006) Reflexes lassen sich direkt die Gitterparameter  $a$  bzw.  $c$  bestimmen:

$$(2.45) \quad \sin\Theta = \frac{\lambda}{2} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{1/2}$$

wobei  $\Theta$  = Winkel bei dem er Reflex auftritt und  $\lambda$  = Wellenlänge der verwendeten Strahlung ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ),  $h, k, l$  sind die Miller'schen Indizes des Reflexes.

Mit dieser Messung läßt sich das Verhältnis  $c/a$  mit großer Genauigkeit bestimmen, da systematische Fehler durch die Quotientenbildung eliminiert werden. Für alle Proben war der relative Fehler im  $c/a$  Verhältnis etwa 0.1%.

### 2.3 Messung der kritischen Sprungtemperatur $T_c$

Der Übergang zur Supraleitung (kritische Temperatur  $T_c$ ) wurde bei allen Proben induktiv durch Messung der temperaturabhängigen Wechselstromsuszeptibilität bestimmt. Für einige Proben wurde  $T_c$  zusätzlich resistiv durch Messung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes bestimmt.

#### Messung der Wechselstromsuszeptibilität

Die Wechselstromsuszeptibilität wurde bei allen Proben im Bereich  $4.2 \text{ K} \leq T \leq 150 \text{ K}$  gemessen. Die dafür verwendete Apparatur wird im folgenden beschrieben.

Als Probenhalter dient eine Kupferdose in der sich eine zylinderförmige, auf einen Teflonkörper aufgewickelte Spule aus Kupferdraht befindet. Am oberen Ende des Teflonkörpers ist eine temperaturgeeichte Siliziumdiode angebracht. Um einen guten Kontakt zwischen der Probe und der Diode zu gewährleisten, wird die Probe durch eine Teflonschraube gegen die Diode gedrückt.

Bei der Messung wird der Probenhalter von einem Schrittmotor in eine Heliumkanne gefahren. Die Ansteuerung erfolgt von einem Kleinrechner aus, in dem auch die Eichdaten der Diode und die Leermessung des Probenhalters gespeichert sind. Die Regelgröße ist die Temperatur. Die Spule im Probenhalter ist Teil eines Schwingkreises, der mit einer Frequenz von etwa 5 kHz betrieben wird. Beim Übergang zur Supraleitung ändert sich das magnetische Verhalten des Probenmaterials schlagartig. Es wird diamagnetisch. Da sich die Probe quasi als Kern in der Spule befindet, ändert sich die Induktivität der Spule und somit die Resonanzfrequenz des Schwingkreises. Diese Frequenzänderung wird von einem Frequenzdifferenzmesser erfaßt und in eine Spannung umgewandelt. Dabei handelt es sich jedoch um eine Relativmessung, da die Signalgröße u.a. von Größe und Form der Probe abhängt. Das von der Spule (Induktivität 10 mH) am Ort der Probe erzeugte Magnetfeld beträgt etwa 100 Oe. Dieses Feld ist deutlich

kleiner als das untere kritische Feld  $B_{c1}$  und führt gegenüber dem Effekt von Fe-Dotierung zu einer vernachlässigbaren Beeinflussung der Übergangstemperatur. Dieser induktiven Messung an Sinterproben liegt die Flußverdrängung durch die Induktion von Abschirmströmen an der Probenoberfläche beim Übergang zur Supraleitung zugrunde. Somit entspricht dieses Verfahren einer Abfrage des gesamten Probenvolumens, wenngleich es zuläßt, daß innere nicht-supraleitende Bereiche ebenfalls abgeschirmt und deshalb nicht erfaßt werden. Trotzdem reagiert dieses Verfahren sehr empfindlich auf Material-Inhomogenitäten. Diese äußern sich durch breite, mehrstufige Übergänge, entsprechend mehreren supraleitenden Phasen. In der Regel wurden kompakte Probenstücke beliebiger Geometrie von etwa 200-300 mg Masse gemessen.

Bei der induktiven Messung an Pulvern wird jedes einzelne Pulverteilchen abgefragt. Der Übergang in den supraleitenden Zustand ist erst vollständig, wenn jedes Teilchen supraleitend geworden ist und durch seine eigenen Oberflächenströme abgeschirmt wird. Daher wurden einige Proben zusätzlich als Pulver gemessen. Die Übergänge waren nach wie vor deutlich ausgeprägt und im Vergleich zum Bulk-Material nur geringfügig verbreitert.

#### Messung des elektrischen Widerstands

Der elektrische Widerstand wurde bei einigen Proben im Temperaturbereich  $4.2 \text{ K} \leq T \leq 250 \text{ K}$  mit dem sogenannten Strom-Spannungsverfahren gemessen. Dafür wird aus der Probe ein rechteckiges Stück von etwa  $2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$  herausgeschnitten und an vier Punkten mit Silberpaste kontaktiert. Durch die Probe wird ein konstanter Strom von  $0.2 \text{ A/cm}^2$  geschickt und der Spannungsabfall als Funktion der Temperatur gemessen. Beim Übergang zur Supraleitung verschwindet der elektrische Widerstand des Materials und die an der Probe liegende Spannung fällt auf Null.

Da der Meßstrom einen Weg in der Probe nimmt, der Körner und Brücken mit den besten supraleitenden Eigenschaften verbindet, werden Probenanteile mit schlechteren Supraleitungseigenschaften nicht erfaßt. Daher sind resistiv bestimmte Sprungtemperaturen im Vergleich zu induktiven Messung immer etwas höher und die Übergänge schärfer. Für die resistive Messung wurde dieselbe Apparatur benutzt wie für die Messung der Wechselstromsuszeptibilität. Als Probenhalter wurde ein einfacher Kupferblock verwendet, auf den die Probe mit Wärmeleitpaste aufgeklebt wurde.



## 2.4 Quantitative Sauerstoffbestimmung

Die kritische Sprungtemperatur  $T_c$  ist sehr empfindlich abhängig vom Sauerstoffgehalt z. Sauerstoffdefizit ( $z \leq 6.8$ ) führt zu einer raschen Unterdrückung der Supraleitung /30/. Daher wurde der Sauerstoffgehalt in allen oxidierten Proben quantitativ bestimmt. In den meisten Fällen mit Jodometrie, an einigen Proben spektro-chemisch. Der Sauerstoffgehalt reduzierter Proben wurde indirekt über den Gewichtsverlust bestimmt.

### 2.4.1 Jodometrie

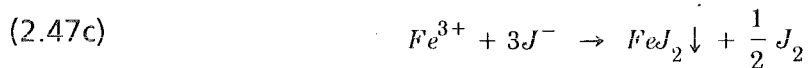
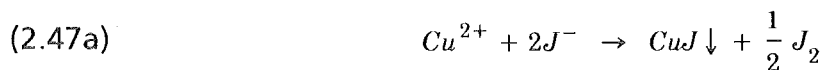
Grundlagen und Anwendungen der Jodometrie sind in /31/ beschrieben. Die Vielseitigkeit der Jodometrie beruht einerseits auf der oxidierenden Wirkung des elementaren Jods, andererseits auf der reduzierenden Wirkung des Jodidions. Der grundlegende Vorgang ist vollkommen umkehrbar



Mit der Jodometrie läßt sich der Sauerstoffgehalt über die mittlere Oxidationszahl des Kupfers bestimmen. Lengeler et al. haben mit XPS-Messungen (Röntgeninduzierte Photoemission) aus dem Vergleich der K-Kanten von Y in  $YCuO_2$  und  $Y_2O_3$  und der  $L_{III}$  Kanten von Barium in  $BaO$  und  $BaZrO_3$  die Wertigkeiten von Y und Ba in  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  auf 3 bzw. 2 bestimmt /32/. Darüber hinaus hat Mößbauerspektroskopie mit  $^{155}Gd$  an  $GdBa_2Cu_3O_{7.8}$  gezeigt, daß das Gadolinium als Ion mit der Ladung +3 vorkommt /33/. Liegt Sauerstoff als  $O^{2-}$  vor, so müssen die drei Kupfer die Ladung +7 aufbringen, dies entspricht einer mittleren Oxidationszahl von  $+2\frac{1}{3}$  pro Kupfer, da die Verbindung insgesamt neutral sein muß.

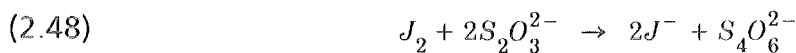
### Experiment

Das bei der Sauerstoffanalyse der Hochtemperatursupraleiter übliche Zweischrittverfahren /34/ ist in modifizierter Form auf mit Fe dotierte Verbindungen anwendbar. Dazu gibt man etwa 2g KJ in 50 ml dreiprozentige Salzsäure und fügt dann etwa 100 mg feinzermörsertes Probenmaterial zu. Folgende Reduktionsvorgänge laufen ab



Mit dieser Methode lassen sich also  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  nachweisen.

Das gebildete Jod wird quantitativ durch Titration mit einer 0.1 normalen Natriumthiosulfatlösung nachgewiesen. Als Indikator wird Stärke verwendet



Der Endpunkt der Titration, durch einen deutlichen Farbumschlag gekennzeichnet, ist erreicht, wenn alles Jod verbraucht ist. Für jede untersuchte Probe wurde dieses Verfahren dreimal durchgeführt.

Der relative Fehler war kleiner als 0.6%.

### Auswertung

Der molare Anteil des eingewogenen  $\text{Cu}^{2+}$  (CS) und  $\text{Fe}^{3+}$  (FS) an der Ausgangsverbindung läßt sich wie folgt berechnen

$$(2.49a) \quad \text{CS} = \frac{W_{AG}}{M} \cdot 3(1-x) [\text{Mol}]$$

$$(2.49b) \quad \text{FS} = \frac{W_{AG}}{M} \cdot 3x [\text{Mol}]$$

Dabei ist  $W_{AG}$  das Gewicht der pulverförmigen Ausgangsverbindung mit molarer Masse  $M$  nach dem Zermösern und  $x$  ist der Fe Gehalt.

Sei  $W_s$  das Gewicht des Probestückchens bei der Jodometrie, so beträgt der Massenanteil des  $\text{Cu}^{2+}$  ( $W_c$ ) und des  $\text{Fe}^{3+}$  ( $W_F$ ) in diesem Stückchen

$$(2.50a) \quad W_c = \frac{W_s}{W_{AP}} \cdot \text{CS} \cdot 63.54 \frac{\text{g}}{\text{mol}} [\text{g}]$$

$$(2.50b) \quad W_F = \frac{W_s}{W_{AP}} \cdot FS \cdot 55.847 \frac{g}{mol} [g]$$

$W_{AP}$  ist das Gewicht der Probe nach der Präparation.

Mit Gleichungen (2.47a) bis (2.47c) und Gleichung (2.48) kann man zeigen, daß 1 ml Thiosulfat 6.354 mg an  $Cu^{2+}$  und 5.585 mg an  $Fe^{3+}$  entsprechen. Der bei der Jodometrie gemessene Verbrauch an Thiosulfat wird an den auf die Reduktion von Fe zurückgehenden Anteil korrigiert und läßt sich dann in einen Massenanteil  $W_{cc}$  von  $Cu^{2+}$  und  $Cu^{3+}$  umrechnen. Aus dem Verhältnis von eingewogenem  $Cu^{2+}$  und nachgewiesenem  $Cu^{2+}$  und  $Cu^{3+}$  läßt sich der Sauerstoffgehalt  $z$  der Probe bestimmen

$$(2.51) \quad z = \frac{3 \frac{W_{cc}}{W_c} + 10}{2}$$

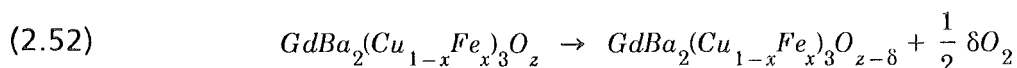
Für die Jodometrie ist es nicht von Bedeutung, ob das Kupfer tatsächlich als  $Cu^{2+}$  und  $Cu^{3+}$  in der Verbindung vorkommt, oder ob statt dessen alles Kupfer  $Cu^{2+}$  ist und dafür Löcher am Sauerstoff sind, wie von Nücker et al. berichtet wurde /35/, da in diesem Fall  $O^-$  von  $J^-$  zu  $O^{2-}$  reduziert wird.

#### 2.4.2 Die Spektro-Chemische Analyse

An einer Reihe von Proben wurde der Sauerstoffgehalt am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart spektro-chemisch bestimmt. Es handelt sich dabei um eine Hochtemperaturreduktion bei 3000°C in einem Graphittiegel in Heliumatmosphäre. Dabei zerfällt die Verbindung vollständig. Das gebildete CO wird aus der Apparatur gespült und mit Infrarotstrahlung detektiert. Für jede Probe wurden drei Messungen durchgeführt. Der statistische Fehler lag bei 1% vom Endwert.

#### 2.4.3 Sauerstoffbestimmung an reduzierten Proben

Ist der Sauerstoffgehalt der Probe vor der Reduktion bekannt, so läßt sich unter der Annahme, daß der Massenverlust bei der Reduktion rein auf der Abgabe von Sauerstoff beruht, der Sauerstoffverlust bzw. der Sauerstoffgehalt der Probe nach der Reduktion berechnen. Die Reduktion läßt sich durch folgende chemische Gleichung beschreiben



wobei  $z$  = Sauerstoffgehalt der Probe vor der Reduktion,  $\delta$  = Sauerstoffverlust. Sei  $M_B$  die molare Masse der Verbindung  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_z$  und  $M_A$  die molare Masse der Verbindung  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{z-\delta}$ , dann gilt für  $M_A$  und  $M_B$

$$(2.53a) \quad M_B = \left\{ 622.55 - 23.079x + 15.9994z \right\} [\text{g/Mol}]$$

$$(2.53b) \quad M_A = \left\{ 622.55 - 23.079x + 15.9994(z-\delta) \right\} [\text{g/Mol}]$$

Der Massenverlust  $\Delta W$  bei der Reduktion sei gegeben durch

$$(2.54) \quad \Delta W = K(M_B - M_A) [\text{g}]$$

wobei  $K$  = Anzahl der Mole. Die Masse der Probe (in Gramm) vor der Reduktion sei  $W_B$  mit  $W_B = K \cdot M_B$ . Durch Einsetzen von (2.53a) und (2.53b) in (2.54) erhält man für den Sauerstoffverlust  $\delta$

$$(2.55) \quad \delta = \frac{\frac{\Delta W}{W_B} \left( 622.25 - 23.079x + 15.9994z \right)}{15.9994}$$

Die zur Bestimmung des Massenverlustes verwendete Mikrowaage hatte eine Genauigkeit von 0.1 mg, dies entspricht einem relativen Fehler von 1% für  $\delta$ .

## 2.5 Quantitative Bestimmung des Fe-Gehaltes und Identifikation möglicher Verunreinigungen mittels EDX und AAS

Eine ganze Reihe von Proben wurden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX, Energy Dispersive X-ray) und Atomabsorptionsspektrophotometrie (AAS) im Kernforschungszentrum am ITP bzw. IMF untersucht.

Bei der EDX-Analyse nutzt man die bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls eines Rasterelektronenmikroskops mit der Probe entstehenden Röntgenquanten aus. Diese ergeben sich aus den unelastischen Streuprozessen. Durch auftreffende Primärelektronen auf Elektronen des Probenmaterials

entstehen Löcher, die durch Elektronen weiter außen liegender Schalen ersetzt werden. Bei diesem Elektronenübergang wird elementspezifische Röntgenstrahlung emittiert, die man anhand ihrer Energie identifizieren kann. Man unterscheidet mehrere charakteristische Linien eines Elements, je nachdem, welche die elektronenliefernde und welche die elektronenempfangende Schale ist. Die erzeugten Röntgenstrahlen werden mit einem Halbleiterdetektor nachgewiesen und die ankommenden Impulse in einem dem Detektor nachgeschalteten Vielkanalanalysator nach ihrer Impulshöhe sortiert (Impulshöhenspektrum).

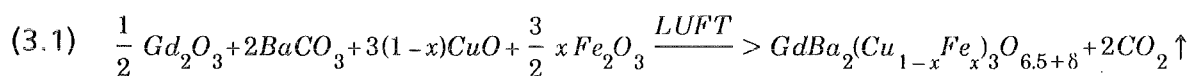
Bei der AAS-Analyse beobachtet man Wechselwirkungserscheinungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Atomen. Stimmt die Energie des eingestrahlt Lichtes mit einem erlaubten Übergang in der Elektronenhülle bestimmter Atome der untersuchten Probe überein, so erfolgt Resonanzabsorption bei einer für jedes Element spezifischen Wellenlänge. Für die Analyse wird die Probe in Lösung gebracht und anschließend verdampft. Die für hohe Absorptionswerte notwendigen schmalen Linien erzeugt man mittels Hohlkathoden. Überlicherweise benötigt man für jedes Element eine spezielle Hohlkathodenlampe. Zur Aussonderung der Resonanzlinie dienen Monochromatoren. Meßgröße zur Konzentrationsbestimmung ist die Extinktion  $E = \log(I_0/I)$ , wobei  $I_0$  = Lichtintensität bei Einsprühen von destilliertem Wasser,  $I$  = desgl. bei eingesprühter Probe. Gehalte von 1 ppm und weniger mit relativen Standardabweichungen von 2-3% können bestimmt werden.

### 3. PROBENPRÄPARATION

Für diese Arbeit wurden Proben der Verbindung  $GdBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_z$  mit Fe Gehalt  $x=0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.18$  und  $0.25$  und Sauerstoffgehalt  $z$  im Bereich  $6.0 \leq z \leq 7.1$  präpariert. Um eine optimale Homogenität der Proben zu erreichen, wurden Versuche mit verschiedenen Verfahren sowohl hinsichtlich der Präparationstechnik als auch der Sintertemperaturen und -zeiten durchgeführt. Für jedes  $x$  wurden zunächst zwei Proben hergestellt. Je eine Probe wurde präpariert ähnlich der allgemein üblichen, klassischen Methode /2/ (fortwährend SCP genannt, nach Standard Ceramic Procedure) und eine weitere mittels einer Vorreaktion (PRM, nach Pre-Reaction Method). Ausgangsmaterialien waren in beiden Fällen kommerziell erhältliche, feine Pulver von  $Gd_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  und  $Fe_2O_3$  mit einem Reinheitsgrad von 99.99% oder besser. Um die Pulver möglichst wasserfrei zu halten, wurden sie in einem Trockenschrank bei  $120^\circ C$  aufbewahrt.  $Gd_2O_3$  und insbesondere  $BaCO_3$  sind sehr hygroskopisch. Alle Proben wurden in einem programmgesteuerten, resistiv geheizten Rohrofen der Firma Leybold prozessiert.

#### 3.1 Die klassische Methode

Die in dieser Arbeit angewandte Modifikation der klassischen Methode gliedert sich in zwei Schritte. Beim ersten Schritt (Kalzinierung) handelt es sich um die Festkörperreaktion der stöchiometrisch festgelegten Menge von  $Gd_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  und  $Fe_2O_3$  gemäß

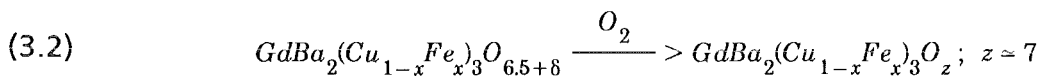


Um eine möglichst homogene Ausgangsmischung zu bekommen, wurden zuerst  $CuO$  und  $Fe_2O_3$  gemischt und in einem Handmörser etwa eine Stunde lange gemörsert. Dann wurden  $Gd_2O_3$  und  $BaCO_3$  in kleinen Mengen nach und nach dazugegeben und das ganze weitere zwei Stunden gemörsert. Die erhaltene Mischung von etwa 6g wurde in einen  $Al_2O_3$  Tiegel gefüllt und in einem resistiv geheizten Rohrofen mit  $10^\circ C/min$  auf  $935^\circ C$  in Luft aufgeheizt, 72 Stunden bei  $935^\circ C$  gesintert, mit  $0.5^\circ C/min$  auf  $675^\circ C$  abgekühlt, 12 Stunden bei  $675^\circ C$  getempert, mit  $1^\circ C/min$  auf  $260^\circ C$  abgekühlt und dem Ofen entnommen. Anschließend wurde das zusammengesinterte schwarze Pulver sorgfältig

zermörsert und für den folgenden zweiten Schritt (Sinterung) in 3 Pellets von je etwa 2g gepreßt, welche jeweils gemäß einer der drei folgenden Behandlungen im Sauerstofffluß gesintert wurden:

- (i) Aufheizen mit 10°C/min auf 950°C, 60 Stunden Sintern bei 950°C, Abkühlung auf 675°C mit 1°C/min, 24 Stunden Tempern bei 675°C, Abkühlung auf 260°C mit 1°C/min.
- (ii) Aufheizen auf 950°C wie bei (i), Sintern bei 950°C nur für 20 Stunden, Abkühlung direkt auf 260°C mit 1°C/min.
- (iii) wie bei (ii), aber Sintertemperatur ist 985°C.

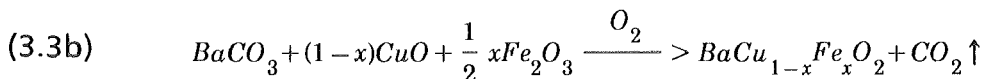
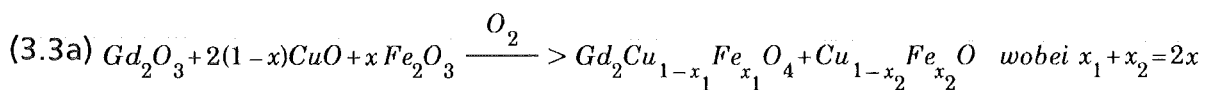
Während der erste Schritt, die Kalzinierung, in erster Linie zur Bildung der Verbindung und zur Karbonatfreisetzung dient, folgt im zweiten Schritt, der Sinterung, die Verdichtung und Homogenisierung des Materials. Die Körner wachsen und backen zusammen. Außerdem erfolgt die vollständige Beladung mit Sauerstoff



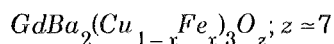
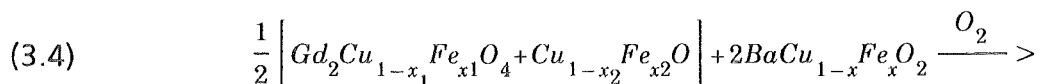
### 3.2 Präparation mit Vorreaktion

Die von Chunlin et al. /36/ vorgeschlagene alternative Methode zur Herstellung der reinen Y-Ba-Cu-O Verbindung wurde weiterentwickelt und in modifizierter Form auf mit Fe dotierte Gd-Ba-Cu-O Verbindungen angewandt.

Auch diese Präparation erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Schritt werden die Gd und Ba Kuprate hergestellt



Die Ausgangsmaterialien wurden sorgfältig gemörsert wie unter Abschnitt 3.1 beschrieben und in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tiegeln im Sauerstofffluß auf 950°C mit 10°C/min aufgeheizt, 20 Stunden bei 950°C gehalten, mit 1°C/min auf 300°C abgekühlt und dem Ofen entnommen. Die Reaktionsprodukte wurden gemörsert und für den zweiten Schritt gemäß folgender Gleichung gemischt



Die Mischung wurde in Pellets gepreßt, welche im zweiten Schritt wie unter 3.1 beschrieben jeweils einer der drei Sinterbehandlungen im Sauerstofffluß ausgesetzt wurden.

### 3.3 Herstellung von Proben mit Sauerstoffdefizit

Proben, die wie unter 3.1 und 3.2 beschrieben präpariert wurden, haben nach dem zweiten Schritt einen Sauerstoffgehalt  $z \approx 7$ . Durch Erhitzen auf über  $400^\circ\text{C}$  in einer Atmosphäre mit Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2) < 1$  bar läßt sich Sauerstoff aus der 1-2-3 Verbindung her austreiben und zwar handelt es sich dabei um den Sauerstoff in den Cu-O-Cu-Ketten (sogenannter O(4)-Platz) /37/. Für die undotierte Verbindung kann man so den Sauerstoffgehalt erniedrigen bis auf  $z \approx 6$ , darunter fängt das Material an sich zu zersetzen. Im Falle der teilweisen Substitution von Cu durch Fe sind zur Entnahme der gleichen Menge von Sauerstoff höhere Temperaturen, niedrigere Partialdrücke  $p\text{O}_2$  und längere Temperzeiten notwendig, da Fe schwerer zu reduzieren ist als Cu.

Für diese Arbeit wurden zur Reduktion der Proben zwei unterschiedliche Verfahren angewandt. Vollständig beladene Proben mit einem Sauerstoffgehalt  $z \approx 7$  wurden jeweils im Vakuum als auch in Stickstoffatmosphäre reduziert. Bei der Reduktion im Vakuum wurde die Probe in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Tiegel in einem auf  $P \leq 10^{-5}$  mbar evakuierten Quarzglasrohr mit  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $600^\circ\text{C}$  erhitzt, einige Stunden bei  $600^\circ\text{C}$  getempert, mit  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $200^\circ\text{C}$  abgekühlt und entnommen. Während des ganzen Prozesses wurde der Druck im Quarzrohr auf  $P \leq 10^{-5}$  mbar gehalten.

Für die Reduktion in Stickstoffatmosphäre wurden die Proben in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr mit  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  im Stickstofffluß auf  $950^\circ\text{C}$  aufgeheizt, etwa zwei Tage bei  $950^\circ\text{C}$  gesintert, aus dem Ofen gezogen und in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Anschließend wurden die Proben in einem Exsikkator unter Vorvakuum getrocknet.



#### 4. CHARAKTERISIERUNG UND ANALYSENRESULTATE DER VERBINDUNG $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_z$ , $0 \leq x \leq 0.25$

Alle Proben, über die in dieser Arbeit berichtet wird, wurden nach jedem Präparationsschritt geröntgt und die Beugungsdiagramme sorgfältig auf Verunreinigungen und Fremdphasen wie  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$  (die sogenannte grüne Phase)  $\text{GdFeO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{BaCuO}_2$  untersucht. Bei Auftreten einer oder mehrerer dieser Phasen im Beugungsdiagramm wurde das Material gründlich zermörsert und die vorhergehende Sinterbehandlung noch einmal durchgeführt. Dies wurde solange wiederholt, bis alle Fremdphasen verschwunden waren. Die Nachweisgrenze des verwendeten Diffraktometers für Fremdphasen kann auf etwa 5% Intensität, bezogen auf den Hauptreflex der 1-2-3 Verbindung, abgeschätzt werden. Obwohl alle Proben einphasig zu sein schienen, wurde mit  $^{155}\text{Gd}$ -Mößbauerspektroskopie bei einigen Vorversuchsproben im Spektrum eine zweite Komponente mit einer relativen Intensität von etwa 1% gefunden. Diese Komponente entspricht Gd auf Ba-Plätzen.

Eine Reihe von Proben wurden auf ihre Zusammensetzung, insbesondere des Fe-Gehaltes, mit EDX (Energy Dispersive X-Ray) im Kernforschungszentrum am ITP untersucht. In allen Fällen entsprach die Stöchiometrie der nominellen Zusammensetzung. Ein kritischer Punkt bei der Präparation der Hochtemperatursupraleiter ist die Wahl des Tiegelmaterials. Wie in dieser Arbeit werden im allgemeinen hochgeglühte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel verwendet (Al23). Dabei kann es besonders bei der Einkristallzucht zur Inkorporation von nicht unerheblichen Mengen von Al kommen /38/. Das Al wird größtenteils auf dem sogenannten Cu(1)-Platz eingebaut (s.u.) und erniedrigt die kritische Sprungtemperatur  $T_c$  in ähnlicher Weise wie das Fe /39/. Daher wurde der Al-Gehalt in einigen Proben mit AAS (Atomabsorptionsspektrophotometrie) im Kernforschungszentrum am IMF quantitativ bestimmt. Bei allen untersuchten Proben war der festgestellte Al-Gehalt kleiner als 0.1 at%.

