



Physik-Department
Lehrstuhl E23



Walther-Meißner-Institut
für Tieftemperaturforschung



Bayerische Akademie
der Wissenschaften

Herstellung und Charakterisierung hochgeordneter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Einkristalle

Bachelor-Arbeit

von

Marlies Gangl

15. August 2011

Themensteller: PD Dr. Rudolf Hackl



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Eigenschaften der Kuprate	2
2.1	Die Materialklasse der Kuprate	2
2.2	YBCO	4
2.3	Dotierung mit Sauerstoff	6
3	Herstellung hochgeordneter Y123-Proben	8
3.1	Tempervorgang	8
3.2	Temperanlage	10
3.3	Äquilibrieren der Kristalle	15
3.4	Entzwillingen und Nachtempern	16
4	Charakterisierung der Kristalle	18
4.1	T_c -Messung	18
4.2	Messergebnisse	19
5	Zusammenfassung	23
	Literaturverzeichnis	24
	Abbildungsverzeichnis	26
	Danksagung	27

1 Einleitung

1911 entdeckte Heike Kamerlingh Onnes die Supraleitung in Quecksilber. Seitdem wurde nach supraleitenden Materialien gesucht, bei denen dieser Effekt nicht erst ab einer Temperatur von 4,2 K auftritt. Zunächst war es undenkbar, dass Supraleitung in nichtmetallischen Materialien auftritt. Besonders bei den Oxiden, die größtenteils Isolatoren sind, waren die Sprungtemperaturen durchwegs kleiner als 10 K [1]. Erst im Jahre 1986 fanden J. G. Bednorz und K. A. Müller bei Lanthan-Barium-Kupferoxid ($\text{La}_{1,85}\text{Ba}_{0,15}\text{CuO}_4$) - einer Keramik - eine Sprungtemperatur von 35 K.

Für diese Entdeckung bekamen sie schon ein Jahr später den Nobelpreis für Physik und lösten eine Welle intensivster Forschung nach weiteren ähnlichen Materialien aus. Resultat waren die Hochtemperatursupraleiter (HTSL) mit Sprungtemperaturen von 93 K in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO) bis hin zu 150 K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ bei 25 GPa. Diese Temperaturen erreicht man mit dem deutlich preiswerteren und leichter handhabbaren flüssigen Stickstoff anstelle von flüssigem Helium. Deshalb stellen die Kuprate technische Möglichkeiten in Aussicht, an die man früher nicht einmal ansatzweise gedacht hatte. Die Kuprate unterscheiden sich von den metallischen Supraleitern nicht nur durch die hohen Sprungtemperaturen, sondern auch dadurch, dass das maximale T_c von der Ladungsträgerdotierung abhängt und dass die Supraleitung in der Nachbarschaft anderer Phasen wie Magnetismus auftritt. Diese Eigenschaften teilen die Kuprate mit einer Reihe anderer Materialien wie Systemen mit $4f$ -Elektronen oder den Eisenarseniden, deren Sprungtemperatur jedoch 100 K bei weitem nicht erreichen.

Neben der Supraleitung haben die Kuprate weitere bisher unbekannte Eigenschaften, die trotz intensiver Forschung ungeklärt, aber hoch-interessant sind und vermutlich mit den hohen Sprungtemperaturen in Zusammenhang stehen. Deshalb bleibt es eine Herausforderung, Spin- und Ladungsordnungen, deren Fluktuationen, sowie deren Zusammenspiel mit der Supraleitung zu verstehen. Für diese Experimente sind Proben mit höchster Qualität erforderlich, weil sonst die Ergebnisse durch den Einfluss von Fehl-ordnungen verfälscht werden. Insbesondere in der Spektroskopie werden hochgeordnete Kristalle mit sauberen Oberflächen benötigt.

In der vorliegenden Arbeit soll nach einer kurzen theoretischen Einführung beschrieben werden, wie bei YBCO-Einkristallen der Sauerstoffgehalt mit Hilfe eines Temperavorgangs eingestellt werden kann und anschließend ein wohl-geordneter Kristall mit homogener Sauerstoffverteilung und sauberen Oberflächen hergestellt wird.

2 Eigenschaften der Kuprate

Die Kuprate unterscheiden sich in vielerlei Hinsicht von konventionellen Supraleitern, z. B. in der niedrigen Ladungsträgerkonzentration. Deshalb müssen für diese neue Erklärungskonzepte entwickelt werden. Im folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Eigenschaften zusammengefasst.

2.1 Die Materialklasse der Kuprate

Die Kuprate La_2CuO_4 oder Nd_2CuO_4 wie in Abbildung 2.1 dargestellt, sollten eigentlich Metalle mit halber Bandfüllung sein [1]. Aufgrund der geringen Bandbreiten und starken Coulomb-Wechselwirkungen sind sie aber Isolatoren mit antiferromagnetischer Ordnung der Cu $3d^9$ -Spins. Die CuO_2 -Ebenen sind für die meisten Eigenschaften verantwortlich. Dadurch sind die Kuprate nahezu zweidimensional.

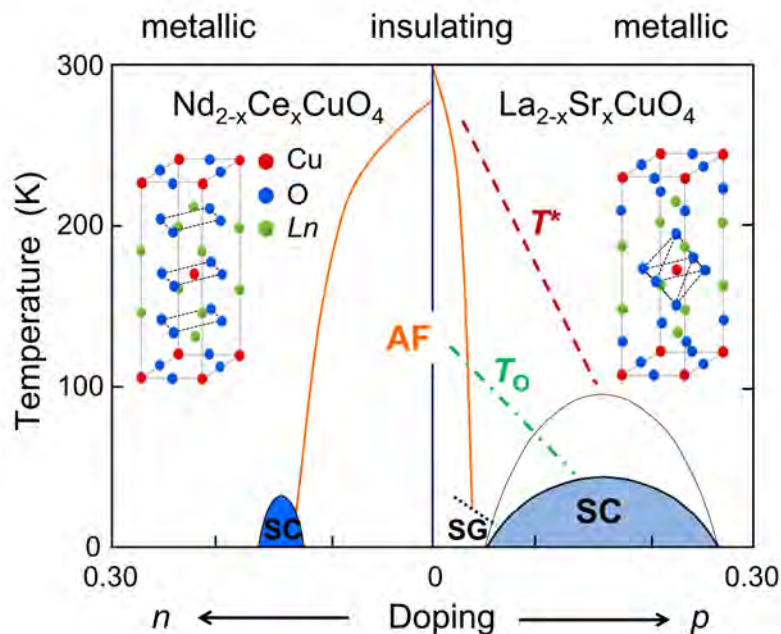


Abbildung 2.1: Phasendiagramm der Kuprate mit Loch- und Elektronendotierung [1]: Der antiferromagnetische und der supraleitende Bereich sind abhängig von der Dotierung p (n) und der Temperatur. Dieses Phasendiagramm gilt für alle Kuprate, wenn die Kristalle sehr rein sind.

Abbildung 2.1 stellt das Phasendiagramm von lochdotierten Materialien (rechts) dar. Die Elektrondotierung ist im linken Teil der Abbildung gezeigt. Diese Arbeit befasst sich aber nur mit lochdotierten Kupraten, daher wird nicht weiter auf die elektrondotierten eingegangen. Eindeutig bestimmt ist die antiferromagnetische Phase $p = n = 0$ und der supraleitende Bereich. Die Supraleitung setzt bei den Kupraten unabhängig vom Material bei etwa $p = 0,05$ ein und endet bei ungefähr $p = 0,27$.

Die Dotierung p ist der Anteil der Löcher pro Kupferatom in der CuO_2 -Ebene. Sie bestimmt die Eigenschaften der Hoch- T_c -Kuprate, weshalb es sehr wichtig ist, den genauen Wert der Dotierung zu bestimmen [5]. Dies ist nicht immer so einfach wie bei LSCO, bei dem $p = x$ gilt. Auf diese Problematik wird in Abschnitt 2.3 näher eingegangen.

Das maximale T_c liegt bei etwa $p = 0,16$, der sogenannten optimalen Dotierung. Aus diesem Grund heißen Materialien mit $p < 0,16$ unterdotiert und mit $p > 0,16$ überdotiert. Unabhängig vom Material gilt für jedes Kuprat, dass das höchste T_c bei $p = 0,16$ liegt. Der Betrag von T_c^{max} variiert zwischen 38 K bei LSCO und 150 K bei $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$. Im gesamten Dotierungsbereich von $0,05 < p < 0,27$ gibt Gleichung (2.1) den Zusammenhang zwischen Dotierung p und Sprungtemperatur T_c gut wieder:

$$T_c(p) = T_c^{\text{max}} \cdot (1 - 82,6(p - 0,16))^2 \quad (2.1)$$

Diese stimmt nur, wenn die Kristalle sehr rein und frei von Fehlordnung sind. Verunreinigungen bewirken, dass sich der supraleitende Bereich verschmälert und die Sprungtemperatur sinkt. Damit lassen sich keine intrinsischen Eigenschaften mehr messen, da die Defekte diese verfälschen. In und nahe der antiferromagnetischen Phase herrscht eine streifenartige Ordnung der Spins und Ladungen, die diagonal zu den CuO_2 -Ebenen verläuft, beim Übergang in die supraleitende Phase rotiert diese Ordnung um 45° und es entsteht eine schachbrettartige Ordnung [6].

Oberhalb der supraleitenden Phase tritt eine Pseudolücke auf. Dies ist keine wirkliche Lücke wie bei der Supraleitung, sondern die Zahl der Zustände an der Fermi-Energie ist bei einer Pseudolücke nur stark verringert. Der Ursprung der Pseudolücke ist nach wie vor umstritten. Sie kann von den elektronischen Korrelationen, aber auch von Fluktuationen der Supraleitung oder konkurrierender Phasen kommen. Sie muss daher noch weiter untersucht werden.

Ungeklärt ist die Wechselwirkung, die zur Cooper-Paarung führt. Die weitgehend geklärte Elektron-Phonon-Wechselwirkung der metallischen Supraleiter ist zu schwach, um in den Kupraten für die Entstehung der Cooper-Paare verantwortlich zu sein, weil sich damit die hohen Sprungtemperaturen nicht erreichen lassen. Aus diesem Grund wird momentan immer noch nach einer Wechselwirkung geforscht, die für die Kuprate in Frage kommt. Zum einen wird die magnetische Wechselwirkung untersucht, zum anderen werden auch Ladungsfluktuationen und die Coulomb-Wechselwirkung in Betracht gezogen.

