Für meinen Großvater und meine Eltern.

Der Einfluß der Mikrostruktur auf die supraleitenden Eigenschaften von $Bi_{2+y}Sr_{2-x}Ca_{0,9+x}Cu_2O_{8+\delta}$ -Einkristallen

Von der Fakultät für Physik der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

CORNELIA MÜLLER

geboren in Berlin

Hauptberichter: Prof. Dr. H. Kronmüller Mitberichter: Prof. Dr. F. Aldinger Tag der mündlichen Prüfung: 31.01.2000

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR METALLFORSCHUNG 2000

Inhaltsverzeichnis

In	nhaltsverzeichnis V				
1	Einl	eitung		1	
2	Gru	ndlage	n und Literaturüberblick	5	
	2.1	Strukt	ur und Phasengleichgewichte von Bi2212	6	
		2.1.1	Struktur von Bi2212	6	
		2.1.2	Defekte in Bi2212	6	
			Punktdefekte durch Variation des Sauerstoffgehaltes	7	
			Variation der Kationenstöchiometrie	7	
			Strahlenschädigung durch hochenergetische schwere Ionen	8	
		2.1.3	Phasendiagramme, Ausscheidungsbildung	9	
	2.2	Der su	upraleitende Zustand	10	
		2.2.1	Die Symmetrie des Ordnungsparameters für HTSL	13	
		2.2.2	Magnetische Eigenschaften	14	
	2.3	Eigen	schaften der Flußlinien und Flußlinienverankerung	15	
		2.3.1	Die Struktur einer einzelnen Flußlinie	16	
		2.3.2	Flußlinienverankerung	16	
		2.3.3	Elementare Haftmechanismen	18	
		2.3.4	Summation der elementaren Haftkräfte	19	
		2.3.5	Unordnung durch Defekte	19	

		2.3.6	Anisotropie	20	
		2.3.7	Thermisch aktivierte Prozesse	22	
		2.3.8	Die Irreversibilitätslinie	23	
		2.3.9	Der kritische Zustand	24	
		2.3.10	Flußliniendynamik	24	
	2.4	Literaturüberblick			
		2.4.1	Kritische Temperatur und Verankerung bei unterschiedlichem Sauer- stoffgehalt	27	
		2.4.2	Korrelierte Verankerung an kolumnaren Defekten	28	
			Die Bose-Glas Theorie	28	
		2.4.3	Verankerung an Sekundärphasen	30	
3	Pro	benher	stellung und Charakterisierung	33	
	3.1	Bi2212-Einkristalle			
		3.1.1	Herstellung	33	
		3.1.2	Charakterisierung	36	
		Lichtmikroskopie			
		Laue-Röntgenbeugung			
			Mikrosonden-Untersuchungen	37	
	3.2	Bi2212	2-Einkristalle mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt	41	
		3.2.1	Herstellung	41	
		3.2.2	Charakterisierung	42	
			Mikrosonden-Untersuchungen	42	
	3.3	Bi2212	2-Einkristalle mit Defekten durch Beschuß mit schweren Ionen	45	
		3.3.1	Beschuß mit schweren Ionen	45	
		3.3.2	Charakterisierung	46	
			Rasterelektronenmikroskopie	46	
			Transmissionselektronenmikroskopie	46	

	3.4	Ausla	Auslagerungen außerhalb des Bi2212-Homogenitätsbereichs 4		
		3.4.1	Auslagerung		
		3.4.2	Charakterisierung	49	
			Rasterelektronenmikroskopie	49	
			Transmissionselektronenmikroskopie	50	
			Röntgenbeugung	52	
4	Ехр	erimen	telle Grundlagen und Auswertemethoden	55	
	4.1	Susze	ptibilitätsmessungen	55	
		4.1.1	Apparatur	55	
		4.1.2	Auswertung der Suszeptibilitätsmessungen	55	
			Bestimmung der kritischen Temperatur	58	
	4.2	Magne	etisierungsmessungen	58	
		4.2.1	Apparatur	59	
		4.2.2	Auswertung der Hysteresekurven	61	
			Bestimmung des Irreversibilitätsfeldes	61	
			Bestimmung der kritischen Stromdichte	62	
		4.2.3	Auswertung der Relaxationsexperimente	63	
5	Erge	ebniss	e	67	
	5.1	Bi2212	2-Einkristalle mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt	67	
		5.1.1	Bestimmung der kritischen Temperatur	67	
		5.1.2	Hysterese-Messungen	69	
			Bestimmung der Irreversibilitätslinien	69	
			Form der Hysteresekurven	72	
			Kritische Stromdichten	73	
		5.1.3	Messungen der Relaxation der Magnetisierung	83	
	5.2	Kolum	nare Defekte und Inhomogenitäten	87	

в	Zerl	Zerlegung der Einkristalle und ermittelte Geometriefaktoren		
A	Lite	raturük	perblick Selbstfluß-Methode	1
7	Zus	ammer	nfassung	137
		6.3.3	Irreversibilitätslinie	134
		6.3.2	Verankerung der Flußlinien	130
		6.3.1	Kritische Temperatur	129
	6.3	Vergle	eich und Ausblick	129
		6.2.4	Irreversibilitätslinien	127
		6.2.3	Verankerung der Flußlinien an Inhomogenitäten	123
		6.2.2	Verankerung der Flußlinien an kolumnaren Defekten	121
	0	6.2.1	Kritische Temperatur	119
	6.2	Kolum	nare Defekte und Inhomogenitäten	119
		6.1.4	Der Peak-Effekt	118
		613		112
		6.1.1		110
	6.1	Bi2212		109
6	Disk	kussior		109
		5.2.3	Messungen der Relaxation der Magnetisierung	101
			Kritische Stromdichten	92
			Form der Hysteresekurven	92
			Bestimmung des Irreversibilitätslinien	88
		5.2.2	Hysterese-Messungen	88
	5.2.1 Bestimmung der kritischen Temperatur			

С	Anpaßparameter für die Feldabhängigkeit der kritischen Stromdichte	7
	C.1 Sauerstoffbeladene Bi2212-Einkristalle	7
	C.2 Bestrahlte und ausgelagerte Bi2212-Einkristalle	9
Lit	teraturverzeichnis	19
Da	anksagung	21

1 Einleitung

Als Supraleiter werden Materialien bezeichnet, die unterhalb einer kritischen Temperatur (T_c) den elektrischen Strom mit verschwindendem Widerstand leiten. Die sich aufgrund dieser Eigenschaft ergebenden Möglichkeiten zur Energieersparnis motivieren Forscher und Entwickler seit der Entdeckung der Supraleitung im Jahre 1911 durch Kammerlingh Onnes [1]. Bednorz und Müller gelang es im Jahre 1986, erstmals supraleitende Eigenschaften an der Verbindung La_{1.85}Ba_{0.15}CuO₄ oberhalb einer Temperatur von 30 K nachzuweisen [2]. Supraleiter mit derartig hohen kritischen Temperaturen werden Hochtemperatursupraleiter (HTSL) genannt. Sie sind Keramiken und besitzen eine kupferoxidhaltige, perowskitartige Schichtstruktur. Schon 1987 konnten die Gruppen von Wu und Chu [3] mit YBa₂CU₃O₇ (YBCO) einen HTSL mit $T_c = 92$ K, also oberhalb des Siedepunkts von Stickstoff (77 K), herstellen. Damit ist eine Verwendung des kostengünstigeren und leichter handhabbaren flüssigen Stickstoffs anstelle des bis dahin verwendeten flüssigen Heliums zur Kühlung möglich. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen konzentrieren sich auf die Verbindung Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ (Bi2212). Erste Vertreter dieses HTSL-Systems Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) wurden durch Maeda et al. [4] entdeckt. Bi2212 und (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ (Bi2223) finden heute vor allem in der Energieübertragung (Bänder, Kabel, Drähte) Anwendung.

Die HTSL gehören zur Klasse der sogenannten Typ-II-Supraleiter, die schon bei kleinen Magnetfeldern in einen Zustand übergehen, bei dem supraleitende Bereiche mit normalleitenden Bereichen koexistieren. Diese normalleitenden Bereiche entstehen durch das Eindringen von quantisiertem magnetischen Fluß in den Supraleiter, den sogenannten Flußlinien oder Flußquanten. Um in diesem Zustand noch verlustfrei Strom transportieren zu können, müssen die Flußlinien an Kristalldefekten verankert werden, da eine von einem Transportstrom durch die Wirkung der Lorentz-Kraft erzeugte Bewegung der Flußlinien einen Spannungsabfall am Supraleiter hervorruft und durch die so entstehenden elektrischen Verluste einen nicht verschwindenden Widerstand bewirkt. Eine durch eine Verankerung der Flußlinien mögliche maximale Stromdichte wird als kritische Stromdichte (j_c) bezeichnet. Die Optimierung der Mikrostruktur für eine effektive Flußlinienverankerung und eine damit verbundene hohe kritische Stromdichte ist demzufolge ein wichtiger Beitrag für die Anwendung der HTSL im Bereich der Energieübertragung.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der HTSL stellt die thermische Aktivierung der Flußlinien dar. Aufgrund der hohen Temperaturen, bei denen HTSL benutzt werden, treten verstärkt Bewegungen der Flußlinien auf, die zum dissipativen Losreißen der Flußlinien von ihren Verankerungszentren führen. Dies wird insbesondere bei Bi2212 und Bi2223 begünstigt durch die ausgeprägte Anisotropie senkrecht zu den Schichten der Struktur, die eine Entkopplung der Flußlinien zu sogenannten Pancake-Wirbeln bewirkt.

Ebenfalls bedeutsam für die Anwendung der HTSL ist das Auftreten einer sogenannten Irreversibilitätslinie (IL), die die Obergrenze der widerstandslosen Gleichstromleitung im HTSL-Material darstellt, oberhalb der die kritische Stromdichte auch bei Temperaturen $< T_c$ den Wert Null annimmt. Die IL ist abhängig vom magnetischen Feld und der Temperatur. Die thermische Aktivierung der Flußlinien und die IL werden außerdem durch die Mikrostruktur im HTSL beeinflußt.

In der vorliegenden Arbeit werden anhand von $Bi_{2+y}Sr_{2-x}Ca_{0,9+x}Cu_2O_{8+d}$ (Bi2212) Untersuchungen zu supraleitenden Eigenschaften in Abhängigkeit von der Mikrostruktur vorgenommen. Diese Eigenschaften werden insbesondere im Hinblick auf die Herstellung von supraleitenden Kabeln und Bändern diskutiert. Um eine Beschränkung auf die Eigenschaften innerhalb des Korns zu erreichen, werden die notwendigen Experimente an Bi2212-Einkristallen durchgeführt. Diese Intrakorneigenschaften sind bei polykristallinen supraleitendem Material, das in Bi2212-Kabeln und -Bändern zum Einsatz kommt, insbesondere in Bezug auf die thermische Aktivierung von Bedeutung [5].

Folgende Defekte zur Flußverankerung können bei der Herstellung von supraleitenden Kabeln und Bändern aus BSCCO ohne beträchtlichen Aufwand durch eine Variation des Prozesses und der Zusammensetzung erzeugt werden: durch einen nicht stöchiometrischen Sauerstoffgehalt hervorgerufene Sauerstoff-Leerstellen im Kristallgitter [6] und nichtsupraleitende Ausscheidungen [7,8]. Die Entstehung, Verteilung und Größe dieser Defekte kann durch die Zusammensetzung der Ausgangsstoffe sowie die Dauer, die Temperatur und den Sauerstoff-Partialdruck der Wärmebehandlung beeinflußt werden. Die Größe der Defekte sollte dabei in der Größenordnung der Kohärenzlänge liegen [8]. Die Kohärenzlänge in Bi2212 ist stark anisotrop und beträgt zwischen 0,7 und 40 Å.