##### 4.1 Oxidierte Proben: $6.9 \leq z \leq 7.1$

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die präparierten Proben mit einem Fe-Gehalt  $x$  im Bereich  $0 \leq x \leq 0.25$  /40/. Der Sauerstoffgehalt  $z$  wurde mit zwei Verfahren bestimmt (siehe Abschnitt 2.4). Die Präparationstechniken SCP und PRM sind in Kapitel 3 beschrieben. Der Mittelpunkt  $\langle T_c \rangle$  und die 10%-90%-Breite  $\Delta T_c$  des

Tabelle 2: Zusammenstellung der Ergebnisse für Proben der Verbindung  $GdBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_z$  mit einem Fe-Gehalt  $x$  im Bereich  $0 \leq x \leq 0.25$  und Sauerstoffgehalt  $z = 7$ . Einzelheiten sind im Text erläutert.

X [%]	z		Preparation Parameters			$\langle T_c \rangle$		$\Delta T_c$	c/3a $\pm 0.0010$
	SCA $\pm 0.07$	IOD $\pm 0.04$	Technique	Sinter-Conditions		[K] $\pm 1$	[K] $\pm 1$		
				Time [hrs]	Temp. [°C]				
0	6.93	6.99	PRM	20	950	94	1	1.0076	
3	6.92	-	SCP	60	950	86	4	1.0067	
	-	6.94	PRM	20	950	75	4	1.0054	
6	6.99	7.00	SCP	60	950	55	6	1.0053	
	7.01	-	PRM	60	950	46	5	1.0013	
	6.87	-	SCP	12	950	42	4	1.0028	
	-	6.91	PRM	20	985	41	4	< 1.0010	
	-	6.90	PRM	20	950	35	6	< 1.0010	
9	6.91	-	SCP	60	950	45	5	1.0041	
	6.91	6.99	PRM	60	950	43	4	1.0035	
	-	7.00	SCP	20	985	41	4	1.0038	
	-	6.98	PRM	20	985	40	5	1.0031	
	7.04	-	PRM	20	950	38	5	1.0029	
	-	-	PRM	20	950	28	8	< 1.0010	
12	-	7.03	SCP	60	950	29	6	1.0027	
	-	6.99	PRM	60	950	26	8	1.0023	
	-	6.95	SCP	20	950	24	6	1.0018	
	-	6.98	SCP	20	985	21	3	< 1.0010	
	-	6.99	PRM	20	985	21	6	< 1.0010	
	6.93	6.99	PRM	20	950	12	7	< 1.0010	
15	-	-	PRM	20	985	< 5	-	< 1.0010	
18	-	7.06	PRM	20	985	< 5	-	< 1.0010	
25	-	7.10	PRM	20	950	< 5	-	< 1.0010	

Übergangs zur Supraleitung wurden durch Messung der Wechselstromsuszeptibilität bestimmt und das Verhältnis der Gitterparameter  $c/3a$  aus der Aufspaltung der (200/020) und (006) Reflexe berechnet. Die  $T_c$ -Sprünge sind im Vergleich mit der Literatur selbst für  $x=0.12$  noch relativ schmal, unabhängig von den Präparationsbedingungen (s. Tabelle 2). Dies zeigt die gute Homogenität der Proben. Inhomogenitäten äußern sich bei der induktiven Messung durch breite, mehrstufige Übergänge (Einzelheiten siehe Abschnitt 2.3).

Mit zunehmendem Fe-Gehalt wird die Supraleitung immer stärker unterdrückt und für  $x \geq 0.15$  wurde bis 4.2 K keine Supraleitung mehr gefunden. In Abb. 8 sind Beispiele für Widerstands- und Wechselstromsuszeptibilitätskurven als Funktion der Temperatur dargestellt. Der Sauerstoffgehalt  $z$  ist für  $0 \leq x \leq 0.12$  bei etwa 7 praktisch konstant und nimmt erst zu für  $x > 0.12$ . Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, ergibt sich bei konstantem Fe-Gehalt  $x$  (und Sauerstoffgehalt  $z=7$ ), abhängig von

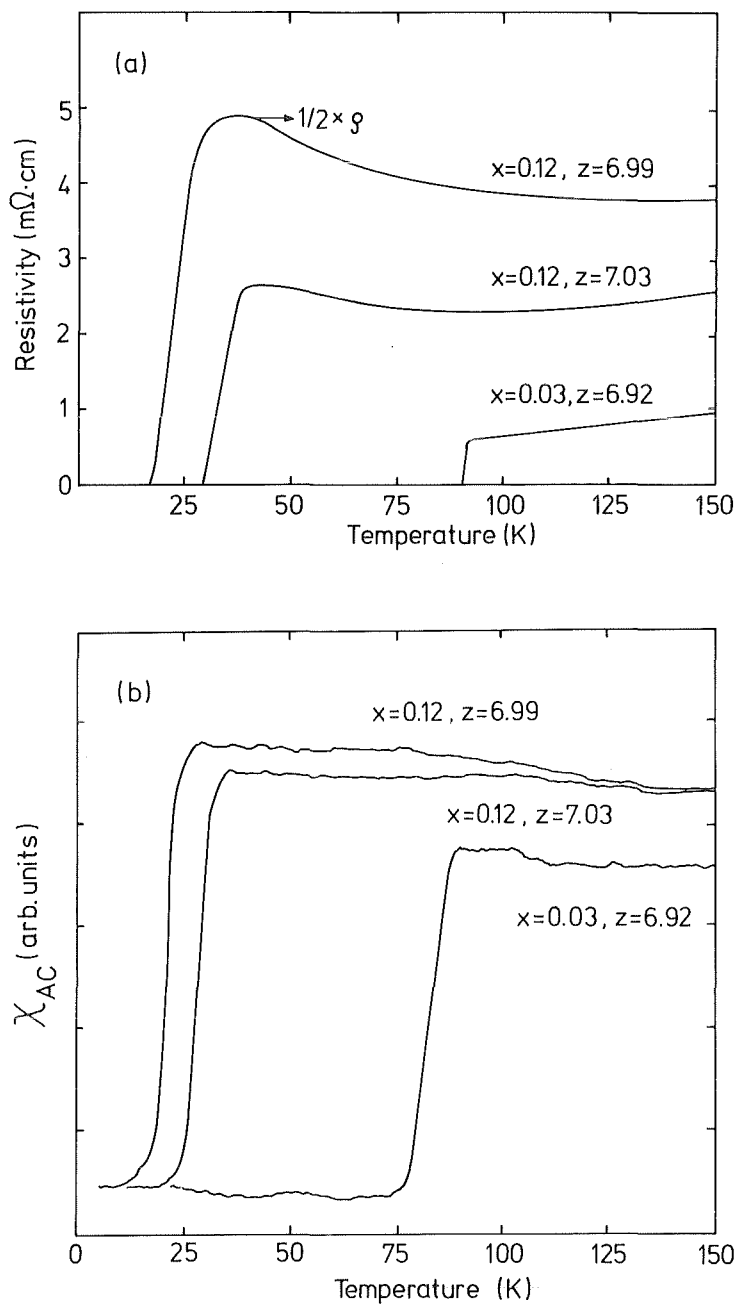


Abb. 8: Beispiele für den Verlauf des (a) elektrischen Widerstandes und (b) der Wechselstromsuszeptibilität als Funktion der Temperatur für die Verbindung  $GdBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_z$ . Wie für die zwei Proben mit Fe-Gehalt  $x=0.12$  dargestellt, ist der Widerstand im Normalzustand bei gegebenem Fe-Gehalt bei der Probe mit dem niedrigeren  $T_c$  immer größer als bei der Probe mit dem höheren  $T_c$ .

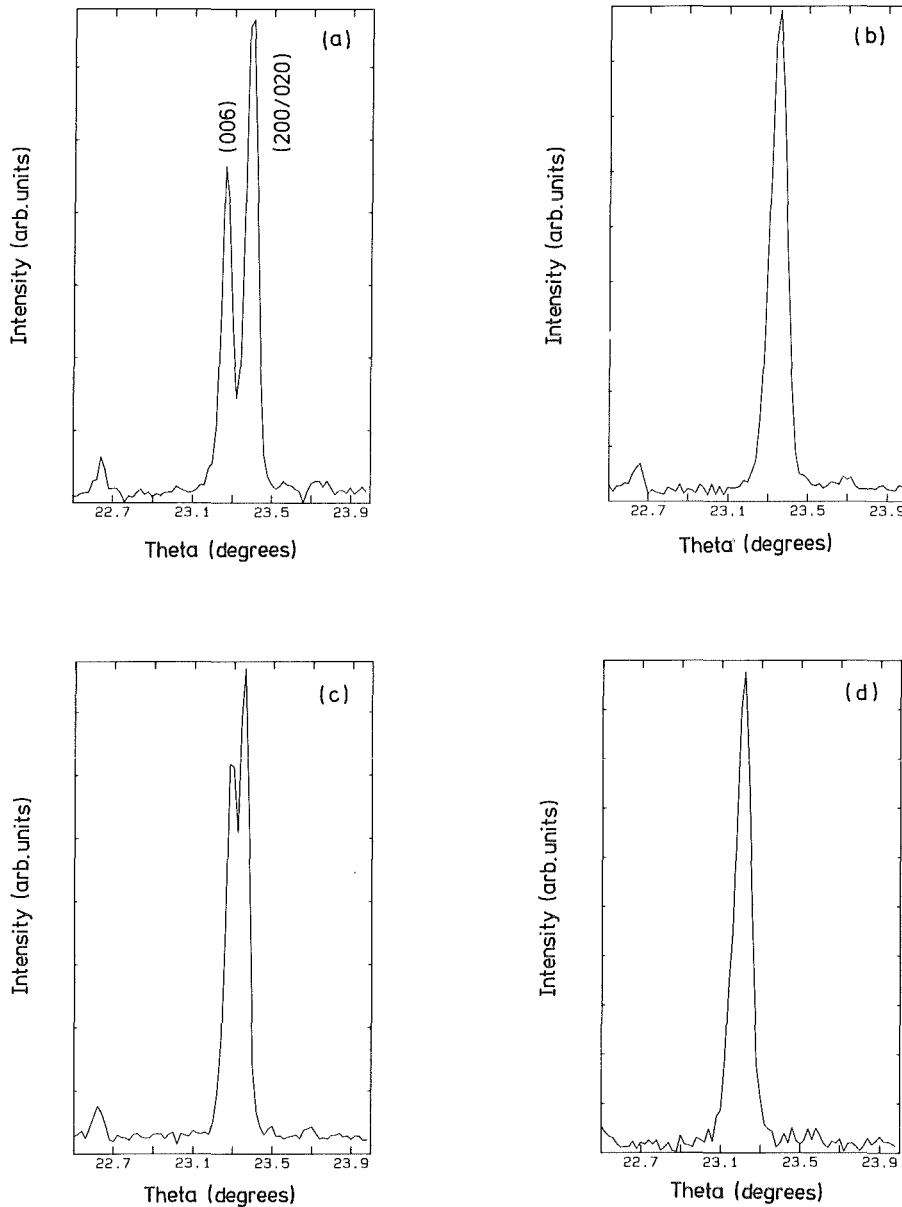
Präparationsparametern, immer ein ganzer Bereich von Sprungtemperaturen  $\langle T_c \rangle$ . So beträgt z.B. für  $x=0.06$  die höchste Sprungtemperatur 55 K, die tiefste 35 K. Die folgenden Zusammenhänge zwischen  $T_c$ -Werten und Präparationsparametern sind erkennbar:

- SCP-Proben, die bei 950°C 60 Stunden im Sauerstofffluß gesintert wurden, haben die höchsten  $T_c$ -Werte
- PRM-Proben, die bei 950°C 20 Stunden im Sauerstofffluß gesintert wurden, haben die tiefsten  $T_c$ -Werte
- Sintern im Sauerstofffluß bei 985°C führt bei SCP- und PRM-Proben zu verhältnismäßig tiefen  $T_c$ -Werten.
- Bei PRM-Proben sind die  $T_c$ -Werte meistens tiefer als bei SCP-Proben.

Im Vergleich mit Literaturdaten liegen die höchsten  $T_c$ -Werte zwischen denen von Ref. /41/ und /42/, unterhalb der "oberen Grenze", die von T.J. Kistenmacher postuliert wurde /10/. Die tiefsten  $T_c$ -Werte dagegen liegen für  $x \geq 0.06$  auf der "unteren Grenze" von Ref. /10/. Der Widerstand im Normalzustand für eine Probe mit tiefem  $T_c$  ist immer größer als bei einer Probe mit gleichem Fe-Gehalt und höherem  $T_c$  (siehe Abb. 8a).

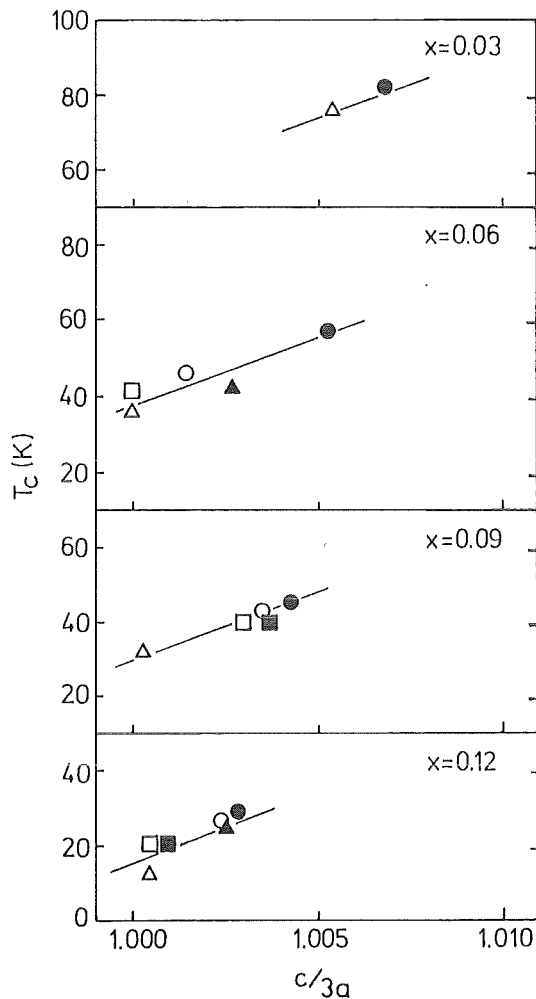
Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, besteht eine Korrelation zwischen  $T_c$  und Strukturparametern bei gegebenem Fe-Gehalt  $x$ : Je größer  $T_c$ , desto größer ist das Verhältnis  $c/3a$  ( $x = \text{const.}$ ). In Abb. 9 sind Ergebnisse der hochauflösenden Röntgenbeugung im Winkelbereich  $22.5 \leq \Theta \leq 24^\circ$  dargestellt. Bei gegebenem Fe-Gehalt  $x$  ist die Aufspaltung in (006)- und (200/020)-Reflexe bei den Proben mit dem jeweils höheren  $T_c$  bei gegebenem Fe-Gehalt (Abb. 9a und c) deutlich erkennbar, wogegen bei den Proben mit dem tieferen  $T_c$  die Aufspaltung in den dargestellten Fällen so weit reduziert ist, daß sie nicht mehr aufgelöst werden kann. Dann gilt  $c \approx 3a$ . Die Korrelation zwischen  $T_c$  und dem  $c/3a$  Verhältnis ist in Abb. 10 dargestellt. Für jede untersuchte Fe-Konzentration  $x$  ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Unterschiedliche  $T_c$ -Werte und - damit korreliert -  $c/3a$  Verhältnisse lassen sich bei gegebenem Fe-Gehalt durch Variation der Präparationsparameter einstellen.

Die Variation der Gitterparameter mit steigendem Fe-Gehalt  $x$  zeigt Abb. 11. Die Werte von Proben mit dem höchsten  $T_c$  bei gegebenem Fe-Gehalt liegen auf den durchgezogenen Kurven. Der Trend dieser Kurven ist mit denen von Fe-dotiertem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  vergleichbar /41/. Allerdings sind die Kurven bei der Gd-Verbindung



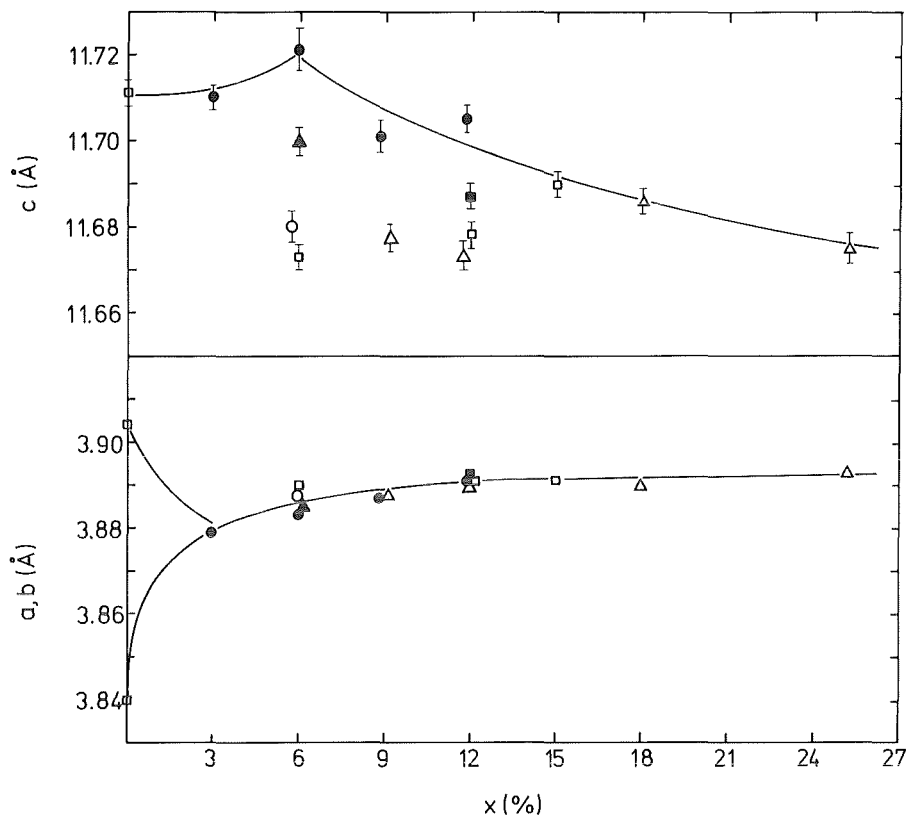
**Abb. 9:** Hochauflösende Röntgenbeugung im Bereich  $22.5^\circ \leq \Theta \leq 24.0^\circ$  zur Untersuchung der Aufspaltung der (006) und (200/020) Reflexe. Obere Reihe: Fe-Gehalt  $x = 0.06$ , (a) SCP Probe, 60 Stunden bei  $950^\circ\text{C}$  gesintert,  $\langle T_c \rangle = 58$  K, (b) PRM Probe, 20 Stunden bei  $985^\circ\text{C}$  getempert,  $\langle T_c \rangle = 41$  K. Untere Reihe: Fe-Gehalt  $x = 0.12$ , (c) SCP Probe, 60 Stunden bei  $950^\circ\text{C}$  gesintert,  $\langle T_c \rangle = 29$  K, (d) SCP Probe, 20 Stunden bei  $985^\circ\text{C}$  gesintert,  $\langle T_c \rangle = 21$  K.

im Vergleich zur Y-Verbindung systematisch um  $\delta_a = \delta_c \approx 0.02$  Å zu größeren Werten verschoben. Dies wird offenbar durch den etwas größeren Ionenradius von Gd verursacht /43/.



**Abb. 10:**  
 Korrelation zwischen Übergangstemperaturen  $T_c$  und dem  $c/3a$  Verhältnis der Gitterparameter bestimmt mit hochauflösender Röntgenbeugung. Für jede untersuchte Fe-Konzentration  $x$  im Bereich  $0.03 \leq x \leq 0.12$  ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Die verschiedenen Symbole stehen für unterschiedliche Präparationsbedingungen. Offene Symbole: PRM Proben, volle Symbole: SCP Proben. Sintertemperatur /-zeit im Sauerstofffluß:  
 Kreise =  $950^\circ\text{C} / 60$  Stunden,  
 Dreiecke =  $950^\circ\text{C} / 20$  Stunden,  
 Quadrate =  $985^\circ\text{C} / 20$  Stunden.

Für  $x \geq 0.03$  sind die Proben tetragonal ( $a=b$ ) und der Gitterparameter  $a$  bleibt praktisch innerhalb der Fehlergrenzen konstant, dagegen streuen die Werte für den Gitterparameter  $c$  bei gegebenem Fe-Gehalt  $x$  über einen ganzen Bereich. Daraus folgt, daß die Variation im  $c/3a$  Verhältnis bei konstantem Fe-Gehalt auf die Variation des Gitterparameters  $c$  zurückzuführen ist. Die lineare Korrelation zwischen  $T_c$  und  $c/3a$ , wie sie in Abb. 10 dargestellt ist, gilt jedoch nur bei gegebenem Fe-Gehalt, da derselbe  $c/3a$  Wert bei Proben mit unterschiedlichem Fe-Gehalt vorkommen kann, wobei allerdings  $T_c$  mit zunehmendem Fe-Gehalt abnimmt. Andererseits gibt es auch Proben, bei denen im Vergleich zu Proben mit geringerem Fe-Gehalt sowohl höhere  $T_c$ -Werte als auch größere  $c/3a$  Verhältnisse gemessen wurden. Dies wird durch die Ergebnisse für  $x=0.06$  und  $x=0.09$  in Tabelle 2 belegt.

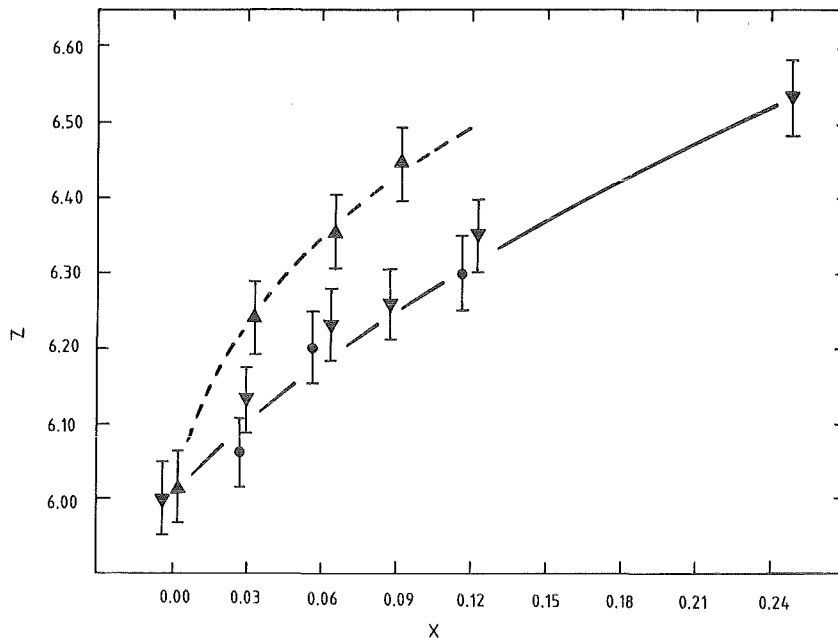


**Abb. 11:** Die Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  als Funktion der Fe-Konzentration. Die Bedeutung der Symbole ist in der Bildunterschrift von Abb. 10 erläutert.

Durch unterschiedliche Nachbehandlungen lassen sich aber auch bei ein- und derselben Probe nacheinander verschiedene  $T_c$ -Werte und, damit korreliert,  $c/3a$  Verhältnisse einstellen ("Umwandlung" einer Hoch- $T_c$  Probe in eine Tief- $T_c$  Probe und umgekehrt). Das bedeutet, daß die Probe sich in einem gewissen Rahmen auf der entsprechenden Gerade in Abb. 10 hin- und herschieben läßt (Reversibilität der physikalischen Eigenschaften bezüglich  $T_c$  und  $c/3a$ ).

#### 4.2 Reduzierte Proben: $6.0 < z < 6.5$

In Abb. 12 ist der Sauerstoffgehalt nach der Reduktion  $z$  dargestellt als Funktion des Fe-Gehaltes  $x$  für verschiedene Reduktionsverfahren. Die durchgezogene Kurve stellt eine Art untere Grenze dar. Bei Erhöhung der Temperatur über  $600^\circ\text{C}$  im Vakuum bzw. über  $950^\circ\text{C}$  im Stickstofffluß beginnt das Material, sich zu zersetzen. Dies äußert sich durch einen braun-gelben Schimmer an der



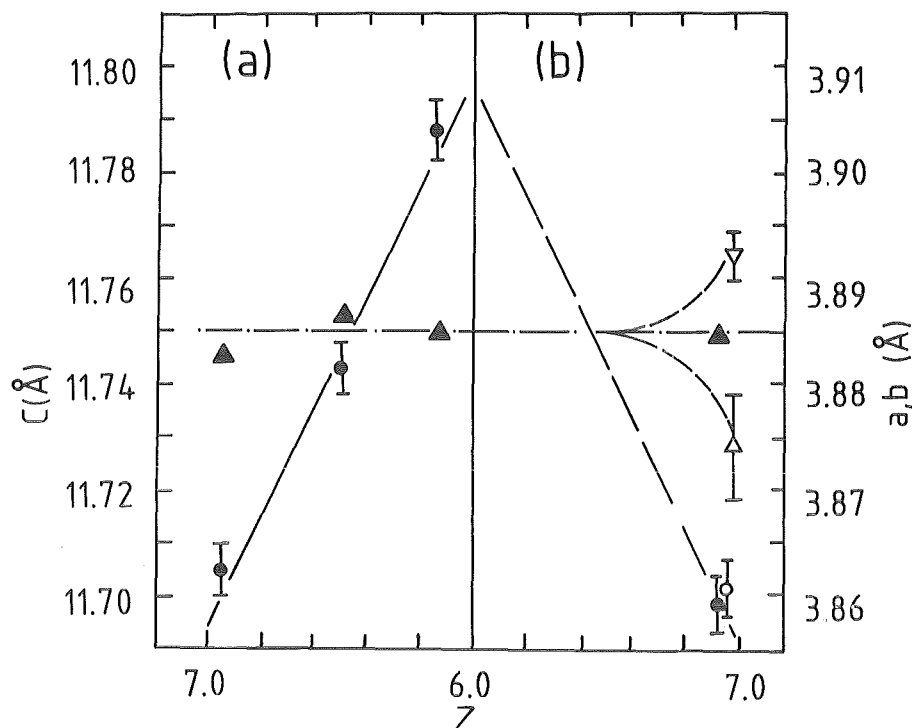
**Abb. 12:** Sauerstoffgehalt  $z$  nach der Reduktion als Funktion des Fe-Gehaltes  $x$  für verschiedene Reduktionsverfahren:  
 ▲ 10 Stunden bei 600°C im Vakuum  
 ▼ 20 Stunden bei 600°C im Vakuum  
 ● 44 Stunden im Stickstofffluß bei 950°C und anschließendem Abschrecken in flüssigem Stickstoff

Oberfläche, verursacht durch eine Barium-kupratreiche Phase und führt im Mößbauerspektrum zu einer deutlichen Verbreiterung der Linien (siehe Kapitel 5). Der Wert des größtmöglichen Sauerstoffdefizits  $\delta$  bei der Reduktion hängt vom Fe-Gehalt  $x$  ab. Wie in Abb. 12 dargestellt nimmt der Sauerstoffgehalt nach der Reduktion mit  $x$  zu, von  $z \approx 6.05$  für  $x = 0.03$  auf  $z \approx 6.50$  für  $x = 0.25$ .