Um die elektronischen Eigenschaften besser zu verstehen, verwendet man spektroskopische Methoden wie Rastertunnelspektroskopie (STS), winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie (APRES), Infrarot (IR)- oder Ramanstreuung. Diese experimentellen Untersuchungen zeigen z. B. die Energielücke Δ , aus welcher nach der BCS-Theorie die

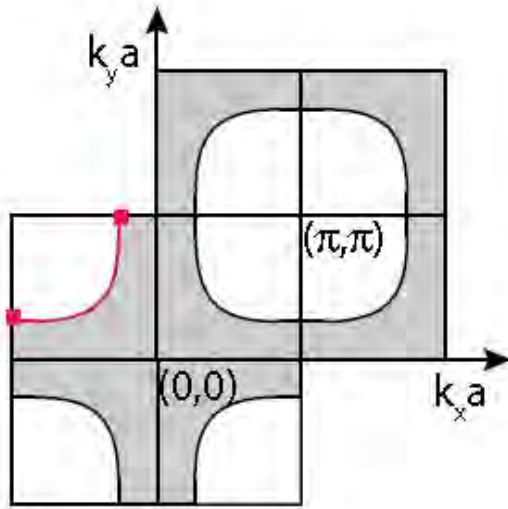


Abbildung 2.2: Fermi-Fläche der Kuprate [3]: Der dunkel hinterlegte Bereich stellt die besetzten Zustände dar. Beim Punkt (π, π) ist sie ein weiteres Mal eingezeichnet.

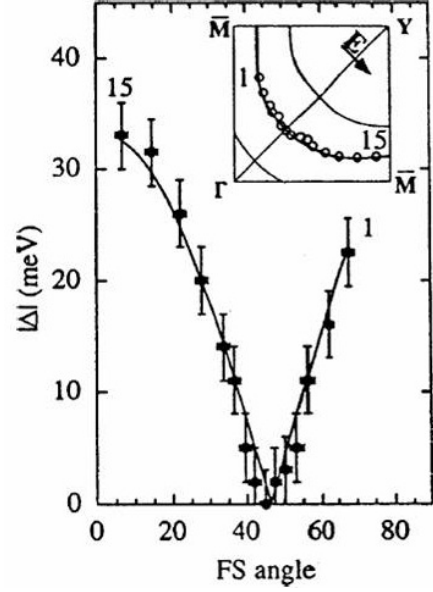


Abbildung 2.3: Energielücke in Bi-2212 [4]: Der Betrag der Energielücke $|\Delta_k|$ ist aufgetragen in Abhängigkeit des Winkels (entlang der roten Linie aus Abbildung 2.2).

Kondensationsenergie berechnet werden kann [2]:

$$E_{\text{kond}} = -\frac{1}{4}D(E_F)\Delta^2 \quad (2.2)$$

Man kann auch die Fermie-Fläche bestimmen, die bei Kupraten sehr einfach aussieht, da sie nahezu zylindrisch ist.

Die Eigenschaften der Energielücke sind jedoch deutlich komplizierter, da die Lücke \mathbf{k} -abhängig ist, ebenso wie die elektronischen Eigenschaften. Entlang der roten Linie in Abbildung 2.2 ändert sie ihr Vorzeichen, was in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Auf der Diagonalen der Fermi-Fläche ist der Betrag der Energielücke null und an den Rändern der Brillouin-Zone jeweils extremal. Die Energielücke und die elektronischen Eigenschaften sind daher anisotrop. Die Lücke besitzt eine $(d_{x^2-y^2})$ -Symmetrie [5].

2.2 YBCO

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ist das Kuprat, das sich am reinsten herstellen lässt. Dafür verwendet man BaZrO_3 -Tiegel, die weitgehend korrosionsbeständig sind [7] und in denen die Schmelze aus 10% YBCO und 90% Lösungsmittel aus $\text{Ba}_{0,3}\text{Cu}_{0,7}\text{O}$, als einzige Kupratschmelze, stöchiometrische Kristalle bildet [8]. Ein weiterer Vorteil des YBCO ist, dass es sich sehr genau dotieren lässt, besonders in dem interessanten unterdotierten Bereich, in dem die

Supraleitung einsetzt. Man erwartet durch Untersuchungen nahe $p = 0,05$ genaueres über die Entstehung der Supraleitung zu erfahren.

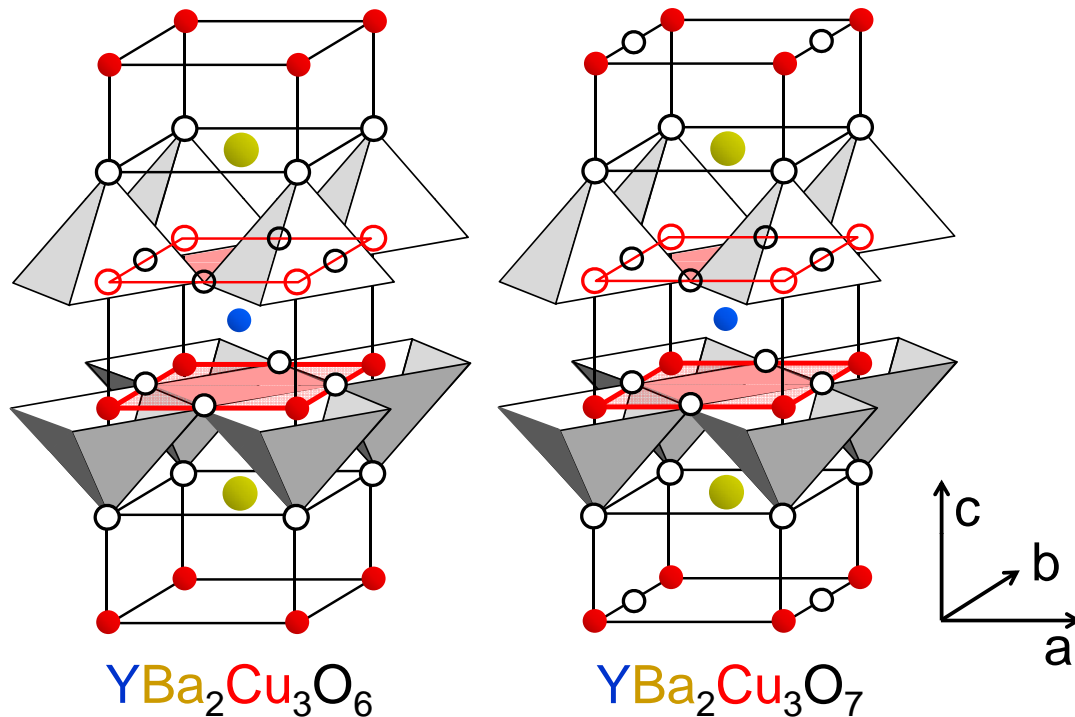


Abbildung 2.4: Kristallstruktur für YBCO mit sechs (links) und sieben (rechts) Sauerstoffatomen [1].

Die nahezu tetragonale Kristallstruktur ist symmetrisch um das Yttriumatom (blau) in der Mitte angeordnet. Ober- und unterhalb folgt je eine CuO_2 -Ebene mit roten Kupfer- und schwarzen Sauerstoffatomen, die die zweidimensionalen leitenden Schichten darstellen. Diese sind durch isolierende Schichten getrennt. Alle Kuprate stellen solche Schichtsysteme dar, die in c -Richtung aus jeweils abwechselnden leitenden Metalloxydebenen und isolierenden Ebenen bestehen. Es wird angenommen, dass die Supraleitung hauptsächlich in den leitenden Schichten stattfindet und die isolierenden als Ladungsreservoir fungieren.

Die beiden Bariumatome (gelb) befinden sich direkt über und unter dem Yttriumatom. Der Unterschied zwischen dem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ und dem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ besteht in der Anzahl der Sauerstoffatome. In Abbildung 2.4 ist links eine Einheitszelle ohne zusätzliche Sauerstoffatome und rechts eine Zelle mit maximaler Anzahl, wobei sich der Sauerstoff dann entlang der b -Achse zwischen den Kupferatomen in CuO -Ketten platzieren. Das Verhältnis $\frac{b}{a}$ beträgt 1,00 und 1,02 für $x = 0$ bzw. $x = 1$ [1, 5].

Es ist auch jede Sauerstoffkonzentration zwischen den beiden Extrema ganz leer ($x = 0$) und ganz voll ($x = 1$) möglich. Die Atome haben die Tendenz sich in Ketten anzuordnen, dazwischen sind jedoch je nach Sauerstoffgehalt ein oder mehrere leere Ketten. Je nachdem wie viele Ketten die Einheitszelle enthält, bezeichnet man die Phase

zum Beispiel als ortho-I-Phase, wenn alle Ketten voll besetzt sind oder als ortho-II-Phase, wenn jede zweite Kette gefüllt ist.

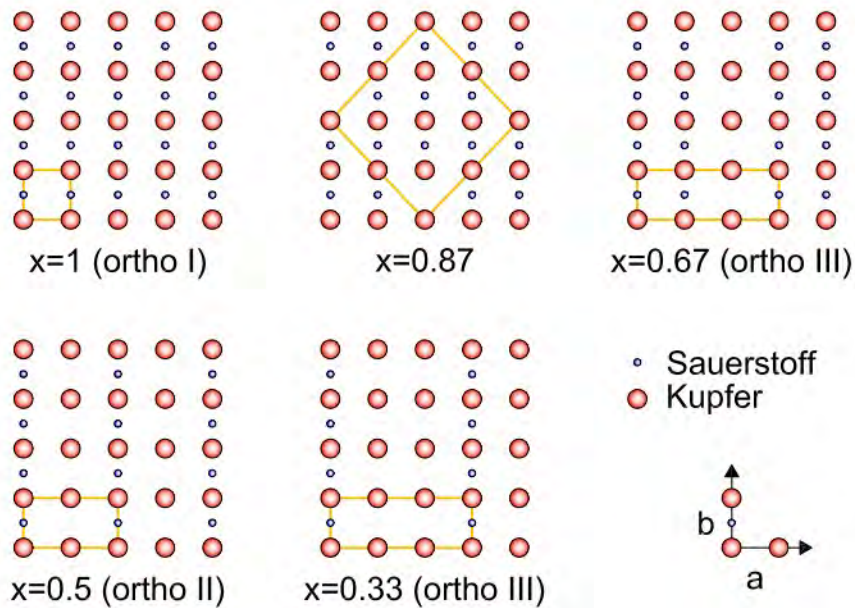


Abbildung 2.5: Sauerstoffketten bei unterschiedlichem Sauerstoffgehalt.

2.3 Dotierung mit Sauerstoff

Durch das Einbauen von Sauerstoff und Calcium lässt sich das Material dotieren. Calcium mit der Oxidationszahl $2+$ ersetzt dann einige Yttriumatome mit der Oxidationszahl $3+$. Dabei wird aber die Ordnung der Kristalle stark gestört. Bis zu einem Calciumanteil von höchstens 12% lässt sich die Regel $p = y/2$ anwenden [6], wobei y der Calciumgehalt ist.