Bei der Betrachtung von Sauerstoff-Leerstellen als Verankerungszentren wurde bis dato ausschließlich der Sauerstoff-Gehalt in der Bi2212-Struktur betrachtet. Da jedoch der Homogentitätsbereich von Bi2212 in Bezug auf jedes der fünf enthaltenen Elemente eine bestimmte Ausdehnung aufweist, ist für die Betrachtung der Defektstruktur nicht nur der Sauerstoff-Gehalt allein, sondern auch die Kationenstöchiometrie von Bedeutung, zumal beispielsweise Sr und Ca sehr leicht durch das jeweils andere Element substituiert werden können. Ein Hinweis auf einen Einfluß der Kationenstöchiometrie gab u.a. auch die Arbeit von Zhang *et al.* [9], die zeigt, daß die Sprungtemperatur von der Auslagerungstemperatur *und* dem Sr/Ca-Verhältnis abhängt. Aufgrund dieser Betrachtungen werden in dieser Arbeit wichtige supraleitende Eigenschaften für unterschiedliche Sauerstoffgehalte von Bi2212-Einkristallen in Abhängigkeit von dem Sr/Ca-Verhältnis untersucht.

Nichtsupraleitende Ausscheidungen können durch Auslagerungsglühungen erzeugt werden, wobei die Existenz von Phasengebieten, in denen gleichzeitig mehrere Phasen stabil sind, ausgenutzt wird [10]. In einem Teil der in dieser Arbeit untersuchten Einkristallen werden durch den Beschuß mit schweren Ionen zusätzliche Defekte erzeugt, sogenannte kolumnare Defekte. Die kolumnaren Defekte, die in der Literatur als die effektivsten Verankerungszentren bekannt sind [11], dienen hier vorrangig als Keimzentren für die Bildung von Ausscheidungen.

Um Aussagen über supraleitende Eigenschaften zu erhalten, werden im Rahmen dieser Arbeit Messungen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität sowie Messungen der Feld-, Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Magnetisierung durchgeführt. Daraus können Informationen über die kritische Temperatur, die kritische Stromdichte, die IL, die Aktivierungsenthalpie und die Relaxationsrate gewonnen werden. Die für diese Beobachtungen benötigten Bi2212-Einkristalle mit bestimmten Zusammensetzungen und Defektstrukturen wurden selbst hergestellt. Die mikrostrukturellen Eigenschaften der Bi2212-Einkristalle werden mittels Lichtmikroskopie, (Laue-)Röntgenbeugung, Mikrosonde, Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die experimentellen Ergebnisse zu den genannten supraleitenden Eigenschaften werden vor allem in Hinblick auf den Einfluß der Dimensionalität der Defekte und auf die Effektivität der Verankerungszentren diskutiert.

2 Grundlagen und Literaturüberblick

Im Kapitel 2 sollen die grundlegenden, aus der Literatur bekannten Ergebnisse und Theorien erläutert werden, die zum Verständnis der Arbeit notwendig sind. Dabei wird zunächst auf die Struktur und Phasendiagramme der Supraleiter im System Bi-Sr-Ca-Cu-O beschrieben. Danach sollen die verschiedenen Defektstrukturen erläutert werden. Anschließend werden die aktuellen Theorien über einige Eigenschaften der Supraleiter 2. Art zusammengefaßt, bevor im Hauptteil ab Kapitel 2.3 die Verankerung und Wechselwirkungen der Flußlinien untereinander sowie mit den Defekten diskutiert werden.

2.1 Struktur und Phasengleichgewichte von Bi2212

2.1.1 Struktur von Bi2212



Abb. 2.1: Kristallstruktur von Bi2212.

Die Kristallstruktur von Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ (Bi2212) ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Sie setzt sich zusammen aus BiO₂-Doppellagen mit NaCl-Struktur und Sr₂CaCu₂O_x-Blöcken mit perowskitähnlicher Struktur. Hierbei sind die ursprünglich in der Perowskit-Struktur vorhandenen Sauerstoff-Oktaeder durch die Ca-Lage aufgeteilt in zwei Pyramiden. Die Sauerstoff-Atome sind in den Pyramiden der Bi2212-Struktur in den Eckpunkten angeordnet. In der Literatur werden verschiedene Symmetrien für die orthorhombische Struktur von Bi2212 diskutiert: A2aa [12] und die heute favorisierte Amaa (bzw. Bbmb) [13]. Die beiden letztgenannten Bezeichnungen beziehen sich auf den Fall, daß sich die überschüssigen Sauerstoffionen entlang der b(a)-Achse anordnen. Häufig wird die Struktur auch als pseudo-tetragonal bezeichnet $(a \approx b)$. Die beobachteten Abweichungen von der idealen Struktur, wie z.B. Modulationen (siehe Kapitel 2.1.2), und deren Ursachen werden in den folgenden Kapiteln genauer betrachtet.

2.1.2 Defekte in Bi2212

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, unterscheidet sich die Struktur realer kristalliner Festkörper meist erheblich vom Idealzustand. Sie enthält Gitterstörungen, die oberhalb von 0 K entweder im thermodynamischen Gleichgewichtszustand vorliegen oder durch Störung des Gleichgewichts hervorgerufen werden. Die Gitterfehler können nach geometrischen Gesichtspunkten folgendermaßen eingeteilt werden [14]:

- nulldimensionale (Punktfehler): Leerstellen, Zwischengitteratome, Substitutionsatome
- eindimensionale (linienförmige): Versetzungen
- zweidimensionale (flächenhafte): Stapelfehler, Grenzflächen

• dreidimensionale (räumliche): Anhäufungen von Punktfehlern, (Fremdphasen-) Ausscheidungen

Für Bi2212 werden im folgenden Punktfehler, die durch Variation des Sauerstoffgehaltes und der Kationenstöchiometrie entstehen, sowie kolumnare Defekte diskutiert, die idealisiert als eindimensionale Defekte angesehen werden können.

Punktdefekte durch Variation des Sauerstoffgehaltes

Sequeira [13] stellt als Ergebnis verschiedener Beugungsexperimente fest, daß der Sauerstoffüberschuß die treibende Kraft für das Auftreten Selbstordnungsprozessen ist. In Bi2212 werden Modulationen durch Reihen überschüssigen Sauerstoffs in den BiO-Schichten verursacht. Als Modulationen werden hierbei periodische Verschiebungen der Atome von ihrem Gitterplatz bezeichnet [15]. Es werden außerdem durch den überschüssigen Sauerstoff auch die Positionen der Bi- und Sr-Schichten aufgrund von Kationenverschiebungen moduliert. Die Zusammensetzung der BiO-Schicht entspricht eher der Zusammensetzung Bi $_yO_{1+x}$ mit 0, 2 < x < 1, 0 und $y \le 1, 0$, abhängig von der Ausgangszusammensetzung und dem Herstellungsprozeß. Bi-Ionen, die Leerstellen in den BiO-Schichten hinterlassen, sind auf Sr/Ca-Plätzen verteilt. Es wird außerdem festgestellt, daß eine Korrelation zwischen der Sprungtemperatur T_c und der Cu-Valenz, die abhängig vom Sauerstoffgehalt ist, und der Belegung der Bi-Plätze existiert.

Unterschiedlich sind die Auffassungen in der Literatur über die Kommensurabilität¹ [16] bzw. Inkommensurabilität [17] der Modulation, wobei die experimentellen Befunde eher auf eine Inkommensurabilität deuten. Für die Einheitszelle vom Typ B*b*m*b* sind Periodizitäten von ca. 4,5*b* bis 5,5*b* ermittelt worden [15]. Gao *et al.* [18] schlagen ein Sägezahn-Modell für die Modulation der Sauerstoffatome in den BiO-Schichten vor. Die Anzahl der O-Zwischengitteratome geben sie auf 0,14 Atome pro Formeleinheit an.

In einer neueren Arbeit [17] werden die Modulationen nicht auf überschüssigen Sauerstoff zurückgeführt, sondern auf die Fehlpassung zwischen den BiO- und CuO-Schichten (siehe dazu auch [19]). Der überschüssige Sauerstoff wird durch die BiO-Schichten aufgenommen, wo er die Modulationen festigt. Es gäbe hiernach nur eine indirekte Wirkung der Sauerstoff-Atome auf die CuO-Schicht. Weitere Erklärungsansätze für das Auftreten der Modulationen sind in [15] zusammengefaßt.

Variation der Kationenstöchiometrie

Wie aus dem vorigen Abschnitt hervorgeht, müssen die Sauerstoffstöchiometrie sowie die Modulationen im Zusammenhang mit der Kationenstöchiometrie betrachtet werden. So wird

¹Die Periodizität läßt sich durch ein ganzzahliges Vielfaches der Gitterkonstanten ausdrücken.

eine Abhängigkeit der Cu- und Bi-Valenzen vom Sauerstoffgehalt [20] beobachtet. Dies führt zu gemischten Valenzen Bi^{3+}/Bi^{5+} sowie Cu^{2+}/Cu^{3+} [21,20].

Die Kationenstöchiometrie kann jedoch ohne Änderung des Sauerstoff-Gehaltes variiert werden, nämlich:

- durch Substitution von Ca auf dem Sr-Platz [22]
- durch Substitution von Bi/Sr [23].

Hierbei wurden Substitutionen von Elementen außerhalb des Systems Bi-Sr-Ca-Cu-O nicht in Betracht gezogen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß in der Bi2212-Struktur zahlreiche Punktdefekte vorliegen. Die Dichte der Punktdefekte ist dabei abhängig von Sauerstoff- *und* Kationenstöchiometrie.

Strahlenschädigung durch hochenergetische schwere lonen

Bei Beschuß eines Festkörpers mit hochenergetischen schweren Ionen kann über mehrere Mechanismen Energie vom Ion auf das Target übertragen werden. Für die in dieser Arbeit verwendeten Projektile ¹²⁹Xe¹⁸⁺ mit einer Energie von 340 MeV können die Energieverlustmechanismen über Čerenkov-Strahlung, Bremsstrahlung und Kernreaktionen vernachlässigt werden. Diese werden in [24,25] ausführlich diskutiert. Ebenfalls ist für 340 MeV-¹²⁹Xe-Ionen der nukleare Energieverlust, der durch elastische Stöße zwischen Ion und Targetkern entsteht, um mehrere Größenordnungen kleiner als der elektronische Energieverlust S_e [25]. Deshalb wird im folgenden nur noch der elektronische Energieverlust betrachtet, bei dem eine Abbremsung des Projektils durch die Wechselwirkung mit dem Elektronensystem des Festkörpers erfolgt. Um kontinuierliche amorphe Bereiche zu erzeugen, muß bei Bi2212 ein Energie-Schwellwert von S_e =1,6 keV/Å überschritten werden. Die Projektilenergie nimmt beim Durchgang durch das bestrahlte Material kontinuierlich ab, weshalb die Reichweite der Ionen begrenzt ist. Die maximale Reichweite von 340 MeV ¹²⁹Xe¹⁸⁺-Ionen in Bi2212, bei der S_e noch größer oder gleich dem Schwellwert ist, beträgt ca. 25 μ m [25].