Bei der Verbindung  $YBa_2Cu_3O_z$  nimmt der Gitterparameter  $c$  mit abnehmendem Sauerstoffgehalt  $z$  annähernd linear zu, von  $c \approx 11.70 \text{ \AA}$  für  $z \approx 7$  auf  $c \approx 11.86 \text{ \AA}$  für  $z = 6.0$  /44/. Ein ähnliches Verhalten wurde bei  $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_z$  beobachtet, wobei  $a = b$  für  $x > 0.03$  gilt und der Gitterparameter  $a$  von  $z$  praktisch unabhängig ist /45/.

In Abb. 13 sind die Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  als Funktion des Sauerstoffgehaltes  $z$  der Verbindung  $GdBa_2(Cu_{0.94}Fe_{0.06})_3O_z$  dargestellt. Die Ausgangssubstanz ist tetragonal und wird bei einem  $\langle T_c \rangle$  ( $\Delta T_c$ ) Wert von 55(6) K supraleitend. Durch Tempern bei 950°C im Stickstofffluß und anschließendem Abschrecken in flüssigem Stickstoff wurden durch Variation der Zeitdauer des Tempervorganges





**Abb. 13:** Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  für  $x = 0.06$  als Funktion des Sauerstoffgehaltes  $z$  bei  
 (a) Reduktion im Stickstofffluß bei  $950^{\circ}\text{C}$  und anschließendem Abschrecken in flüssigem Stickstoff:  $\blacktriangle$   $a = b$   $\bullet$   $c$   
 (b) Wiederbeladung durch Tempern im Sauerstofffluß  
 für 24 Stunden bei  $950^{\circ}\text{C}$ :  $\blacktriangle$   $a = b$   $\bullet$   $c$   
 für 72 Stunden bei  $450^{\circ}\text{C}$ :  $\triangle$   $a$   $\nabla$   $b$   $\circ$   $c$

verschiedene Sauerstoffgehalte  $z$  eingestellt. Der Gitterparameter  $c$  nimmt mit abnehmendem Sauerstoffgehalt  $z$  zu, von  $c = 11.705(4)\text{\AA}$  für  $z \approx 7$  auf  $c = 11.785(4)\text{\AA}$  für  $z = 6.20$ , während der Gitterparameter  $a$  praktisch konstant bleibt (siehe Abb. 13a).

Zur Wiederbeladung mit Sauerstoff wurde das Material mit  $z = 6.20$  geteilt:

- (i) Probe I wurde bei  $950^{\circ}\text{C}$  24 Stunden lang im Sauerstofffluß getempert, langsam auf  $200^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und dem Ofen entnommen. Wie aus Abb. 13b ersichtlich, nimmt der Sauerstoffgehalt wieder auf  $z \approx 7$  zu und, damit korreliert, der Gitterparameter  $c$  auf  $c \approx 11.70\text{\AA}$  ab. Beide Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich denen vor der Reduktion. Der

Gitterparameter  $a$  zeigt praktisch keine Variation mit dem Sauerstoffgehalt  $z$ . Der  $\langle T_c \rangle$  ( $\Delta T_c$ ) Wert von 56(5) K ist praktisch gleich dem vor der Reduktion.

- (ii) Probe II wurde bei 450°C für 72 Stunden im Sauerstofffluß getempert. Wie bei Probe 2 nimmt der Sauerstoffgehalt wieder auf  $z \approx 7$  zu und der Gitterparameter  $c$  auf  $c = 11.70 \text{ \AA}$  ab (siehe Abb. 13b). Probe II ist jedoch nach der vollständigen Beladung orthorhombisch ( $a = 3.874(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.892(3) \text{ \AA}$ ) und wird erst bei  $\langle T_c \rangle = 35 \text{ K}$  supraleitend. Der Anteil des supraleitenden Volumens kann auf etwa 10%, bezogen auf den Anteil im Ausgangsmaterial oder in Probe I abgeschätzt werden.

Auf diese Weise ist es also möglich, Proben herzustellen, die bei konstantem Fe-Gehalt  $x = 0.06$  und Sauerstoffgehalt  $z \approx 7$  je nach Behandlung in tetragonaler oder orthorhombischer Struktur kristallisieren. Tempert man Probe II nach der Beladung bei 450°C für 24 Stunden im Sauerstofffluß bei 950°C, so ist das Material nach dem langsamen Abkühlen wieder tetragonal und wird bei 55 K supraleitend.

Bei einem Fe-Gehalt  $x = 0.12$  blieb das Material auch nach der Beladung bei 450°C tetragonal und es wurde keine Supraleitung mehr gefunden (vor der Reduktion war  $\langle T_c \rangle = 12 \text{ K}$ ).

### 4.3 Diskussion

Die Ergebnisse in Abschnitt 4.1 machen deutlich, daß sich aus gezielten Modifikationen der Präparationstechnik deutlich unterschiedliche Sprungtemperaturen  $T_c$  und, damit korreliert, unterschiedliche Werte des Gitterparameters  $c$  bei konstantem Fe-Gehalt  $x$  und Sauerstoffgehalt  $z \approx 7$  ergeben. Die Variation von  $T_c$  bei gegebenem Fe-Gehalt kann verschiedene Ursachen haben:

- (a) Ausscheidungen von Fe-reichen Fremdphasen (z.B. in Korngrenzen) führen zu einem niedrigeren effektiven Fe-Gehalt in der supraleitenden Verbindung und damit zu einem höheren  $T_c$ .
- (b) Durch Fehler beim Einwiegen entspricht der Fe-Gehalt in der Verbindung nicht dem angenommenen Wert.

- (c) Bei der Präparation wird Al aus dem Tiegelmaterial inkorporiert und führt zu einer zusätzlichen Erniedrigung von  $T_c$ .
- (d) Die Variation in  $T_c$  wird durch unterschiedliche Verteilungen der Fe-Ionen über die Cu-Plätze verursacht.

Die trivialste Ursache für die Variation von  $T_c$ , unterschiedlicher Sauerstoffgehalt, kann von vornherein ausgeschlossen werden, da (i) der Sauerstoffgehalt von allen Proben, die hier zur Diskussion stehen, bestimmt wurde, wobei  $z > 6.9$  und keine Korrelation zwischen den Variationen von  $T_c$  und von  $z$  erkennbar ist (siehe Tabelle 2) und (ii) in Proben mit Sauerstoffdefizit der Gitterparameter  $c$  mit abnehmendem  $T_c$  zunimmt (siehe Abschnitt 4.2), wogegen bei den Proben, über die hier berichtet wird,  $c$  bei Erniedrigung von  $T_c$  abnimmt.

Ausscheidungen von Fe-reichen Fremdphasen (Punkt (a)) als Ursache für die unterschiedlichen  $T_c$ 's können nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Es ist durchaus denkbar, daß kleine Mengen einer Fe-reichen Fremdphase unterhalb der Nachweisgrenze des Diffraktometers (ca. 5%) ausgeschieden werden. Dagegen spricht allerdings, daß bei der systematischen Untersuchung von Hoch- und Tief- $T_c$ -Proben (mit jeweils konstantem Fe-Gehalt) mit  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektroskopie, wobei die Nachweisgrenze bei ungefähr 1% liegt, keinerlei Anzeichen für so eine Fremdphase gefunden wurde (siehe Kapitel 5). Gegen eine Ausscheidung von Fe-reichen Fremdphasen spricht auch die in Abschnitt 4.1 beschriebene Reversibilität (Erniedrigung von  $T_c$  in einer Probe mit relativ hohem  $T_c$  und umgekehrt, durch geeignete Modifikation der Präparation). Außerdem geben G. Roth et al. /46/ und P. Bordet et al. /47/  $T_c$ -Werte für die von ihnen untersuchten Proben  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_7$  an, die an der oberen Grenze der  $T_c$ -Bereiche von Tabelle 2 liegen. Beide Gruppen haben den Anteil der Fe-Ionen auf Cu-Plätzen mit Neutronenbeugung quantitativ bestimmt. Somit können diese hohen  $T_c$ -Werte bei Proben mit einem bestimmten Fe-Gehalt durchaus vorkommen.

Die Punkte (b) und (c), Fehler beim Einwiegen des Fe bzw. Inkorporation von Al aus dem Tiegelmaterial, kommen als Ursache für die Variation von  $T_c$  nicht in Frage, da die Ergebnisse der EDX- und AAS-Analysen zeigen, daß bei allen untersuchten Proben der festgestellte Fe-Gehalt der Einwaage entspricht und nur eine verschwindend geringe Menge an Al inkorporiert wurde.

Als mögliche Ursache bleibt Punkt (d), unterschiedliche Verteilungen der Fe-Ionen für die Cu-Plätze. Wie bereits erwähnt, gibt es zwei inäquivalente Cu-

Plätze (siehe Abb. 1): Der sogenannte Cu(1)-Platz, in den Cu-O-Cu-Ketten in der a-b-Ebene und der Cu(2)-Platz, in den CuO<sub>2</sub>-Ebenen, jeweils oberhalb und unterhalb der Seltenen Erde. T.J. Kistenmacher /10/ hat vorgeschlagen, daß die unterschiedlichen T<sub>c</sub>-Werte bei gegebenem Fe-Gehalt durch unterschiedliche Anteile der Fe-Ionen auf Cu(2)-Plätzen verursacht werden. Dagegen sprechen eindeutig die Ergebnisse der <sup>57</sup>Fe-Mößbauerspektroskopie. Vergleichende Untersuchungen von Hoch- und Tief-T<sub>c</sub>-Proben bei gegebenem Fe-Gehalt haben in beiden Fällen den gleichen geringen Anteil von Fe auf Cu(2)-Plätzen festgestellt (siehe Kapitel 5). Demnach können die Variationen von T<sub>c</sub> nur durch unterschiedliche Verteilungen der Fe-Ionen über die Cu(1)-Plätze verursacht werden:

- (i) Tempern bei 950°C scheint zu einer Agglomeration von Fe-Ionen auf Cu(1)-Plätzen in der a-b-Ebene in Form von linearen Clustern in Richtung [110] zu führen. Zwischen diesen linearen Clustern mit einer Breite von 2-3 Kationen gibt es nahezu ungestörte orthorhombische Bereiche mit stark reduzierter Fe-Konzentration von etwa 20 Å Ausdehnung (Mikrodomänen), wie z.B. von P. Bordet et al. vorgeschlagen /47/. So eine Anordnung führt zu einem relativ hohen T<sub>c</sub>. Die treibende Kraft der Agglomeration ist die im Vergleich zum Cu stärkere Tendenz des Fe, sich mit einer größeren Zahl von Sauerstoffnachbarn als bei der Vierfach-Koordination des regulären Cu(1)-Platzes vorhanden sind zu umgeben (Erhöhung der Bindungsenergie und damit Minimierung der inneren Energie). In den linearen Clustern sind eine ganze Reihe von Konfigurationen der Sauerstoffionen um ein Fe-Ion auf dem Cu(1)-Platz vorstellbar. Vierfach-Koordination in Form einer quadratisch-planaren Umgebung (regulärer Cu(1)-Platz) oder in Form eines Pseudotetraeders (statt eines O(4)-Platzes ist ein O(5)-Platz besetzt, das Fe befindet sich praktisch an einer Kante des Tetraeders), fünffache (liegende Pyramide, ein O(5)-Platz ist zusätzlich zu den beiden regulären O(4)-Plätzen besetzt) und sogar sechsfache Koordination (Oktaeder, beide O(5)-Plätze sind besetzt) sind denkbar.
- (ii) Bei einer Tempertemperatur von 985°C wird die freie Energie durch den Beitrag der Entropie bestimmt. Die Cluster werden weitgehend aufgelöst und die gleichmäßigere Verteilung (im statistischen Sinne) der Fe-Ionen, entsprechend einem Zustand höherer Entropie (mehr Unordnung), führt zu einem tieferen T<sub>c</sub>.

Der beobachtete Trend bei PRM-Proben zu generell niedrigeren  $T_c$ -Werten wird verständlich, wenn man bedenkt, daß es in den Verbindungen  $BaCuO_2$  und  $Gd_2CuO_4$ , die im 1. Schritt präpariert werden (siehe Abschnitt 3.2), keinen vergleichbaren Mechanismus zum Clustern von Fe-Ionen gibt wie für Fe auf Cu(1)-Plätzen in  $GdBa_2Cu_3O_z$ . Daher sind Cu und Fe bei der PRM-Methode vor der Endreaktion (2. Schritt) homogener gemischt als in der Oxidmischung bei der SCP-Präparation.

Stimmt die Schlußfolgerung, daß hohe  $T_c$ -Werte durch Segregation von Fe in linearen Clustern verursacht werden, so ergibt sich daraus, daß das wahre Maß für den Einfluß von Fe auf die Supraleitung in  $GdBa_2Cu_3O_7$  die untere Grenze der  $T_c$ -Werte ist, da diese bei gegebenem Fe-Gehalt einer gleichmäßigeren Verteilung der Fe-Ionen über die Cu(1)-Plätze entspricht, wobei ein kleiner Anteil von Fe-Ionen auf Cu(2)-Plätzen sitzt (siehe Kapitel 5). Daraus folgt, daß die Supraleitung durch die Substitution von Fe für Cu in  $GdBa_2Cu_3O_7$  viel stärker beeinträchtigt wird als bisher angenommen, wobei dieses Ergebnis wahrscheinlich auf die ganze mit Fe dotierte Reihe  $RBa_2Cu_3O_7$  ( $R$  = Seltene Erde ohne Ce, Pr, Tb) übertragbar ist, wie Tests mit  $R = Y$  gezeigt haben /48/.

Wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, sind die physikalischen Eigenschaften (Struktur und  $T_c$ ) der Proben mit Fe-Gehalt  $x=0.06$ , die nach dem Entladen im Stickstofffluß bei  $950^\circ\text{C}$  und anschließendem Abschrecken in flüssigem Stickstoff bei unterschiedlichen Temperaturen im Sauerstofffluß wiederbeladen wurden, vollkommen reversibel. Daher ist zu vermuten, daß die Unterschiede in der Struktur und in  $T_c$  zwischen Probe I (wurde bei  $950^\circ\text{C}$  wiederbeladen und ist tetragonal,  $\langle T_c \rangle = 56$  K) und Probe II (wurde bei  $450^\circ\text{C}$  wiederbeladen und ist orthorhombisch,  $\langle T_c \rangle = 35$  K) nicht durch Segregation von Fe-Ionen aus der Gd-Ba-Cu-O-Struktur verursacht werden, sondern durch unterschiedliche Anteile von Fe-Ionen auf dem Cu(2)-Platz.

Dies wird durch  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektroskopie bestätigt. Der Anteil des Fe auf dem Cu(2)-Platz beträgt bei Probe II 30% gegenüber 12% bei Probe I (siehe Kapitel 5). Bei der Temperung bei  $950^\circ\text{C}$  im Stickstofffluß wird dem Material der Sauerstoff in den Ketten (O(4)) entnommen und die mittlere Koordination des Fe auf diesem Platz wird kleiner als vier. Dadurch werden lokal Fe-Ionen auf dem Cu(1)-Platz destabilisiert. Diese diffundieren dann offenbar auf den energetisch günstigeren Cu(2)-Platz (fünffache Koordination) und werden dort durch das Abschrecken eingefroren.

Bei der Wiederbeladung bei 450°C im Sauerstofffluß ist das Fe zu unbeweglich und kann nicht in einer endlichen Zeit auf den Cu(1)-Platz zurückdiffundieren. Der Anteil des Fe auf dem Cu(1)-Platz ist somit in diesem Material (Sauerstoffgehalt  $z \approx 7$ ) soweit reduziert, daß es bei einem Fe-Gehalt von  $x = 0.06$  noch orthorhombisch ist. Bei einer Temperung eines solchen Materials bei 950°C im Sauerstofffluß wird das Fe auf dem Cu(2)-Platz so beweglich, daß es größtenteils auf den offenbar jetzt wieder energetisch günstigeren Cu(1)-Platz zurückdiffundiert und der Anteil der Fe-Ionen auf dem Cu(2)-Platz auf 12% sinkt. Dann ist das Material aufgrund des gestiegenen Anteils des Fe auf dem Cu(1)-Platz wieder tetragonal.

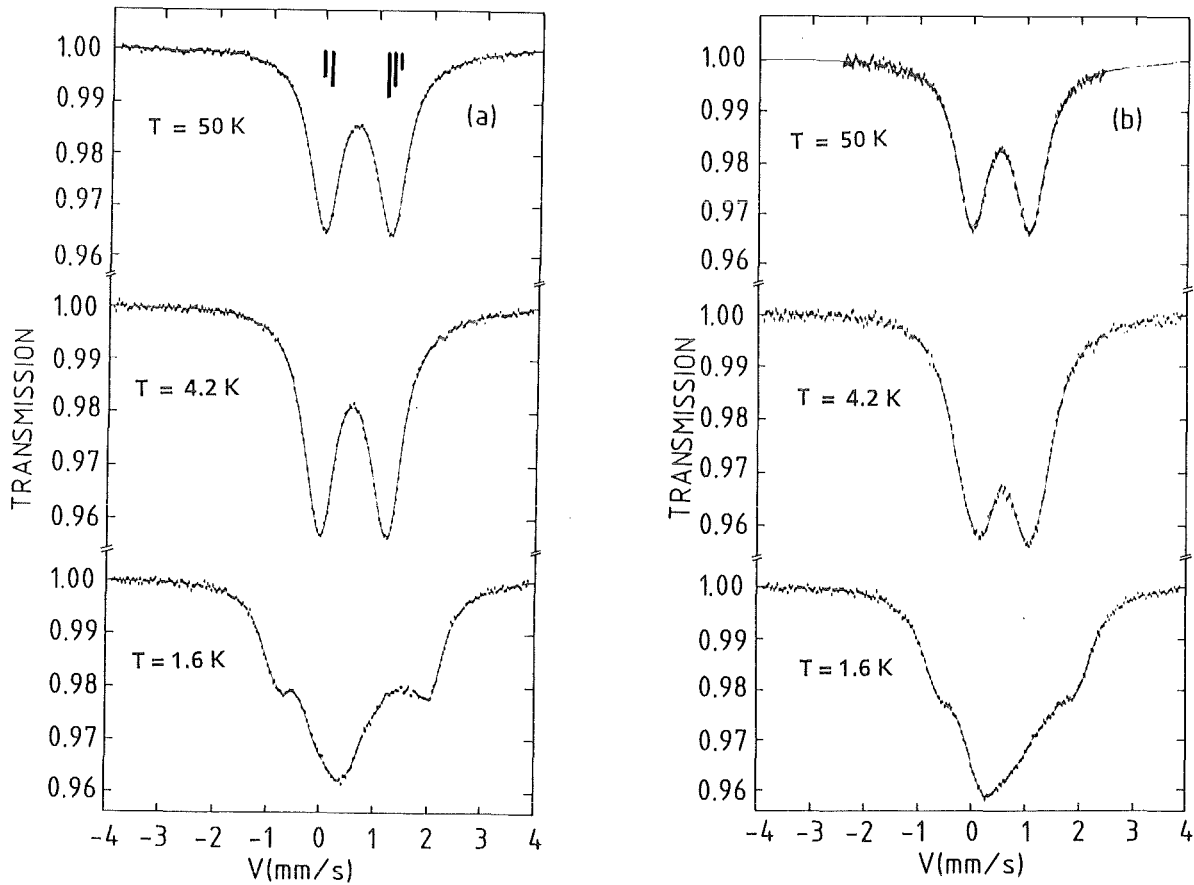
## 5. ERGEBNISSE DER MÖSSBAUERSPEKTROSKOPIE MIT

### $^{155}\text{Gd}$ UND $^{57}\text{Fe}$

Mößbauerspektroskopie mit  $^{155}\text{Gd}$  und  $^{57}\text{Fe}$  wurde an mit Fe-dotierten Proben  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_z$  durchgeführt, wobei  $x=0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.18, 0.25$  und  $6.9 < z \leq 7.1$  (oxidierte Proben) bzw.  $6.0 < z < 6.5$  (reduzierte Proben). Von den supraleitenden Proben ( $x < 0.15$  und  $z \approx 7$ ) wurde für jede Fe-Konzentration  $x$  systematisch jeweils eine Hoch- $T_c$  Probe (präpariert mit der SCP Methode) und eine Tief- $T_c$  Probe (PRM Präparation) untersucht.

#### 5.1 Mößbauerspektroskopie mit $^{155}\text{Gd}$

Mößbauerspektroskopie mit  $^{155}\text{Gd}$  wurde hauptsächlich an oxidierten Proben ( $z \approx 7$ ) im Temperaturbereich  $1.6 \leq T \leq 120$  K durchgeführt. Typische Mößbauerspektren bei verschiedenen Temperaturen zeigt Abb. 14 für (a)  $x=0.03$  und (b)  $x=0.25$ . Im Temperaturbereich  $T \geq 4.2$  K ( $T > 13$  K für  $x \geq 0.12$ ) sind es reine Quadrupolspektren. Im obersten Spektrum von Abb. 14a sind die Positionen der einzelnen Linien und ihre Intensitäten angedeutet. Für  $T=50$  K sehen sich die Spektren für  $x=0.03$  und  $x=0.25$  sehr ähnlich. Während sich für  $x=0.03$  das Spektrum bei 4.2 K nur geringfügig geändert hat (Zunahme des maximalen Absorptionsquerschnitts aufgrund der tieferen Temperatur) ist das Spektrum für  $x=0.25$  bei  $T=4.2$  K deutlich verbreitert, und aus der Anpassung ergibt sich ein magnetisches Hyperfeinfeld am Ort des Gd-Kerns von etwa 5 T. Der Winkel  $\Theta$  zwischen der z-Komponente des EFG und der Richtung des magnetischen Hyperfeinfeldes beträgt  $71 \pm 10^\circ$ . Unterhalb der Ordnungstemperatur  $T_N$  der antiferromagnetischen Ordnung der Gd-Momente sind die Spektren sowohl für  $x=0.03$  als auch für  $x=0.25$  vollständig magnetisch aufgespalten. Aus der Anpassung ergeben sich das Vorzeichen und der Betrag von  $V_{zz}$ , der Asymmetrieparameter  $\eta$  und der Betrag und die Richtung des magnetischen Hyperfeinfeldes in dem durch die Hauptachsen des EFG festgelegten Koordinatensystems. Das Spektrum für  $x=0.03$  ist bei  $T=1.6$  K deutlich unsymmetrisch, entsprechend einem  $\eta$  von etwa 0.3. Während in der Röntgenbeugung die Verbindungen für  $x > 0.03$  tetragonal erscheinen (siehe Abb. 11), ist das Mößbauerspektrum für  $x=0.25$  bei  $T=1.6$  K noch unsymmetrisch, was auf  $\eta \neq 0$  schließen läßt. In der Tat ergibt sich aus der Anpassung  $\eta = 0.24 \pm 0.02$ . Das bedeutet, daß das Material selbst für  $x=0.25$  lokal orthorhombisch ist.



**Abb. 14:**  $^{155}\text{Gd}$ -MöBbauerspektren der Verbindung  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_z$ ;  $z \approx 7$  für verschiedene Temperaturen (a)  $x = 0.03$ ,  $\langle T_c \rangle = 86 \text{ K}$ , (b)  $x = 0.25$ ,  $\langle T_c \rangle < 4.2 \text{ K}$ . Ein von Fe transferiertes magnetisches Hyperfeinfeld führt zu einer deutlichen Verbreiterung des Spektrums bei  $T = 4.2 \text{ K}$  für  $x = 0.25$ . Unterhalb der Ordnungstemperatur der antiferromagnetischen Ordnung der Gd-Momente sind die Spektren magnetisch aufgespalten.

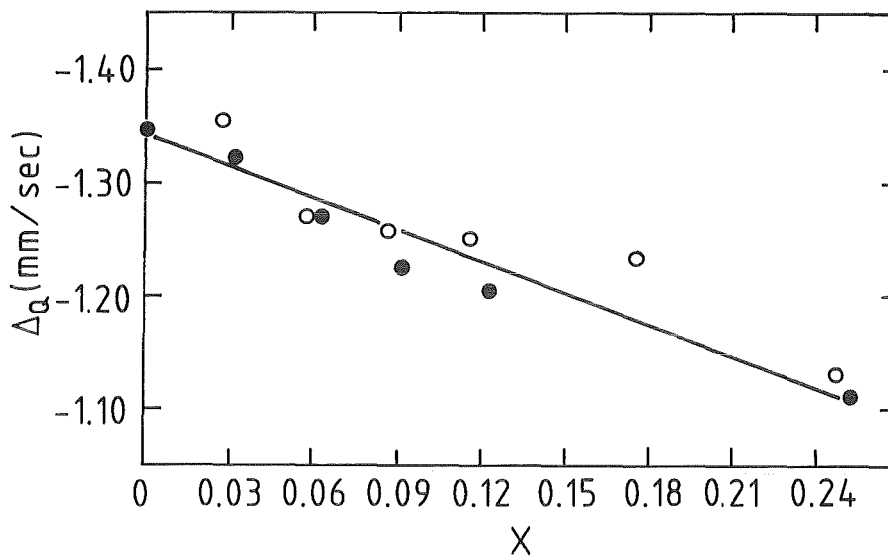


### 5.1.1 Oxidierte Proben: $0 \leq x \leq 0.25$ ; $6.9 < z \leq 7.1$

#### 5.1.1.1 Messungen für $T \geq 4.2$ K

Aufgrund der nicht-kubischen Punktsymmetrie am Ort des Gd in der Gd-Ba-Cu-O-Struktur gibt es einen elektrischen Feldgradienten (EFG), der durch die Wechselwirkung mit dem Kernquadrupolmoment von  $^{155}\text{Gd}$  zur Quadrupolaufspaltung der Kernzustände führt. Für die spezifischen Kernparameter von  $^{155}\text{Gd}$  ist praktisch nur die Aufspaltung des Grundzustands  $\Delta_Q = \frac{1}{2} eQ_G |V_{zz}| (1 + \eta^2/3)^{1/2}$  aufgelöst (siehe Abschnitt 2.1.3). Wie in Abb. 15 dargestellt, nimmt  $|\Delta_Q|$  nahezu linear mit zunehmendem Fe-Gehalt  $x$  ab. Dabei ist folgender Trend erkennbar:  $|\Delta_Q(\text{Hoch-}T_c \text{ Probe})| \leq |\Delta_Q(\text{Tief-}T_c \text{ Probe})|$ .

Die experimentelle Linienbreite nimmt von  $\Gamma_{\text{EXP}} = (0.260 \pm 0.005)$  mm/s für  $x=0$  mit zunehmendem  $x$  leicht zu auf  $x = (0.278 \pm 0.003)$  mm/s für  $x=0.25$ . Für kleine Fe-Konzentrationen liegt die experimentelle Linienbreite daher sehr nahe bei der natürlichen Linienbreite,  $\Gamma_{\text{NAT}} = 0.250$  mm/s. In diesen Proben ist somit die Kristallstruktur in der unmittelbaren Umgebung der Gd-Ionen nahezu perfekt. Dieses Ergebnis ist mit einer sehr geringen Defektkonzentration allenfalls im



**Abb. 15:** Quadrupolaufspaltung des Grundzustands  $\Delta_Q = \frac{1}{2} eQ_G |V_{zz}| (1 + \eta^2/3)^{1/2}$  als Funktion des Fe-Gehältes  $x$  in  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_z$ ;  $z=7$ . Für jede Fe-Konzentration  $x$  war  $\Delta_Q$  im untersuchten Temperaturbereich  $1.6 \text{ K} \leq T \leq 120 \text{ K}$  konstant.  
 ● Hoch- $T_c$  Probe (SCP Präparation); ○ Tief- $T_c$  Probe (PRM Präparation)  
 Die SCP bzw. PRM Präparation ist in Kapitel 3 beschrieben.