Bei Dotierung mit Sauerstoff ergeben sich Schwierigkeiten, den genauen Zusammenhang zwischen p und x zu bestimmen. Bei einem Sauerstoffgehalt von $0 < x < 1$ ändern die Kupferatome in den Ketten ihre Oxidationszahlen. Es gibt zwei verschiedene Arten von Kupferatomen in der YBCO-Einheitszelle. Die eine ist das Kupfer in den CuO_2 -Ebenen, die andere ist in den CuO -Ketten. Die Dotierung p hängt daher sehr stark davon ab, wie die zusätzlichen Sauerstoffatome sich in das Gitter einfügen. Das Kupferatom in den Ebenen hat bei $x = 0$ eine Oxidationszahl von $2+$, das in den Ketten eine von $1+$. Teilen sich zwei Kupferatome ein zusätzliches Sauerstoffatom, ändert sich die Oxidationszahl dieser Kupferatome von $1+$ auf $2+$, die ideale Oxidationsstufe von Kupfer. Sobald sich jedoch auf beiden Seiten des Kupferatoms ein Sauerstoffatom befindet, wird aus der CuO_2 -Ebene ein Elektron in die Ketten abgezogen und es entsteht ein

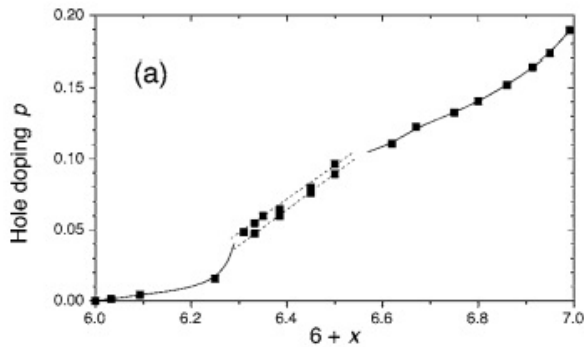


Abbildung 2.6: Nichtlinearer Zusammenhang zwischen der Zahl der Löcher p und dem Sauerstoffgehalt $6 + x$ [5].

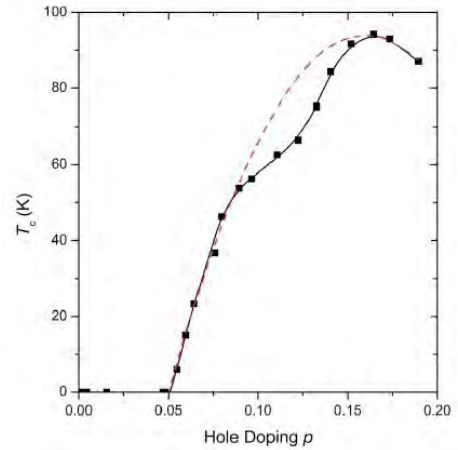


Abbildung 2.7: Die Sprungtemperatur in Abhängigkeit von der Dotierung [5]: Die rote Linie stellt die theoretische Kurve berechnet mit Gleichung (2.1) dar.

Loch in der Ebene. Die Kupferatome aus den Ebenen haben dann nominal eine Oxidationszahl größer als $2+$. Experimente zeigen aber, dass sich die zusätzlichen Löcher eher auf den Sauerstoffplätzen aufhalten. Optimal dotiert sind die Kristalle dann, wenn sie möglichst lange Ketten ohne Zwillinge bilden (siehe Kapitel 3.4).

Abbildung 2.6 zeigt den Zusammenhang zwischen Zahl der Löcher p und Sauerstoffgehalt $6 + x$. Die doppelte Linie resultiert daher, dass die Sauerstoffatome unterschiedlich eingebaut werden können und dann je nach Ordnung des Sauerstoffs in den Ketten die Dotierung variiert. Wie auch schon aus dem Phasendiagramm 2.1 ersichtlich war, ist die Sprungtemperatur T_c abhängig von der Dotierung.

Die starke Abweichung der Werte von der theoretischen Kurve bei $p = 0,125$ stellt eine Besonderheit aller Kuprate dar, die "1/8-Anomalie" heißt [5].

3 Herstellung hochgeordneter Y123-Proben

Bei der Herstellung hochgeordneter Proben geht es nicht um die Herstellung der Kristalle, die wir von A. Erb [7, 8] erhalten, sondern um die Optimierung der Sauerstoffordnung bei genau eingestelltem Sauerstoffgehalt in den Kristallen. Wegen der Züchtung in BaZrO_3 und des stöchiometrischen Wachstums erreichen die Kristalle die Reinheit der Ausgangsmaterialien und sind vollkommen geordnet. Es kommt jedoch beim Tempern und der damit verbundenen Änderung des Sauerstoffgehalts zu Inhomogenitäten. Es sollen möglichst lange CuO-Ketten entstehen und damit eine langreichweitige und homogene Ordnung, die so weit wie möglich an die Oberflächen des Kristalls reichen soll.

3.1 Tempervorgang

Bei dem angewendeten Tempervorgang wird durch Erhitzen in einer Atmosphäre mit kontrolliertem Sauerstoffpartialdruck bei einer bestimmten Temperatur über einen ausreichend langen Zeitraum dafür gesorgt, dass sich der gewünschte Sauerstoffgehalt in den Proben einstellt. Wie der Sauerstofffluss und die Temperatur geregelt werden, ist in Abschnitt 3.2 erklärt. Für weitere Untersuchungen, zum Beispiel mit Spektroskopie, werden möglichst saubere Oberflächen benötigt. Daher sind die Proben zum Schutz der Oberflächen in Sinter eingepackt. Sinter sind aus YBCO-Pulver gepresste Zylinderhälften, in die eine Vertiefung für die Probe gebohrt wird. Die Probe wird in die Vertiefung gelegt, mit einer anderen Hälfte wird der Zylinder vervollständigt und zum Fixieren mit Platindraht umwickelt. Dadurch dass die Sinter aus dem gleichen Material bestehen wie die Proben, werden Verunreinigungen der Probe vermieden. Sie haben nach dem Tempern den gleichen Sauerstoffgehalt wie die Proben.

Um den Sauerstoffgehalt auch beim Abkühlen der Proben konstant zu halten, ist es wichtig, beim Abkühlvorgang einer Isodotierungskurve zu folgen. Die wichtigste Grundlage dafür bilden die Messungen von Lindemer *et al.* (siehe Abbildung 3.1) [9]. Er hat für verschiedene Werte des Sauerstoffgehalts die Parameter Druck und Temperatur für längere Zeit konstant gehalten, und dann mit Hilfe von Wasserstoffreduktion den Sauerstoffgehalt x gemessen.

Seine Messergebnisse hat T. Buttler [3] verwendet, um eine Funktion zu beschreiben, aus der man statt den Isobaren die Isodotierungskurven erhält. Dabei zeigt sich ein exponentieller Zusammenhang:

$$p(T, x) = p_0(x) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.1)$$

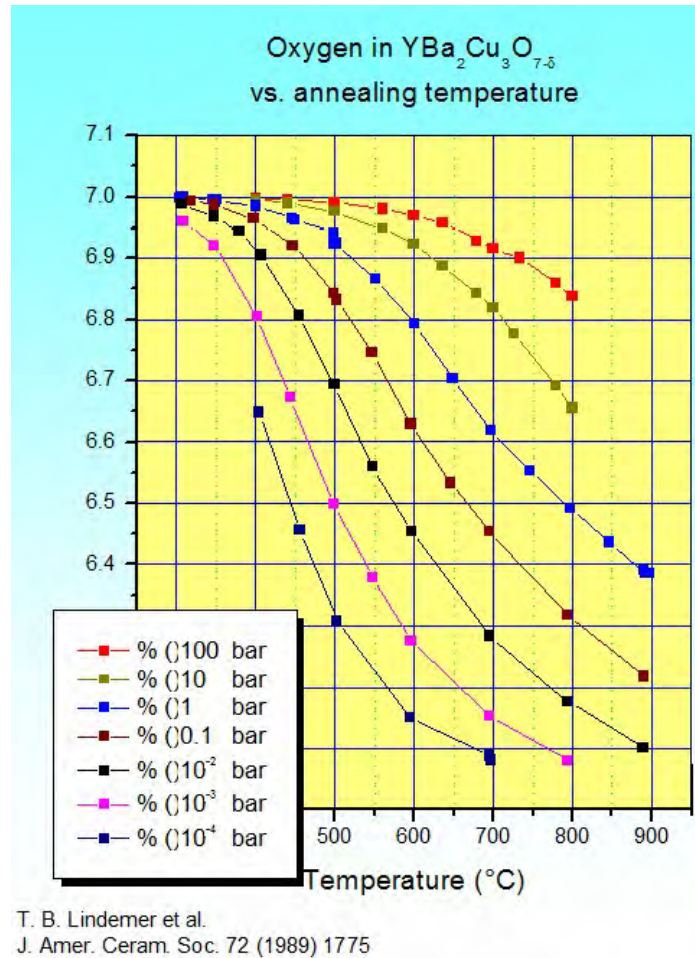


Abbildung 3.1: Sauerstoffgehalt ($6 + x$) als Funktion der Heiztemperatur nach Lindemer *et al.* [9] bei verschiedenen Drücken. (Grafik von A. Erb)

E_a ist eine von p und T unabhängige Aktivierungsenergie, und das Ergebnis $E_a = 1,77 \text{ eV}$ stimmt gut mit den Werten von Lindemer *et al.* überein ($E_a = 1,78 \text{ eV}$). Aus Gleichung (3.1) und den Daten aus Abbildung 3.1 wurden die Werte für $p_0(x)$ bestimmt. Durch einen Fit erhält man anschließend die Funktion $p(T, x)$. Die damit berechneten Isodotierungskurven sind in Abbildung 3.2 zu erkennen und stimmen bis auf die Randbereiche sehr gut mit den experimentell bestimmten Vergleichswerten von Lindemer *et al.* überein.

Die Abweichungen lassen sich damit erklären, dass es bei niedrigen Temperaturen sehr viel länger dauert bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Bei den hohen Temperaturen wird fast der Schmelzpunkt von YBCO ($\sim 1000 \text{ °C}$) erreicht, was die Abweichungen im oberen Temperaturbereich erklären könnte.