Die Wechselwirkungen der schweren Ionen mit dem Elektronensystem des Festkörpers können durch das *Thermal-Spike-Modell* beschrieben werden [26–28]. Hier wird angenommen, daß die Ionenenergie, die zunächst auf das Elektronengas übertragen wurde, innerhalb von einigen Pikosekunden an das Gitter weitergegeben wird. Dies führt zu einer Iokalen Erwärmung des Targetmaterials, dem sogenannten Thermal Spike. Dabei wird die Ausbreitung des Thermal Spike durch die spezifische Wärme und die thermische Leitfähigkeit des Elektronengases und des Gitters sowie durch die Kopplungskonstanten beider Systeme bestimmt. Mit Hilfe eines mathematischen Modells von Zhu und Koautoren [26] kann die Ausdehnung der Schmelzzone und damit, unter Berücksichtigung von partieller Rekristallisation, der Durchmesser der kolumnaren Defekte berechnet werden.

In der Literatur wird die Struktur der kolumnaren Defekte ausführlich diskutiert. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie-Untersuchungen zeigen zylindrische amorphe Bereich mit einem Durchmesser von 5 - 20 nm. Diese Defekte können demnach als dreidimensional angesehen werden. Beispiele (Aufsicht und Querschnitt) von HRTEM-Aufnahmen sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Der schattenartige Kontrast um einige Defekte (Abbildung 2.2-links) könnte durch Druckspannung, durch Material geringerer Dichte in der amorphen Spur oder durch Sauerstoffdefizit bzw. Unordnung in der rekristallisierten Region hervorgerufen werden [28]. Ein Sauerstoffdefizit im Bereich um die kolumnaren Defekte wurde mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) in [26] nachgewiesen.



Abb. 2.2: HRTEM-Aufnahmen dünner Bi2212-Filme, bestrahlt mit schweren Ionen [28]. Links: Aufsicht, 2 x 10^{10} 2640 MeV 197 Au Ionen/cm². Rechts: Querschnitt, 1404 MeV 238 U Ionen.

Den Abschluß dieses Kapitels soll die Betrachtung der thermischen Stabilität kolumnarer Defekte bilden. Thompson *et al.* [29] lagerten bei steigender Temperatur für jeweils 15 Minuten Bi2212-Schichten auf einem Ag-Substrat an Luft aus. Die Zusammensetzung der Bi2212-Schicht wird nicht genauer spezifiziert. Es wird eine Rekristallisation in 2 Schritten beobachtet: eine Redistribution der O-Atome bis zu einer Temperatur von 300°C und eine endgültige Rekristallisation im Temperaturbereich um 650°C, bestimmt durch die Mobilität der Sr-Ionen.

2.1.3 Phasendiagramme, Ausscheidungsbildung

In der Literatur ist eine große Anzahl von Phasendiagrammen für verschiedene Temperaturen für das System Bi-Sr-Ca-Cu-O zu finden. Umfangreiche Untersuchungen dazu wurden von Majewski und Koautoren [10,19,30–33] durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wurden in der Literatur bekannte Phasendiagramme genutzt, um die Bildung von Sekundärphasenausscheidungen zu kontrollieren. Demnach sind für diese Arbeit insbesondere diejenigen Untersuchungen interessant, die sich auf Gebiete in der Nähe des Homogenitätsbereiches beziehen.

Nach [34] ist die Ausscheidungsbildung als "Abscheidung einer neuen Phase aus einer festen oder flüssigen Lösung durch veränderte Druck- und/oder Temperaturbedingungen" definiert. Hornbogen [35] nimmt eine Unterscheidung zwischen der Reaktion

$$X_u \longrightarrow X + Y \tag{2.1}$$

und der Reaktion

$$X \longrightarrow Y + Z \tag{2.2}$$

vor. In Reaktion 2.1, der Ausscheidungsbildung, wird aufgrund der Neubildung der Phase Y eine Phase X gebildet, die sich von der übersättigten Phase X_u nur durch ihre Zusammensetzung unterscheidet. Demgegenüber findet in Reaktion 2.2 die gleichzeitige Neubildung zweier Phasen Y und Z statt. In beiden Fällen sind Keimbildung und Diffusionsprozesse Voraussetzung für das Stattfinden der Reaktionen.

Abbildung 2.3 zeigt das Temperatur-Konzentrations-Diagramm, in dem die Temperatur gegen den Bi-Überschuß von Bi2212 aufgetragen ist [19]. Im Zentrum befindet sich das Bi2212-Einphasengebiet. In den Randbereichen sind zahlreiche Mehrphasengebiete zu erkennen, die jedoch aus Platzgründen nicht vollständig bezeichnet sind. Die Pfeilspitze kennzeichnet den Ort im Phasendiagramm, an dem sich eine Probe mit leichtem Bi-Überschuß nach einer Auslagerung bei 660°C befindet: im Mehrphasengebiet, in dem Bi2212, die supraleitende Bi2201-Phase (Bi2201sc, auch Raveau-Phase genannt) und CuO stabil sind.

2.2 Der supraleitende Zustand

Der supraleitende Zustand kann durch zwei grundlegende Eigenschaften charakterisiert werden:

- Unterhalb einer kritischen Temperatur *T_c*, auch Sprungtemperatur genannt, verschwindet der elektrische Widerstand schlagartig.
- Der magnetische Fluß wird unterhalb eines kritischen Feldes vollständig aus dem Supraleiter verdrängt, d.h. der Zustand kann als ideal diamagnetisch bezeichnet werden.

Diese Eigenschaften sind nicht nur durch die kritische Temperatur begrenzt, sondern ein Übergang zum normalleitenden Zustand findet auch oberhalb eines kritischen Magnetfeldes H_c oder oberhalb einer kritischen Stromdichte j_c statt.

Es existieren verschiedene Theorien, die unterschiedliche Zugänge zum Phänomen Supraleitung bieten [36,37].

• Eine mikroskopische Erklärung der Supraleitung fanden 1957 Bardeen, Cooper und Schrieffer (*BCS-Theorie*) [38] über die Elektron-Phonon-Kopplung der sogenannten Cooper-Paare, die die "Ladungsträger" der Supraleitung darstellen. Die Bildung



Abb. 2.3: Temperatur-Konzentrations-Diagramm für Bi2212, Abhängigkeit vom Bi-Überschuß x (nach [19]). Folgende Abkürzungen wurden verwendet: 2212 für Bi2212, 2201sc für die Raveau-Phase.

der Cooperpaare aus zwei Elektronen mit entgegengesetzten Wellenvektoren und Spins geschieht aufgrund einer virtuellen Elektron-Phonon-Wechselwirkung, die durch die Deformation des Ionengitters hervorgerufen wird. Diese anziehende Wechselwirkung führt zur Ausbildung eines quantenmechanischen Zustandes, dessen Phasenkohärenz Ursache für den verlustfreien Stromtransport im Supraleiter ist.

- Die London-Theorie der Brüder Fritz und Heinz London [39] beschreibt makroskopisch die oben genannten Eigenschaften eines Supraleiters. Dabei setzt die London-Theorie voraus, daß die Dichte der supraleitenden Ladungsträger im Supraleiter konstant ist. Eine wichtige Kenngröße, die sich aus dieser Theorie ergibt, ist die Eindringtiefe λ. Sie gibt an, auf welcher Längenskala das Magnetfeld beim Supraleiter-Vakuum-Übergang abfällt.
- Die thermodynamische *Ginzburg-Landau (GL)-Theorie* [40] erweitert die phänomenologischen Annahmen der London-Theorie in der Hinsicht, daß nun eine Variation der Dichte der supraleitenden Ladungsträger zugelassen ist. Sie wird durch die in der GL-Theorie definierte charakteristische Länge ξ , die sogenannte Kohärenzlänge, beschrieben. Die Grundlage für die GL-Theorie [40] bildet die von Landau entwickelte Theorie der Phasenübergänge 2. Ordnung, in der der Phasenübergang durch einen komplexen Ordnungsparameter Ψ beschrieben ist, der am Phasenübergang stetig verschwindet. In diesem Zusammenhang kann das Betragsquadrat des Ordnungsparameters als Dichte der supraleitenden Ladungsträger n_s gedeutet werden $|\Psi(x)|^2 = n_s$. Zur Charakterisierung des supraleitenden Zustandes wird die Differenz der freien magnetischen Enthalpien im supraleitenden (g_s) und normalleitenden Zustand (g_n) betrachtet

$$\Delta g = g_s(H, T) - g_n(0, T) \quad , \tag{2.3}$$

der nach Potenzen des Ordnungsparameters entwickelt werden kann

$$\Delta g = \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| (-i\hbar\vec{\nabla} + 2e\vec{A})\Psi \right|^2 + \frac{1}{2\mu_0} (\vec{\nabla} \times \vec{A})^2 \quad .$$
 (2.4)

Neben den ersten beiden Termen in GI. (2.4), die die Reihenentwicklung darstellen und die Kondensationsenergie beschreiben, die der Supraleiter durch die Bildung von Cooperpaaren gewinnt, verkörpert der dritte Term die kinetische Energie der supraleitenden Ladungsträger durch Supraströme und der vierte Term die magnetische Feldenergie des Supraleiters.

Im Rahmen der GL-Theorie wird desweiteren der sogenannte GL-Parameter κ definiert, der sich aus dem Verhältnis der beiden Längenskalen λ und ξ ergibt

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad . \tag{2.5}$$

Anhand dieses Parameters erfolgt nun die Klassifizierung des Supraleiter-Typs. Für $\kappa < 1/\sqrt{2}$ liegt ein Supraleiter 1. Art vor, für $\kappa > 1/\sqrt{2}$ handelt es sich um einen Su-

praleiter 2. Art. Bei einem Supraleiter 2. Art ist unter gewissen Umständen der Aufbau einer normal-supraleitenden Grenzschicht mit Energiegewinn verbunden. Es tritt eine *Shubnikov-Phase* [41] auf. Keramische Supraleiter sind extreme Supraleiter 2. Art mit $\kappa \gg 1/\sqrt{2}$.

2.2.1 Die Symmetrie des Ordnungsparameters für HTSL

Ein weiterer wichtiger Gegenstand der Forschung ist seit Jahren die elektronische Zustandsdichte der HTSL. Viele Experimente [42] deuten mittlerweile darauf hin, daß die Energielücke bei der Fermienergie anisotrop ist, d.h. daß sie zumindest Anteile einer d-Wellen-Symmetrie aufweist. Sie ist außerdem nicht temperaturabhängig, unerwartet groß, weist Nullstellen auf und schließt sich nicht bei Erwärmung oberhalb der Sprungtemperatur. In Abbildung 2.4 sind Energielücken der s- und der $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie gegenübergestellt. Die $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie ist die am häufigsten diskutierte d-Wellen-Symmetrie. Daneben werden in der Literatur die anisotrope s-Wellen-Symmetrie und die erweiterte s-Wellen-Symmetrie betrachtet [43].



Abb. 2.4: Symmetrien der Energielücke von HTSL im \vec{k} -Raum. a) zeigt die Energielücke bei isotroper s-Wellen Symmetrie, b) bei $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie (nach [43]).

Die mikroskopische BCS-Theorie kann diese Phänomene nicht beschreiben. Ein neuer Ansatz, der 1997 von S.-C. Zhang publiziert wurde [44], betrachtet das komplette Phasendiagramm der HTSL von der isolierenden, antiferromagnetischen Phase über die supraleitende Phase bis zur metallischen Phase, das in Abbildung 2.5 dargestellt ist.

Die Zhang'sche Theorie nimmt an [45], daß sich die Ladungsträger vorwiegend in Kupferoxid-Ebenen bewegen, die von zweidimensional vernetzten CuO₂-Einheiten aufgespannt werden. Jede Einheit trägt ein effektives magnetisches Moment mit dem Spin 1/2, das vom Cu-Atom stammt. Benachbarte Spins sind bestrebt, ein Singulett zu bilden. Diese Singulett-Paare liegen bei hohen Temperaturen völlig ungeordnet vor ("Spin-Flüssigkeit").