Prozentbereich verträglich, wobei diese Defektkonzentration etwa dem Anteil der Gd-Ionen in den Wänden von verzwilligten Bereichen entspricht, wie in Referenz /49/ für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  dargestellt. Für größere Fe-Konzentrationen führt die zunehmende Besetzung der Cu(1)-Plätze durch Fe und die damit verbundene Unordnung des Sauerstoffs in den Cu(1)-O-Cu(1) Ketten zu einer immer stärker werdenden Verzwilligung des Materials (Ausbildung von Mikrodomänen), wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, und damit zu einer geringfügigen Verbreiterung der Resonanzlinie.

Bis zur höchsten Fe-Konzentration wurde keine weitere Komponente im Mößbauerspektrum gefunden, obwohl für  $x=0.25$  immerhin ca. 12% der Cu(2)-Plätze durch Fe besetzt sind und die Isomerieverschiebung und die kleine temperaturunabhängige Quadrupolwechselwirkung der Komponente von Fe auf Cu(2)-Plätzen sowie der Betrag des magnetischen Hyperfeinfeldes am Fe-Kern auf diesem Platz bei tiefen Temperaturen für  $\text{Fe}^{3+}$  sprechen (Einzelheiten siehe Abschnitt 5.2).

Um die relative Änderung des elektrischen Feldgradienten am Ort des Gd nach Ersetzen von einem zweiwertigen Cu auf dem Cu(2)-Platz in unmittelbarer Umgebung des Gd durch ein dreiwertiges Fe abzuschätzen, wurde der EFG in einem einfachen Punktladungsmodell (Gln. 2.9) berechnet, und zwar (i) für den undotierten Fall mit je vier O-Ionen mit der Ladung -2 auf den Positionen O(2) und O(3) und jeweils vier Cu-Ionen mit der Ladung +2 auf den Cu(2)-Plätzen, oberhalb und unterhalb des Gd (siehe Abb. 1) und (ii) für den dotierten Fall mit einer Anordnung wie in (i), wobei ein  $\text{Cu}^{2+}$  durch ein  $\text{Fe}^{3+}$  ersetzt wurde.

Wie bereits in Abschnitt 2.1.1.1 ausgeführt wurde, kann man von einem einfachen Punktladungsmodell allenfalls eine große Abschätzung der Größenordnung des EFG erwarten. Da hier aber nur relative Änderungen von Interesse sind, ist die Anwendung dieses Modells gerechtfertigt.

Die zu der Berechnung notwendigen Atompositionen wurden einer Arbeit von G. Roth et al. /46/ über Pulverneutronenbeugung bei  $T=3$  K an  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_3\text{O}_7$  entnommen, die Gitterparameter  $a=b=3.883(2)$  Å und  $c=11.721(5)$  Å waren für die Verbindung  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{0.94}\text{Fe}_{0.06})_3\text{O}_7$  mit Pulverröntgenbeugung bestimmt worden (siehe Kapitel 4, Abb. 11).

Aus der Rechnung ergibt sich  $V_{zz} < 0$  sowohl für den undotierten als auch für den dotierten Fall in Übereinstimmung mit dem Experiment (s.u.). Der berechnete Betrag von  $V_{zz}$  ist zwar fast dreimal so groß wie der experimentelle Wert, der relative Unterschied zwischen dem dotierten und dem undotierten Fall beträgt aber nur etwa 3%. Aufgrund der besonderen Anordnung heben sich die Beiträge

der 8 O- und 8 Cu-Ionen im undotierten Fall nicht etwa teilweise auf, sondern addieren sich trotz des gegensätzlichen Vorzeichens der Ionenladungen, so daß im dotierten Fall die zusätzliche Ladung des  $\text{Fe}^{3+}$  praktisch nicht ins Gewicht fällt.

Typische Quadrupolaufspaltungen liegen bei  $\Delta_Q \approx 1.2$  mm/s (siehe Abb. 15). Mit einer Quelllinienbreite von 0.35 mm/s kann jedoch ein um 3% geändertes  $\Delta_Q$  ( $0.03 \Delta_Q = 0.036$  mm/s) neben dem ursprünglichen nicht aufgelöst werden. Daher ist keine zweite Komponente im Spektrum beobachtbar, sondern lediglich eine geringfügige Verbreiterung der Resonanzlinie.

Die nur geringfügig verbreiterte Resonanzlinie und das Ergebnis, daß bis zu einem Fe-Gehalt von  $x=0.25$  keine weitere Komponente im  $^{155}\text{Gd}$ -Mößbauer-Spektrum gefunden wurde, bedeuten aber auch, daß die Proben nahezu einphasig sind. Der Anteil von Gd-haltigen Verunreinigungen und Fremdphasen wie  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$  und  $\text{GdFeO}_3$  kann aufgrund dieser Ergebnisse auf weniger als 1% abgeschätzt werden.

Die charakteristischen Frequenzen der Gd-Schwingungen  $h\nu_D$  (Debyefrequenz, akustische Schwingungen) und  $h\nu_E$  (Einsteinfrequenz, optische Schwingungen) lassen sich, wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, aus einer Anpassung der experimentellen Daten für Intensitätsfaktoren  $-\ln f(T)$  und Verschiebungen  $\delta_{\text{EXP}}(T)$  gewinnen. Das Frequenzspektrum  $g_{\text{Gd}}(\nu)$  der schwingenden Gd-Kerne wird dafür durch den Ansatz  $g_{\text{Gd}}(\nu) = w_D g_D(\nu) + w_E g_E(\nu)$ , mit den Gewichtungsfaktoren  $w_D = 0.21$  und  $w_E = 0.71$ , parametrisiert.

Die Ergebnisse für die charakteristischen Frequenzen  $\nu_D$  und  $\nu_E$  und für die Isomerieverschiebungen von zwei Proben mit Fe-Gehalt  $x=0$  aber unterschiedlichem Sauerstoffgehalt und einer Probe mit  $x=0.25$  sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die experimentellen Daten für  $-\ln f(T)$  und  $\delta_{\text{EXP}}(T)$  und die

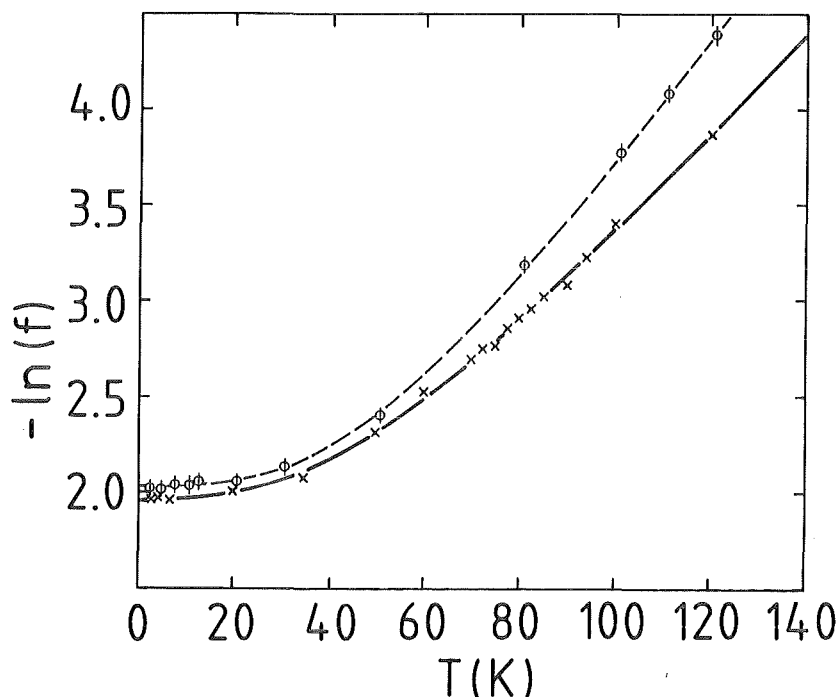
**Tabelle 3:** Ergebnisse für die Debyefrequenz  $\nu_D$ , die Einsteinfrequenz  $\nu_E$  und die Isomerieverschiebung  $\delta_{\text{IS}}$  für verschiedene Proben der Verbindung  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_z$ . Die Werte wurden aus einer Anpassung der experimentellen Daten für  $-\ln f(T)$  und  $\delta_{\text{EXP}}(T)$  abgeleitet. Einzelheiten der Anpassung sind in Abschnitt 2.1.2 beschreiben.

x	z $\pm 0.04$	$\langle T_c \rangle$ (K)	$h\nu_D$ (meV)	$h\nu_E$ (meV)	$\delta_{\text{IS}}$ (mm/s)
0	6.99	94	$15.2 \pm 0.3$	$14.5 \pm 0.3$	$0.523 \pm 0.005$
0	6.3	$< 4.2$	$13.2 \pm 0.2$	$16.1 \pm 0.3$	$0.530 \pm 0.005$
0.25	7.10	$< 4.2$	$17.6 \pm 0.3$	$13.3 \pm 0.2$	$0.528 \pm 0.005$

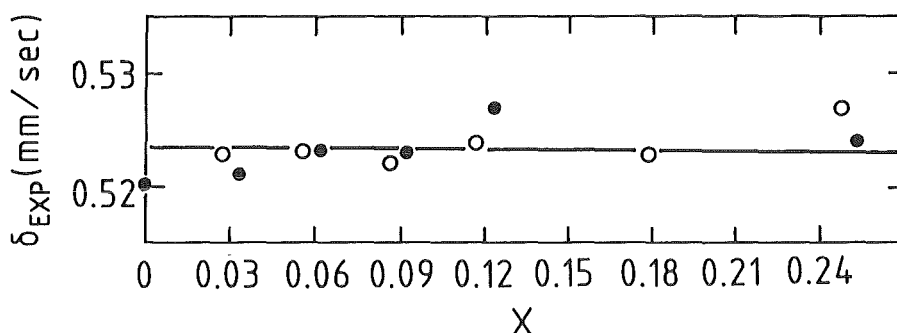
Anpassung (durchgezogene Kurven) für die beiden oxidierten Proben mit  $x=0$  bzw.  $x=0.25$  zeigt Abb. 16.

Bei der Reduktion wird dem Material der Sauerstoff in den Cu(1)-O-Cu(1) Ketten entnommen, dadurch fehlen in dem reduzierten Material Bindungen im Vergleich zu der oxidierten Verbindung. Die Kopplung zwischen den Elementarzellen ist schwächer und daher kommt es zu einer Absenkung von  $v_D$ , d.h. die akustischen Schwingungen (alle Atome einer Elementarzelle schwingen in Phase) werden weicher. Durch die Dotierung mit Fe, das größtenteils Cu auf dem Cu(1)-Platz ersetzt, wird dagegen zusätzlicher Sauerstoff in der a-b-Ebene gebunden. Die damit verbundenen zusätzlichen Bindungen und möglicherweise eine vom Fe ausgehende stärkere Bindung führen zu einer härteren Kopplung und erklären damit eine Zunahme von  $v_D$ .

Die unterschiedlichen Werte für  $v_E$  in den drei Proben sind dagegen etwas überraschend. Sie bedeuten eine unterschiedlich starke Bindung des Gd durch die umgebenden acht Sauerstoffionen (O(2)). Die acht Cu(2)-Ionen spielen möglicherweise, z.B. durch Abschirmeffekte, auch eine Rolle. Allerdings ergeben



**Abb. 16:** Intensitätsfaktoren  $-\ln f(T)$  als Funktion der Temperatur für  $GdBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_z$ :  
-x-,  $x=0$ ,  $z=6.99$ ;  
--o--,  $x=0.25$ ,  $z=7.10$ .  
Die Kurven entsprechen der im Text beschriebenen Anpassung.



**Abb. 17:** Die Schwerpunktslage des Absorptionsspektrums  $\delta_{EXP}$  bei  $T=4.2$  K für Proben  $GdBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_z$ ,  $z \approx 7$ . Wie im Text ausgeführt, gilt  $\delta_{EXP}(4.2 \text{ K}) \approx \delta_{IS}$ . Die Werte für  $\delta_{IS}$  liegen in dem für ionische Gd-Verbindungen typische Bereich.  
 ● SCP Probe (Hoch- $T_c$ ); ○ PRM Probe (Tief- $T_c$ )

sich aus Strukturdaten für undotierte und mit Fe dotierte Verbindungen vom Typ  $RBa_2Cu_3O_z$  ( $R=Y, Gd$ ) /46,50,51/ keine signifikanten Änderungen für die R-O Bindungslängen, die die unterschiedlichen Werte für  $\nu_E$  erklären würden.

Da die Quelle bei konstanter Temperatur bleibt, ist  $\delta_{SOD}^Q$  ( $T=4.2 \text{ K}$ ) =  $(-0.020 \pm 0.005) \text{ mms}^{-1}$  eine Konstante. Mit bekannten  $\nu_D$  und  $\nu_E$  läßt sich  $\delta_{SOD}^A(T)$  berechnen und die Isomerieverschiebung  $\delta_{IS}$  ergibt sich aus Gl. (2.23). Auf diese Weise wurde für die drei Proben  $\delta_{IS}$  berechnet (siehe Tabelle 3). Der Vergleich der experimentellen Daten für  $\delta_{EXP}(4.2 \text{ K})$  und den berechneten Werten für  $\delta_{IS}$  ergab:  $|\delta_{EXP}(4.2 \text{ K}) - \delta_{IS}| \leq (0.002 \pm 0.005) \text{ mms}^{-1}$ , wobei der große Fehler auf die große Unsicherheit in  $\delta_{SOD}^Q$  zurückzuführen ist. Somit ist also die Schwerpunktslage des Absorptionsspektrums  $\delta_{EXP}$  bei  $T=4.2 \text{ K}$  innerhalb der Fehlergrenzen gleich der Isomerieverschiebung  $\delta_{IS}$ . In Abb. 17 ist  $\delta_{EXP}$  bei 4.2 K ( $\approx \delta_{IS}$ ) dargestellt als Funktion des Fe-Gehaltes  $x$  für Proben der Verbindung  $GdBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_z$ ,  $z \approx 7$ . Die Isomerieverschiebung  $\delta_{IS}$  zeigt im gesamten Bereich zwischen Fe-Gehalt  $x=0$  und  $x=0.25$  nur wenig Variation. Die Werte liegen in dem für ionische Gd-Verbindungen typischen Bereich, ähnlich den Verschiebungen für die zwei Gd-Plätze in kubischem  $Gd_2O_3$  /52/.

#### 5.1.1.2 Messungen im Temperaturbereich: $1.6 \leq T < 4.2 \text{ K}$

Spezifische Wärmemessungen fanden antiferromagnetische Ordnung der Gd-Momente in  $GdBa_2Cu_3O_7$  bei einer Néel-Temperatur  $T_N \approx 2.25 \text{ K}$  /53/. Aus Messungen am ITP im Kernforschungszentrum an einer Reihe von Fe dotierten

Gd-Verbindungen (Sauerstoffgehalt  $z \approx 7$ ) ergab sich eine lineare Abnahme der Néel-Temperatur mit zunehmendem Fe-Gehalt  $x$  von  $T_N = (2.25 \pm 0.01)K$  für  $x=0$  auf  $T_N = (1.88 \pm 0.01)K$  für  $x=0.25$  /54/.

Die Mößbauerspektren sind unterhalb der Néel-Temperatur  $T_N$  deutlich zusätzlich aufgespalten und aus der Anpassung ergibt sich ein statisches magnetisches Hyperfeinfeld  $B_{HF}$  (die beiden untersten Spektren in Abb. 14). Langsame magnetische Relaxation im kritischen Bereich oberhalb und unterhalb von  $T_N$  führt zu einer beträchtlichen Verbreiterung der Resonanzlinie. Oberhalb von  $T_N$  nimmt die Verbreiterung nur langsam mit zunehmender Temperatur ab und verschwindet erst bei  $T \approx 1.5 T_N$ . Abb. 18 zeigt die lineare Abnahme des Betrages  $B_{HF}$  des magnetischen Hyperfeinfeldes bei  $T = 1.6 K$  mit zunehmendem Fe-Gehalt  $x$ , in qualitativer Übereinstimmung mit der Abnahme der Ordnungstemperatur  $T_N$  als Funktion von  $x$ . Eine detaillierte Untersuchung der Probe mit  $x=0$  ( $z=6.99$ ) im Temperaturbereich  $1.5 \leq T \leq 2.2 K$  ergab, daß sich die Temperaturabhängigkeit von  $B_{HF}$  nicht einmal näherungsweise durch eine Brillouin-Kurve beschreiben läßt. Dagegen wurden die experimentellen Daten in diesem Bereich durch den Ansatz  $B_{HF}(T) = B_0(1-T/T_N)^\beta$  mit  $\beta = 0.16 \pm 0.01$ ,  $B_{HF}(T=0) = B_0 = (35.6 \pm 1)T$  und  $T_N = 2.2 K$  gut wiedergegeben /55/.

Das Vorzeichen des elektrischen Feldgradienten (EFG)  $V_{zz}$  und der Wert des Asymmetrieparameters  $\eta$  ergeben sich aus der Anpassung von Spektren, die unterhalb von  $T_N$  aufgenommen wurden. Wie aufgrund der Punktsymmetrie des

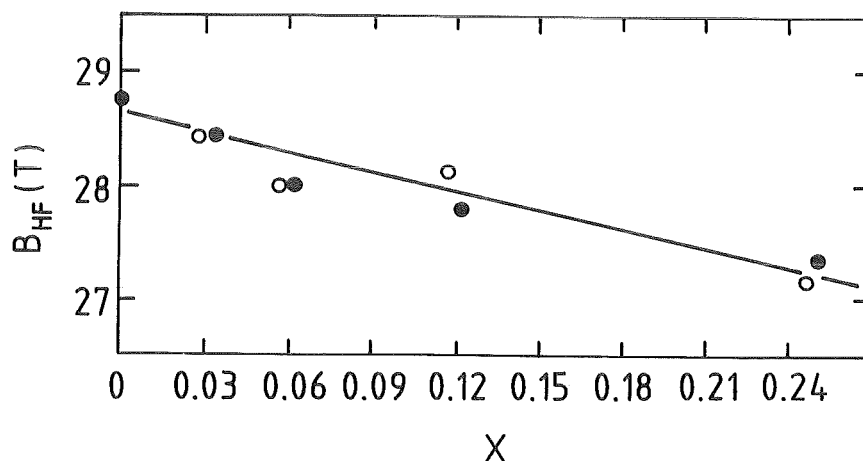
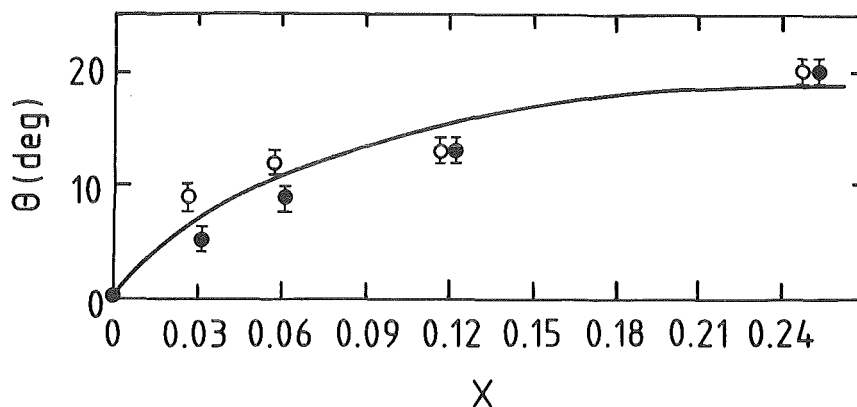


Abb. 18: Das magnetische Hyperfeinfeld  $B_{HF}$  bei  $T = 1.6 K$  als Funktion des Fe-Gehalts  $x$  in  $GdBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_z$ ,  $z \approx 7$ . Zwischen Hoch- $T_c$  (SCP) und Tief- $T_c$  (PRM) Proben ist kein signifikanter Unterschied erkennbar.

Gd zu erwarten war, fallen in  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  ( $z=6.99$  bzw.  $z=6.3$ ) die Hauptachsen ( $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$ ,  $V_{zz}$ ) des elektrischen Feldgradienten mit den kristallographischen Achsen (a,b,c) zusammen, dabei zeigt die z-Komponente des EFG in Richtung der kristallographischen c-Achse /33/.

Die Richtung des magnetischen Hyperfeinfeldes  $B_{\text{HF}}$  in dem durch die Hauptachsen des elektrischen Feldgradienten gegebenen Koordinatensystem ist durch die beiden Winkel  $\Theta$  (Polarwinkel) und  $\phi$  (Azimutwinkel) festgelegt. Für  $x=0$  ist  $\Theta=0$ , und folglich ist  $\Phi$  unbestimmt. Für  $x>0$  ist zwar  $\Theta \neq 0$ , da aber sowohl  $\Theta$  als auch  $\eta$  klein sind, ist die Abhängigkeit zu schwach, um  $\Phi$  eindeutig zu bestimmen. Wie in Abb. 19 dargestellt, nimmt der Winkel  $\Theta$  (bei  $T=1.6$  K) sowohl für Hoch- als auch für Tief- $T_c$  Proben monoton mit dem Fe-Gehalt  $x$  zu, von  $\Theta=0^\circ$  für  $x=0$  auf  $\Theta \approx 20^\circ$  für  $x=0.25$ , d.h. die Gd-Momente werden mit zunehmendem Fe-Gehalt aus ihrer Orientierung in Richtung [001] für  $x=0$  gekippt. Dies könnte durch eine magnetische Wechselwirkung zwischen Gd- und Fe-Momenten verursacht werden. Möglicherweise bewirkt diese Wechselwirkung auch die Abnahme von  $T_N$  und  $B_{\text{HF}}$  (1.6 K) mit  $x$ .

Aus der Orientierung der magnetischen Momente parallel (für  $x=0$ ) bzw. nahezu parallel (für  $x>0$ ) der kristallographischen c-Achse kann auf eine indirekte Austauschwechselwirkung für die magnetische Ordnung geschlossen werden, wie etwa Superaustausch über kovalente Bindungen an benachbarten Sauerstoffionen. Eine Beteiligung der Cu-Ionen auf den Plätzen zwischen den Gd- und den Ba-Ebenen an der magnetischen Kopplung scheint ebenfalls möglich. Jedenfalls kann eine dominierende Rolle der Dipol-Dipolwechselwirkung für die

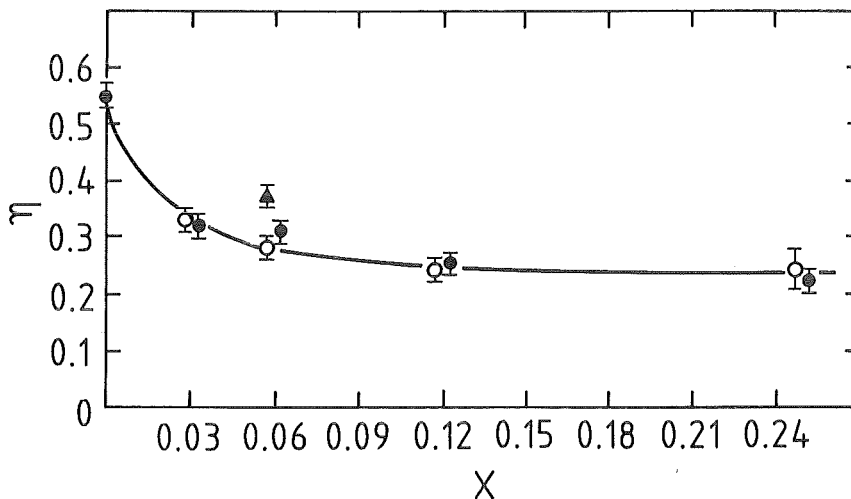


**Abb. 19:** Winkel  $\Theta$  bei  $T=1.6$  K zwischen der Richtung des magnetischen Hyperfeinfeldes  $B_{\text{HF}}$  und der z-Achse des elektrischen Feldgradienten

magnetische Ordnung ausgeschlossen werden, da diese zu einer Orientierung der magnetischen Momente parallel zur a-b-Ebene führen würde /55/.

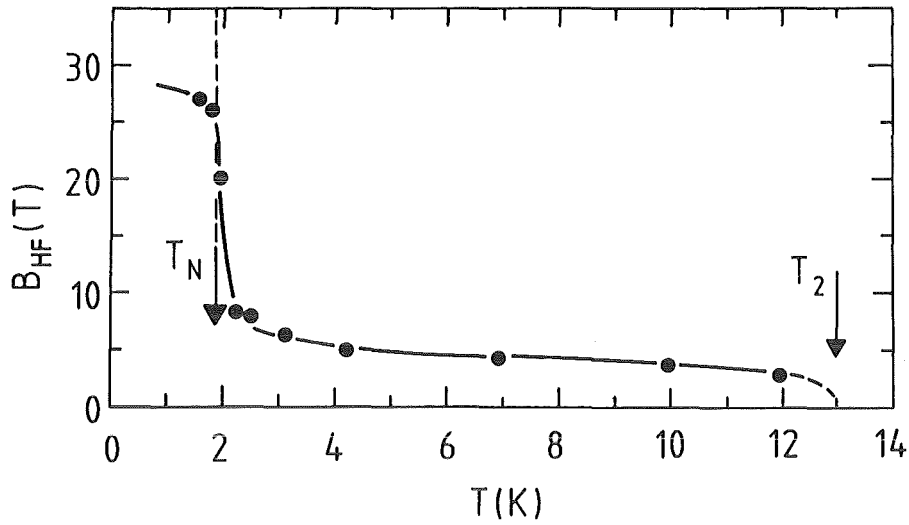
Im gesamten Konzentrationsbereich  $0 \leq x \leq 0.25$  ergibt sich  $V_{zz} < 0$ . Der Asymmetrieparameter  $\eta$  als Funktion des Fe-Gehaltes  $x$  in  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_z$ ,  $z \approx 7$  ist in Abb. 20 dargestellt. Der große Wert von  $\eta$  für  $x=0$ ,  $\eta = 0.55 \pm 0.01$  zeigt die starke Orthorhombizität aufgrund der Existenz von Cu-O-Cu Ketten längs der kristallographischen b-Achse bei Abwesenheit der O-Ionen längs der a-Achse. Mit zunehmendem Fe-Gehalt  $x$  nimmt  $\eta$  zunächst deutlich ab und bleibt dann für  $x \geq 0.12$  konstant bei  $\eta = 0.24 \pm 0.02$ . Das bedeutet, daß das Material auch für höchste Fe-Konzentrationen lokal orthorhombisch ist, obwohl es in Röntgenbeugungsdiagrammen für  $x > 0.03$  tetragonal erscheint. Dieses Ergebnis ist gut verträglich mit der Ausbildung von Mikrodomänen in der a-b-Ebene beim Dotieren mit Fe (siehe Abschnitt 4.3). Allerdings ist kein signifikanter Unterschied der  $\eta$ -Werte von Hoch- und Tief- $T_c$  Proben erkennbar. Für Tief- $T_c$  Proben hätte man bei gegebenem Fe-Gehalt jeweils ein kleineres  $\eta$  erwartet, entsprechend einer mehr gleichmäßigeren (im statistischen Sinne) Verteilung des Fe über die Cu(1)-Plätze.