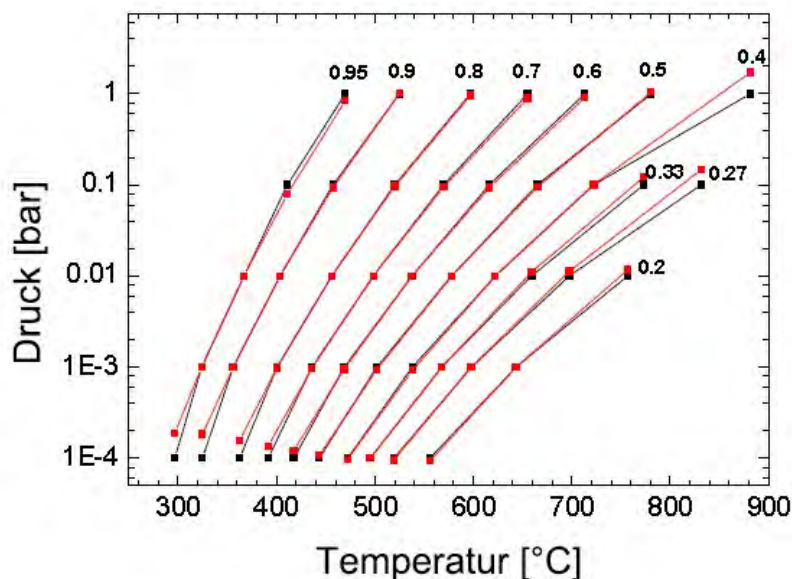


Abbildung 3.2: Isidotierungslinien im p - T -Diagramm [3]: Die roten Kurven sind die mit Gleichung (3.1) von T. Buttler berechneten Kurven, die schwarzen Punkte wurden aus den experimentell bestimmten Werten von Lindemer *et al.* [9] übernommen.

Bei der Temperanlage, die im Folgenden beschrieben wird (siehe Abschnitt 3.2), wird der Zusammenhang nach Gleichung (3.1) verwendet. Dabei kann in einem dafür programmierten LabView-Programm die gewünschte Sauerstoffkonzentration eingegeben werden. Zunächst werden die Proben zwei Tage bei 550°C getempert. Schon während des Aufheizens und dann auch während des Tempervorgangs sorgt das Programm automatisch für den richtigen Druck bei gegebener Probentemperatur. 550 °C ist die Grenztemperatur, der hier beschriebenen Anlage. Das wirkt sich jedoch nur auf die Dauer des Tempervorgangs aus, die sich ansonsten deutlich verringern lassen würde [3].

Um den Sauerstoffgehalt, sowohl in den Proben wie auch in den Sintern, beim Abkühlen nicht wieder zu verändern, verwendet das Programm die berechneten Kurven und regelt beim Abkühlen nach zwei Tagen automatisch auf den dazugehörigen Druck. Die Abkühlrate beträgt etwa 1,5 K/min. Ab etwa 270-300 °C ist ein Druck erreicht, der außerhalb des Messbereichs der verwendeten Druckmessgeräte liegt. Da bei diesen Temperaturen die Sauerstoffkinetik schon so langsam ist, dass nur noch mit minimalen Abweichungen des Sauerstoffgehalts zu rechnen ist, wird die Probe ab diesem Punkt gequench, das heißt möglichst schnell mit Hilfe von Druckluft abgekühlt.

3.2 Temperanlage

Die vorhandene Temperanlage wurde größtenteils von T. Buttler im Rahmen seiner Diplomarbeit [3] aufgebaut. Das zentrale Bauteil der Anlage ist die Probenkammer. Auf der einen Seite der Kammer kann der Sauerstofffluss mittels eines Dosierventils (4)

geregelt werden, auf der anderen Seite befinden sich zwei Pumpen (10 und 11), die die Kammer bei geschlossenem Dosierventil bis in den Hochvakuumbereich evakuieren kann. Im folgenden beschreibe ich die Bestandteile und deren Funktionsweisen, die im Schema 3.4 und teilweise in Abbildung 3.3 zuerkennen sind.

1. Sauerstoffflasche:

Der Sauerstoff für die Temperanlage kommt aus einer 10l-Flasche der Firma Linde und versorgt die Apparatur mit 99,9991 % reinem Sauerstoff.

2. Kühlfalle

Zur weiteren Reinigung des Sauerstoffs wird das Gas durch Zeolith-Granulat geleitet, das in der Kühlfalle auf etwa 100 K abgekühlt wird. Verunreinigungen sollen durch das Zeolith adsorbiert werden. Es muss darauf geachtet werden, dass der Siedepunkt von Sauerstoff, der bei etwa 90,2 K liegt, nicht unterschritten wird.

3. Gasfilter

Um eventuelle Schmutzpartikel zu entfernen wurde ein Wafergard[®] II F Micro Inline Gasfilter von Mykrolis[®] eingebaut, der über eine Membran das einfließende Sauerstoffgas noch weiter säubert. Alle Partikel, die größer 3 nm sind, werden mit einer Wahrscheinlichkeit von 99,9999999 % herausgefiltert (Reinheit 1 ppb).

4. Dosierventil

Zwischen Sauerstoffflasche und der Probenkammer befindet sich das Dosierventil, das im niedrigen Druckbereich den Druck regelt. Die Ventilöffnung lässt sich über einen Bolzen entweder manuell oder automatisch über das LabView-Programm regeln. Dabei wird versucht den gemessenen Ist-Wert an den vom Programm berechneten Soll-Wert des Drucks anzupassen. Über den Gasfluss kann man bei konstanter Pumpleistung den Druck festlegen. Damit ist es gegen Ende des Tempervorgangs beim Quenchen möglich die Probenkammer vollständig von der Sauerstoffzufuhr zu trennen. Für höhere Druckbereiche ist das Drosselventil (9) zuständig.

5. Probenkammer

Die Probenkammer besteht aus drei konzentrischen Rohren. Im innersten Rohr befindet sich die Probe, die in den Sinter eingepackt ist. Sie wird in einen Probentopf gelegt und damit in der Probenkammer positioniert. Die innere Kammer wird über ein Heizelement und einen Temperaturregler (8) auf die eingestellte Temperatur gebracht. Als nächstes folgt der Strahlungsschild, der die innere Kammer umgibt. Das größte Rohr ist das Vakuumgefäß. Daran sind die Absolutdruckmessgeräte (6) angebracht, auch die Vakuumpumpen (10, 11) sind mit ihm verbunden. Dieses Rohr wird mit Hilfe von Wasserkühlung und Druckluft gekühlt.

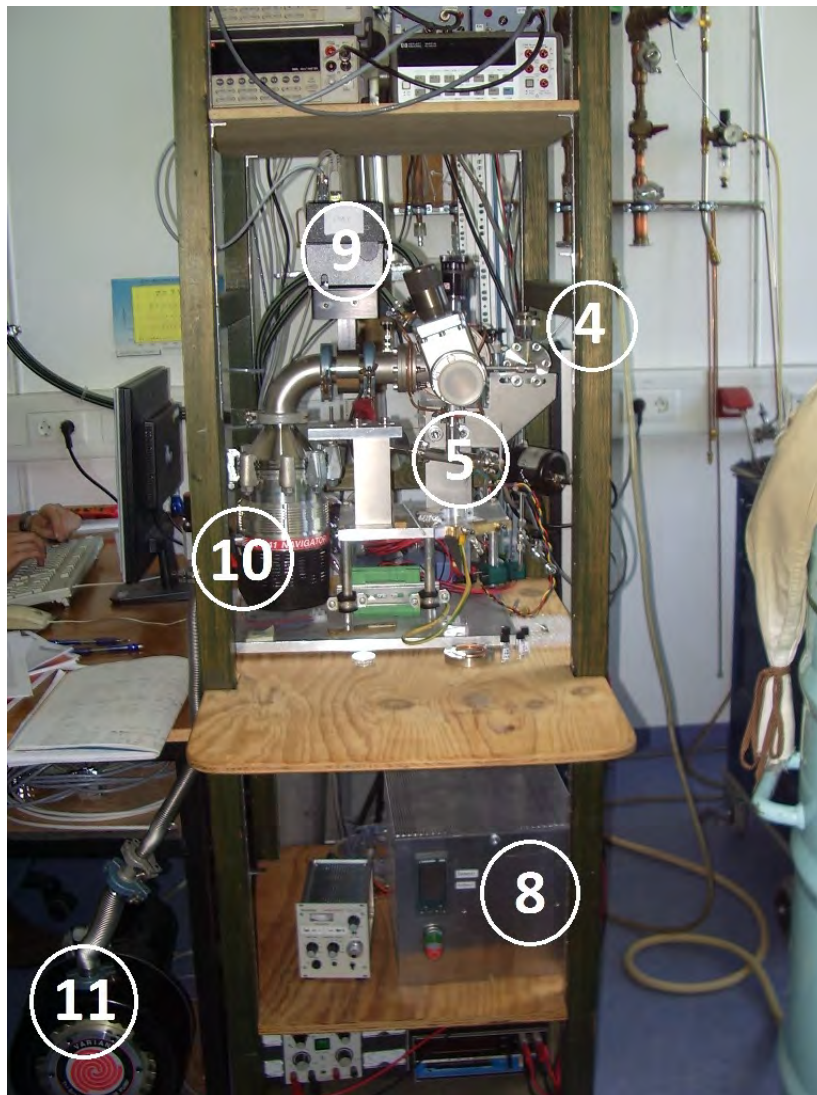


Abbildung 3.3: Temperanlage: Zu erkennen sind einige wichtige Bestandteile, die auch in der Schemazeichnung 3.4 mit den gleichen Zahlen nummeriert sind: Ganz unten links befindet sich die Vorpumpe (11), etwas oberhalb die Turbopumpe (10). Die zwei Ventile zur Druckregelung sind bei (9) das Drosselventil und links neben der Ziffer (4) das Dosierventil. Oberhalb von Nummer (5) liegt die Öffnung zum Einführen der Probe in die Probenkammer, Nummer (8) zeigt den Temperaturregler. Rechts und links (verdeckt) der Ziffer (5) befinden sich die Absolutdruckmessgeräte.

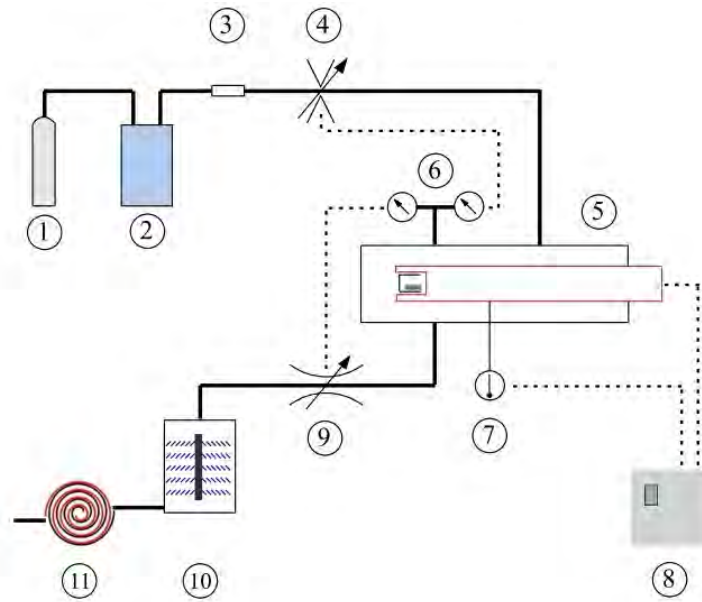


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Temperanlage aus Abbildung 3.3 [3]: Die durchgezogenen dicken Linien zeigen die Sauerstoff- und Pumpleitungen, die gestrichelten Linien stellen die elektrischen Verbindungen dar.