Abb. 2.5: Das *T*- μ -Phasendiagramm der HTSL (nach [45]). Die Kurven $T_N(\mu)$ und $T_c(\mu)$ beschreiben die Abhängigkeit der Néel-Temperatur T_N bzw. der kritischen Temperatur vom chemischen Potential μ .

Der Übergang in den antiferromagnetischen Zustand kann als Bose-Einstein-Kondensation von Spin-Tripletts angesehen werden, während der supraleitende Zustand durch kondensierte Loch-Paare gebildet wird. Die von Zhang benutzte, sogenannte SO(5)-Theorie beruht auf einem Symmetriekonzept der Festkörperphysik, der SO(5)-Symmetrie. Diese Symmetrie wird hier erstmalig auf HTSL angewendet. Dabei wird ein 5-dimensionaler reeller Vektor gebildet, der Superspin, der die zwei (reellen) Komponenten des SL-Ordnungsparameters sowie die drei Komponenten des antiferromagnetischen Ordnungsparameters zusammenfaßt. Weiterhin enthält die SO(5)-Gruppe Transformationen, die den antiferromagnetischen Ordnungsparameter direkt in die supraleitenden Ordnungsparameter rotieren. Aus der SO(5)-Symmetrie folgt zwangsläufig, daß d-Wellen-Supraleitung vorliegt.

Für die Temperaturabhängigkeit der Energielücke $\Delta(T)$, der magnetischen Eindringtiefe $\lambda(T)$ und der Kohärenzlänge $\xi(T)$ sowie für die Sprungtemperatur T_c ergeben sich für d-Wellen-Supraleiter Änderungen gegenüber den Abhängigkeiten aus der BCS- bzw. der GL-Theorie [43,46]. Diese sind in Paarbrechung an Kristallinhomogenitäten begründet. Die genannten Parameter sind somit keine materialspezifischen Parameter mehr, sondern hängen von der lokalen Dichte der Kristalldefekte ab.

2.2.2 Magnetische Eigenschaften

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, liegen als Antwort auf ein äußeres magnetisches Feld H_{ex} in HTSL, als Supraleiter 2. Art, zwei Phasen vor.

Bei kleinen Feldern unterhalb des unteren kritischen Magnetfeldes H_{c1} ($0 < H < H_{c1}$) und $T < T_c$ wird das Innere des Supraleiters vollständig vom magnetischen Fluß abgeschirmt.

Dieser Zustand wird als Meissner-Phase bezeichnet. Für das Volumen des Supraleiters gilt demnach $B \equiv 0 = \mu_0(H_{ex} + M)$, wobei μ_0 die magnetische Feldkonstante darstellt. Die Magnetisierung M wird durch supraleitende Abschirmströme, die in einer Oberflächenschicht der Dicke λ fließen, erzeugt.

Für Felder unterhalb des oberen kritischen Magnetfeldes H_{c2} ($H_{c1} < H < H_{c2}$) und $T < T_c$ dringt die magnetische Flußdichte quantisiert, in Form von Flußlinien, in den Supraleiter ein. Es wird also die bereits bei der Behandlung der GL-Theorie im vorangegangenen Kapitel eingeführte Shubnikov-Phase gebildet. Die Eigenschaften dieser Phase sollen im folgenden Kapitel 2.3 genauer beschrieben werden. Das H-T-Phasendiagramm ist in Abbildung 2.6 gezeichnet.



Abb. 2.6: Das H-T-Phasendiagramm der HTSL, schematisch, nach [47]. H_{c1} ist das untere kritische Magnetfeld, H_{c2} das obere kritische Magnetfeld.

2.3 Eigenschaften der Flußlinien und Flußlinienverankerung

Bereits im vorangegangenen Abschnitt wurde beschrieben, daß in der Shubnikov-Phase magnetischer Fluß in Form von Flußlinien in das Volumen des Supraleiters eindringt. Jede Flußlinie trägt dabei ein Flußquant der Größe $\Phi_0 = h/(2e) = 2,07 \cdot 10^{-15}$ Tm². Abrikosov sagte 1957 vorher, daß sich die Flußlinien in einem periodischen Gitter anordnen [48]. Dies wurde einige Jahre später von Cribier und Mitarbeitern mittels Neutronenstreuung [49] sowie von Träuble und Eßmann über Dekoration von Eisen-Mikrokristalliten [50] in Stuttgart experimentell bestätigt. Die zuletzt genannte Arbeit stellt außerdem die erste direkte Sichtbarmachung des Flußliniengitters dar.

2.3.1 Die Struktur einer einzelnen Flußlinie

Betrachtet man eine einzelne Flußlinie mit einer Achse parallel zur c-Achse, dann läßt sich der Verlauf des Ordnungsparameters in Abhängigkeit vom Radius r nach einer analytischen Näherung von Clem [51] folgendermaßen schreiben

$$\psi(r) = f(r)e^{i\varphi}, \text{ mit } f(r) = \frac{r}{\sqrt{r^2 + \xi_v^2}}$$

$$\text{und} \quad \xi_v = \sqrt{2}\xi_{ab}.$$
(2.6)

Mit ξ_{ab} wird die Kohärenzlänge senkrecht zur *c*-Achse angegeben. Der normalleitende Kern ist von supraleitenden Wirbelströmen umgeben, die den magnetischen Fluß von der supraleitenden Umgebung abschirmen.

Mit Hilfe der GL-Gleichungen lassen sich aus dem Verlauf des Ordnungsparameters die magnetische Flußdichteverteilung der Flußlinie

$$B_z(r) = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda_{ab}^2} K_0\left(\frac{\sqrt{r^2 + \xi_v^2}}{\lambda_{ab}}\right)$$
(2.7)

sowie die zirkulare Komponente der Stromdichte

$$j_{\varphi} = \frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0 \lambda_{ab}^3} K_1 \left(\frac{\sqrt{r^2 + \xi_v^2}}{\lambda_{ab}}\right) \frac{r}{\sqrt{r^2 + \xi_v^2}}$$
(2.8)

bestimmen. Dabei sind mit K_n die modifizierten Hankelfunktionen *n*-ter Ordnung und mit λ_{ab} die magnetische Eindringtiefe senkrecht zur *c*-Achse dargestellt. Die Struktur einer Flußlinie gemäß dieses Modells ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

Die Struktur der Flußlinie wird in ihrer Form von der Symmetrie des Ordnungsparameters beeinflußt [43].

2.3.2 Flußlinienverankerung

In einem idealen Typ-2 Supraleiter können im gemischten Zustand keine Transportströme \vec{j} mit verschwindendem Widerstand auftreten. Der Grund hierfür ist das Auftreten einer Lorentzkraftdichte $\vec{f_L} = \vec{j} \times \vec{B}$ als treibende Kraft für eine Bewegung der Flußlinien mit der Geschwindigkeit \vec{v} . Nach dem Induktionsgesetz induzieren diese sich bewegenden Flußlinien ein elektrisches Feld $\vec{E} = \vec{B} \times \vec{v}$, das jedoch nur bei einem nicht verschwindenden Widerstand mit einem Strom in gleicher Richtung koexistieren kann. Um trotzdem die gewünschte dissipationsfreie Stromtragfähigkeit zu gewährleisten, muß die Bewegung der Flußlinien unterbunden werden. Dies kann nur an Kristalldefekten geschehen, den sogenannten *Haft-, Verankerungs-* oder *Pinningzentren*.

Diese Haftzentren beeinflussen den supraleitenden Ordnungsparameter und tragen zu einer



Abb. 2.7: Normierte Verläufe für $|\Psi|^2 = n_s$, j_{φ} und B_z einer Flußlinie bei r = 0 nach dem Ansatz von Clem [51] und der GL-Theorie mit isotropem Ordnungsparameter. Für die Berechnung wurden die für Bi2212 maßgeblichen Größen $\xi_{ab} = 4$ nm und $\lambda_{ab} = 300$ nm gewählt.

endlichen Haftkraft \vec{F}_{pin} bei, die der Lorentzkraft entgegenwirkt. Wird die Stromdichte j über einen Betrag $j_c = F_{pin}/B$ erhöht ($\vec{j} \perp \vec{B}$), führt dies zu einer Entankerung der Flußlinien und wiederum zu einem Auftreten eines nichtverschwindenden Widerstandes. Die Größe j_c wird *kritische Stromdichte* genannt. Der obere Grenzwert für die kritische Stromdichte wird als Paarbrechungs-Stromdichte j_0 bezeichnet. Sie ist diejenige Stromdichte, bei der die kinetische Energie des Suprastroms gerade den Wert der Kondensationsenergie erreicht. Aus der GL-Theorie ergibt sich mit

$$j_0 = \frac{1}{3\sqrt{2}\pi} \cdot \frac{\Phi_0}{\mu_0 \xi_{ab} \lambda_{ab}^2}$$
(2.9)

ein Wert von $j_0 \approx 3, 4 \cdot 10^{11}$ Am⁻² für Bi2212. Mit Hilfe der Paarbrechungs-Stromdichte läßt sich der Quotient j_c/j_0 berechnen, der ein Maß für die Stärke einer Haftkraft \vec{F}_{pin} darstellt. Ist $j_c/j_0 \leq 1$, werden die Haftzentren als *starke* Verankerungszentren bezeichnet. Von *schwachen* Haftzentren spricht man, wenn $j_c/j_0 \ll 1$.

Bei Feldänderungen äußert sich die Existenz von Haftzentren im hysteretischen Verhalten der Magnetisierungskurve M(H). Der sogenannte irreversible Anteil der Magnetisierung M_{irrev} entsteht, weil die eindringenden Flußlinien an den Haftzentren "hängenbleiben". Eine derartige Magnetisierungskurve ist in Abbildung 2.8 skizziert.



Abb. 2.8: Magnetisierungskurve eines Typ-2 Supraleiters bei Anwesenheit von Haftzentren, schematisch, nach [52]. Die gestrichelte Linie bezeichnet die Magnetisierungskurve ohne Haftzentren, den sogenannten reversiblen Anteil.

2.3.3 Elementare Haftmechanismen

Die Verankerung einer einzelnen Flußlinie an einem Defekt wird durch eine räumliche Variation der Linienenergie bewirkt. Im Rahmen der GL-Theorie kann das Haftpotential ϵ_p pro Einheitslänge einer Flußlinie als Differenz zwischen der Linienenergie ϵ_L an einer Kristallinhomogenität und ihrer Linienenergie in weiter Entfernung vom Defekt ausgedrückt werden

$$\epsilon_p(r) = \epsilon_L(r_{def}) - \epsilon_L(r) \quad . \tag{2.10}$$

Aus der Selbstenergie der Flußlinie ergibt sich die elementare Haftkraftdichte f_{el} als maximaler Gradient des Haftpotentials

$$f_{el} = -[\nabla \epsilon_p]_{\max} \quad . \tag{2.11}$$

Folgende Haftmechanismen können anhand der variierenden Energiebeiträge zur Linienenergie klassifiziert werden.

- Die Flußlinienkern-Wechselwirkung beschreibt die Variation der Kondensationsenergie auf der Längenskala der Kohärenzlänge ξ. Verläuft die Flußlinie durch einen normalleitenden Defekt, gewinnt sie Kondensationsenergie. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt, wenn die Inhomogenität eine Ausdehnung in der Größenordnung der Kohärenzlänge besitzt. Die Flußlinienkern-Wechselwirkung ist der dominierende Mechanismus für Hochtemperatursupraleiter aufgrund der Größe des GL-Parameters und des damit verbundenen Verhältnisses λ/ξ.
- Bei der magnetischen Wechselwirkung werden Effekte betrachtet, bei der ein Defekt die kinetische Energie der Wirbelströme und die magnetische Feldenergie der Flußli-

nien beeinflußt. Die lokale Variation der Linienenergie entsteht über eine Ausdehnung der Größenordnung λ .