Dagegen findet man wie erwartet bei der Probe mit  $x=0.06$  ( $z=6.93$ ), bei der der Anteil von Fe auf dem Cu(2)-Platz durch eine spezielle Behandlung (siehe Abschnitt 4.2) nahezu verdreifacht wurde und daher der Anteil von Fe auf Cu(1)-

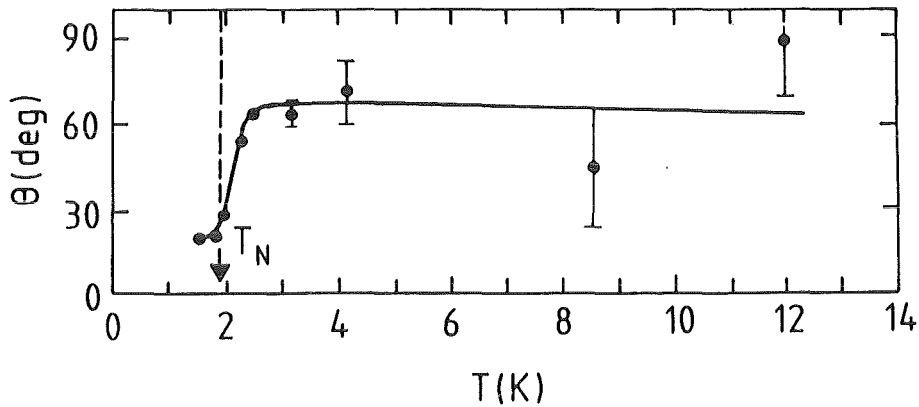


**Abb. 20:** Der Asymmetrieparameter  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$  als Funktion des Fe-Gehaltes  $x$  in  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_z$ ,  $z \approx 7$ . Selbst bei  $x=0.25$  ist die Verbindung lokal noch orthorhombisch, obwohl sie in der Röntgenbeugung tetragonal erscheint.  
▲ = Probe mit nahezu dreifachen Anteil von Fe auf Cu(2)-Plätzen.





**Abb. 21:** Der Betrag  $B_{HF}$  des magnetischen Hyperfeinfeldes als Funktion der Temperatur für die Verbindung  $GdBa_2(Cu_{0.75}Fe_{0.25})_3O_{7.1}$ . Auch oberhalb  $T_N$  gilt  $B_{HF} \neq 0$  in einem weiten Temperaturbereich  $T_N < T < T_2$ .



**Abb. 22:** Winkel  $\Theta$  zwischen der Richtung des magnetischen Hyperfeinfeldes  $B_{HF}$  und der z-Achse des EFG als Funktion der Temperatur  $T$  für  $x = 0.25$ .

Plätzen deutlich vermindert ist, eine signifikante Zunahme von  $\eta = 0.31 \pm 0.02$  auf  $\eta = 0.37 \pm 0.02$ . Diese Probe ist dann auch makroskopisch (im Röntgenbeugungsdiagramm) orthorhombisch.

Die Linienverbreiterung bei 4.2 K bei Proben mit einem Fe-Gehalt  $x \geq 0.12$  wird durch ein magnetisches Hyperfeinfeld verursacht. Abb. 21 zeigt die abrupte Abnahme des Betrags  $B_{\text{HF}}$  des magnetischen Hyperfeinfeldes für  $x=0.25$  bei der Néel-Temperatur  $T_{\text{N}} = 1.88(1)$  K. Allerdings nimmt  $B_{\text{HF}}$  nicht auf Null ab, sondern bleibt konstant bei  $B_{\text{HF}} \approx 5$  T ( $B_{\text{HF}} \approx 4$  T für  $x=0.12$ ) in einem weiten Temperaturbereich  $T_{\text{N}} < T < T_2$  oberhalb  $T_{\text{N}}$ . Aus der Extrapolation  $B_{\text{HF}} \rightarrow 0$  ergibt sich  $T_2$  ( $x=0.25$ )  $\approx 13$  K (9 K für  $x=0.12$ ).

Tieftemperaturmessungen mit  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektroskopie haben gezeigt, daß es sich dabei um ein vom Fe transferiertes magnetisches Hyperfeinfeld handelt (Einzelheiten sind in Abschnitt 5.2 zusammengefaßt).

In Abb. 22 ist der Winkel  $\Theta$  (Winkel zwischen der Richtung des magnetischen Hyperfeinfeldes  $B_{\text{HF}}$  und der z-Achse des EFG = kristallographische c-Achse) dargestellt als Funktion der Temperatur für  $x=0.25$ . Bei  $T_{\text{N}}$  nimmt  $\Theta$  plötzlich zu von  $\Theta(1.6 \text{ K}) = 20^\circ$  ( $13^\circ$  für  $x=0.12$ ) auf  $\Theta = 60^\circ$  ( $45^\circ$  für  $x=0.12$ ) und bleibt dann im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant.

### 5.1.2 Reduzierte Proben: $x=0, 0.06; z \approx 6.25$

Reduzierte Proben mit  $x=0$  und  $x=0.06$  wurden untersucht. Die Probe mit  $x=0$  und eine der Proben mit  $x=0.06$  waren bei  $600^\circ\text{C}$  im Vakuum und die andere Probe mit  $x=0.06$  bei  $950^\circ\text{C}$  im Stickstofffluß entladen worden. In allen drei Proben ist die Resonanzlinie geringfügig verbreitert:  $\Gamma_{\text{EXP}} = (0.27 \pm 0.01) \text{ mms}^{-1}$  und für den Asymmetrieparameter  $\eta$  ergibt sich für alle drei Proben  $\eta \approx 0.25$ . Dies ist vermutlich auf eine statistische Besetzung von O-Plätzen längs den a- und b-Achsen entsprechend einem Sauerstoffgehalt von etwa 6.25 in diesen Proben zurückzuführen. Im Grenzfall  $z=6.0$  hätte man  $\eta=0$ , entsprechend der tetragonalen Symmetrie erwartet. Wie in den oxidierten Proben gilt  $V_{zz} < 0$ , allerdings ist der Betrag von  $V_{zz}$  um etwa 10% kleiner, verglichen mit den Werten in den jeweiligen oxidierten Proben. Für die Isomerieverschiebung  $\delta_{\text{IS}}$  ist kein signifikanter Unterschied zu den oxidierten Proben erkennbar.

Linienverbreiterung bei 4.2 K in den Proben mit  $x=0.06$  wird durch ein magnetisches Hyperfeinfeld verursacht, das bei 10 K verschwunden ist.

### 5.1.3 Zusammenfassung

Die Untersuchung einer großen Zahl von Proben der Verbindung  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_z$  wobei  $0 \leq x \leq 0.25$  und  $6.9 < z \leq 7.1$  bzw.  $z < 6.3$  mit  $^{155}\text{Gd}$

Mößbauerspektroskopie hat ergeben, daß sich die Hyperfeinwechselwirkungen in den Hoch- und Tief- $T_c$  Proben nur geringfügig unterscheiden. Der Betrag der z-Komponente  $V_{zz}$  des EFG nimmt mit zunehmendem Fe-Gehalt leicht ab. Die Isomerieverschiebung zeigt im ganzen Fe-Konzentrationsbereich nur wenig Variation und liegt in dem für ionische Gd-Verbindungen typischen Bereich. Die zusätzliche Ladung von  $Fe^{3+}$  auf dem Cu(2)-Platz bewirkt eine relative Änderung von  $V_{zz}$  um nur etwa 3%, so daß keine zusätzliche Komponente im Mößbauerspektrum beobachtbar ist. Bei allen untersuchten Fe-Konzentrationen bis zu einem Maximalwert von  $x=0.25$  hat die lokale Umgebung der Gd-Ionen orthorhombische Symmetrie. Die selbst für höchste Fe-Konzentrationen nur geringfügig verbreiterte Resonanzlinie läßt auf eine nahezu perfekte Kristallstruktur in der näheren Umgebung der Gd-Ionen schließen und der Anteil von Gd-haltigen Verunreinigungen und Fremdphasen kann auf unter 1% abgeschätzt werden. Die Néel-Temperatur  $T_N$  und der Betrag  $B_{HF}$  des magnetischen Hyperfeinfeldes bei  $T=1.6K$  nehmen mit zunehmendem Fe-Gehalt  $x$  ab, während der Winkel  $\Theta$  mit  $x$  zunimmt. Linienverbreiterung für  $x \geq 0.12$  bei oxidierten Proben und für  $x \geq 0.06$  bei reduzierten Proben im Temperaturbereich  $T_N < T < T_2$  wird durch ein magnetisches Hyperfeinfeld verursacht. Dabei handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um ein vom Fe transferiertes Hyperfeinfeld, wie Tieftemperaturmessungen an oxidierten Proben mit  $x=0.12$  gezeigt haben.

## 5.2 Mößbauerspektroskopie mit $^{57}Fe$

Mößbauerspektroskopie mit  $^{57}Fe$  wurde sowohl für oxidierte Proben ( $6.9 < z \leq 7.1$ ) als auch für reduzierte Proben ( $6.0 < z < 6.5$ ) hauptsächlich bei Raumtemperatur durchgeführt. Zusätzlich wurden Tieftemperaturspektren für  $x=0.12$  aufgenommen. Wie bei der Mößbauerspektroskopie mit  $^{155}Gd$  wurde beim  $^{57}Fe$  für jede Fe-Konzentration  $x$  systematisch jeweils eine Hoch- $T_c$  Probe (präpariert mit der SCP Methode) und eine Tief- $T_c$  Probe (PRM Präparation) untersucht. Die reduzierten Proben sind natürlich, unabhängig vom Fe-Gehalt, nicht mehr supraleitend. In diesem Fall bezieht sich die Bezeichnung Hoch- $T_c$  bzw. Tief- $T_c$  auf den Zustand der Probe vor der Reduktion.

Zur Vermeidung des Textur-Effekts wurden alle Raumtemperaturspektren in der Magic Angle Geometrie aufgenommen (siehe Abschnitt 2.1.1.3). Bei den Tieftemperaturspektren war aufgrund der beengten Raumverhältnisse im Kryostaten nur eine horizontale Anordnung möglich.

Die Anpassung der Spektren wurde mit einem Modell verbreiteter Lorentzlinien durchgeführt. Alternativ wurden die Raumtemperaturspektren der oxidierten Proben zusätzlich mit der Annahme einer Gaußverteilung der Hyperfeinparameter angepaßt.

## 5.2.1 Messungen bei Raumtemperatur

### 5.2.1.1 Anpassung der Spektren mit einem Modell verbreiteter Lorentzlinien

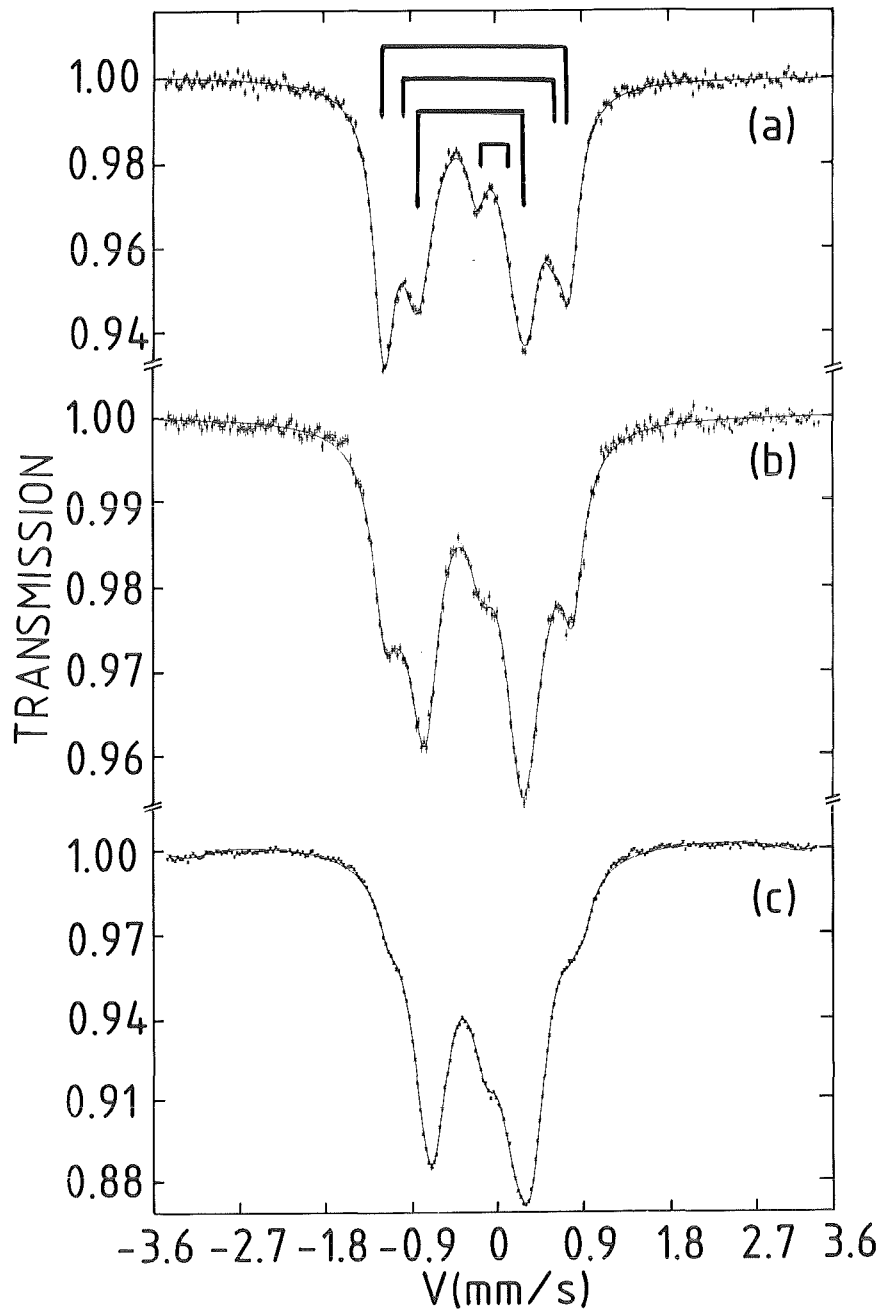
#### Oxidierte Proben

Die Raumtemperaturspektren der oxidierten Proben wurden im gesamten untersuchten Bereich  $0.03 \leq x < 0.25$  mit vier Komponenten zufriedenstellend angepaßt ( $\chi^2$ -Werte von 1.3). Die vier Komponenten (Quadrupoldoublets) A,B,C,D unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Quadrupolaufspaltungen  $\Delta_Q = \frac{1}{2}eQ_A|V_{zz}|(1 + \eta^2/3)^{1/2}$  ( $Q_A$  ist das Quadrupolmoment des angeregten Zustands), Isomerieverschiebungen  $\delta_{IS}$  und relativen Intensitäten und entsprechen mindestens vier nicht-äquivalenten Fe-Plätzen in der Gd-Ba-Cu-O-Struktur. Die Bezeichnung der einzelnen Komponenten ist so gewählt, daß A die Komponente mit dem kleinsten  $\Delta_Q$  und D die Komponente mit dem größten  $\Delta_Q$  ist. Bei der Probe mit  $x=0.25$  hatten sich etwa 8% des eingewogenen Fe in einer bei Raumtemperatur magnetischen, nicht näher identifizierten Fremdphase ausgeschieden, so daß der effektive Fe-Gehalt in der Gd-Ba-Cu-O-Verbindung 23% betrug.

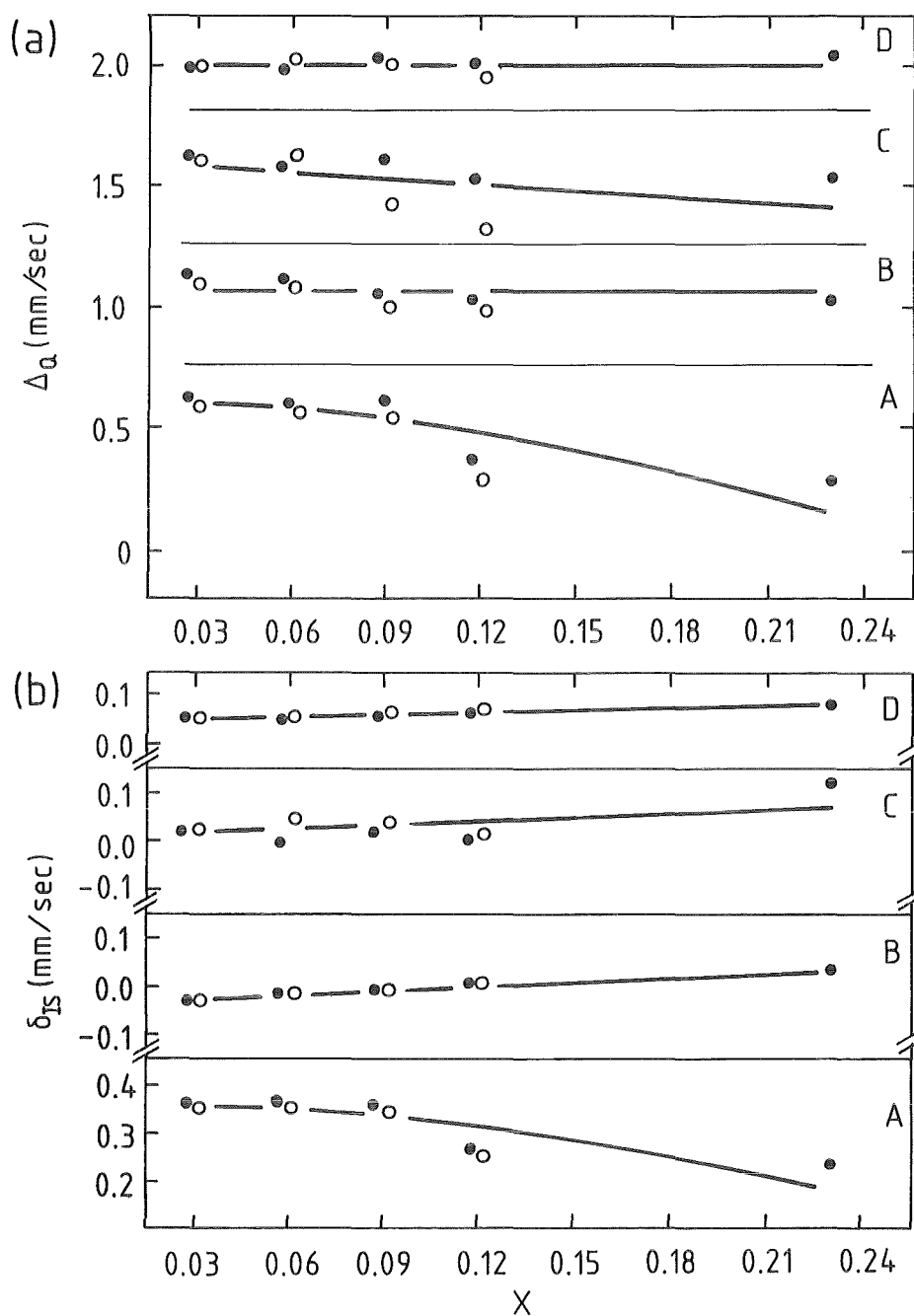
In Abb. 23 sind typische  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektren der Verbindung  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_z$  dargestellt für verschiedene Fe-Konzentrationen  $x$ . Im obersten Spektrum sind die vier Quadrupoldoublets und ihre relativen Intensitäten angedeutet. Während die Lage und die Aufspaltung der vier Doublets praktisch nicht vom Fe-Gehalt abhängen, sind bei den relativen Intensitäten deutliche Verschiebungen erkennbar.

Wie in Abb. 24 dargestellt, zeigen  $\Delta_Q$  und  $\delta_{IS}$  (gemessen gegen natürliches Fe bei RT) für alle vier Komponenten im untersuchten Bereich  $0.03 \leq x < 0.25$  nur wenig Variation mit  $x$ , und es ist kein signifikanter Unterschied zwischen Hoch- $T_c$  (SCP) und Tief- $T_c$  Proben (PRM) erkennbar.

Ein interessanter Punkt ist die Wertigkeit des Fe in der Gd-Ba-Cu-O Verbindung. Rückschlüsse lassen sich aus dem Wert der Isomerieverschiebung ziehen. Die Isomerieverschiebung von Komponente A  $\delta_{IS}(A)$  liegt in dem für  $\text{Fe}^{3+}$  typischen Bereich,  $0 < \delta_{IS}(\text{Fe}^{3+}) < 0.5$  mm/s, wobei  $\delta_{IS}$  innerhalb dieses Bereiches mit



**Abb. 23:**  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektren der Verbindung  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_z$ ,  $z \approx 7$  für verschiedene Fe-Konzentrationen  $x$  bei Raumtemperatur.  
 (a)  $x = 0.06$ ,  $\langle T_c \rangle = 53 \text{ K}$   
 (b)  $x = 0.12$ ,  $\langle T_c \rangle = 23 \text{ K}$ ,  
 (c)  $x = 0.25$ ,  $\langle T_c \rangle < 4,2 \text{ K}$ .  
 Im obersten Spektrum ( $x = 0.06$ ) sind die vier Quadrupoldoublets, entsprechend den vier Komponenten A,B,C,D und ihre relativen Intensitäten angedeutet.



**Abb. 24:** Experimentell bestimmte Werte bei Raumtemperatur für die  
 (a) Quadrupolaufspaltung  $\Delta_Q = 1/2 eQ_A |V_{zz}| (1 + \eta^2/3)^{1/2}$  des  
 angeregten Zustandes und die  
 (b) Isomerieverschiebung  $\delta_{IS}$  gemessen gegen natürliches Fe  
 bei RT  
 als Funktion des Fe-Gehaltes  $x$  in  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_7$  für alle  
 vier Komponenten A, B, C, D  
 ● Hoch- $T_c$  Probe (SCP), ○ Tief- $T_c$  Probe (PRM)  
 Die Fehlerbalken entsprechen der Symbolgröße.

zunehmender Koordinationszahl zunimmt /56/. Während  $\text{Fe}^{2+}$  für die drei anderen Komponenten mit Sicherheit nicht in Frage kommt ( $\delta_{\text{IS}}(\text{Fe}^{2+}) > 0.5$  mm/s), kann  $\text{Fe}^{4+}$  nicht ausgeschlossen werden, da der für  $\text{Fe}^{4+}$  typische Bereich an seinem oberen Ende mit dem unteren Ende des Bereichs von  $\text{Fe}^{3+}$  überlappt,  $-0.25$  mm/s  $< \delta_{\text{IS}}(\text{Fe}^{4+}) < 0.1$  mm/s und die Isomeriewerschiebungen der Komponenten B,C,D genau in diesen überlappenden Bereich fallen:  $\delta_{\text{IS}}(\text{B}) \approx (-0.04-0)$  mm/s,  $\delta_{\text{IS}}(\text{C}) \approx 0-0.05$  mm/s und  $\delta_{\text{IS}}(\text{D}) \approx 0.05$  mm/s.

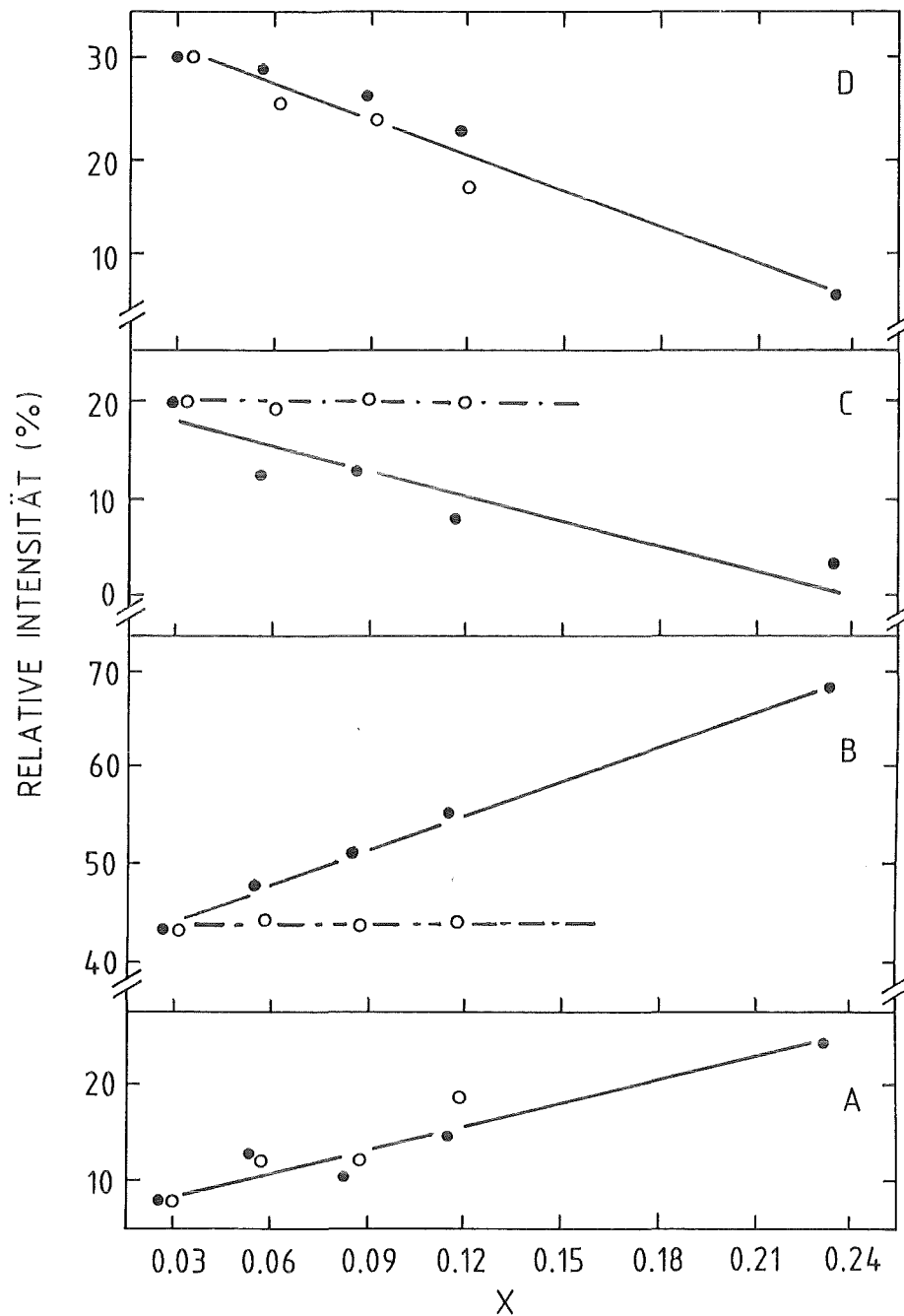
Bridges et al. /57/ und Yang et al. /58/ haben die Verbindung  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{7-\delta}$  mit Röntgenabsorptionsmessungen untersucht. Beide Gruppen kommen zu dem Ergebnis, daß Fe hauptsächlich als  $\text{Fe}^{3+}$  vorliegt, wobei allerdings kleine Beimischungen von  $\text{Fe}^{2+}$  und/oder  $\text{Fe}^{4+}$  nicht ausgeschlossen werden können.