6. Druckmessgeräte

Zur Druckmessung sind zwei Druckmessgeräte notwendig, da eines allein nicht den gesamten Messbereich abdecken kann. Verwendet werden ein MKS Baratron[®] Type 121A Absolutdruckmessgerät für den Druckbereich $5 \cdot 10^{-5}$ bis maximal 1 mbar und ein MKS Baratron[®] Type 121AA Absolutdruckmessgerät, das von $5 \cdot 10^{-1}$ bis zu 1000 mbar messen kann. Damit können Drücke von etwa 10^{-4} mbar bis zu Normaldruck erfasst werden.

7. Temperatursensor

Als Temperatursensor dient ein Typ K Thermoelement von Thermocoax. Dieser besteht aus zwei Leitern (einer aus Nickel-Chrom, der andere aus Nickel), die eine nahezu lineare Temperatur-Spannungscharakteristik haben mit einer durchschnittlichen Thermospannung von $41 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

8. Temperaturregler

Um die Temperatur in der Probenkammer zu regeln, wird ein 2408 Eurotherm Regler von Invensys verwendet. Dabei kann eine feste Temperatur vorgegeben, oder auch ein Programm ausgewählt werden, das beim Tempervorgang beispielsweise beim Abkühlen eine eingestellte Soll-Temperaturkurve entlang fährt. Dabei wird die Ist-Temperatur über das Thermoelement (7) gemessen.

9. Drosselventil

Als weiteres Ventil zur Druckregelung neben dem Dosierventil (4) kommt ein Drosselventil zum Einsatz, das für die höheren Drücke geeignet ist. Dabei handelt es sich um ein MKS TYPE 153D Drosselventil von MKS Instruments, das zwischen den Pumpen und der Probenkammer eingebaut ist. Dies öffnet sich für niedrigere Drücke in äquidistanten Schritten bis es ganz offen ist und dann vom Dosierventil "abgelöst" wird. Auch dieses Ventil lässt sich manuell und automatisch über das LabView-Programm regeln.

10. Turbopumpe

Für die niedrigen Drücke, die beim Abkühlen erforderlich werden, wird eine Turbomolekularpumpe von Varian verwendet. Mit ihr können Drücke von bis zu 10^{-7} mbar erreicht werden, was unterhalb der Untergrenze des Druckmessbereichs ist.

11. Vorpumpe

Der Turbopumpe ist eine Vorpumpe, eine TriScrollTM Vakuumpumpe von Varian, vorgeschaltet. Für höhere Drücke reicht die Scrollpumpe ohne Turbopumpe. Dabei werden Drücke von $5 \cdot 10^{-2}$ mbar erreicht.

Der Druck wird bei einem Abkühlvorgang zunächst nur mit dem Drosselventil geregelt, das die Ist-Werte vom Druckmessgerät mit dem höheren Messbereich von maximal 1000 mbar erhält.

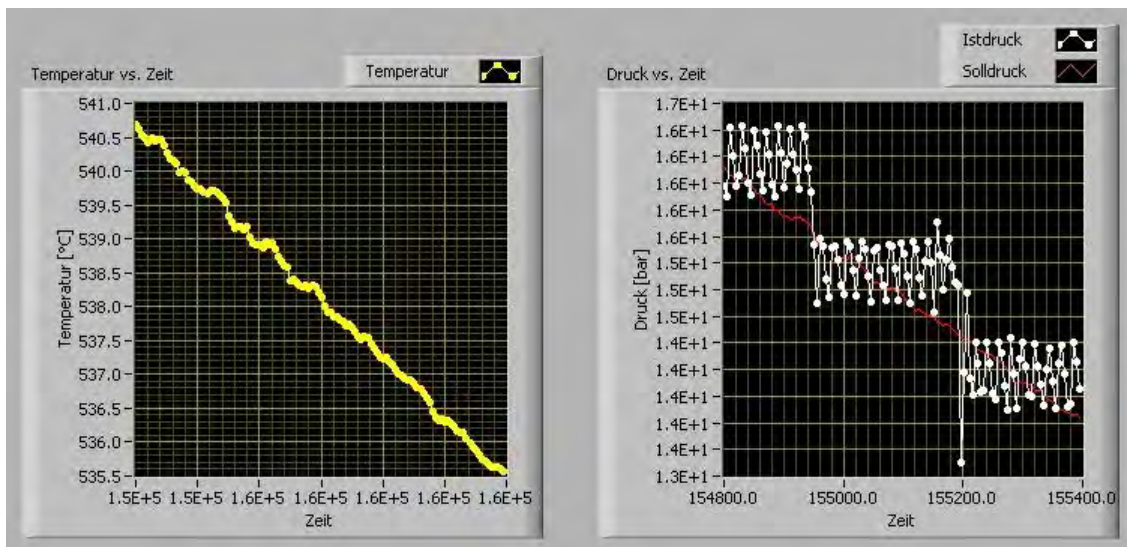


Abbildung 3.5: Regelvorgang bei der Verwendung des Drosselventils: Links ist der zeitliche Temperaturverlauf und rechts der zeitliche Druckverlauf dargestellt. Die dünne rote Linie entspricht der Soll-Temperatur bzw. dem Soll-Druck. Dabei ist die schrittweise Öffnung des Ventils in äquidistanten Schritten gut zu erkennen.

Das Messgerät mit der oberen Grenze bei 1 mbar kommuniziert mit dem Dosierventil, das für die niedrigen Drücke zuständig ist.

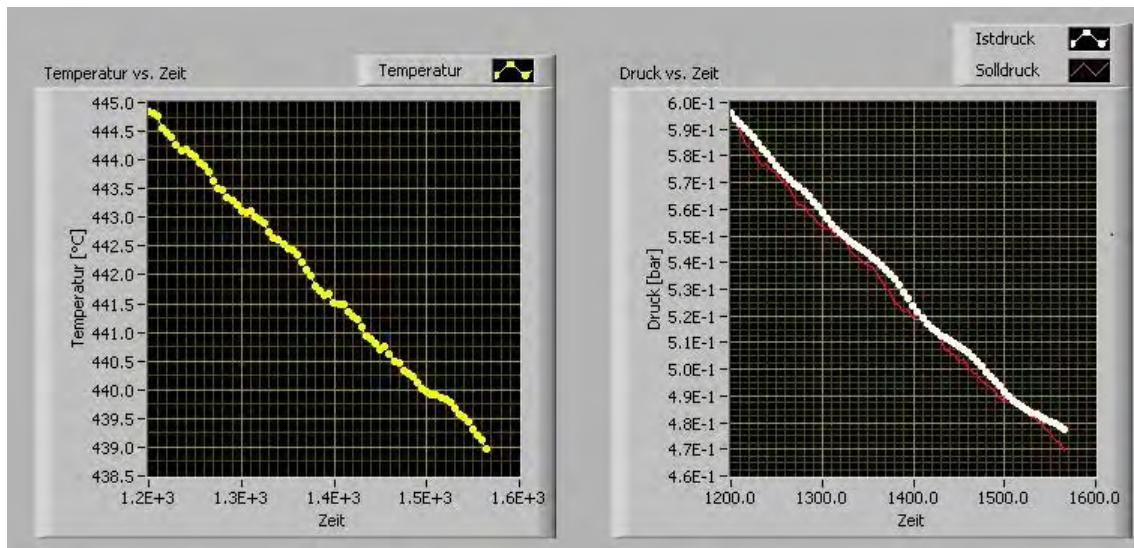


Abbildung 3.6: Regelvorgang bei der Verwendung des Dosierventils: Beim Dosierventil entspricht der Ist-Wert des Drucks (rechts) ziemlich genau dem Soll-Wert, der vom Programm aus der Temperatur (links) berechnet wird.

3.3 Äquilibrieren der Kristalle

Die Probe hat nach dem Tempervorgang zwar den gewünschten Sauerstoffgehalt, dieser ist jedoch noch nicht gleichmäßig in der gesamten Probe verteilt, da man die Isodotierungskurven nicht exakt entlang fahren kann. Deshalb wird die Probe äquilibriert. Dafür werden die Kristalle wieder in die Sinter eingepackt und in eine Quarzrohr geschoben, wie in Abbildung 3.7 gezeigt. Darüber werden weitere Quarzzyylinder gestapelt, zwischen denen sich jeweils ein Tantal-Plättchen befindet. Die Stäbchen sollen eine Distanz zwischen der Probe und der Stelle schaffen, an der dann das Rohr unter Vakuum abgeschmolzen wird. Die Tantal-Plättchen sollen zusätzlich zu den Quarzstäbchen auch noch einen Teil der Wärme reflektieren. Das gesamte vakuumisierte Rohr wird bei 550 °C eine Woche lang in einen Ofen gelegt.

Bei höheren Temperaturen ab ungefähr 600 °C besteht die Gefahr, dass Reaktionen mit dem Quarz stattfinden [10]. Die Sauerstoffkinetik ist bei diesen Temperaturen gut, weshalb sich der Sauerstoffgehalt homogenisiert und gleichmäßig in den Ketten verteilt. Dadurch, dass sich in dem Rohr nur so viel Sauerstoff befindet, wie beim Tempern eingestellt war, sollte der Sauerstoffgehalt unverändert bleiben.

Bei der Versuchsdurchführung war dies jedoch nicht der Fall, da nicht bedacht wurde, dass die Tantal-Plättchen ab einer Temperatur von etwa 500 °C sehr schnell oxidieren. Das bedeutet, der Sauerstoffgehalt, der sich nicht mehr ändern sollte, wurde durch die Oxidation des Tantals deutlich verfälscht. Daher ist zwar nichts mehr über den genauen

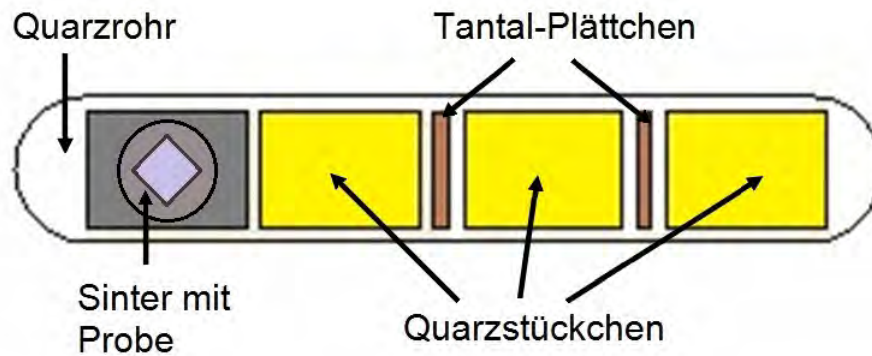


Abbildung 3.7: Quarzröhre mit der Probe.