 Unterschiedliche elastische Eigenschaften der normalleitenden und der supraleitenden Phase rufen eine *elastische Wechselwirkung* bei Vorhandensein von Defekten hervor. Hier tritt eine Beeinflussung des durch unterschiedliche elastische Eigenschaften der supraleitenden und der nichtsupraleitenden Phase entstehenden Verzerrungsfeldes um den Flußlinienkern durch Defekte auf.

Im mikroskopischen Bild aus der Erweiterung der BCS-Theorie durch Gor'kov [53] können im wesentlichen zwei Haftmechanismen unterschieden werden.

- Beim sogenannten δT_c -Effekt wird die räumliche Variation der Kopplungskonstanten V im Bereich von Kristallinhomogenitäten betrachtet. Die lokale Kopplungsstärke V der Elektronen bestimmt über die BCS-Beziehung $k_B T_c \sim \hbar \omega_D e^{-1/VN(0)}$ die lokale Sprungtemperatur, wobei N die Zustandsdiche der Elektronen darstellt. Dies führt zu einer Änderung der Kondensationsenergie.
- In der Nähe von Kristallinhomogenitäten kann außerdem eine lokale Verkürzung der Kohärenzlänge auftreten. Dieser Effekt wurde erstmals von Zerweck [54] als Variation der mittleren freien Weglänge (δ*l*-Effekt) behandelt, der den Gradienten des Ordnungsparameters im Flußlinienkern variiert.

Die bisher genannten elementaren Haftmechanismen gelten für die isotrope s-Wellen-Symmetrie. Für anisotrope d-Wellen-Symmetrie führt die bereits in Abschnitt 2.2.1 beschriebene Paarbrechung an Kristallinhomogenitäten zu einem zusätzlichen Beitrag. Hier wird durch Quasiteilchenstreuung und die damit einhergehende lokale Erniedrigung des Ordnungsparameters die Kondensationsenergie der Flußlinie modifiziert [43].

2.3.4 Summation der elementaren Haftkräfte

Entscheidend für die phänomenologischen Eigenschaften eines Supraleiters ist die makroskopische Haftkraftdichte f_p , die sich aus der statistischen Summation der elementaren Haftkräfte $f_p = \langle f_{el} \rangle$ ergibt. Hierbei müssen die Wechselwirkungen der Flußlinien mit Defekten und untereinander, die Entkopplung der Flußlinien in den CuO-Ebenen, die elastischen und plastischen Eigenschaften der Flußlinien sowie thermische Fluktuationen berücksichtigt werden.

2.3.5 Unordnung durch Defekte

Der Einfluß von Unordnung durch Defekte auf die Flußlinienverankerung kann am einfachsten über das Verhältnis der Stromdichten j_c/j_0 beschrieben werden (siehe auch Kapitel 2.3.2). Ist das Verhältnis klein $j_c/j_0 \ll 1$ (schwache Flußlinienverankerung) kann das Konzept der sogenannten *kollektiven Flußlinienverankerung* (collective pinning) angewendet werden, wenn die Verankerungszentren punkförmig sind und auf die Lorentzkraft auf Längenskalen in der Größenordnung der Kohärenzlänge ξ wirken [55]. Diese soll hier kurz skizziert werden, denn sie kann als Modell für die Verankerung an Sauerstoffleerstellen dienen.



Abb. 2.9: Skizze einer einzelnen Flußlinie, die durch die kollektive Wirkung punkförmiger schwacher Haftzentren verankert ist. Die Länge L_c bezeichnet die kollektive Pinninglänge (nach [55]).

Angenommen, es liegen viele punktförmige Haftzentren in zufälliger Verteilung vor und jedes dieser Haftzentren tritt in Wechselwirkung mit der Flußlinie, dann könnte eine steife Flußlinie nie verankert werden, denn die Summe aller Kräfte würde verschwinden. Nun kann sich jedoch die Flußlinie elastisch verformen und sich dem Verankerungspotential anpassen. Bei zufällig verteilten Haftzentren und einem isotropen Supraleiter verankern dabei nur Fluktuationen der Dichte und der Haftkraft der Defekte die Flußlinie [56]. Für eine derartige Deformation der Flußlinie muß elastische Energie aufgebracht werden, die dem Energiegewinn aus der Verankerung der Flußlinie gegenübersteht. Das Modell beinhaltet nun die Vorstellung, daß die Flußlinie in Segmente der Länge L_c zerlegt wird, die gegen eine Lorentzkraft $\mathcal{F}_{pin}(L_c) \approx$ $j_c \Phi_0 L_c$ unabhängig voneinander verankert sind. Diese Länge L_c wird kollektive Verankerungslänge genannt. Eine Skizze zu diesem Modell ist in Abbildung 2.9 dargestellt.

2.3.6 Anisotropie

Die ausgeprägte Schichtstrukur der HTSL führt zu einer Anisotropie verschiedener, für die Supraleitung relevanter, physikalischer Größen. Insbesondere ist bei den BSCCO-Supraleitern diese Anisotropie sehr stark ausgeprägt. Einige der Parameter für Bi2212 sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt. Außerdem sind noch die Werte für YBa₂Cu₃O_{7- δ} (YBCO), einem anderen wichtigen HTSL, gegenübergestellt, dessen physikalische Größen eine deutlich geringere Anisotropie aufweisen.

Um die Anisotropie quantitativ zu beschreiben, wird in erster Näherung ein anisotroper effektiver Massentensor eingeführt [58]. In einem System, das sich auf die kristallographischen

Parameter [Einheit]	Bi2212	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	Erklärung der Parameter
T_{c} [K] λ_{ab} [nm] λ_{c} [nm] ξ_{ab} [Å] ξ_{c} [Å] κ_{ab} γ Gi H_{c1} [mT] H_{c2} [T] j_{0} [Am ⁻²]	$\begin{array}{r} 97\\ 300\\ 16\ 000\\ 40\\ 0,7\\ 75\\ 55\\ 0,3\\ 135\\ 40\\ 3,4\cdot 10^{11}\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 92 \\ 140 \\ 800 \\ 30 \\ 4 \\ 50 \\ 6,5 \\ 0,007 \\ 520 \\ 650 \\ 3\cdot 10^{12} \end{array}$	Sprungtemperatur magnetische Eindringtiefe entlang ab magnetische Eindringtiefe entlang c Kohärenzlänge entlang ab Kohärenzlänge entlang c Ginzburg-Landau-Parameter $H \parallel c$ Anisotropie-Parameter Ginzburg-Parameter unteres kritisches Magnetfeld oberes kritisches Magnetfeld Paarbrechungs-Stromdichte

Tabelle 2.1: Gegenüberstellung einiger wichtiger Parameter für Bi2212 und YBa₂Cu₃O_{7- δ} [25, 55,57,43].

Richtungen bezieht, ist dieser Tensor diagonal und die $m_i(i = 1, 2, 3 = a, b, c)$ sind normiert mit $m_1m_2m_3 = 1$. Entsprechend ergeben sich die Eindringtiefen $\lambda_i = \lambda \sqrt{m_i}$ und die Kohärenzlängen zu $\xi_i = \xi/\sqrt{m_i}$ entlang der kristallographischen Richtungen. Aus diesen richtungsabhängigen Größen wird der sogenannte Anisotropie-Parameter

$$\gamma = \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} = \sqrt{\frac{m_c}{m_{ab}}}$$
(2.12)

mit $\lambda_a \approx \lambda_b \equiv \lambda_{ab}$, $\xi_a \approx \xi_b \equiv \xi_{ab}$ bzw. $m_a \approx m_b \equiv m_{ab}$ abgeleitet, der Aussagen über den Einfluß der Anisotropie auf die Eigenschaften des Materials gestattet (siehe auch Tabelle 2.1).

Die Kohärenzlänge in Richtung der kristallographischen *c*-Achse ist in den HTSL sehr klein. Dies trifft insbesondere für Bi2212 zu. Wenn die Kohärenzlänge ξ_c kleiner wird als der Abstand *s* der CuO-Ebenenpaare (bei Bi2212 ist $s \approx 15$ Å), so wird die Flußwirbelstruktur über den Massentensor nicht mehr adäquat beschrieben. Einen in diesem Zusammenhang besser geeigneten Ansatz stellt das diskrete *Lawrence-Doniach(LD)-Modell* dar [59]. Es beschreibt Josephson-gekoppelte supraleitende Schichten (CuO-Schichten) der Dicke *d* und einer Periodizität *s*. Der Einfachheit halber wird die supraleitende Schicht als isotrop angenommen mit λ_s und ξ_s . Dieses Modell ist schematisch in Abbildung 2.10 dargestellt.

Wird die Struktur einer Flußlinie nun im Rahmen einer Kontinuumstheorie betrachtet, hat sie eine sehr komplexe Gestalt. Die 3D-Flußlinie zerfällt in 2D-*Pancake*-Wirbel in den supraleitenden Schichten, die durch Josephson-Wirbel verbunden werden. Der Extremfall, 2D-Pancake-Wirbel mit verschwindender Josephson Kopplung aber mit noch vorhandener elektromagnetischer Wechselwirkung, wurde von Clem in [58] betrachtet. Blatter zeigte 1996



Abb. 2.10: Schematische Darstellung verschiedener Anisotropie-Modelle: a) Lawrence-Doniach Modell [59]. Die Variable *s* bezeichnet die Periodizität und die Variable *d* die Dicke der supraleitenden Schicht. b) 2D-Pancake-Wirbel mit Josephson- und elektromagnetischer Kopplung. Im Extremfall kann die Josephson-Kopplung verschwinden. Die 2D-Pancake-Wirbel können auch ungeordnet, d.h. nicht in Richtung der *c*-Achse übereinander geordnet, sondern entlang der *a*, *b*-Ebene zueinander verschoben, auftreten.

[60], daß unter der Bedingung a_0 , $\lambda_{ab} < d\gamma$, das Phasendiagramm über weite Bereiche von elektromagnetischer Kopplung zwischen den Pancake-Wirbeln bestimmt wird (a_0 ist der Gitterparameter des Flußliniengitters mit $a_0 \approx \sqrt{\Phi_0/B}$). Experimentell konnte von Lee *et al.* [61] mittels Myon-Spin Rotationstechnik nachgewiesen werden, daß unterhalb einer Temperatur von $T^{\text{em}} \approx 70$ K für Bi2212 die elektromagnetische Kopplung überwiegt und erst oberhalb dieser Temperatur die Josephson-Kopplung eine Rolle spielt.

Die Eigenschaften extrem anisotroper HTSL wie Bi2212 führen zur Entstehung neuer Phasen. So kann thermische Anregung die Wechselwirkung der Pancake-Wirbel zwischen den Schichten stark minimieren, sodaß die Pancake-Wirbel entkoppeln. Auch bei einer Entkopplung zwischen den Schichten gibt es im *H*-*T*-Phasendiagramm einen Bereich, in dem die Pancake-Wirbel innerhalb der Schicht einen 2D-Festkörper bilden, der bei höheren Temperaturen schmilzt [58].