Der relative Anteil der Komponente A nimmt praktisch linear von ungefähr 7% für  $x=0.03$  zu auf 26% für  $x=0.23$ , während der Anteil von Komponente D mit zunehmendem  $x$  deutlich abnimmt, und zwar von 30% für  $x=0.03$  auf 4% für  $x=0.23$ . Dabei ist weder bei A noch bei D ein Unterschied zwischen Hoch- $T_c$  und Tief- $T_c$  Proben erkennbar (siehe Abb. 25). Dagegen gibt es sowohl bei der Komponente B als auch bei C deutliche Unterschiede. Bei den Tief- $T_c$  Proben bleibt der Anteil der Komponenten B und C konstant bei etwa 43% bzw. 20%, während bei den Hoch- $T_c$  Proben der Anteil von B von 43% für  $x=0.03$  linear mit  $x$  zunimmt auf 68% für  $x=0.23$  und der Anteil von C mit zunehmendem  $x$  abnimmt, von 20% für  $x=0.03$  auf 3% für  $x=0.23$ .

In Abb. 26 sind die Mößbauerspektren je einer Hoch- $T_c$  (SCP) und einer Tief- $T_c$  Probe (PRM) für  $x=0.06$  zu sehen. Die Tief- $T_c$  Probe hat einen um 14 K tieferen  $\langle T_c \rangle$ -Wert. Die Unterschiede in den relativen Intensitäten der Komponenten B und C sind deutlich zu erkennen.

#### Zuordnung der Komponenten A,B,C,D zu Fe-Plätzen in der Gd-Ba-Cu-O-Struktur

In Abb. 27 ist dargestellt, wie sich die Mößbauerspektren der Verbindung  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{0.94}\text{Fe}_{0.06})_3\text{O}_z$  bei Entnahme von Sauerstoff und anschließender Wiederbeladung ändern, abhängig von den Temperaturen beim Tempern im Vakuum bzw. Stickstofffluß. Das Ausgangsmaterial hat einen Sauerstoffgehalt von  $z \approx 7$  und wird bei  $\langle T_c \rangle (\Delta T_c) = 53$  K (4 K) supraleitend. Das Mößbauer-spektrum setzt sich aus den vier bekannten Quadrupoldoublets zusammen, entsprechend den vier Komponenten A,B,C,D (siehe Abb. 27(a)). Vor der Reduktion wurde das Material geteilt: Ein Teil wurde für 20 Stunden bei  $600^\circ\text{C}$  im Vakuum getempert, der andere Teil wurde 44 Stunden lang im Stickstofffluß bei



**Abb. 25.** Relative Intensität der vier Komponenten im Möbbauerspektrum bei RT als Funktion vom Fe-Gehalt  $x$  für die Verbindung  $GdBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)O_7$ . Die Summe ist für jedes  $x$  auf 100% normiert. Bei den Komponenten B und C gibt es zwischen ● Hoch- $T_c$  Proben (SCP) und ○ Tief- $T_c$  Proben (PRM) deutliche Unterschiede.

950°C getempert und anschließend in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. In beiden Fällen beträgt der Sauerstoffgehalt nach der Reduktion  $z=6.3$ , und die Proben sind nicht mehr supraleitend. Die resultierenden Spektren sind in Abb. 27(b) bzw.



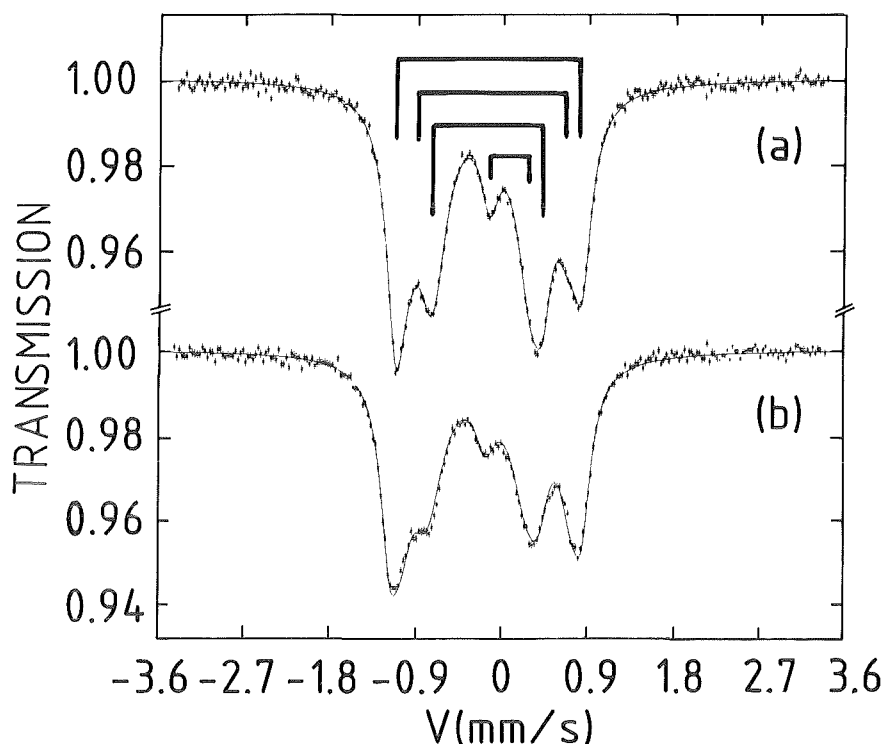
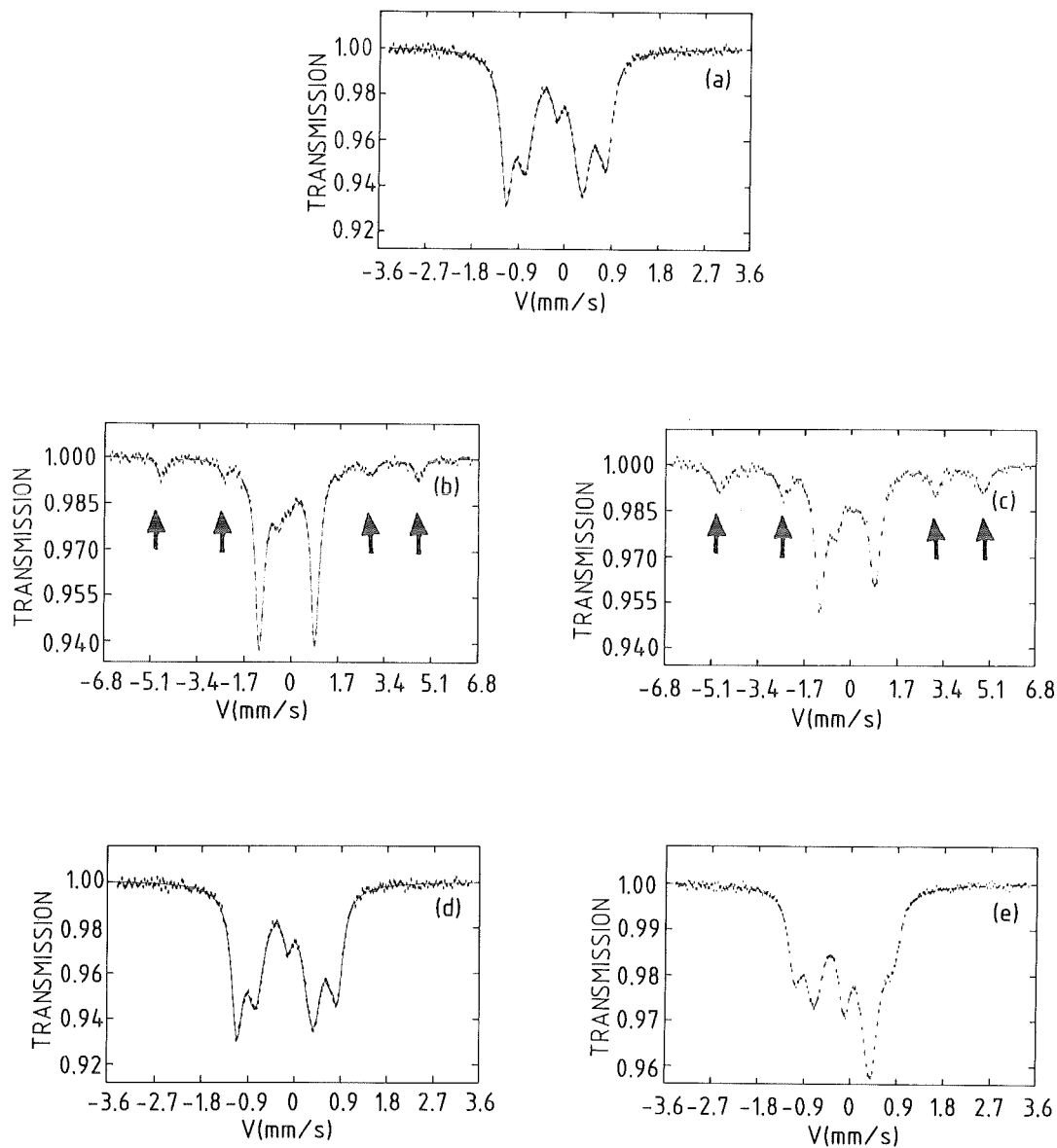


Abb. 26: Raumtemperatur-Mössbauerspektren der Verbindung  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{0.94}\text{Fe}_{0.06})_3=6.9$  für eine  
 (a) Hoch- $T_c$  Probe (SCP),  $\langle T_c \rangle (\Delta T_c) = 53(4)\text{K}$   
 (b) Tief- $T_c$  Probe (PRM),  $\langle T_c \rangle (\Delta T_c) = 39(4)\text{K}$

27(c) dargestellt. Die Spektren setzen sich wieder aus mehreren Komponenten zusammen, wobei in beiden Fällen jeweils eine Komponente magnetisch aufgespalten ist. Von den sechs Linien der magnetischen Komponente sind wegen der Überlagerung mit den Quadrupoldoublets der anderen Komponenten nur die äußersten vier Linien zu sehen (Pfeile in Abb. 27(b) bzw. (c)). Die relative Intensität der magnetischen Komponente im Mössbauerspektrum beträgt bei der im Vakuum bei  $600^\circ\text{C}$  entladenen Probe etwa 12% und bei der bei  $950^\circ\text{C}$  im Stickstofffluß entladenen Probe fast 30%. Die Intensitätsunterschiede sind in der Abbildung gut zu erkennen (Einzelheiten über die Anpassung der Spektren von reduzierten Proben sind im nächsten Abschnitt zusammengefaßt).

Mit Neutronenstreuungsmessungen hat man gezeigt, daß Cu auf dem Cu(2)-Platz in genügend weit reduzierten Proben der Verbindung  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  ( $z \leq 6.3$ ) bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur antiferromagnetisch ordnet /6/. Daraus kann geschlossen werden, daß es sich bei der magnetischen Komponente im Mössbauerspektrum der reduzierten Proben um Fe auf dem Cu(2)-Platz handelt.



**Abb. 27:**  $^{57}\text{Fe}$ -MöBbauerspektren der Verbindung  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{0.94}\text{Fe}_{0.06})_3\text{O}_z$  bei Raumtemperatur nach der Reduktion im Vakuum bzw. Stickstoffatmosphäre und dem Wiederbeladen in Sauerstoffatmosphäre für verschiedene Temperaturen:  
 (a) Ausgangsprobe:  $z \approx 7$ ,  $\langle T_c \rangle = 53 \text{ K}$   
 (b) Nach der Reduktion im Vakuum bei  $600^\circ\text{C}$ ,  $z = 6.3$ ,  $\langle T_c \rangle < 4.2 \text{ K}$   
 (c) Nach der Reduktion im Stickstofffluß bei  $950^\circ\text{C}$ ,  $z = 6.3$ ,  $\langle T_c \rangle < 4.2 \text{ K}$   
 (d) Nach dem Wiederbeladen von Probe (b) bei  $450^\circ\text{C}$  bzw. Probe (c) bei  $950^\circ\text{C}$  im Sauerstofffluß,  $z \approx 7$ ,  $\langle T_c \rangle = 53 \text{ K}$   
 (e) Probe (c) nach dem Wiederbeladen bei  $450^\circ\text{C}$  im Sauerstofffluß,  $z \approx 7$ ,  $\langle T_c \rangle = 34 \text{ K}$   
 Die Pfeile in (b) bzw. (c) zeigen die Positionen der äußersten vier Linien des Sextetts der magnetisch aufgespaltenen Komponente

Wenn man die bei 600°C im Vakuum reduzierte Probe bei 450°C im Sauerstofffluß wiederbelädt bzw. die bei 950°C im Stickstofffluß reduzierte Probe bei 950°C im Sauerstofffluß tempert, haben die Proben nach dem Beladen wieder einen Sauerstoffgehalt  $z \approx 7$  und werden bei 53 K supraleitend wie vor der Reduktion, und auch das Mößbauerspektrum (Abb. 27(d)) sieht genauso aus wie vorher (Abb. 27(a)). Weder die Aufspaltung noch die Lage oder die relative Intensität der vier Quadrupoldoublets A,B,C,D haben sich signifikant geändert.

Wird die bei 950°C im Stickstofffluß reduzierte Probe allerdings bei nur 450°C im Sauerstofffluß beladen, so steigt zwar der Sauerstoffgehalt wieder auf  $z \approx 7$ , die Probe wird aber erst bei 35 K supraleitend (Einzelheiten siehe Abschnitt 4.2), und das Mößbauerspektrum (Abb. 27(e)) unterscheidet sich deutlich von dem des Ausgangsmaterials (Abb. 27(a)). Aus der Anpassung ergeben sich die vier bekannten Komponenten A,B,C,D mit praktisch unveränderter Quadrupol-aufspaltung und Isomerieverschiebung. Der Anteil von Komponente A beträgt allerdings jetzt fast 30% im Vergleich zu 12% vor der Reduktion und ist praktisch gleich dem Anteil der magnetischen Komponente in dieser Probe vor dem Wiederbeladen. Da der Anteil der magnetischen Komponente nach der Reduktion bei 950°C im Stickstofffluß auf fast 30% zugenommen hat, im Vergleich zu 12% in der bei 600°C in Vakuum reduzierten Probe und da nach dem anschließenden Wiederbeladen beider Proben bei 450°C im Sauerstofffluß auch der Anteil der Komponente A etwa 30% beträgt gegenüber 12% in der anderen Probe folgt, daß die Komponente A in den oxidierten Proben identisch ist mit der magnetischen Komponente in den reduzierten Proben und somit entspricht die Komponente A Fe auf dem Cu(2)-Platz.

Qiu et al. /59/ haben die Verbindung  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_z$  mit  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-spektroskopie bei Raumtemperatur nach Tempern bei verschiedenen Temperaturen im Argonfluß untersucht und kommen zu der gleichen Schlußfolgerung. Insbesondere finden auch sie eine deutliche Zunahme der relativen Intensität der Komponente, die Fe auf Cu(2)-Plätzen entspricht von 6% in der oxidierten Probe auf 30% nach Tempern bei 750°C im Argonfluß und anschließendem Wiederbeladen bei 200°C im Sauerstofffluß.

Da die Komponente A Fe auf dem Cu(2)-Platz entspricht, bleiben für die Komponenten B,C und D mindestens drei nicht-äquivalente Konfigurationen von Sauerstoffionen um Fe-Ionen auf dem Cu(1)-Platz. Wie man Abb. 25 entnehmen kann, bleibt bei den Tief- $T_c$  Proben (PRM) die relative Intensität der Komponenten B und C im Mößbauerspektrum konstant, während bei den Hoch- $T_c$  Proben der Anteil von B von 43% für  $x = 0.03$  linear mit  $x$  zunimmt und der Anteil

von C mit zunehmendem  $x$  abnimmt, so daß die Summe der relativen Intensitäten von B und C in etwa konstant bleibt. Dabei wurde aber für  $x$  im Bereich  $0.03 \leq x \leq 0.12$  keine Änderung im Sauerstoffgehalt  $z$  gemessen (siehe Tabelle 2). Somit muß für Komponente B und C das Fe auf dem Cu(1) durch die gleiche Anzahl von Sauerstoffionen koordiniert werden, wobei sich allerdings die Anordnungen unterscheiden. Dies ist nur für eine Koordinationszahl von vier möglich. Für eine Koordinationszahl von drei (entweder ein O(4)-Platz oder ein O(5)-Platz ist besetzt), fünf (liegende Pyramide, ein O(5)-Platz ist zusätzlich zu den beiden regulären O(4)-Plätzen besetzt) oder gar sechs (Oktaeder, beide O(5)-Plätze sind besetzt) ist nur eine Konfiguration möglich. Darüber hinaus wäre der Sauerstoffgehalt entweder deutlich kleiner (für dreifach-koordiniertes Fe) oder deutlich größer als  $z$  (für fünffach- bzw. sechsfach koordiniertes Fe), da die Komponenten B und C zusammen einen relativen Intensitätsanteil von über 60% haben, praktisch unabhängig vom Fe-Gehalt  $x$ .

Der Intensitätsanteil von Komponente B ist sowohl für Hoch- $T_c$  als auch für Tief- $T_c$  Proben immer größer im Vergleich zur Komponente C. Darüber hinaus nimmt der Anteil von B in den Hoch- $T_c$  Proben noch deutlich mit zunehmendem Fe-Gehalt  $x$  zu, auf Kosten von Komponente C. Außerdem gilt  $\Delta_Q(B) < \Delta_Q(C)$ . Diese Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß Komponente B einem verzerrten Tetraeder entspricht (statt eines O(4)-Platzes ist ein O(5)-Platz besetzt) und Komponente C dem regulären Cu(1)-Platz (quadratisch planare Konfiguration). Komponente D könnte dreifach- oder fünffach-koordiniertem Fe auf dem Cu(1)-Platz entsprechen (ein O(4)-Platz ist nicht besetzt bzw. ein O(5)-Platz ist zusätzlich besetzt). Für fünffache Koordination (liegende Pyramide) würde man allerdings eine geringere Quadrupolaufspaltung als  $\Delta_Q \approx 2$  mm/s erwarten, entsprechend einem geringeren EFG am Ort des Fe-Ions (für fünffach-koordiniertes Fe auf dem Cu(2)-Platz war  $\Delta_Q \approx 0.5$  mm/s) und eine Zunahme der relativen Intensität von D mit dem Fe-Gehalt  $x$  statt einer Abnahme (siehe Abb. 25).

Außerdem ist die stärkste Komponente in den reduzierten Proben der Komponente D sehr ähnlich (Einzelheiten siehe unten). Fünffach-Koordination ist jedoch mit zusätzlichem Sauerstoff verbunden und in reduzierten Proben unwahrscheinlich. Daher entspricht die Komponente D vermutlich dreifach-koordiniertem Fe auf dem Cu(1)-Platz.

## Diskussion

Die Zuordnung der Komponenten B, C und D zu tetraedrisch, quadratisch-planar und dreifach-koordiniertem Fe auf dem Cu(1)-Platz ist in Übereinstimmung mit der Schlußfolgerung in Kapitel 4. Hoch- $T_c$  Proben (SCP) zeichnen sich aus durch eine Agglomeration von Fe-Ionen auf Cu(1)-Plätzen in der a-b-Ebene in Form von linearen Clustern in Richtung [110], wie z.B. von Bordet et al. /47/ vorgeschlagen. Zwischen diesen Pseudozwillingsgrenzen mit einer Ausdehnung von mehreren Kationen gibt es nahezu ungestörte orthorhombische Bereiche mit stark reduzierter Fe-Konzentration. Xu et al. /60/ schließen aus TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) Messungen an  $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ , daß die Ausdehnung dieser sogenannten Mikrodomänen von  $\sim 40 \text{ \AA}$  für  $x = 0.03$  auf  $\sim 15 \text{ \AA}$  für  $x = 0.15$  abnimmt. Die treibende Kraft der Agglomeration ist das Bestreben des Fe, sich möglichst so mit den nächsten Sauerstoffnachbarn zu koordinieren, daß eine Erniedrigung der freien Energie resultiert, wie z.B. durch eine tetraedrische Umgebung. Mit zunehmendem Fe-Gehalt wachsen die Cluster entsprechend einer Abnahme der Ausdehnung der Mikrodomänen /60/. Dies führt im Mößbauerspektrum der Hoch- $T_c$  Proben (SCP) zu einer deutlichen Zunahme der relativen Intensität von Komponente B (Tetraederplatz).

Bei den Tief- $T_c$  Proben (PRM, Sintertemperatur  $985^\circ\text{C}$ ) wird die freie Energie durch den Beitrag der Entropie bestimmt. Die Cluster werden weitgehend aufgelöst und die Fe-Ionen entsprechend einem Zustand höherer Entropie (mehr Unordnung) gleichmäßiger verteilt (im statistischen Sinne). Daher ist in diesen Proben der relative Anteil der Tetraederplätze bzw. regulären Cu(1)-Plätze unabhängig vom Fe-Gehalt  $x$ , wobei die Tetraederplätze etwa doppelt so häufig sind. In dem von Bordet et al. /47/ vorgeschlagenen Modell (s.o.) sind eine ganze Reihe von Konfigurationen von Sauerstoffionen und ein Fe-Ion auf dem Cu(1)-Platz vorstellbar. Dreifach- bzw. vierfach-koordiniertes Fe (regulärer Kettenplatz) vor allem am Rand und am Anfang und Ende der Cluster, vierfach- (Tetraeder, vom Fe aus betrachtet eine pseudotetraedrische Konfiguration, da das Fe, sofern es genau auf der Cu(1)-Position sitzt, sich praktisch an einer Kante des Tetraeders befindet), fünffach- (Pyramide) und sechsfach- (Oktaeder) koordiniertes Fe überwiegend innerhalb der Cluster. In diesem Fall müßte man im Fe-Mößbauerspektrum zusammen mit der Komponente, die Fe auf dem Cu(2)-Platz entspricht, insgesamt sechs verschiedene Komponenten beobachten, wenn nicht zwei (oder mehr) Komponenten hinsichtlich ihrer Quadrupolaufspaltung und

Isomerieverschiebung zufällig so ähnlich sind, daß sie im Spektrum nicht voneinander getrennt werden können und sich daher für diese nur eine Komponente mit verbreiteten Resonanzlinien ergibt.

Bridges et al. /57/ und Dunlap et al. /61/ schlagen aufgrund von Röntgenabsorptionsmessungen bzw. Neutronenbeugungsexperimenten an  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$  vor, daß sich das Fe in eindimensionalen linearen Ketten unterschiedlicher Länge in Richtung [110] auffädelt. Lokale Ordnung des Sauerstoffs und eine um  $(y,y,0)$  aus dem regulären Cu(1)-Platz ausgelenkte Position des Fe führt zu einer fast tetraedrischen Koordination durch umgebende Sauerstoffionen. Dunlap et al. geben für  $y$  einen Wert an von  $y \sim 0.1$  /61/.

Die beste Anpassung ihrer XAFS (X-ray absorption fine structure) Daten erhalten Bridges et al. /57/, wenn sie für die nähere Umgebung des Fe 3.5 bis 4 Nachbarn im Abstand  $r=1.88$  und  $\sim 1.5$  Nachbarn im Abstand  $r=2.36$  Å annehmen. Aus diesem Ergebnis schließen die Autoren, daß es in den Ketten praktisch nur verzerrte Plätze gibt ("distorted chain sites"). Die Fe-Ionen sind nicht nur aus der regulären Cu(1)-Position ausgelenkt (s.o.), sondern verzerren ihrerseits zusammen mit benachbarten Fe-Ionen die Sauerstoffumgebung, so daß auch die Sauerstoffionen aus ihren Positionen ausgelenkt werden. Zusätzlicher Sauerstoff wird lokal unter verschiedensten Konfigurationen eingebaut, an anderer Stelle sind dadurch Defekte entstanden (Sauerstoffleerstellen). Aufgrund dieser Effekte entsteht eine Art "Zick-Zack"-Kette in Richtung [110], die sich aus langen und kurzen Fe-O-Abständen zusammensetzt. Möglicherweise gibt es sogar mehr verschiedene Typen von Ketten, und bei höheren Fe-Konzentrationen sind Verknüpfungen der Ketten untereinander wahrscheinlich.

In diesen Ketten gibt es natürlich sehr viele unterschiedliche Fe-Plätze, je nachdem, wie die Sauerstoffionen in der nächsten Umgebung angeordnet sind, wie stark diese Anordnung von benachbarten Fe-Ionen in derselben Kette oder einer unmittelbar benachbarten verzerrt wird, ob es zusätzlichen Sauerstoff gibt oder Sauerstoffdefekte. Dreifach-koordiniertes und auch vierfach-koordiniertes Fe (quadratisch-planar, ähnlich dem regulären Cu(1)-Platz) kommen vor allem am Anfang oder Ende dieser Ketten vor. In den Ketten selbst sind eine ganze Reihe von Anordnungen denkbar, wie z.B. ein verzerrter Tetraeder oder eine Pyramide oder ein stark verzerrter Oktaeder mit vier Sauerstoffionen in der nächsten Umgebung in der a-b Ebene, davon zwei im kurzen Abstand und zwei etwas weiter entfernt. Berücksichtigt man den Sauerstoff oberhalb und unterhalb der Cu(1)-Position (O(1)-Sauerstoff), so entspricht so eine Konfiguration vier Sauerstoffen in kurzem Abstand und zwei Sauerstoffen in etwas größerem

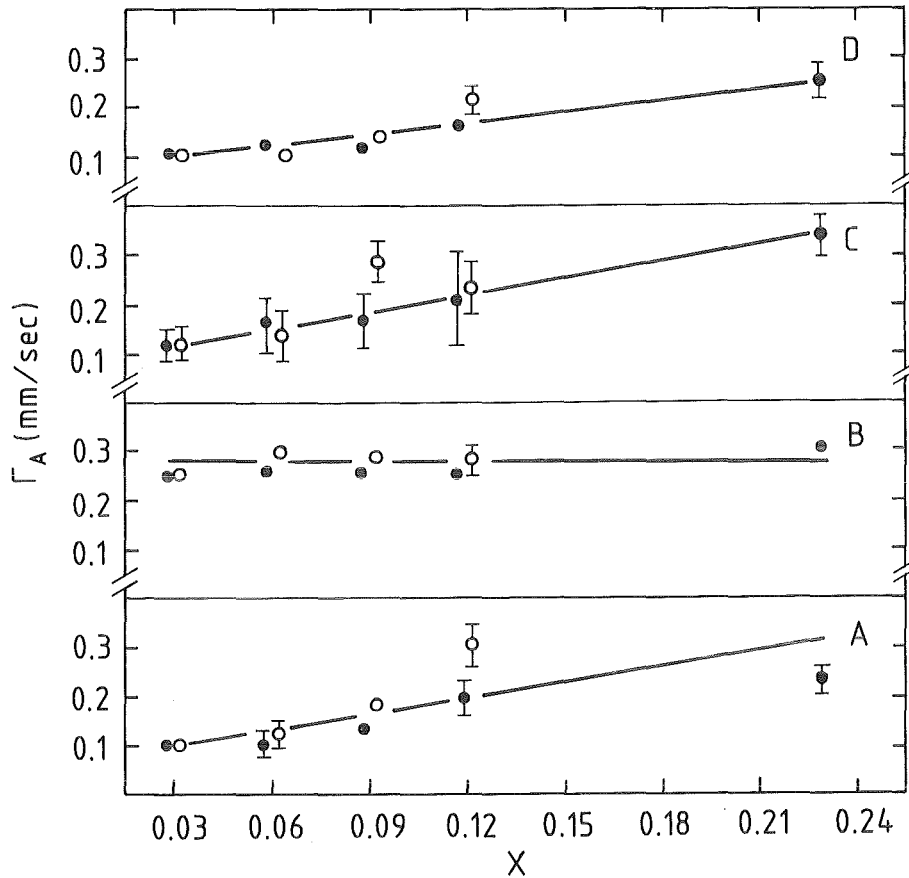
Abstand. Durch den zusätzlichen Sauerstoff, den so eine Konfiguration bindet, müssen an anderer Stelle Sauerstoffdefekte entstehen, entsprechend z.B. einer dreifach-koordinierten Anordnung.