Sauerstoffgehalt in den Proben bekannt, es kann aber dennoch untersucht werden, ob sich der Sauerstoff homogen in der Probe verteilt (siehe Kapitel 4). In Zukunft werden anstelle der Tantal-Plättchen Gold-Plättchen verwendet.

Den fehlenden Sauerstoff kann man bei den Messergebnissen (Abschnitt 4.2) auch deutlich erkennen.

3.4 Entzwillingen und Nachtempern

Die Proben sind auch nach dem Äquilibrieren noch verbesserungsfähig. Es treten nämlich immer noch Verspannungen auf, sogenannte Zwillingsgrenzen. In Abbildung 3.8 ist eine solche Grenze dargestellt. Dabei rotiert ein Teil der Ketten, die sich immer entlang der b -Achse eines Kristalls ausrichten, um 90° , so dass die a - und die b -Achse vertauscht werden. Die Einheitszellen genau auf der Zwillingsgrenze haben die Form eines Drachenvierecks, da jeweils zwei benachbarte Seiten gleich lang sind. Die daran angrenzenden Zellen sind aufgrund der minimalen Längenunterschiede zwischen a und b leicht verspannt. Eine solche Zwillingsstruktur lässt sich gut unter polarisiertem Licht erkennen. Entfernt werden können die Zwillinge durch das Anlegen eines uniaxialen Drucks von etwa 100 atm entlang der a - bzw. b -Achse [11].

Es gibt mehrere Möglichkeiten, die Reihenfolge von Sauerstoffgehalt-Einstellen, Äquilibrieren und Entzwillingen zu variieren. Liang *et al.* [11] haben dabei zwei Verfahren angewendet. Das erste ist gut geeignet bei Kristallen, die dünner als etwa $30\ \mu\text{m}$ sind. Dafür wird zunächst nur das Sintermaterial bei 760°C getempert und dabei der Sauerstoffgehalt eingestellt. Die Kristalle entzwillingt man zunächst bei 300°C durch uniaxialen Druck. Anschließend schmilzt man sie mit 100 mal schwereren Sintern in eine Quarzkapsel ein und tempert sie zwei Wochen bei 390°C . Um die Sauerstoffatome zu ordnen, dürfen jetzt nur noch sehr niedrige Temperaturen verwendet werden, da sonst wieder Zwillingsgrenzen entstehen. Deshalb werden die Kristalle nur zwei Tage bei 84°C und danach fünf Tage bei 60°C äquilibriert.

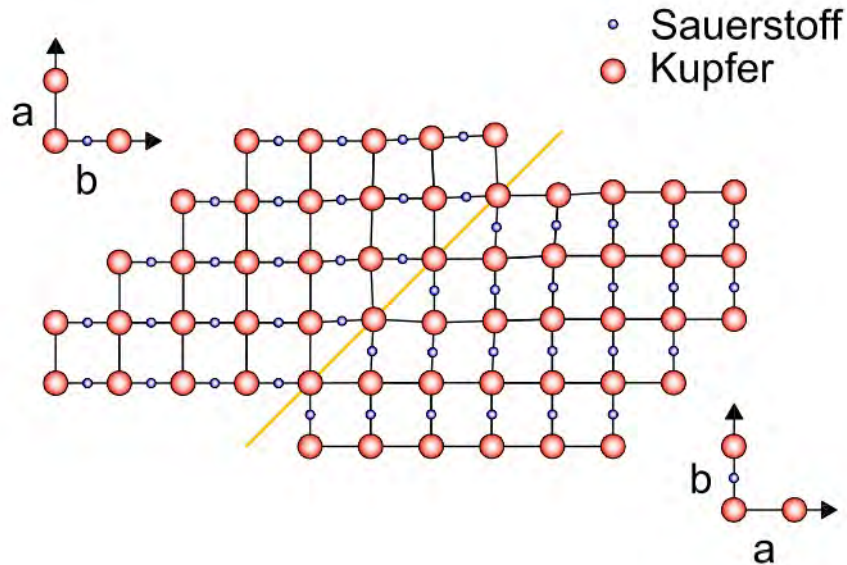


Abbildung 3.8: Zwillingsgrenze mit verspannten Zellen.

Beim zweiten Verfahren ist es nicht so wichtig, dass die Kristalle besonders dünn sind. Dabei tempert man sie mit den Sintern zusammen bei $760\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Woche lang und anschließend quencht man sie in Stickstoffatmosphäre auf Raumtemperatur. Wenn die Sinter mit dem Kristall in ein Quarzrohr eingeschmolzen wurden, werden bei $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ Inhomogenitäten auf den Oberflächen entfernt, die durch das Quenchen entstanden sind. Nach einer Woche schreckt man die Röhre in einem Eiswasserbad ab. Um den Sauerstoffgehalt nicht wieder zu verändern, werden die Kristalle nur bei Temperaturen unterhalb von $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ entzwillingt. Zum Abschluss findet der Äquilibrierungsprozess wieder bei $84\text{ }^{\circ}\text{C}$ für zwei Tage und $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ für fünf Tage statt.

Der Unterschied zwischen den beiden Verfahren ist die Reihenfolge von Sauerstoffgehalt-Einstellen und Entzwillingen. Wenn die Kristalle zuerst entzwillingt werden, dann muss beim Einstellen des Sauerstoffgehalts darauf geachtet werden, dass die Temperatur so niedrig bleibt, dass nicht wieder Zwillinge entstehen. Dies ist fast immer der Fall, wenn die Kristalle dicker als $30\text{ }\mu\text{m}$ sind. Andererseits muss bei eingestelltem Sauerstoffgehalt beachtet werden, dass beim Entzwillingen dieser durch zu hohe Temperaturen nicht wieder verändert wird.

4 Charakterisierung der Kristalle

Eines der wichtigsten Charakteristika bei einem Supraleiter ist die Sprungtemperatur, bei der das Material vom Normalzustand in den supraleitenden Zustand übergeht. Im Folgenden wird die Vorgehensweise für eine T_c -Messung beschrieben und mit Messergebnissen illustriert.

4.1 T_c -Messung

Die Apparatur für die T_c -Messung wurde von F. Venturini [12] aufgebaut. Dabei wird die dritte Harmonische der magnetischen Suszeptibilität gemessen. Die Suszeptibilität χ ist für nicht lineare Zusammenhänge folgendermaßen definiert:

$$\chi(M) = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (4.1)$$

Hierbei ist M die Magnetisierung und H das magnetische Feld, das die Probe mit $H = H_0 \sin \omega t$ anregt. Entwickelt man die Magnetisierung $M(H)$ in einer Taylorentwicklung, dann erhält man für die Suszeptibilität mit Gleichung (4.1):

$$\chi(M) = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H=0} + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^3 M}{\partial H^3} \right|_{H=0} H^2 + \dots = \chi_1 + \chi_3 + \dots \quad (4.2)$$

Die dritte Harmonische ist χ_3 - die erste nicht lineare Responsegröße. Diese ändert sich bei Beginn der Supraleitung, bei $T = T_c$.

Auch für diese Apparatur gibt es ein LabView-Programm, das in Abbildung 4.1 in Form eines Screenshots gezeigt wird. Darin kann man die nicht lineare Änderung der dritten Harmonischen gut erkennen. Der Anstieg des Signals beim Abkühlen weist auf den Übergang in die supraleitende Phase hin. Bei sehr reinen und geordneten Proben ist der Punkt, in dem sich die dritte Harmonische ändert, auch das T_c . Bei nicht so perfekten Proben tritt jedoch ein Übergangsbereich auf, der je nach Ordnung des Kristalls breiter oder schmaler wird. Um die Sprungtemperatur zu bestimmen, wird dann eine Gerade in den Bereich des Anstiegs gelegt, in dem die Steigung konstant ist. Der Schnittpunkt mit der Temperaturachse ist der Wert von T_c . Dies ist in Abbildung 4.2 eingezeichnet. Je besser geordnet der Kristall ist, desto schmaler wird die Übergangsbreite und desto beiter wird der Peak, da weniger Pinning der Feldlinien stattfindet.

Zur Messung wird die Probe in den Probenstab eingebaut, und mehrmals mit Helium gespült. Anschließend wird der Probenstab zum Abkühlen in eine Heliumkanne gesteckt. Die Abkühlrate lässt sich über die Eintauchtiefe in die Kanne regeln. Je langsamer abgekühlt wird, desto genauer wird die Messung.

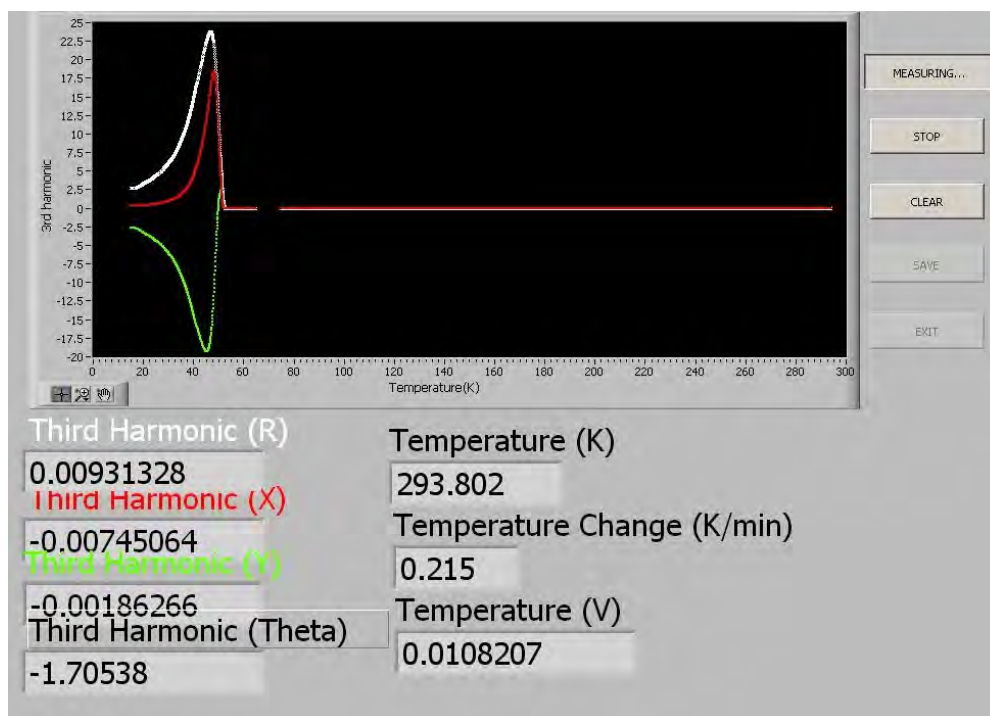


Abbildung 4.1: Programmoberfläche zur T_c -Messung: Die weißen Punkte stellen die dritte Harmonische in Abhängigkeit der Temperatur dar.