2.3.7 Thermisch aktivierte Prozesse

Sind Defekte in einem HTSL vorhanden, so wird thermische Unordnung das Haftpotential beeinflussen [55]. Kleine Oszillationen der Flußlinien innerhalb des Verankerungspotentials führen zu einer Mittelung des Haftpotentials über die mittlere Amplitude der thermischen Verschiebung $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{\text{th}}}$. Ist $\langle u(T_{dp})^2 \rangle_{\text{th}} \approx \xi^2$, dann wird das Verankerungspotential so stark geglättet, daß die kritische Stromdichte stark mit der Temperatur abnimmt. Eine für die Stärke der thermischen Einflüsse auf das supraleitende System charakteristische Größe stellt die *Ginzburg-Zahl Gi* dar. Aufgrund der ausgeprägten Anisotropie ist für Bi2212 dieser Parameter besonders groß (siehe Tabelle 2.1), sodaß große Teile des *H-T*-Phasendiagramms von thermischen Fluktuationen bestimmt sind. Außer der Glättung des Haftpotentials ändern thermische Fluktuationen insbesondere die Dynamik des Flußwirbelsystems. Dies wird in Kapitel 2.3.10 dargestellt.

2.3.8 Die Irreversibilitätslinie

Oberhalb einer Linie $H_{irr}(T)$, die als *Irreversibilitätslinie (IL)* bezeichnet wird, ist die kritische Stromdichte $j_c = 0$, während noch Diamagnetismus beobachtet wird. Diese Linie ist für technische Anwendungen äußerst bedeutsam, denn sie markiert die Obergrenze für den Einsatz eines Materials als widerstandslosen Gleichstromleiter. Jahrelange Debatten über die Ursachen der IL scheinen seit 1998 geklärt. Dodgson und Koautoren identifizieren in [62] die Linie als Schmelzlinie, einem Phasenübergang 1. Ordnung mit einem Sprung in der Entropie und der Magnetisierung. Nach [63] ist das Schmelzen des Flußliniengitters verbunden mit dem Verschwinden des Schermoduls c_{66} aufgrund von thermischen Fluktuationen. Diese Betrachtungsweise anhand der elastischen Konstante c_{66} muß jedoch sehr kritisch betrachtet werden. Diese Konstante ist streng nur für ein regelmäßiges Flußliniengitter, nicht betrachtet werden kann.

Für Bi2212 als extrem anisotropem HTSL werden in [62] außerdem die bereits in Kapitel 2.3.6 beschriebenen verschiedenen Kopplungen der Pancake-Wirbel beachtet. Somit ergibt sich für dominante elektromagnetische Wechselwirkung für $T < T^{em}$ eine Schmelzlinie

$$B_m^{\text{em}}(T) \sim \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right)^2$$
 , (2.13)

sowie unter Berücksichtigung von zusätzlicher Josephson-Wechselwirkung für $T > T^{em}$

$$B_m^{\text{em, J}}(T) \sim \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$
 (2.14)

Die experimentellen Ergebnisse für die IL der Bi2212-HTSL sind sehr unterschiedlich. Dies wird zum einen auf die in den Proben vorhandenen verschiedenen Defektstrukturen zurückgeführt. Zum anderen spielt auch die Meßmethode eine nicht zu unterschätzenden Rolle. Die IL kann anhand des Verlustpeaks der $\chi''(T)$ -Kurve aus AC Suszeptibilitätsmessungen und mittels DC Magnetisierungsmessungen (Schließen des ZFC²- und des FC³-Zweiges bei H = const. bzw. Schließen der Hysteresekurve für T = const.) [64] bestimmt werden. Im Zusammenhang mit den dynamischen Eigenschaften des Systems folgen abweichende Ergebnisse aus den unterschiedlichen Zeitkonstanten beider Meßmethoden [64].

Im Vergleich zu YBCO liegen die experimentell beobachteten IL von Bi2212 bei niedrigeren Temperaturen und Magnetfeldern [65]. Auch hier wird wiederum die stark ausgeprägte

²zero field cooled -Nullfeldkühlung

³field cooled- Kühlung bei angelegtem Feld

Anisotropie von Bi2212 als Ursache diskutiert. Literaturdaten über die IL von Bi2212 mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt sowie bei Vorhandensein von kolumnaren Defekten und Sekundärphasen werden in Kapitel 2.4.1, Kapitel 2.4.2 bzw. Kapitel 2.4.3 erläutert.

2.3.9 Der kritische Zustand

Wird an einem Supraleiter mit Haftzentren ein äußeres Magnetfeld ($H > H_{c1}$) angelegt, so dringen die Flußlinien in die Probe ein und ein Flußdichtegradient bildet sich aus. Das Ampère'sche Gesetz beschreibt, daß mit einem Gradienten in der Flußdichte eine makroskopische Stromdichte \vec{j} verknüpft ist ($\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j}$). Diese Stromdichte wiederum verursacht eine treibende Lorentzkraftdichte $\vec{f_L}$ [66], die die Flußlinien entgegengesetzt zur Haftkraftdichte in den Supraleiter hineintreibt. Wenn sich die treibende Lorentzkraftdichte und die makroskopische Haftkraftdichte gerade kompensieren, spricht man vom *kritischen Zustand*. Das Bean'sche Modell [67] beschreibt den einfachsten Fall eines derartigen kritischen Zustandes. Hier besitzt die sich einstellende Stromdichte einen konstanten Wert in der gesamten Probe. Desweiteren wird im Bean'schen Modell $H_{c1} = 0$ vorausgesetzt.

2.3.10 Flußliniendynamik

Der im vorangegangenen Abschnitt beschriebene kritische Zustand ist metastabil bei einer Temperatur T > 0 - die Flußlinien bewegen sich aufgrund thermischer Fluktuationen weiter in Richtung des thermodynamischen Gleichgewichts. Derartige Vorgänge bestimmen bei den hohen Temperaturen, die bei einer Verwendung der HTSL angestrebt werden, ganz wesentlich deren Eigenschaften. Diese Vorgänge werden als *Flußkriechen* bzw. *-fließen* bezeichnet; sie unterscheiden sich in Bezug auf die Stärke der treibenden Kraft. Außerdem noch vorhandene Quantenfluktuationen [55] werden hier vernachlässigt.

Ein einfaches Modell zur Beschreibung dieser Prozesse schlugen bereits 1964 Anderson und Kim [68] vor. An Haftzentren verankerte Flußlinien werden in diesem Modell analog zu Teilchen in einem Potentialtopf betrachtet. Die Tiefe der Potentialmulde entspricht dem makroskopischen Haftpotential. Sie wird als Aktivierungsenthalpie⁴ bezeichnet und man spricht ohne anliegende treibende Kraft von U_0 .

Liegt nun eine treibende Kraftdichte f_L an, dann wird die Potentiallandschaft verkippt und somit die Aktivierungsenthalpie erniedrigt. Es ist die sogenannte effektive Aktivierungsenhalpie U_{eff} wirksam (siehe Abbildung 2.11).

Die Bewegung der Flußlinien geschieht nun durch Sprünge zwischen den Potentialmulden, die durch ein einfaches Arrheniusgesetz beschrieben werden können. Die Sprungrate ν

⁴Die Laborexperimente werden i.a. isotherm und isobar durchgeführt, deshalb entspricht der Potentialverlauf einer freien Enthalpie.



Abb. 2.11: Beschreibung der Verankerung von Flußlinien mittels Potentialtopf-Modell. Die Tiefe des Potentialtopfes entspricht der makroskopischen Haftkraft. a) Potentiallandschaft ohne treibende Kraft, b) Verkippung des Potentials durch anliegende äußere Kraft. Die nun wirkende effektive Aktivierungsenthalpie U_{eff} ist, bezogen auf U_0 , kleiner. Beispielhaft ist eine verankerte Flußlinie als Kugel im Potentialtopf dargestellt. Die thermische Aktivierung erlaubt Vorwärts- bzw. Rückwärtssprünge und damit eine Bewegung der Flußlinie.

ergibt sich zu

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{U_{\text{eff}}}{k_B T}} \quad , \tag{2.15}$$

wobei ν_0 die Anlauffrequenz gegen die Potentialmulde darstellt. In dieser Gleichung ist nur der Vorwärtssprung berücksichtigt. In den konventionellen Supraleitern ist die Sprungrate sehr klein, da $U_0 \gg k_B T$. In den HTSL verursacht jedoch die kleine Kohärenzlänge kleine Aktivierungsenthalpien U_0 und wegen der hohen Sprungtemperaturen können die thermischen Energien $k_B T$ deutlich höher sein. Somit ist die Sprungrate in den HTSL gegenüber den konventionellen Supraleitern um ein Vielfaches höher. Diese Phänomen wird oft mit *giant flux creep* bezeichnet [69]. Es kann experimentell anhand der deutlichen zeitlichen Abnahme der Magnetisierung beobachtet werden.

Um die Dynamik der Flußlinienbewegung nun genauer betrachten zu können, ist es notwendig, die Abhängigkeit der effektiven Aktivierungsenthalpie von der treibenden Kraft $U_{\text{eff}}(f_p)$ und somit $U_{\text{eff}}(j)$ genauer zu kennen. Hierfür sind in der Literatur unterschiedliche Modellvorstellungen zu finden.

Das Kim-Anderson-Modell [70] beschreibt eine lineare Abhängigkeit

$$U_{\text{eff}} = U_0 \left(1 - \frac{j}{j_{c0}} \right) = U_0 - \Delta U \quad ,$$
 (2.16)

wobei j_{c0} die kritische Stromdichte ohne Flußkriechen darstellt. Diese lineare Abhängigkeit führt zu einem logarithmischen Abklingen der Stromdichte [69]

$$j(t,T) = j_{c0}(T) \left[1 - \frac{k_B T}{U_0} \ln(t/\tau_0) \right] \quad ,$$
 (2.17)



Abb. 2.12: Der Übergang von der normalleitenden zur supraleitenden Phase bei der Messung des Widerstandes. Da thermisch aktivierte Bewegung von Flußlinien stark von Temperatur und Magnetfeld abhängt, vergrößert sich der TAFF-Bereich bei steigender Temperatur bzw. höherem Magnetfeld (nach [69]).

dabei ist τ_0 eine charakteristische Zeit in der Größenordnung von 10⁻⁶ bis 10⁻¹⁰ Sekunden.

Mit diesem Modell ist es besonders einfach, auch Rückwärtssprünge der Flußlinien, die bei kleinen treibenden Kräften relevant werden, zu berücksichtigen. Es ergibt sich für Vorwärtsund Rückwärtssprünge folgende Sprungrate

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{U_0 - \Delta U}{k_B T}} - \nu_0 e^{-\frac{U_0 + \Delta U}{k_B T}} = 2\nu_0 e^{-\frac{U_0}{k_B T}} \sinh\left(\frac{\Delta U}{k_B T}\right) \quad .$$
(2.18)

Die Flußlinienbewegung, die sich ergibt, wenn $\Delta U \ll U_0$ ist, wird in der Literatur als *thermisch unterstütztes Flußfließen (TAFF)*⁵ bezeichnet. Besonders gut ist der Einfluß des TAFF in der Verbreiterung von Widerstandskurven zu beobachten. Dies ist in Abbildung 2.12 skizziert. Im Gegensatz zum TAFF können bei großen treibenden Kräften die Rückwärtssprünge vernachlässigt werden. Die daraus resultierende Flußlinienbewegung erscheint in der Literatur unter dem Begriff (*thermisch unterstütztes*) *Flußkriechen (FC)*⁶.