Interpretiert man die Mößbauerspektren in diesem Modell, so ist es nicht möglich, der Komponente B eine bestimmte Konfiguration von Sauerstoffionen um Fe-Ionen in den Ketten zuzuordnen. Mit großer Wahrscheinlichkeit entspricht die Komponente B einer Art "mittlerem Kettenplatz" mit einer Sauerstoffkoordination von etwa vier. Diese Zuordnung wird durch die Mößbauerspektren bestätigt. Die den verschiedenen Konfigurationen, wie etwa verzerrter Tetraeder oder Oktaeder entsprechenden lokalen Änderungen des EFG führen schon bei kleinen Fe-Konzentrationen zu Verteilungen von  $V_{zz}$  und  $\eta$  und im Mößbauerspektrum zu einer deutlichen Verbreiterung der Resonanzlinien der Komponente B,  $\Gamma_A(B) = (0.28 \pm 0.02)$  mm/s (natürliche Linienbreite  $\Gamma_{NAT} = 0.1$  mm/s), unabhängig vom Fe-Gehalt  $x$ : Für Hoch- $T_c$  als auch für Tief- $T_c$  Proben (siehe Abb. 28).

Die deutliche Zunahme des Anteils von Komponente B mit dem Fe-Gehalt  $x$  in den Hoch- $T_c$  Proben zeigt das Wachstum und die zunehmende Verzerrung der Ketten, entsprechend nimmt der Anteil der Komponenten C (Fe auf regulärem Cu(1)-Platz, nahezu unverzerrt) und D (dreifach koordiniertes Fe, vor allem an den Enden der Ketten) ab. In den Tief- $T_c$  Proben bleibt der Anteil der Komponente B konstant. Daß es die Komponente B überhaupt in den Tief- $T_c$  Proben gibt, bedeutet, daß auch in diesen Proben das Fe zum großen Teil Cluster oder Ketten bildet, wobei allerdings der Anteil der Fe-Ionen, die sich in diesen Ketten zusammenclustern, praktisch konstant bei dem Wert für  $x = 0.03$  bleibt. Bei dieser Konzentration war der Anteil von Komponente B in beiden Proben gleich. Auch hinsichtlich  $T_c$  und der Gitterparameter waren die Proben für  $x = 0.03$  nicht sehr unterschiedlich. Erst für Fe-Konzentrationen  $x > 0.03$  beginnen die Proben sich deutlich zu unterscheiden. Während es in den Tief- $T_c$  Proben nur wenige kurze Ketten gibt, ansonsten aber das Fe gleichmäßig verteilt ist, bilden sich in den Hoch- $T_c$  Proben mit zunehmendem Fe-Gehalt immer mehr und längere Ketten.

Die experimentellen Linienbreiten  $\Gamma_A$  der Komponenten A, C und D sind für kleine Fe-Konzentrationen praktisch gleich der natürlichen Linienbreite ( $\Gamma_{NAT} = 0.1$  mm/s). In diesen Proben ist somit die Kristallstruktur in der unmittelbaren Umgebung der Fe-Ionen nahezu perfekt.

Mit wachsender Fe-Dotierung werden die Sauerstoffkonfigurationen um Fe-Ionen auf den Cu-Plätzen immer stärker verzerrt (s.o.). Die dadurch entstehenden



**Abb. 28:** Experimentelle Linienbreiten  $\Gamma_A$  der vier Komponenten A, B, C, D bei der Anpassung der Raumtemperatur-Mößbauerspektren der Verbindung  $GdBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_z$ ,  $z=7$  mit einem Modell der verbreiterten Lorentzlinien.

lokalen Änderungen des EFG führen bei höherer Fe-Konzentration zu Verteilungen von  $V_{zz}$  und  $\eta$  und damit zu einer Zunahme der Breite der Resonanzlinien mit steigendem Fe-Gehalt  $x$  auf  $\Gamma_A$  (A,C,D)  $\approx (0.25 \pm 0.05)$  mm/s für  $x = 0.23$ , sowohl für Hoch- $T_c$  als auch für Tief- $T_c$  Proben (siehe Abb. 28).

#### Vergleich der $^{57}Fe$ Mößbauerresultate mit der Literatur

In den letzten zwei Jahren wurde auf dem Gebiet der  $^{57}Fe$ -Mößbauerspektroskopie an Verbindungen vom Typ  $RBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_z$  ( $R = Y, Gd, Eu$ ) eine wahrliche Flut an Arbeiten veröffentlicht, so daß ein Vergleich mit Literaturdaten im Rahmen dieser Arbeit zwangsläufig unvollständig bleiben muß. Die Mehrheit der Autoren fittet die gemessenen Raumtemperatur-Mößbauerspektren der oxidierten Proben



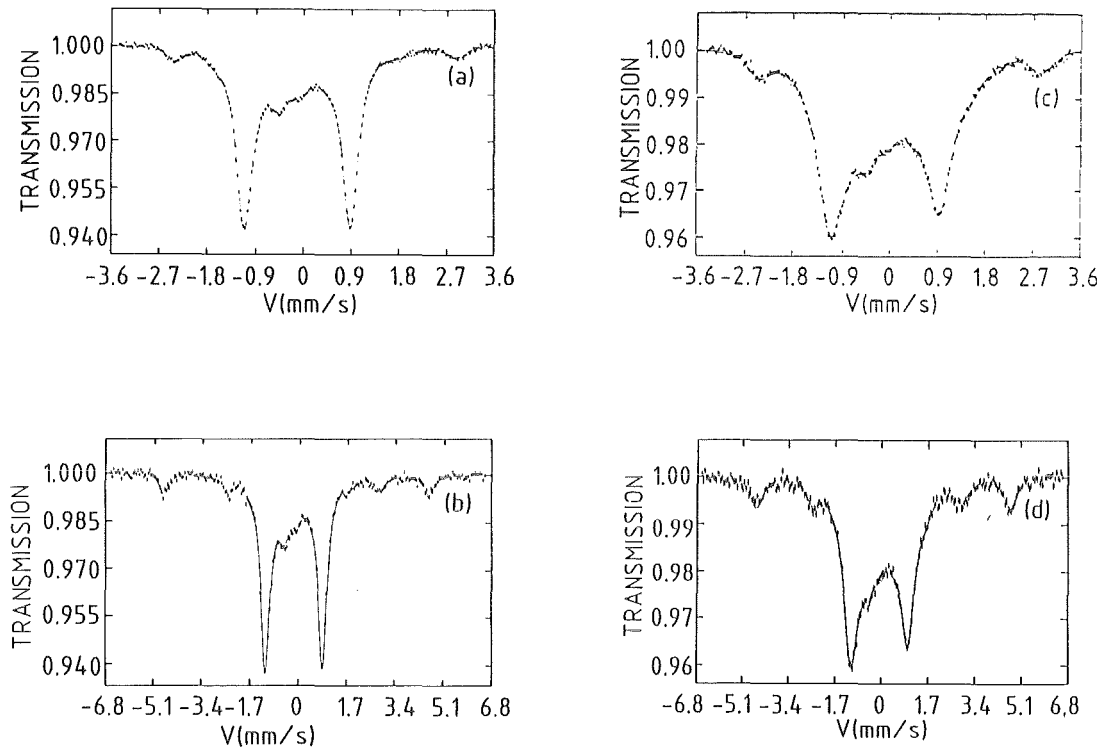
mit 4 Quadrupoldoublets, die sowohl hinsichtlich der Abspaltung  $\Delta_Q$  als auch der Isomerieverschiebung  $\delta_{IS}$  im Bereich der Komponenten A,B,C,D (s.o.) liegen.

Die Zuordnung von Komponente A zu Fe auf Cu(2)-Platz ist in Übereinstimmung mit einer ganzen Reihe von Autoren /59,62-66/. Eine weitere Bestätigung dieser Zuordnung ergibt sich aus einer Arbeit von Sedykh et al. /66/. Die Autoren haben Proben der Verbindung  $YBa_2(Cu_{0.95}Fe_{0.05})_3O_z$  für verschiedene Sauerstoffgehalte  $z$  im Bereich  $6 < z < 7$  mit  $^{57}Fe$ -Mößbauerspektroskopie untersucht und dabei festgestellt, daß die relative Intensität der Komponente A praktisch unabhängig vom Sauerstoffgehalt  $z$  ist, wie man es für die Komponente, die Fe auf dem Cu(2)-Platz entspricht erwartet, da bei der Reduktion nur der Sauerstoff in den Cu-O-Cu Ketten in der a-b-Ebene (Cu(1)-Platz) entnommen wird.

Die Zuordnung der Komponenten B, C und D zu verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen um ein Fe-Ion auf dem Cu(1)-Platz stimmt mit der Mehrheit der Literaturdaten überein, wobei es allerdings hinsichtlich der Koordinationszahlen und Konfigurationen sehr unterschiedliche Vorschläge gibt. In diesem Zusammenhang wären Messungen an Einkristallen von Interesse, insbesondere bei tiefen Temperaturen. Wenn zu der Quadrupolwechselwirkung eine magnetische Hyperfeinwechselwirkung hinzukommt, lassen sich die Quadrupolaufspaltung des angeregten Zustands, die Isomerieverschiebung und der Betrag des magnetischen Hyperfeinfelds direkt aus dem Experiment bestimmen. Der Asymmetrieparameter  $\eta$  und die Winkel  $\Theta$  und  $\Phi$ , die die Richtung des magnetischen Hyperfeinfeldes in dem durch die Hauptachsen des EFG gegebenen Koordinatensystems festlegen, sind analytisch verknüpft, so daß sich für  $\eta$  ein Bereich gültiger Werte in Abhängigkeit von  $\Theta$  und  $\Phi$  angeben läßt. Variiert man die Orientierung der Einkristalle in Bezug auf die einfallende  $\gamma$ -Strahlung, so kann unter bestimmten Voraussetzungen aus Änderungen von relativen Intensitäten in Mößbauerspektren auf das Vorzeichen von  $V_{zz}$  geschlossen werden. Diese Informationen sind natürlich bei der Zuordnung der im Mößbauerspektrum beobachteten Komponenten zu bestimmten Sauerstoffkonfigurationen um Fe-Ionen auf dem Cu(1)-Platz von großer Bedeutung.

### Reduzierte Proben

Eine ganze Reihe von Proben mit einem Fe-Gehalt  $x$  im Bereich  $0.03 \leq x \leq 0.12$ , die bei  $600^\circ C$  im Vakuum reduziert worden waren (siehe Abschnitt 3.2), wurden mit  $^{57}Fe$ -Mößbauerspektroskopie bei Raumtemperatur untersucht. Die Anpassung der gegenüber den der oxidierten Proben deutlich verbreiterten und weniger strukturierten Spektren erwies sich als sehr schwierig. Neben einer magne-



**Abb. 29:**  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektren der Verbindung  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_z$  gemessen mit zwei verschiedenen Geschwindigkeitsbereichen,  $V_{\text{max}} = 3.6 \text{ mm/s}$  bzw.  $V_{\text{max}} = 6.8 \text{ mm/s}$   
 (a) und (b):  $x = 0.06$ ;  $z = 6.19$   
 (c) und (d):  $x = 0.12$ ;  $z = 6.25$

tischen Komponente, die Fe auf dem Cu(2)-Platz entspricht (s.o.) setzen sich die Spektren aus einer Überlagerung von mehreren Quadrupoldoublets zusammen. Sämtliche Spektren wurden daher mit zwei Geschwindigkeiten aufgenommen ( $V_{\text{max}} = \pm 6.8 \text{ mm/s}$  bzw.  $V_{\text{max}} = \pm 3.6 \text{ mm/s}$ ), um einerseits die magnetische Aufspaltung vollständig zu erfassen und andererseits die Überlagerung der inneren Quadrupoldoublets besser aufzulösen. Die magnetische Komponente wurde bei den Spektren, die mit dem großen Geschwindigkeitsbereich aufgenommen worden waren, gefittet und anschließend bei der Anpassung der Spektren mit reduziertem Geschwindigkeitsbereich konstant gehalten.

Typische Raumtemperatur-Mößbauerspektren von reduzierten Proben der Verbindung  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_z$  zeigt Abb. 29 für  $x = 0.06$  und  $x = 0.12$ . In den Spektren, die mit reduzierter Geschwindigkeit aufgenommen worden waren, ist die durch die Überlagerung der Quadrupoldoublets entstehende "innere" Struktur sehr gut zu erkennen, während sie in den Spektren mit dem großen Geschwindigkeitsbereich kaum aufgelöst ist.

Eine einigermaßen zufriedenstellende Anpassung der Raumtemperatur-Mößbauerspektren gelang mit vier Komponenten, A,  $\bar{B}$ ,  $\bar{C}$ ,  $\bar{D}$ , wobei die Komponente A magnetisch aufgespalten ist und Fe auf dem Cu(2)-Platz entspricht. Die Quadrupolaufspaltung  $\Delta_Q$  und die Isomerieverschiebung  $\delta_{IS}$  der drei Quadrupoldoublets  $\bar{B}$ ,  $\bar{C}$  und  $\bar{D}$  zeigen im untersuchten Bereich  $0.03 \leq x \leq 0.12$  nur wenig Variation, und es ist kein signifikanter Unterschied zwischen Hoch- $T_c$  und Tief- $T_c$  Proben erkennbar (die Bezeichnung Hoch/Tief- $T_c$  bezieht sich auf den Zustand der Proben vor der Reduktion):  $\Delta_Q(\bar{B}) \approx 0.4$  mm/s,  $\Delta_Q(\bar{C}) \approx 1$  mm/s,  $\Delta_Q(\bar{D}) \approx 2$  mm/s und  $\delta_{IS}(\bar{B}) \approx (-0.08-0.0)$  mm/s,  $\delta_{IS}(\bar{C}) \approx (0.03-0.08)$  mm/s, und  $\delta_{IS}(\bar{D}) \approx 0.1$  mm/s. Während  $\delta_{IS}(\bar{B})$  eher in den für  $Fe^{4+}$  typischen Bereich fällt, befinden sich  $\delta_{IS}(\bar{C})$  und  $\delta_{IS}(\bar{D})$  in dem überlappenden Bereich von  $Fe^{3+}$  bzw.  $Fe^{4+}/56/$ , so daß keine eindeutige Aussage gemacht werden kann. Mit Sicherheit entspricht jedoch keine der drei Komponenten  $Fe^{2+}$ .

Bei einigen Proben wurde eine zusätzliche Komponente im Spektrum gefunden mit einer relativen Intensität im Prozentbereich und einer Quadrupolaufspaltung  $\Delta_Q \approx 3$  mm/s und Isomerieverschiebung  $\delta_{IS} \approx 0.4$  mm/s. Wie die braun-gelbe Verfärbung an der Oberfläche solcher Proben vermuten läßt, hat das Material begonnen, sich zu zersetzen, und dabei ist eine Fremdphase entstanden, in der das Fe höchstwahrscheinlich als  $Fe^{2+}$  vorliegt.

Bei der Anpassung der magnetischen Komponente ist eine der experimentell beobachtbaren Größen die Quadrupollinienverschiebung  $\varepsilon = (-1)^{|m|+\frac{1}{2}} eQ_A/4 V_{zz} (3 \cos^2\Theta - 1 + \eta \sin^2\Theta \cos 2\Phi) / 2$  (siehe Abschnitt 2.1.3, Gln. (2.27)), dabei legen die beiden Winkel  $\Theta$  und  $\Phi$  die Richtung  $B_{HF}$  des magnetischen Hyperfeinfeldes in dem durch die Hauptachsen des EFG gegebenem Koordinatensystem fest. Aus Symmetriegründen gilt für Fe auf dem Cu(2)-Platz  $V_{zz} \parallel c$  und  $\eta = 0$ . Aus Neutronenstreuungsmessungen an der Verbindung  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  hat sich ergeben /6/, daß die magnetischen Momente des Cu auf dem Cu(2)-Platz parallel der a-b-Ebene ordnen. Damit gilt  $\Theta = 90^\circ$  und mit  $|m| = 3/2$  für den angeregten Zustand des Fe folgt  $\varepsilon = -\frac{1}{2} eQ_A/4 V_{zz}$ . Aus dem Experiment ergibt sich  $\varepsilon < 0$  für alle x, und daher gilt für Fe auf dem Cu(2)-Platz  $V_{zz} > 0$ .

Der Betrag von  $V_{zz}$  für Komponente A (Fe auf Cu(2)) nimmt mit zunehmendem Fe-Gehalt x ab von  $|V_{zz}| = 0.23(1) \times 10^{22}$  V/m<sup>2</sup> für x=0.03 auf  $|V_{zz}| = 0.14(1) \times 10^{22}$  V/m<sup>2</sup> für x=0.12. In den oxidierten Proben war die Komponente A ein reines Quadrupoldoublet, wobei  $\Delta_Q(A) = \frac{1}{2} eQ_A |V_{zz}| (1 + \eta^2/3)^{1/2}$ . Mit  $\eta = 0$  läßt sich daraus der Betrag von  $V_{zz}$  berechnen. Ähnlich wie in den reduzierten Proben nimmt  $|V_{zz}|$  mit zunehmendem Fe-Gehalt von  $|V_{zz}| = 0.28(1) \times 10^{22}$  V/m<sup>2</sup> für x=0.03 auf  $|V_{zz}| = 0.15(1) \times 10^{22}$  V/m ab, entsprechend der Abnahme von  $\Delta_Q(A)$  mit x (siehe

Abb. 24a) unten). Für oxidierte und reduzierte Proben ist die monotone Abnahme von  $|V_{zz}|$  der Komponente A mit  $x$  vermutlich auf die Änderung der Gitterparameter zurückzuführen.

Die Isomerieverschiebung der Komponente A  $\delta_{IS}(A) \approx 0.31$  mm/s liegt in dem für  $Fe^{3+}$  typischen Bereich. Aus der magnetischen Aufspaltung des Grundzustands läßt sich der Betrag des magnetischen Hyperfeinfeldes am Ort des Fe auf dem Cu(2)-Platz berechnen. Es ergibt sich  $|B_{HF}| = 27(1)$  T sowohl für Hoch- $T_c$  als auch für Tief- $T_c$  Proben, unabhängig vom Fe-Gehalt  $x$ . Dieser Wert ist etwas klein für magnetisch geordnetes  $Fe^{3+}$  bei Raumtemperatur. Eine mögliche Erklärung wäre, daß die Verbindungen aufgrund des Restsauerstoffgehalts erst knapp oberhalb Raumtemperatur magnetisch ordnen und daher bei Raumtemperatur der Sättigungswert noch nicht erreicht ist (siehe zum Vergleich Abschnitt 2.1.1.2).

Die relative Intensität von Komponente A nimmt wie in den oxidierten Proben mit dem Fe-Gehalt  $x$  zu, von  $I(A) \approx 10\%$  für  $x = 0.03$  auf  $I(A) \approx 20\%$  für  $x = 0.12$ , für Hoch- $T_c$  als auch für Tief- $T_c$  Proben. Allerdings sind diese Werte im Vergleich mit den oxidierten Proben jeweils etwa 1-3% höher.

Wird dem Material durch Tempern in reduzierender Atmosphäre (z.B. Vakuum oder Stickstoff) der Sauerstoff in den Ketten entnommen, so werden lokal Fe-Ionen auf dem Cu(1)-Platz destabilisiert und diffundieren auf den energetisch günstigen Cu(2)-Platz. Bei  $950^\circ C$  ist das Fe natürlich viel beweglicher als bei  $600^\circ C$ . Entsprechend nimmt bei der Temperung bei  $950^\circ C$  der Anteil des Fe auf dem Cu(2)-Platz deutlich zu; z.B. für  $x = 0.06$  von  $\sim 12\%$  auf fast  $30\%$  (siehe Abb. 26), eine ähnliche deutliche Zunahme haben Qiu et al. schon beim Tempern bei  $750^\circ C$  im Argonfluß beobachtet /59/. Dagegen nimmt beim Tempern bei  $600^\circ C$  der Anteil des Fe auf dem Cu(2)-Platz für  $x = 0.06$  von  $\sim 12\%$  maximal nur um etwa  $3\%$  auf  $\sim 15\%$  zu. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit Messungen von Donnelly et al. /65/. Die Autoren haben die Verbindung  $EuBa_2(Cu_{0.99}Fe_{0.01})_3O_{7.8}$  bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum getempert und anschließend mit  $^{57}Fe$ -Mößbauerspektroskopie untersucht. Sie berichten, daß sich die relative Intensität der Komponente A zwischen Raumtemperatur und etwa  $400^\circ C$  nicht ändert und dann mit zunehmender Temperatur monoton zunimmt.

Die Temperung in reduzierender Atmosphäre führt zu einer Unordnung des Sauerstoffs über die O(4) / O(5)-Plätze und bei höheren Temperaturen ( $T \geq 400^\circ C$ ) zur Sauerstoffabgabe. Die dadurch entstehenden Leerstellen entsprechen einer erhöhten Defektkonzentration und äußern sich im Mößbauerspektrum durch deutlich verbreiterte Resonanzlinien.

Die Komponente  $\bar{D}$  ist mit einem relativen Intensitätsanteil zwischen 40% und 60% die weitaus stärkste Komponente im Spektrum. Die Quadrupolaufspaltung  $\Delta_Q(\bar{D}) \approx 2$  mm/s ist praktisch gleich dem Wert von Komponente D in den oxidierten Proben (siehe Abb. 24). Die Isomerieverschiebung  $\delta_{IS}(\bar{D}) \approx 0.1$  mm/s ist etwas größer als in den oxidierten Proben,  $\delta_{IS}(D) \approx 0.05$  mm/s. Der Unterschied könnte auf unterschiedliche Leitungselektronendichten am Fe-Platz zurückzuführen sein. Die oxidierten Proben sind metallisch, die reduzierten Proben sind Halbleiter. Vermutlich handelt es sich bei der Komponente  $\bar{D}$  in den reduzierten Proben um dreifach-koordiniertes Fe auf dem Cu(1)-Platz. Wie in Abb. 12 (Kapitel 4) dargestellt, ist die Reduktion der Fe-dotierten Proben nie wirklich vollständig, sondern es verbleibt immer etwas Restsauerstoff in den Ketten. In einer vollständig reduzierten (entladenen) Gd-Ba-Cu-O Probe ist der Sauerstoffgehalt  $z = 6.0$  und entsprechend der Cu(1)-Platz nur zweifach koordiniert.

Über die Zuordnung von Komponente  $\bar{B}$  und  $\bar{C}$  kann nur spekuliert werden. Während die relative Intensität von  $\bar{B}$ , unabhängig von  $x$ , bei etwa 10% praktisch konstant bleibt, nimmt der Anteil von  $\bar{C}$  mit  $x$  zu, von  $\sim 0$  für  $x = 0.03$  auf  $\sim 24\%$  für  $x = 0.12$ . Die Quadrupolaufspaltung von  $\bar{C}$ ,  $\Delta_Q(\bar{C}) \approx 1$  mm/s ist dem Wert von B in den oxidierten Proben sehr ähnlich. Die etwas größere Isomerieverschiebung von  $\bar{C}$  im Vergleich zu  $\bar{B}$  kann durch die unterschiedlichen Leitungselektronendichten am Fe-Platz in den Materialien erklärt werden (s.o.). Die Komponente  $\bar{C}$  könnte somit vierfach-koordiniertem Fe auf dem Cu(1)-Platz entsprechen. Komponente  $\bar{B}$  entspricht vermutlich zweifach-koordiniertem Fe.

#### 5.2.1.2 Anpassung der Spektren mit einer Gaußverteilung der Hyperfeinparameter

Zur Bestimmung der Hyperfeinparameter wurde die berechnete Transmission mit einem Least-Squares-Fitprogramm an das gemessene Mößbauerspektrum angepaßt, wie in Abschnitt 2.1.5 beschrieben.

Bei der Anpassung der Raumtemperaturspektren der oxidierten Proben mit verbreiterten Lorentzlinien ergaben sich immerhin 16 Parameter, die in die Fitprozedur eingingen (für jede der vier Komponenten: Quadrupolaufspaltung, Isomerieverschiebung, Linienbreite und relative Intensität). In dem aufgespannten Parameterraum gibt es natürlich eine Vielzahl von lokalen Minima für  $\chi^2$ , entsprechend einer Vielzahl von Lösungen, aus der die physikalisch richtige herausgesucht werden mußte.

Bei der Anpassung mit verbreiterten Lorentzlinien nimmt man an, daß die Größen, die die Verbreiterung bewirken, gemäß einer Lorentzfunktion verteilt sind. Um zu sehen, inwieweit auch andere Verteilungsfunktionen anwendbar sind, wurden die Raumtemperaturspektren der oxidierten Proben alternativ mit einer Gaußverteilung der Quadrupolwechselwirkung angepaßt. Zusätzlich wurde eine lineare Korrelation zwischen der Quadrupolwechselwirkung und der Isomerieverschiebung eingeführt.

Im Vergleich beider Modelle stimmen die Ergebnisse qualitativ überein, wenngleich die Anpassung mit einer Gaußverteilung mit  $\chi^2$ -Werten um 1.2 immer etwas besser war als die Anpassung mit einer Lorentzverteilung ( $\chi^2$ -Werte im Bereich 1.3 - 1.4).

### 5.2.2 Tieftemperaturmessungen

Mößbauerspektroskopie mit  $^{57}\text{Fe}$  wurde für je eine Hoch- $T_c$  und eine Tief- $T_c$  Probe mit  $x=0.12$  und  $z\approx 7$  im Temperaturbereich  $1.8\leq T\leq 50$  K durchgeführt. Besonders interessant war dabei die Fragestellung, ob (i) die unterschiedliche Verteilung des Fe über die Cu(1)-Plätze in den beiden Proben zu einer unterschiedlichen Temperatur  $T_M$  für die magnetische Ordnung des Fe führen würde und (ii) ob es sich bei dem magnetischen Hyperfeinfeld, das bei der  $^{155}\text{Gd}$ -Mößbauerspektroskopie am Ort des Gd im Temperaturbereich  $T_N < T < T_2$  für  $x\geq 0.12$  festgestellt worden war, tatsächlich um ein vom Fe transferiertes magnetisches Hyperfeinfeld handelt.  $T_N$  ist die Temperatur für die antiferromagnetische Ordnung der Gd-Momente. Für  $x=0.12$  war  $T_N\approx 2$  K und  $T_2\approx 9$  K. Stimmt die Annahme, daß hohe  $T_c$ 's durch eine Agglomeration von Fe in linearen Ketten in [110] Richtung verursacht werden, während in den Tief- $T_c$  Proben das Fe gleichmäßiger über die Cu(1)-Plätze verteilt ist, so könnte man erwarten, daß das Fe in den Hoch- $T_c$  Proben bei etwas höheren Temperaturen magnetisch ordnet als in den Tief- $T_c$  Proben.

Bei  $T=30$  K zeigen die Spektren für beide Proben keinerlei Anzeichen magnetischer Ordnung. Im Vergleich mit den Raumtemperaturspektren sind die Resonanzlinien nicht verbreitert, und die Quadrupolaufspaltungen und Isomerieverschiebungen der vier Quadrupoldoublets haben sich nur unwesentlich geändert.