4.2 Messergebnisse

Mehrere Proben mit verschiedenem Calciumgehalt und die Sinter wurden zunächst getempert. Dabei wurde ein Sauerstoffgehalt von $x = 0,66$ eingestellt. Zunächst wurde die Sprungtemperatur von einem Sinter gemessen, jeweils einmal vor dem Äquilibrieren und einmal danach. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.2 zu sehen.

Der Sinter zeigt normalerweise die Kurven mit den geringsten Übergangsbreiten, da keine Kristallfehlordnungen auftreten können und sich der Sauerstoff meist sehr homogen im Sinter verteilt. Die Sprungtemperatur vor dem Äquilibrieren liegt etwa bei 62 K, die nach dem Äquilibrieren etwa bei 52 K. Die Übergangsbreite hat sich merklich verkleinert. Dies ist bei der Vergrößerung noch besser zu sehen. Eine weitere Verbesserung ist, dass der Peak nach dem Äquilibrieren deutlich breiter geworden ist, was darauf hinweist, dass das Pinning der magnetischen Flusslinien abgenommen hat. Durch die verschobene blaue Kurve kann man in etwa den Sauerstoffverlust durch die Oxidation des Tantals bestimmen. Laut Abbildung 2.7 entspricht ein T_c von 62 K einer Dotierung von $p = 0,11$, und eines von 52 K einem $p = 0,08$. Daher müssen sich etwa 3% weniger Löcher in den CuO_2 -Ebenen befinden, was nach Abbildung 2.6 etwa 0,15 Sauerstoffatome weniger bedeutet.

Nun wird auf die Probe ohne Calcium näher eingegangen. Hierbei sind deutliche Verbesserungen zu sehen. Die Übergangsbreite ist sichtbar schmaler geworden, auch die vielen Nebenmaximas, die auf Inhomogenitäten hindeuten, sind fast verschwunden. Durch

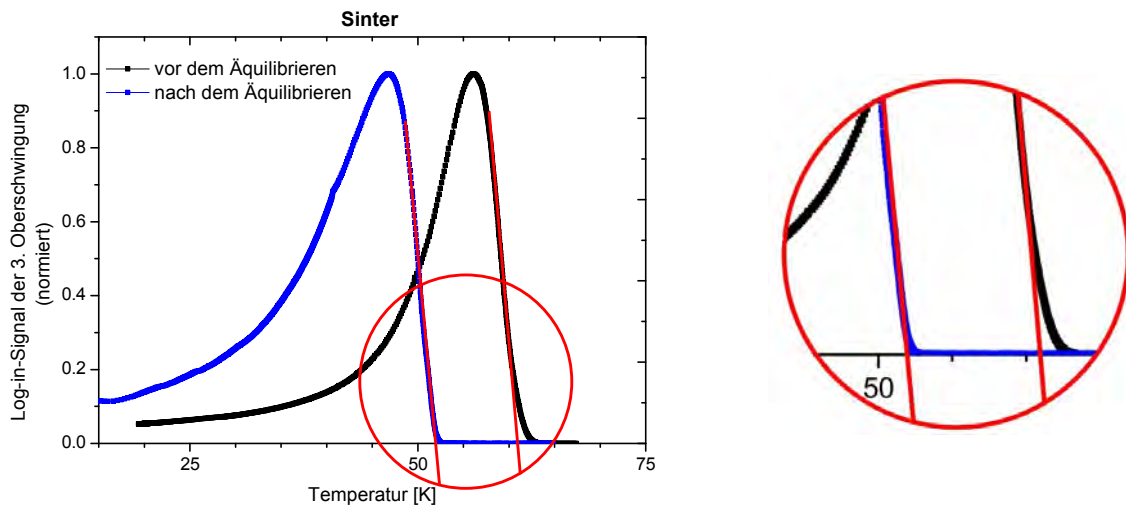


Abbildung 4.2: T_c -Messung eines Sinters vor und nach dem Äquilibrieren: Die Kurven sind auf 1 normiert. Durch die Oxidation des Tantals (siehe Kapitel 3.3) ist die blaue Kurve, die nach dem Äquilibrieren aufgenommen wurde, verschoben, was Rückschlüsse auf den Sauerstoffverlust zulässt. Der Zoom zeigt noch einmal vergrößert die Verbesserung der Übergangsbreite.

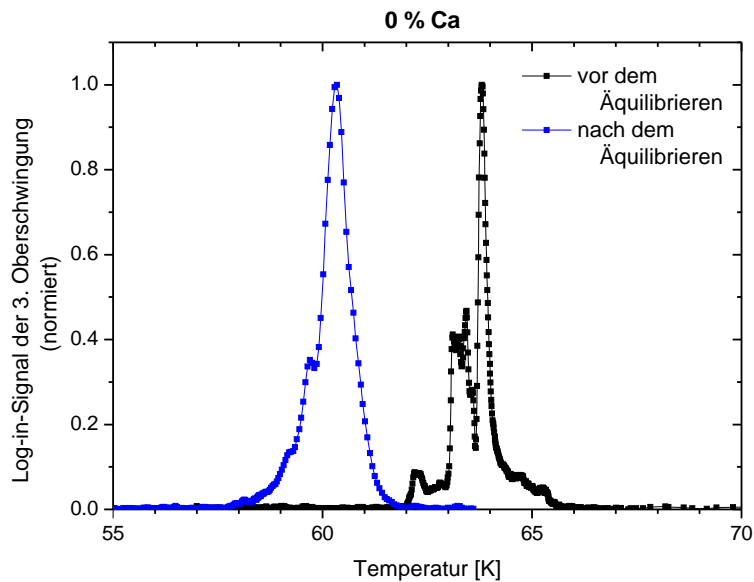


Abbildung 4.3: Nichtlineare Suszeptibilität χ_3 des Kristalls ohne Calciumdotierung als Funktion der Temperatur.

die Verbreiterung des Peaks ist das Pinning schwächer geworden. Die Sprungtemperatur liegt vor dem Äquilibrieren bei ungefähr 64,5 K, danach etwa bei 61,5 K. Der Sauerstoffverlust hat etwa 2 % weniger Löcher zur Folge.

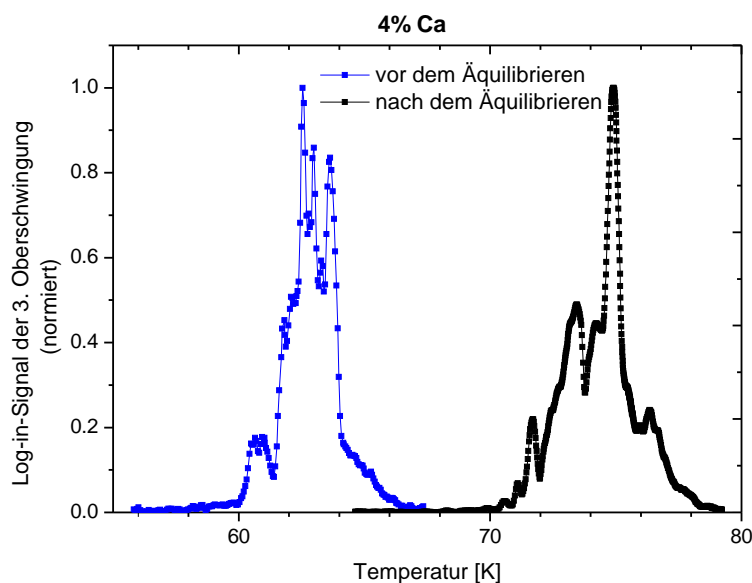


Abbildung 4.4: Nichtlineare Suszeptibilität χ_3 des Kristalls mit 4 % Calciumdotierung als Funktion der Temperatur.

Die Probe mit 4 % Calcium hat sich eher verschlechtert als verbessert. Das T_c liegt nach dem Tempervorgang bei 75,5 K. Nach dem Äquilibrieren sind immer noch mehrere Maxima zu sehen, das T_c liegt zwischen 63 und 64 K.

Bei der Probe mit 8 % Calcium sieht man, dass sich die Zahl der Nebenmaxima stark reduziert hat. Vor dem Äquilibrieren kann man kein genaues T_c bestimmen, es beginnt bei ungefähr 79 K. Nach dem Äquilibrieren liegt es bei 65 K.

Die Probe mit der höchsten Calciumdotierung von 12 % hat nach dem Tempern keine eindeutig bestimmbare Sprungtemperatur. Nach dem Äquilibrieren sind die vielen Maxima verschwunden, es ist jedoch ein sehr breites Maximum entstanden, ohne deutliche Spitze. Die Sprungtemperatur liegt bei ungefähr 69 K.

Insgesamt sieht man bei jeder Probe, dass durch das Tantal Sauerstoff entzogen wurde. Jedoch hat jede Probe unterschiedlich viel Sauerstoff abgegeben, was an den verschiedenen Differenzen zwischen der Sprungtemperatur vorher und nachher zu erkennen ist. Am wenigsten hat die Probe ohne Calcium verloren, da hier wohl die Ordnung am größten ist und deshalb nicht so leicht Sauerstoff abgegeben wird. Bei den Proben mit Calciumdotierung wird die Kristallordnung schon gestört, weshalb auch mehr Sauerstoff abgegeben wird. Das steigende T_c bei steigender Dotierung, wie es Abbildung 2.7 darstellt, ist ebenfalls gut zu erkennen, da sich die Sprungtemperaturen nach dem Tempern von 64,5 K bei 0 % auf etwa 80 K bei 12 % Calcium erhöhen. Bei den Temperaturen nach dem Äquilibrieren kann dieser Zusammenhang genauso erkannt werden.