Das in GI. (2.17) dargestellte logarithmische Abklingen der kritischen Stromdichte (bzw. der Magnetisierung) wird bei Bi2212 im Allgemeinen nicht beobachtet. Deshalb wurden verschiedene andere Modelle für die $U_{\text{eff}}(j)$ -Abhängigkeit vorgeschlagen [55,71–74]. Ebenso werden Modelle diskutiert, die nicht nur *eine* makroskopische Aktivierungsenthalpie voraussetzen, sondern eine *Verteilung* von Aktivierungsenthalpien [75,76,52]. Insbesondere wurde unlängst eine derartige Verteilung mittels magnetooptischen Methoden nachgewiesen [46].

⁵thermally assisted flux flow ⁶flux creep
2.4 Literaturüberblick

In den vorangegangenen Abschnitten des 2. Kapitels wurden die Grundlagen der Struktur von Bi2212, der Supraleitung in Supraleitern 2.Art sowie der Flußlinienverankerung in den HTSL allgemein diskutiert. Nun soll in den folgenden drei Abschnitten speziell der Wissensstand über die supraleitenden Eigenschaften bei Vorhandensein der in dieser Arbeit behandelten Defektstrukturen zusammengefaßt werden.

2.4.1 Kritische Temperatur und Verankerung bei unterschiedlichem Sauerstoffgehalt

Neben der Verankerung von Flußlinien wird die Abhängigkeit der kritischen Temperatur T_c vom Sauerstoffgehalt ausführlich in der Literatur diskutiert. Trotz vieler unterschiedlicher Herstellungsprozeduren (z.B. Tempern in Sauerstoff, Stickstoff, an Luft; Tempern bei verschiedenen Temperaturen; langsames Abkühlen oder Abschrecken) herrscht Einvernehmen in dem experimentellen Befund, daß die optimale Dotierung bei einem leichten Sauerstoffüberschuß ($\delta \approx 0, 15...0, 25$) vorliegt. Die höchste Sprungtemperatur, die für Bi2212 gemessen wurde, liegt bei 97 K [57]. Die Sprungtemperaturen der bzgl. des Sauerstoffgehaltes über- und unterdotierten Bi2212-Proben nehmen mit dem Sauerstoffgehalt ab.

Ein weiterer Diskussionspunkt ist der sogenannte *Peak-* oder *Fishtail-Effekt.* So wird eine Anomalie in der Hysterese-Kurve bezeichnet, bei der die irreversible Magnetisierung mit steigendem Magnetfeld zunimmt. Für YBCO wiesen Erb und Koautoren [77] mittels ultrareinen Einkristallen eine eindeutige Abhängigkeit dieses Effekts vom Sauerstoffgehalt nach. Eine ähnliche Schlußfolgerung konnte für Bi2212 noch nicht gezeigt werden. Es wurden andere Ursachen diskutiert, z.B. werden in [78] Kantenbarrieren, die durch Spiralwachstum entstanden sind, als Ursache für die Anomalie in der Hysterese-Kurve angenommen. Plausibler scheinen demgegenüber die Erklärungen der Anomalie in [79] durch Inhomogenitäten in der Sauerstoffverteilung bzw. in [80] anhand der Kopplung der CuO-Schichten.

Wird die IL von Bi2212-Einkristallen mit unterschiedlicher Sauerstoff-Dotierung verglichen, so wird in [81] eine Verschiebung der IL mit steigender Dotierung zu höheren Feldern beobachtet. Dies wird mit einer verbesserten Kopplung der CuO-Schichten durch reduzierte Anisotropie begründet. Eine effektivere Verankerung der Flußlinien mit steigendem Sauerstoffgehalt wird in [82] anhand von Daten zur kritischen Stromdichte und zum Haftpotential festgestellt. Die Autoren vermuten die Ursache im erhöhten Anteil von Sauerstoffleerstellen in den CuO-Schichten. Diese Annahme muß jedoch mit den in Kapitel 2.1.2 vorgestellten neueren Erkenntnissen über die Verteilung der Sauerstoffleerstellen überdacht werden. Experimentelle Ergebnisse für den Supraleiter YBa $_2$ Cu $_3$ O $_{7-\delta}$ zeigen im Gegensatz zu den Ergebnissen für Bi2212 eine abnehmende Effektivität der Verankerung der Flußlinien mit zunehmendem Anteil an Punktdefekten induziert durch Sauerstoff-Nichtstöchiometrie [83].

2.4.2 Korrelierte Verankerung an kolumnaren Defekten

Der Literatur kann entnommen werden, daß durch Beschuß mit unterschiedlichsten Teilchen (Elektronen, Neutronen, leichte und schwere Ionen) Defekte erzeugt werden können, die als Verankerungszentren wirken. Eine Zusammenfassung dieser Experimente wird in [11] gegeben. Die bekanntesten und effektivsten Defekte sind jedoch kolumnare Defekte, die durch Bestrahlung mit hochenergetischen schweren Ionen entstehen. Bourgault *et al.* [84] führten erstmalig derartige Bestrahlungen an YBCO durch. Der Mechanismus der Strahlenschädigung und die Struktur kolumnarer Defekte wurden bereits in Kapitel 2.1.2 beschrieben.

Kolumnare Defekte können als starke Haftzentren behandelt werden, da die gemessenen kritischen Stromdichten Werte in der Größe der Paarbrechungs-Stromdichte erreichen [55]. Ihre flußliniennahe Struktur unterstützt ihre Effektivität als Verankerungszentrum.

Eine deutliche Verschiebung der IL zu höheren Feldern und Temperaturen nach der Bestrahlung wird in [85–88] gemessen. Die kritische Stromdichte kann durch die kolumnaren Defekte erhöht werden. Thompson *et al.* berichten z.B. über eine Steigerung von j_c um 1,6 Größenordnungen bei 20 K und $\mu_0 H_{ex} = 1$ T sowie $B_{\Phi} = 5$ T ⁷ [85]. Auch lokal konnte eine Erhöhung der kritischen Stromdichte mittels des hochauflösenden magnetooptischen Faraday-Effektes nachgewiesen werden [89]. In Bi-HTSL-Bändern wurde ebenfalls eine IL-Verschiebung und eine j_c -Erhöhung festgestellt [90,5,91]. Die Verbesserung der intragranularen Eigenschaften führt hier zu verbesserten Eigenschaften des gesamten Bandes.

Die Verankerung an kolumnaren Defekten kann nicht mit Hilfe des Modells über kollektive Flußlinienverankerung beschrieben werden, da kolumnare Defekte sich nicht mit dem Modell punkförmiger, regellos verteilter Haftzentren beschreiben lassen. Einen theoretischen Ansatz, die sogenannte *korrelierte* Verankerung bei kolumnaren Defekten zu erklären, lieferten Nelson und Vinokur mit ihrer Bose-Glas-Theorie 1992 [92,93]. Diese soll im folgenden Abschnitt kurz erläutert werden.

Die Bose-Glas Theorie

In Anwesenheit von korrelierter Unordnung (z.B. kolumnare Defekte, aber auch Zwillingsgrenzen) kann die Physik der Flußlinien übertragen werden auf das Problem der Lokalisierung von quantenmechanischen Bosonen in 2 Dimensionen. Wenn mehrere kolumnare Defekte vorhanden sind, wird außerdem die Annahme eines "tight-binding"-Modells vorausgesetzt: Jeder Flußwirbel verbringt die meiste Zeit in der Nähe eines kolumnaren Defekts. Es können drei Phasen unterschieden werden (siehe Abbildung 2.13). Bei niedrigen Feldern finden wir die *Bose-Glas-Phase*, bei der jede Flußlinie an einem kolumnaren Defekt lokalisiert ist. Durch einen Phasenübergang ist diese Phase von der Phase der *entankerten Flüssigkeit* getrennt, bei der sich die Flußlinien frei von einem kolumnaren Defekt zum

⁷Das Äquivalenzfeld B_{Φ} wird in Abschnitt 3.3.1 erklärt.

nächsten bewegen. Der Phasenübergang kann durch die Bedingung charakterisiert werden, daß sich die Lokalisierungszylinder der Flußlinien über mehrere kolumnare Defekte erstrecken. Die Theorie sagt außerdem die Existenz einer *Mott-Isolator-Phase* voraus, die vorliegt, wenn die Dichte der Flußlinien exakt der Dichte der kolumnaren Defekte entspricht.



Abb. 2.13: Schematische Übersicht über die drei Phasen der Bose-Glas-Theorie (nach [92]).

Das *B*-*T*-Phasendiagramm der oben diskutierten Phasen ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Es ist außer der Linie für den Phasenübergang Bose-Glas \rightarrow Entankerte Flüssigkeit $B_{BG}(T)$ auch die Linie $B^{\star}(T)$ skizziert, oberhalb der die Vortex-Vortex Wechselwirkungen und die Verankerung von Flußlinienbündeln eine entscheidende Rolle spielen. Insbesondere ist für $\mu_0 H_{ex} > B_{\Phi}$ die Dichte der Flußlinien größer als die Dichte der kolumnaren Defekte. Die nicht an kolumnaren Defekten verankerten Flußlinien werden nur durch die Wechselwirkung der Flußlinien untereinander verankert.



Abb. 2.14: Skizze des *B-T*-Phasendiagramms für HTSL mit korrelierter Unordnung (nach [92, 93]).

Die thermische aktivierte Anregung von verankerten Flußlinien, die dann zu Flußkriechen führt, wird in [55] folgendermaßen beschrieben: Eine thermische Aktivierung eines Segmentes der Länge l_{hl} aus dem Verankerungspotential, eine sogenannte Halbkreis-Anregung, verursacht bei hohen Stromdichten eine Bewegung von Flußlinien. Hier erreicht der kritische Nukleus nicht die benachbarten kolumnaren Defekte. Bei kleineren Stromdichten wächst

der Nukleus und Doppelkink-Anregungen zum benachbarten kolumnaren Defekt werden relevant. Bei sehr kleinen Stromdichten bewegen sich die Flußlinien aufgrund von Doppel-Superkink-Anregungen zum nächsten optimalen kolumnaren Defekt.

Inzwischen sprechen viele experimentelle Ergebnisse dafür, daß die Ergebnisse der Bose-Glas-Theorie auch auf den stark anisotropen HTSL Bi2212 anwendbar sind. In der Veröffentlichung [94] wird anhand von winkelabhängigen Hallsonden-Messungen gezeigt, daß trotz der in Bi2212 vorhandenen hohen Anisotropie für Felder in der Höhe bis B_{Φ} die Bose-Glas Theorie anwendbar ist, d.h. daß bei Vorhandensein von kolumnaren Defekten die Anisotropie wenig Einfluß auf die Eigenschaften hat, auch in Bezug auf Flußkriechprozesse. Dieses Ergebnis wird in [88] mittels Fluß-Transformer-Messungen für Magnetfelder parallel zu den kolumnaren Defekten bestätigt. Warmont *et al.* [95] stellen in winkelabhängigen Transportmessungen ebenfalls fest, daß kolumnare Defekte die Kopplung zwischen den Schichten erhöhen. Bei Magnetfeldern kleiner als B_{Φ} wird diese Kopplung durch Entankerung aufgrund von thermischen Fluktuationen oberhalb einer Übergangslinie $B_{dir}(T)$ aufgehoben.