Deutliche Anzeichen einer magnetischen Ordnung zeigen sich im Spektrum der Hoch- $T_c$  Probe bei  $T=20$  K. Die Resonanzlinien sind so stark verbreitert, daß die Struktur der vier Quadrupoldoublets nicht mehr erkennbar ist. In der Tief- $T_c$

Probe dagegen ist das Spektrum bei  $T=20$  K gegenüber  $T=30$  K nur etwas verbreitert, und die Struktur der vier Quadrupoldoublets ist noch deutlich ausgeprägt.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Temperatur  $T_M$  der magnetischen Ordnung des Fe in den beiden Proben unterschiedlich ist. In der Hoch- $T_c$  Probe liegt  $T_M$  sehr nahe bei 20 K, während in der Tief- $T_c$  Probe  $T_M$  etwa 2-3 K kleiner ist. Für  $T \leq 10$  K sind in beiden Proben alle vier Komponenten vollständig magnetisch aufgespalten mit magnetischen Hyperfeinfeldern im Bereich 30-45 T.

### 5.2.3 Zusammenfassung

Mößbauerspektroskopie mit  $^{57}\text{Fe}$  wurde hauptsächlich bei Raumtemperatur sowohl für oxidierte Proben als auch für reduzierte Proben durchgeführt. Von den supraleitenden Proben ( $x \leq 0.12$ ) wurde für jede Fe-Konzentration  $x$  systematisch jeweils eine Hoch- $T_c$  und eine Tief- $T_c$  Probe untersucht.

Die Raumtemperaturspektren der oxidierten Proben wurden mit einem Modell verbreiteter Lorentzlinien im gesamten untersuchten Bereich  $0.03 \leq x < 0.25$  mit vier Quadrupoldoublets zufriedenstellend angepaßt. Die vier Quadrupoldoublets A,B,C,D unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Quadrupolaufspaltung  $\Delta_Q$ , Isomerieverschiebung  $\delta_{IS}$  und relativen Intensität und entsprechen mindestens vier nicht-äquivalenten Fe-Plätzen in der Gd-Ba-Cu-O-Struktur.

Für alle vier Komponenten ändern sich die Quadrupolaufspaltungen und Isomerieverschiebungen nur geringfügig mit  $x$ , dabei sind keine signifikanten Unterschiede zwischen Hoch- $T_c$  und Tief- $T_c$  Proben erkennbar. Die Isomerieverschiebung von Komponente A liegt in dem für  $\text{Fe}^{3+}$  typischen Bereich, während für die restlichen drei Komponenten nicht eindeutig zwischen  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  unterschieden werden kann.

Die Spektren von reduzierten, halbleitenden Proben ( $z < 6.3$ ) zeigen bei Raumtemperatur eine Komponente mit einem statischen magnetischen Hyperfeinfeld, entsprechend Fe-Ionen auf Cu(2)-Plätzen mit einer antiferromagnetischen Ordnung der Momente. Der Anteil der Fe-Ionen auf Cu(2)-Plätzen hängt von der Temperatur ab, bei der die Sauerstoffreduktion durchgeführt wurde. Aus dem Vergleich von Mößbauerspektren von Proben, die bei gegebenem Fe-Gehalt  $x$  bei  $600^\circ\text{C}$  im Vakuum bzw. bei  $950^\circ\text{C}$  im Stickstofffluß reduziert und anschließend bei  $450^\circ\text{C}$  im Sauerstofffluß wiederbeladen worden waren, läßt sich die Komponente A eindeutig zu  $\text{Fe}^{3+}$  auf Cu(2)-Plätzen zuordnen. Die Reduktion bei  $950^\circ\text{C}$  im Stickstofffluß führt zu einer deutlichen Erhöhung des Anteils der Fe-

Ionen auf Cu(2)-Plätzen. Für  $x=0.06$ , zum Beispiel, beträgt er etwa 30% im Vergleich zu ~12% in der Probe, die bei 600°C im Vakuum reduziert worden war.

Für die nach den üblichen Sinterverfahren (SCP und PRM) hergestellten oxidierten Proben nimmt der Anteil der Fe-Ionen, die Cu(2)-Plätze besetzen (Komponente A), mit  $x$  etwa linear zu, von ~7% für  $x=0.03$  auf ~26% für  $x=0.23$ , dabei ist kein Unterschied zwischen Hoch- $T_c$  und Tief- $T_c$  Proben feststellbar. Das gleiche gilt für den relativen Anteil der Komponente D, der für beide mit zunehmendem Fe-Gehalt  $x$  deutlich abnimmt, von ~30% für  $x=0.03$  auf 40% für  $x=0.23$ .

Dagegen gibt es bei den Komponenten B und C deutliche Verschiebungen. Bei den Tief- $T_c$  Proben bleibt der Anteil beider Komponenten konstant, während bei den Hoch- $T_c$  Proben der Anteil von B linear mit  $x$  zunimmt und der Anteil von C mit zunehmendem  $x$  abnimmt.

Unter der Annahme, daß hohe  $T_c$ 's durch Agglomeration von Fe in linearen Ketten längs [110] Richtungen bedingt sind, lassen sich die Komponenten B, C und D bestimmten Sauerstoff-Koordinaten des Fe auf Cu(1)-Plätzen zuordnen. Vermutlich handelt es sich bei der Komponente D um dreifach-koordiniertes Fe, bei Komponente C um vierfach-koordiniertes Fe, ähnlich der quadratisch-planaren Umgebung des regulären Cu(1)-Platzes und bei Komponente B um eine Art "mittleren Kettenplatz" mit einer Reihe verschiedener Konfigurationen (verzerrter Tetraeder, Oktaeder etc.) und einer mittleren Koordinationszahl von etwa 4. Während der Anteil von Komponente B in den Tief- $T_c$  Proben konstant bleibt, entspricht die deutliche Zunahme von B mit  $x$  in den Hoch- $T_c$  Proben dem zunehmenden Wachstum der Ketten.

Die deutliche Zunahme der Resonanzlinienbreiten der Komponenten A, C und D mit  $x$  zeigt die zunehmende Verzerrung der Sauerstoffkonfigurationen von Fe-Ionen auf den Cu-Plätzen mit zunehmendem Fe-Gehalt. Bei der Komponente B führen die den verschiedenen Konfigurationen entsprechenden lokalen Änderungen des EFG schon bei kleinen Fe-Konzentrationen zu Verteilungen von  $V_{zz}$  und  $\eta$  und im Mößbauerspektrum zu einer Verbreiterung der Resonanzlinien.

Alternativ zu der Anpassung mit verbreiterten Lorentzlinien wurden die Raumtemperatur-Mößbauerspektren der oxidierten Proben mit der Annahme einer Gaußverteilung der Quadrupolwechselwirkung für alle Komponenten angepaßt. Im Vergleich beider Modelle stimmen die Ergebnisse qualitativ überein.



Die gegenüber den oxidierten Proben deutlich verbreiterten Spektren der reduzierten Proben setzen sich neben der magnetischen Komponente, die Fe auf Cu(2)-Plätzen entspricht (Komponente A), aus einer Überlagerung von mindestens drei zusätzlichen Quadrupoldubletts zusammen, deren Quadrupolaufspaltung  $\Delta_Q$  und Isomerieverschiebung  $\delta_{IS}$  im untersuchten Bereich  $0.03 \leq x \leq 0.12$  nur wenig Variation zeigen. Mit großer Wahrscheinlichkeit kann  $Fe^{2+}$  für alle Komponenten ausgeschlossen werden.

Für Fe auf dem Cu(2)-Platz ergibt sich  $V_{zz}||c$  und  $V_{zz} > 0$  für alle  $x$ . Die beobachtete Abnahme von  $|V_{zz}|$  mit zunehmendem Fe-Gehalt  $x$  ist vermutlich auf die Änderung der Gitterparameter zurückzuführen. Der Betrag des magnetischen Hyperfeinfeldes am Ort des Fe auf dem Cu(2)-Platz ist mit  $|B_{HF}| = 27(1)$  T (für alle  $x$ ) etwas klein für  $Fe^{3+}$  bei Raumtemperatur. Der Anteil des Fe auf dem Cu(2)-Platz nimmt wie in den oxidierten Proben praktisch linear mit dem Fe-Gehalt  $x$  zu. Die bei gegebenem Fe-Gehalt jeweils etwa 1-3% höheren Werte zeigen die Diffusion von Fe-Ionen auf den Cu(2)-Platz in reduzierender Atmosphäre. Die bei der Entnahme des Sauerstoffs in den Ketten entstehenden Leerstellen entsprechen einer erhöhten Defektkonzentration und führen im Mößbauerspektrum zu deutlich verbreiterten Resonanzlinien.

Das Quadrupoldublett mit dem weitaus stärksten Anteil in den Spektren der reduzierten Proben ist hinsichtlich der Quadrupolaufspaltung  $\Delta_Q$  der Komponente D in den oxidierten Proben sehr ähnlich. Der etwas größere Wert für die Isomerieverschiebung ist durch die unterschiedliche Leitungselektronendichte am Fe-Platz erklärbar. Daher handelt es sich bei dieser Komponente vermutlich um dreifach-koordiniertes Fe auf dem Cu(1)-Platz, entsprechend einem nicht unerheblichen Restsauerstoffgehalt in den reduzierten Proben.

Wie erwartet, haben Tieftemperaturmessungen für  $x = 0.12$  ( $z \approx 7$ ) im Temperaturbereich  $1.8 \text{ K} \leq T \leq 50 \text{ K}$  gezeigt, daß die Temperatur  $T_M$  für die magnetische Ordnung des Fe in der Hoch- $T_c$  Probe etwa 3 K höher liegt als in der Tief- $T_c$  Probe. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Annahme, daß hohe  $T_c$ 's durch die Agglomeration von Fe in linearen Ketten längs [110]-Richtungen bedingt sind.

Für  $T \leq 10 \text{ K}$  sind die Spektren der Hoch- $T_c$  als auch der Tief- $T_c$  Probe vollständig magnetisch aufgespalten, so daß es sich bei dem magnetischen Hyperfeinfeld, das bei der  $^{155}\text{Gd}$ -Mößbauerspektroskopie am Ort des Gd für  $x = 0.12$  im Temperaturbereich  $2 \text{ K} < T < 9 \text{ K}$  festgestellt worden war, um ein vom Fe transferiertes magnetisches Hyperfeinfeld handelt.

## 6. ZUSAMMENFASSENDER DISKUSSION

Die systematische Untersuchung mit verschiedenen experimentellen Methoden einer großen Zahl von Fe-dotierten Proben der Verbindung  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_z$  mit Fe-Gehalt  $x$  und Sauerstoffgehalt  $z$  im Bereich  $0 \leq x \leq 0.25$  bzw.  $6.1 \leq z \leq 7.1$  hat gezeigt, daß zusätzlich zu den allgemein beobachteten Änderungen von  $T_c$  und Strukturparametern mit zunehmendem Fe-Gehalt  $x$ , deutlich unterschiedliche Sprungtemperatur  $T_c$  und, damit korreliert, unterschiedliche Werte des Gitterparameters  $c$  bei konstantem Fe-Gehalt  $x$  und Sauerstoffgehalt  $z \approx 7$  durch gezielte Modifikation der Präparationsbedingungen, wie Präparationstechnik und Sintertemperaturen, reproduzierbar einstellbar sind.

Das Fe ersetzt größtenteils Cu auf dem Cu(1)-Platz. Der Anteil des Fe auf dem Cu(2)-Platz nimmt etwa linear mit dem Fe-Gehalt  $x$  zu, von  $\sim 7\%$  für  $x = 0.03$  auf  $\sim 26\%$  für  $x = 0.25$ .

Die Variationen von  $T_c$  bei gegebenem Fe-Gehalt  $x$  (und konstantem Sauerstoffgehalt  $z$ ) werden durch unterschiedliche Verteilungen des Fe über die Cu(1)-Plätze verursacht. Hohe  $T_c$ -Werte (für  $x = \text{const.}$  und  $z \approx 7$ ) sind durch Agglomeration von Fe-Ionen in linearen Ketten längs [110]-Richtungen bedingt. Zwischen diesen linearen Ketten gibt es ungestörte orthorhombische Bereiche, sogenannte Mikrodomänen, in denen die Supraleitung nahezu unbeeinflusst bleibt. Die treibende Kraft der Agglomeration ist die Tendenz des Fe, sich so mit den nächsten Sauerstoffnachbarn zu umgeben, daß ein Zustand minimaler innerer Energie resultiert. Dadurch kommt es zu einer lokalen Unordnung der O-Ionen über die O(4)/O(5)-Plätze. Vermutlich sind die Fe-Positionen in den Ketten nicht nur aus ihrer regulären Cu(1)-Position ausgelenkt, sondern verzerren ihrerseits zusammen mit benachbarten Fe-Ionen die Sauerstoffumgebung, so daß auch die Sauerstoffionen aus ihrer Position (O(4), O(5)) ausgelenkt werden. Zusätzlicher Sauerstoff wird lokal unter den verschiedensten Konfigurationen eingebaut, an anderer Stelle sind dadurch Defekte (Sauerstoffleerstellen) entstanden. Aufgrund dieser Effekte entsteht ein Art "Zick-Zack"-Kette in Richtung [110], die sich aus langen und kurzen Fe-O-Abständen zusammensetzt.

In den Tief- $T_c$  Proben sind die linearen Ketten und die orthorhombischen Mikrodomänen weitgehend verschwunden. Durch die gleichmäßigere Verteilung (im statistischen Sinne) der Fe-Ionen über die Cu(1)-Plätze wird die Supraleitung zunehmend unterdrückt.

Daraus ergibt sich, daß das wahre Maß für den Einfluß von Fe auf die Supraleitung in  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  die untere Grenze der  $T_c$ -Werte ist, da diese bei

gegebenem Fe-Gehalt einer gleichmäßigeren Verteilung der Fe-Ionen über die Cu(1)-Plätze entspricht. Somit wird die Supraleitung durch die Substitution von Fe für Cu in  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  viel stärker beeinträchtigt als bisher angenommen, wobei dieses Ergebnis höchstwahrscheinlich auf die ganze mit Fe dotierte Reihe  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (R = Seltene Erde ohne Ce, Pr, Tb) übertragbar ist.

Die Abnahme des elektrischen Feldgradienten mit dem Fe-Gehalt  $x$  am Ort des Gd und des Fe auf dem Cu(2)-Platz ist vermutlich auf die Änderung der Gitterparameter zurückzuführen. Die s-Elektronendichte am Mößbauerkern ändert sich weder beim Gd noch beim Fe signifikant mit  $x$ . Der nicht verschwindende Wert des Asymmetrieparameters  $\eta$  in allen Proben bei der  $^{155}\text{Gd}$ -Mößbauerspektroskopie bedeutet, daß die Punktsymmetrie am Ort des Gd auch für höchste Fe-Konzentrationen ( $x = 0.25$ ) noch orthorhombisch ist.

Während sich die Kristallgitterdynamik beim Übergang zur Supraleitung nicht signifikant ändert, führt die Dotierung mit Fe zu einer Zunahme der Debye-Temperatur und einer Absenkung der Einsteintemperatur des Gd.

In der undotierten Verbindung ordnen die Gd-Momente im supraleitenden Zustand bei  $T_N \approx 2.25$  K antiferromagnetisch mit einer Orientierung der Momente parallel der kristallographischen  $c$ -Achse. Bei der Dotierung mit Fe nimmt  $T_N$  mit zunehmendem Fe-Gehalt  $x$  ab. Gleichzeitig werden die Gd-Momente immer mehr aus ihrer Orientierung parallel der  $c$ -Achse herausgekippt. Diese Effekte werden vermutlich durch eine Wechselwirkung zwischen Fe- und Gd-Momenten verursacht.

Unter der Annahme, daß die Supraleitung auf die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen beschränkt ist, läßt sich die Unempfindlichkeit des supraleitenden Zustands gegenüber der antiferromagnetischen Ordnung der Gd-Momente in  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  bei tiefen Temperaturen auf die räumliche Trennung der beiden Phänomene Magnetismus und Supraleitung zurückführen.

In der mit Fe dotierten Verbindung nimmt  $T_c$  mit zunehmendem Fe-Gehalt  $x$  ab, während die magnetische Ordnungstemperatur des Fe mit  $x$  zunimmt, so daß für eine ausreichend hohe Konzentration ( $x = 0.12$ ) die Sprungtemperatur  $T_c$  sehr nahe bei der magnetischen Ordnungstemperatur  $T_N^{\text{Fe}}$  der Fe-Momente liegt. Mit der Mößbauerspektroskopie lassen sich jedoch nur lokale Eigenschaften des magnetischen Zustands beobachten, über räumliche Korrelationen können keine Aussagen gemacht werden. Möglicherweise handelt es sich um einen Spinglas-Übergang in Koexistenz mit Supraleitung wie z.B. im System  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ru}_2$  /67/.

Zusammenfassend hat die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchung der mit Fe-dotierten Verbindungen vom Typ  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  eine ganze Reihe charakteristischer Änderungen von intrinsischen Größen wie der Struktur, der Verteilung des Fe über die Cu-Plätze, der Kristallgitterdynamik etc. mit dem Fe-Gehalt  $x$  gefunden. Diese Effekte sind eindeutig mit der kritischen Temperatur korreliert. Ob  $T_c$  darüber hinaus durch magnetische Paarbrechung unterdrückt wird, läßt sich nicht sagen.

## 7. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ J.G. Bednorz und K.A. Müller, *Z. Phys. B* **64** (1986) 189
- /2/ M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Huang, Y.Q. Wang und C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908
- /3/ P.H. Hor, R.L. Meng, Y.Q. Wang, L. Gao, Z. Huang, J. Bechthold, K. Forster und C.W. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1891
- /4/ P. Fulde, *Physica C* **153-155** (1988) 1769
- /5/ P.W. Anderson, *Science* **235** (1987) 1196;  
P.W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou und T. Hsu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 2790;  
V. Emery, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 2794.
- /6/ J.M. Tranquada, D.E. Cox, W. Kunmann, H. Moudden, G. Shirane, M. Suenaga, P. Zolliker, D. Vaknin, S.K. Sinha, M.S. Alvarez, A.J. Jacobson und D.C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 156
- /7/ J.M. Tranquada, A.H. Moudden, A.I. Goldman, P. Zolliker, D.E. Cox, G. Shirane, S.K. Sinha, D. Vaknin, D.C. Johnston, M.S. Alvarez, A.J. Jacobson, J.T. Lewandowski und J.M. Tewsam, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 2477
- /8/ J.O. Willis, Z. Fisk, J.D. Thompson, S.-W. Cheong, R.M. Aikin, J.L. Smith und E. Zirngiebl, *J. Magn. Magn. Mat.* **67** (1987) L139
- /9/ J.M. Tarason, W.R. McKinnon, L.H. Greene, G.W. Hull und E.M. Vogel, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 226
- /10/ T.J. Kistenmacher, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 8862
- /11/ G. Xiao, F.H. Streitz, A. Gavrin, Y.W. Du und C.L. Chien, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 8282
- /12/ R.M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **130** (1963) 1423
- /13/ W.A. Barton und J.D. Cashion, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12** (1979) 2847
- /14/ S. Hufner und H.J. Wernick, *Phys. Rev.* **173** (1968) 448
- /15/ A.J. Freeman und R.E. Watson in: *Proceedings of the Second International Conference on the Mößbauer Effect*, Hrsg. D.M.J. Compton und A.H. Schoen (John Wiley and Sons, New York, 1962) S. 117

- /16/ R. Bauminger, S.G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer und E. Segal, Phys. Rev. 122 (1961) 1447
- /17/ T. Ericsson, R. Wäppling, J. Physique Colloq. 37 (1976) C6-719
- /18/ H. Wegener, Der Mößbauereffekt und seine Anwendung in Physik und Chemie, B.I. Hochschultaschenbuch, S. 61
- /19/ N.W. Ashcroft und N.D. Mermin, Solid State Physics (HRW International Editions 1976) S. 457
- /20/ J.M.D. Coey und K. Donnelly, Z. Phys. B 67 (1987) 513  
P. Boolchand, R.N.ENZWEILER, I. ZITKOVSKY, R.L. MENG, P.H. HOR, C.W. CHU und C.Y. HUANG, Sol. State Comm. 63 (1987) 521  
G. Wortmann, S. Blumenröder, A. Freimuth und D. Riegel, Physics Letters A 126 (1988) 434
- /21/ J.C. Love, F.E. Obenshain und G. Czjzek, Phys. Rev. B 3 (1971) 2827
- /22/ J.G. Stevens und V.E. Stevens (Hrsg.): Mößbauer Effect Data Index 1976, New York - Washington - London (1977)
- /23/ R.S. Preston, S.S. Hanna und J. Heberle, Phys. Rev. B 128 (1962) 2207
- /24/ J. van Dongen Torman, R. Jaggannathan und J.M. Trooste, Hyperfine Interactions 1 (1975) 135
- /25/ K. Tomala, unveröffentlicht
- /26/ J. Burton in: Oak Ridge Phys. Div. Ann. Progr. Report 1971, Hrsg. F. Obenshain, Oak Ridge (1972) ORNL-4273
- /27/ M.J.D. Powell, Comput. Journal 7 (1965) 303
- /28/ G.T. Trammell und J.P. Hannon, Phys. Rev. 180 (1969) 337
- /29/ G. Czjzek und W.G. Berger, Phys. Rev. B 1 (1970) 957
- /30/ R.J. Cava, B. Batlogg, C.H. Chen, E.A. Rietman, S.M. Zahvraak und D. Werder, Nature 329 (1987) 423
- /31/ G. Jander, K.F. Jahr und H. Knoll, Maßanalyse (de Gruyter, Berlin, New York 1973) S. 92
- /32/ B. Lengeler, M. Wilhelm, B. Jobst, W. Schwaen, B. Seebacher und U. Hillebrecht, Solid State Comm. 65 (1988) 1545
- /33/ H.J. Bornemann, G. Czjzek, D. Ewert, C. Meyer und B. Renker, J. Phys. F: Met. Phys. 17 (1987) L337

- /34/ A.I. Nazzal, V.Y. Lee, E.M. Engler, R.D. Jacowitz, Y. Tokura und J.B. Torrance, *Physica C* **153-155** (1988) 1367
- /35/ N. Nücker, H. Romberg, X.X. Xi, J. Fink, B. Gegenheimer und Z.X. Zhao, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 6619
- /36/ J. Chunlin, C. Chuanmeng, W. Kuihan, L. Sulan, Z. Guiyi, Z. Guofan, Q. Cuenfu, B. Weiming, F. Zhangho und X. Qion, *Solid State Comm.* **65** (1988) 859
- /37/ P.K. Gallagher, H.M. O'Bryan, S.A. Sunshine und D.W. Murphy, *Mat. Res. Bull.* **22** (1987) 995  
T.K. Schuller, D.G. Hinks, M.A. Beno, D.W. Capone II, L. Sonderholm, J.P. Locquet, Y. Bruynseraede, C.U. Segre und K. Zhang, *Solid State Comm.* **63** (1987) 385
- /38/ W. Sadowski und H.J. Scheel, E-MRS Fall Meeting, Straßburg, Frankreich 1988
- /39/ T. Siegrist, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszcak, N.P. Singh, R.L. Opila, B. Batlogg, L.W. Rupp und D.W. Murphy, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 8395
- /40/ H.J. Bornemann, R. Kmiec, G. Czjzek, P. Adelman und A. Seidel, *Physica C* **159** (1989) 173
- /41/ J.M. Tarason, P. Barboux, P.F. Miceli, L.H. Greene, G.W. Hull, M. Eibschütz und S.A. Sunhine, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 7458
- /42/ T.J. Kistenmacher, W.A. Bryden, J.S. Morgan, K. Moorjani, Y.-W. Du, Z.Q. Qui, H. Tang und J.C. Walker, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 8877
- /43/ T.J. Kistenmacher, *Solid State Comm.* **65** (1988) 981
- /44/ R.J. Cava, B. Batlogg, S.A. Sunhine, T. Siegrist, R.M. Fleming, K. Rabe, L.F. Schneemeyer, D.W. Murphy, R.B. van Dover, P.K. Gallagher, S.H. Glarum, S. Nakahara, R.C. Farrow, J.J. Krajewski, S.M. Zahurak, J.V. Waszcak, J.H. Marshall, P. Marsh, L.W. Rupp, Jr., W.F. Peck und E.A. Rietman, *Physica C* **153-155** (1988) 560
- /45/ O. Bremert, C. Michaelsen und H.U. Krebs, *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 1018
- /46/ G. Roth, G. Heger, B. Renker, J. Pannetier, V. Caignaert, M. Hervieu und B. Raveau, *Z. Phys. B* **71** (1988) 43
- /47/ P. Bordet, J.L. Hodeau, P. Strobel, M. Marezio und A. Santoro, *Solid State Comm.* **66** (1988) 435

- /48/ P. Adelman, unveröffentlicht
- /49/ G. Roth, D. Ewert, G. Heger, M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau, F. D'Yvoire und A. Revcoleschi, *Z. Phys. B* **69** (1987) 21
- /50/ G. Roth, B. Renker, G. Heger, M. Hervieu, B. Domengès und B. Raveau, *Z. Phys. B* **69** (1987) 53
- /51/ M.A. Beno, L. Sonderholm, D.W. Capone II, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, J.D. Grace, I.K. Schuller, C.U. Segre und K. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 57
- /52/ J.D. Cashion, D.B. Prowse und A. Vas, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **6** (1973) 2611
- /53/ J.O. Willis, Z. Fisk, J.D. Thompson, S.-W. Cheong, R.M. Aikin, J.L. Smith und E. Zirngiebel, *J. Magn. Magn. Mat.* **67** (1987) L139
- /54/ R. Ahrens, H. Schmidt, unveröffentlicht
- /55/ C. Meyer, H.J. Bornemann, H. Schmidt, R. Ahrens, D. Ewert, B. Renker und G. Czjzek, *J. Phys. F: Met. Phys.* **17** (1987) L345
- /56/ F. Menil, *J. Phys. Chem. Solids* **46** (1985) 763
- /57/ F. Bridges, J.B. Boyce, T. Claeson, T.H. Geballe und J.M. Tarascon, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 11603
- /58/ C.Y. Yang, S.M. Heald, J.M. Tranquada, Youwen Xu, Y.L. Wang, A.R. Moodenbaugh, D.O. Welch und M. Suenaga, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 6681
- /59/ Z.Q. Qiu, Y.W. Du, H. Tang und J.C. Walker, *J. Mag. Mag. Mat.* **78** (1989) 359
- /60/ Y. Xu, M. Suenaga, J. Taftø, R.L. Sabatini und A.R. Moodenbaugh, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 6667
- /61/ B.D. Dunlap, J.D. Jorgensen, C. Segre, A.E. Dwight, J.L. Matykiewicz, H. Lee, W. Peng und C.W. Kimball, *Physica C* **158** (1989) 397
- /62/ P. Boolchand, C. Blue, K. Elgaid, I. Zitkovsky, D. McDaniel, W. Huff, B. Goodman, G. Lemon, D.E. Farell und B.S. Chandrasekhar, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 11313
- /63/ C. Blue, K. Elgaid, I. Zitkovsky, P. Boolchand, D. McDaniel, W.C.H. Joiner, J. Oostens und W. Huff, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 5905
- /64/ L. Bottyán, B. Molnár, D.L. Nagy, I.S. Szücs, J. Tóth, J. Dengler, G. Ritter und J. Schober, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 1137



- /65/ K. Donnelly, J.M.D. Coey, S. Tomlinson und J.M. Greeneche, *Physica C* **156** (1988) 579
- /66/ V. Sedykh, S. Nasu und F.E. Fujita, *Solid State Comm.* **67** (1988) 1063
- /67/ K. Rübenauber, J. Fink, H. Schmidt, G. Czjzek und K. Tomala, *Phys. Stat. Sol. (b)* **84** (1977) 611