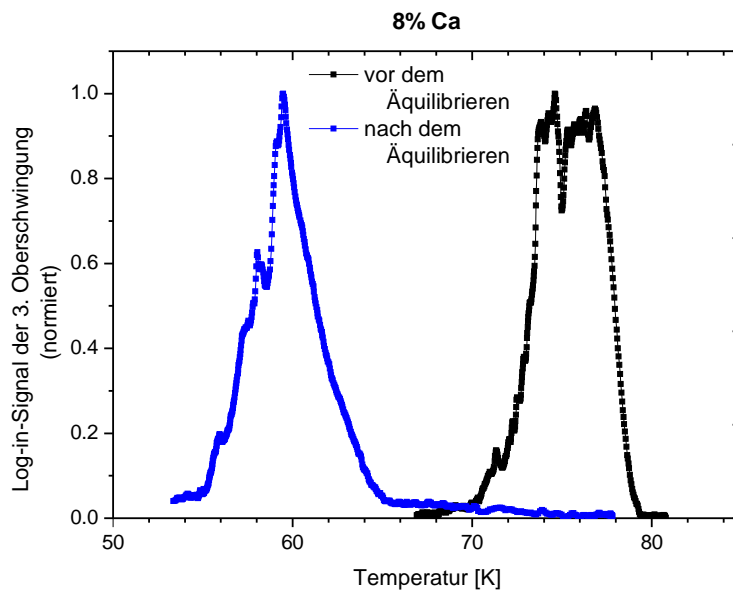


Abbildung 4.5: Nichtlineare Suszeptibilität χ_3 des Kristalls mit 8% Calciumdotierung als Funktion der Temperatur.

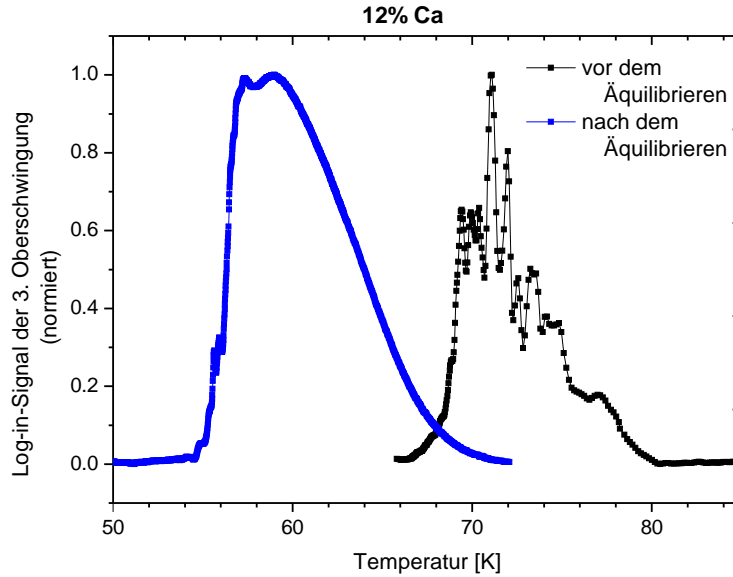


Abbildung 4.6: Nichtlineare Suszeptibilität χ_3 des Kristalls mit 12% Calciumdotierung als Funktion der Temperatur.

5 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war das Herstellen hochgeordneter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ durch geeignete Temperaturprotokolle. Dazu werden die Einkristalle in Sinterproben ausreichender Größe verpackt und in einer Apparatur mit regelbarer Temperatur und angepasstem Sauerstoffpartialdruck voreingestellt, anschließend entzwillingt und äquilibriert.

Dank der Einkristalle von A. Erb [7, 8] konnten mehrere Sachverhalte gleichzeitig überprüft werden. Anhand der Proben ohne Calcium und mit 4% Calcium konnte mit den Messergebnissen vor dem Äquilibrieren festgestellt werden, dass die Sprungtemperatur ziemlich genau der erwarteten Temperatur entspricht. Das bedeutet, dass die Anlage und das angewendete Verfahren mit der Abkühlung entlang der Isodotierungskurven sehr gut und genau funktioniert. Dieses Verfahren ist den Ergebnissen zufolge mindestens genauso gut, wie das von Liang *et al.* [11] beschriebene Schockkühlen. Obwohl die hohen Temperaturen von bis zu 760 °C für eine noch bessere Sauerstoffkinetik nicht erreicht werden können, ist das langsame Abkühlverfahren mit einem der Ofentemperatur angepassten Sauerstoffpartialdruck wohl sehr viel besser als das sofortige Quenchen.

Nach der Voreinstellung des Sauerstoffgehalts der Einkristalle und Sinter werden diese zusammen in ein Quarzrohr eingeschmolzen und bei 450 bis 550 °C äquilibriert. Dabei dient der wesentlich massereichere Sinter als Sauerstoffreservoir. Die verbesserten Kurven nach dem Äquilibrieren zeigen, dass auch diese Methode sehr erfolgversprechend ist. Die Probenoberflächen sind sehr sauber geblieben, was wohl dem guten Schutz durch die Sinter zu verdanken ist. Der Vergleich der Übergangskurven in den Suprazustand vor und nach dem Äquilibrieren deutet auf eine Homogenisierung des Sauerstoffgehalts hin.

Eine weitere Verbesserung bringt die Entzwilligung der Einkristalle, weil so längere CuO-Ketten entstehen und die Spannungsfelder nahe der Korngrenzen verschwinden. Damit ist gezeigt, dass hochgeordnete Proben für oberflächensensitive Messmethoden wie zum Beispiel die Raman-Spektroskopie hergestellt werden können.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Hackl, Superconductivity in copper-oxygen compounds, *Zeitschrift für Kristallographie*, **226** (2011) 323-342
- [2] R. Groß und A. Marx, Festkörperphysik, *Vorlesungsskript zur Vorlesung im WS 1998/1999 und SS 1999*, **Kap. 13**
- [3] T. Buttler, Herstellung, Charakterisierung und Untersuchung hochgeordneter Y-123 Einkristalle, *Diplomarbeit, TU München* (2009)
- [4] aus [1]: H. Ding, K. Nakayama, P. Richard, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, M. Neupane, Y.-M. Xu, Z.-H. Pan, A. V. Federov, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G. F. Chen, J. L. Luo and N. L. Wang, Electronic structure of optimally doped pnictide Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂: a comprehensive ARPES investigation *Physical Review Letters* **54**, R9678 (1996)
- [5] R. Liang, D. A. Bonn and W. N. Hardy, Evaluation of CuO₂ plane hole doping in YBa₂Cu₃O_{6+x} single crystals, *Physical Review B* **73**, 180505 (R) (2006)
- [6] L. Tassini, W. Prestel, A. Erb, M. Lambacher und R. Hackl, First-order-type effects in YBa₂Cu₃O_{6+x} at the onset of superconductivity, *Physical Review B* **78**, 020511 (R) (2008)
- [7] A. Erb, E. Walker und R. Flükiger, BaZrO₃: the solution for the crucible corrosion problem during the single crystal growth of high-Tc superconductors REBa₂Cu₃O_{7-δ}; RE = Y, Pr, *Physica C* **245**, 245-251 (1995)
- [8] A. Erb, E. Walker und R. Flükiger, The use of BaZrO₃ crucibles in crystal growth of the high-Tc superconductors. Progress in crystal growth as well as in sample quality, *Physica C* **258**, 9-20 (1996)
- [9] T. Lindemer, J. F. Hunley, J. E. Gates, A. L. Sutton, J. Brynstad, C. R. Hubbard und P. K. Gallagher, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1775 (1989)
- [10] R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, J. C. Wynn, K. A. Moler, L. Lu, S. Larochelle, L. Zhou, M. Greven, L. Lurio und S. G. J. Mochrie, Preparation and characterization of homogeneous YBCO single crystals with doping level near the SC-AFM boundary, *Physica C* **383**, 1-7 (2002)
- [11] R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, Preparation and X-ray characterization of highly ordered ortho-II phase YBa₂Cu₃O_{6.50} single crystals, *Physica C* **336**, 57-62 (2000)

- [12] F. Venturini, Raman Scattering Study of Electronic Correlations in Cuprates: Observation of an Unconventional Metal-Insulator Transition, *PhD thesis, TU München*, (2002)

Abbildungsverzeichnis

2.1	Phasendiagramm der Kuprate mit Loch- und Elektrondotierung	2
2.2	Fermi-Fläche der Kuprate	4
2.3	Energielücke in Bi-2212	4
2.4	Kristallstruktur für YBCO	5
2.5	Sauerstoffketten bei unterschiedlichem Sauerstoffgehalt	6
2.6	Nichtlinearer Zusammenhang zwischen der Zahl der Löcher p und dem Sauerstoffgehalt $6 + x$	7
2.7	Die Sprungtemperatur in Abhängigkeit von der Dotierung	7
3.1	Sauerstoffgehalt ($6 + x$) als Funktion der Heiztemperatur	9
3.2	Isodotierungslinien im p - T -Diagramm	10
3.3	Temperanlage	12
3.4	Schematische Darstellung der Temperanlage	13
3.5	Regelvorgang bei der Verwendung des Drosselventils	14
3.6	Regelvorgang bei der Verwendung des Dosierventils	15
3.7	Quarzröhre mit der Probe	16
3.8	Zwillingsgrenze	17
4.1	Programmoberfläche zur T_c -Messung: Die weißen Punkte stellen die dritte Harmonische in Abhängigkeit der Temperatur dar.	19
4.2	T_c -Messung eines Sinters vor und nach dem Äquilibrieren	20
4.3	Nichtlineare Suszeptibilität χ_3 des Kristalls ohne Calciumdotierung als Funktion der Temperatur.	20
4.4	Nichtlineare Suszeptibilität χ_3 des Kristalls mit 4% Calciumdotierung als Funktion der Temperatur.	21
4.5	Nichtlineare Suszeptibilität χ_3 des Kristalls mit 8% Calciumdotierung als Funktion der Temperatur.	22
4.6	Nichtlineare Suszeptibilität χ_3 des Kristalls mit 12% Calciumdotierung als Funktion der Temperatur.	22

Danksagung

Mein Dank gilt dem Direktor des Walther-Meißner-Instituts, dass er es mir ermöglicht hat, meine Arbeit am Institut durchzuführen.

Recht herzlich bedanke ich mich bei Rudi Hackl für die gute Betreuung während meiner Arbeit, dafür, dass er trotz einer langen Warteschlange vor seiner Tür immer genug Zeit gefunden hat, alles in Ruhe und geduldig zu erklären.

Mein Dank gilt auch Peter Jaschke, der mich sehr gut eingewiesen hat in die Bedienung der Temperanlage, mir alles erklärt hat und immer zur Stelle war, wennn etwas wieder einmal nicht funktioniert hat.

Ganz wichtig ist auch Andreas Erb, ohne dem ich nie so schöne Kristalle für meine Experimente bekommen hätte.

Desweiteren möchte ich mich noch bei allen freundlichen Mitarbeitern des Walther-Meißner-Instituts bedanken, dass sie uns unerfahrenen Bachelor-Studenten mit Rat und Tat zur Seite standen und mir eine sehr interessante und lehrreiche Zeit beschert haben.