Demgegenüber lassen sich einige Daten, insbesondere im Bereich hoher Temperaturen, auf das Vorhandensein von entkoppelten Flußlinien zurückführen. In [89] wird die sehr geringfügige Erhöhung der Aktivierungsenergie nach der Bestrahlung von Bi2212-Einkristallen mit der Verankerung einzelner Flußwirbel erklärt. Analog führen Schuster *et al.* [96] die nicht vorhandene j_c -Erhöhung von Bi2212-Einkristallen mit gekreuzten kolumnaren Defekten gegenüber Einkristallen mit parallelen kolumnaren Defekten auf die Flußbewegung einzelner Flußwirbel zurück. Eine ähnliche Schlußfolgerung ziehen Gerhäuser et al. [97] anhand von Relaxationsmessungen und von j_c -Daten aus Hysteresemessungen. Sie erhalten eine universelle $j_c \sim B^{-2}$ -Abhängigkeit für $B_{\Phi}/2 < B < 2B_{\Phi}$. In [98] wird mit Hilfe eines thermodynamischen Ansatzes aus den Daten zur reversiblen Magnetisierung von van der Beek *et al.* [99] geschlossen, daß bei $B_{\Phi} = 1$ T oberhalb einer Temperatur von 70 K und Magnetfeldern von 0,1 T die Flußwirbel keine Flußlinien bilden. Dies wird unterstützt durch die Ausführungen in [100], wo ein 2D-Flußwirbel-Verhalten nahe der kritischen Temperatur T_c beobachtet wird.

Bei einer Auslagerung von Bi2212-Schichten auf Ag-Substrat stellen Thompson und Koautoren [29] eine drastische Reduktion der kritischen Stromdichte nach einer Auslagerung an Luft bei Temperaturen von bis zu 650°C fest. j_c wird erniedrigt bis auf Werte, die denen vor der Bestrahlung entsprechen. Die strukturellen Änderungen werden in Kapitel 2.1.2 beschrieben.

2.4.3 Verankerung an Sekundärphasen

In der Literatur werden verschiedene Methoden eingesetzt, um mittels Sekundärphasen die Flußlinienverankerung zu verbessern.

In [10,101,7,102] wird die in Kapitel 2.1.3 beschriebene "klassische" Ausscheidungsbildung

aus einer übersättigten Phase benutzt, die Sekundärphasen zu erzeugen. Es werden Verbesserungen in der kritischen Stromdichte festgestellt. Diese ist aber abhängig von der Auslagerungstemperatur und der Auslagerungsdauer und somit von der Dichte und Größe der Sekundärphasenbereiche. Xu und Koautoren [103] setzten dem Bi2212-Pulver vor der thermischen Behandlung verschiedene Oxidpulver zu, deren Körner Abmessungen im Nanometerbereich aufwiesen. Das stabilste und damit für Flußlinienverankerung am besten geeignetste der Oxide, Al_2O_3 , führte jedoch zu einer leichten T_c -Unterdrückung. In einer anderen Arbeit [104] wird die Zusetzung von MgO-Teilchen bei der Herstellung eines Bi2212/Ag-Bandes beschrieben. Die Autoren diskutieren die Erhöhung der kritischen Stromdichte um den Faktor 1,3 im Zusammenhang mit einer durch MgO hervorgerufenen Änderung von Größe und Anzahl der Sr-Ca-Cu-O-Sekundärphasen. Ebenfalls eine j_c -Erhöhung sowie eine Verschiebung der IL zu höheren Feldern wurde durch die Einarbeitung von MgO-Nanostäben erreicht [105]. Diese Sekundärphasen-Einschlüsse haben mit kolumnaren Defekten vergleichbare Abmessungen.

Alle in diesem Abschnitt bisher erwähnten Arbeiten beziehen sich auf polykristallines Material. Bisher wurde nur in einer Arbeit in Bi2212-*Kristallen* mittels CuO-Einschlüssen eine j_c -Erhöhung und eine Verschiebung des Irreversibilitätsfeldes beobachtet [106]. Zur Herstellung dieser speziellen Kristalle wurde KCl als Flußmittel verwendet. Der Prozeß zeichnet sich durch besonders lange Wachstumszeiten aus.

3 Probenherstellung sowie Charakterisierung der Bi2212-Einkristalle

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit ausführlich erläutert wurden, soll im folgenden Kapitel dargestellt werden, wie die Bi2212-Einkristalle hergestellt und unterschiedliche Defektarten erzeugt wurden. Desweiteren beinhaltet das folgende Kapitel die (mikro-)strukturelle Charakterisierung der Kristalle bzw. der Defekte sowie die Analyse der chemischen Zusammensetzung und die Diskussion dieser Ergebnisse.

3.1 Bi2212-Einkristalle

Die für diese Arbeit verwendeten Bi2212-Einkristalle wurden mit definierter Zusammensetzung hergestellt. Besonderes Augenmerk wurde hierbei auf die Variation der Kationenstöchiometrie gerichtet, da die Sauerstoffstöchiometrie in Abhängigkeit hiervon betrachtet werden sollte.

3.1.1 Herstellung

Bei der reproduzierbaren Herstellung von homogenen Einkristallen im System der Wismutkuprate sind folgende Punkte zu beachten.

- Das quaternäre System Bi₂O₃-SrO-CaO-CuO enthält bei 850°C an Luft 19 bekannte Phasen. Das Einphasengebiet von Bi2212 ist von zahlreichen Zwei- und Dreiphasengebieten umgeben, die mit einer kleinen Veränderung der Einwaage leicht erreicht werden. Das Einphasengebiet selbst hat einen ausgedehnten Homogenitätsbereich für verschiedene Bi-, Sr/Ca- und O-Gehalte [31].
- Die Separation der Kristalle wird durch die ausgeprägte Anisotropie erschwert.

Prinzipiell können Bi2212-Einkristalle mittels zweier Methoden hergestellt werden, die sich durch das verwendete Flußmittel unterscheiden [107]. Bei der sogenannten "Selbstfluß-Methode" besteht das Ausgangsmaterial nur aus den Oxiden und Karbonaten des Systems Bi-Sr-Ca-Cu-O. Die Einkristalle wachsen in einer Bi-Sr-Ca-Cu-O-Schmelze. Folgende Verfahren bedienen sich der Selbstfluß-Methode:

- Verfahren mit langsamer Abkühlung oder Slow Cooling Verfahren (Literaturüberblick siehe Anhang A)
- Zonenschmelzen [108–110]
- Einbringen eines Keimkristalls in die Schmelze von oben (Top-seeded solution growth) [111,112]
- Verfahren mit drehbarem Tiegel [113]
- das veränderte Bridgeman-Stockbarger Verfahren [114].

Eine zweite Methode verwendet Flußmittel aus reinen oder gemischten Alkalihalogeniden, z.B. KCI oder NaCI [115–120].

Die Herstellung von Bi2212-Einkristallen über die Selbstfluß-Methode bietet den Vorteil, daß aufgrund eines fehlenden Flußmittels keine zusätzlichen Verunreinigungen eingebracht werden. Als nachteilig erweist sich jedoch die schwierige Separation der Kristalle aus dem Schmelzkuchen.

Für die in dieser Arbeit angewandte Methode der Bi2212-Einkristall-Herstellung wurde ein Verfahren mit langsamer Abkühlung (ähnlich [121,122]) gewählt, das mit einer Abkühlrampe konstanter Steigung arbeitet. (Ein Literaturüberblick über die Verfahren mit langsamer Abkühlung ist dem Anhang A zu entnehmen.) Zunächst wurden die Oxide und Karbonate Bi₂O₃ (Fa. Aldrich, Reinheit 99,9%), SrCO₃ (Fa. Aldrich, 98%), CaCO₃ (Fa. Merck, 99%) und CuO (Fa. Aldrich, 99%) in den entsprechenden Verhältnissen eingewogen, manuell homogenisiert und in einen Al₂O₃-Tiegel gefüllt. Wesentlich für die in der Arbeit verwendeten Einkristalle war die Variation der Kationenstöchiometrie. Hierfür wurden verschiedene Bi-Gehalte sowie verschiedene Sr/Ca-Verhältnisse eingewogen (siehe Tabelle 3.1). Eine Charge (E062) wurde zusätzlich kalziniert.

Das Pulver wurde nun in einem Kammerofen (Fa. Nabertherm) bzw. Rohrofen (Fa. Heraeus) über eine Zeit von 5 Stunden bis über die Schmelztemperatur (980°C) aufgeheizt. Die optimale Haltetemperatur wurde in einer Reihe von Versuchen ermittelt und beträgt 1030°C. Die Schmelze wurde 5 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Die Abkühlrate betrug 1 Kh⁻¹, die von Yang und Mitarbeitern [123] als optimal für maximale Einkristallgrößen und geringe Defektdichten bestimmt wurde. Nach der Kristallisation wurde der Schmelzkuchen an Luft auf Raumtemperatur abgeschreckt. Das Temperprogramm ist in Abbildung 3.1 dargestellt und erfolgte über die gesamte Dauer an Luft. Ein Temperaturgradient von ca. 5 Kcm⁻¹ entlang des Tiegels erwies sich aufgrund der besseren Ausrichtung der Kristalle senkrecht zum Tiegelboden als vorteilhaft für die Größe und Separierbarkeit der Kristalle [123–127]. Dieser Gradient wurde realisiert, indem der Tiegel geringfügig aus der homogenen Zone des Ofens hinaus verschoben wurde.

Nach dem vollständigen Abkühlen des Tiegels konnten die Einkristalle herauspräpariert werden. Dazu wurde der Kristallkuchen zertrümmert und die an den Bruchstellen gelockerten

Charge-Nr.	Gesamt-	Bi	Sr	Са	Cu	Ofen, Bemerkungen	
	Einwaagen-Gewicht [g]						
E27	40	2	2	1	2	Kammerofen	
E28	40	2,25	2	1	2	Kammerofen	
E29	40	2,5	2	1	2	Kammerofen	
E30	40	2,75	2	1	2	Kammerofen	
E31	40	3	2	1	2	Kammerofen	
E32	50	2,25	2	1	2	Rohrofen	
E062	50	2,25	2	1	2	Rohrofen, kalziniert	
E33	40	2,5	1,5	1,5	2	Kammerofen	
E34	40	2,5	1,7	1,3	2	Kammerofen	
E35	40	2,5	1,3	1,7	2	Kammerofen	

Tabelle 3.1: Verschiedene, für die Bi-Einkristall-Herstellung gewählte Stöchiometrien, Chargenmengen und benutzte Öfen.



Abb. 3.1: Temperprogramm zur Herstellung von Bi2212-Einkristallen.

Kristalle separiert. Als weiteres Hilfsmittel wurde Klebeband benutzt, mit dem mehrere aneinanderhängende Kristalle entlang der *a*, *b*-Ebene gespaltet werden konnten. Aufgenommen und plaziert wurden die Kristalle mittels eines angefeuchteten Hölzchens bzw. mittels Plastillin. Eine Pinzette wurde hierfür nicht verwendet, da die Oberflächen des Kristalls leicht verkratzt werden können. Erforderlichenfalls wurden die Kristalle mittels Skalpell in eine regelmäßige Form gebracht.

3.1.2 Charakterisierung

Lichtmikroskopie

Bei der Betrachtung des Einkristalls mittels Lichtmikroskopie kann ein erster Eindruck von der Qualität eines Einkristalls gewonnen werden. Die Oberfläche der Einkristalle sollte im Lichtmikroskop metallisch spiegelnd und unstrukturiert erscheinen. Bei Benutzung von polarisiertem Licht sollten keine farblich unterschiedlichen Bereiche auftreten, da diese auf eine unterschiedliche Orientierung hinweisen. In Abbildung 3.2 wird eine Lichtmikroskop-Aufnahme eines Bi2212-Einkristalls gezeigt. Typische Abmessungen sind 1 x 1 mm in die *a*, *b*-Richtung und 10 μ m in die kristallographische *c*-Richtung. In der Abbildung sind auf der Oberfläche des Einkristalls einzelne Verschmutzungen zu erkennen, jedoch keine Kratzer oder andere makroskopische Defekte.



Abb. 3.2: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Bi2212-Einkristalls.

Laue-Röntgenbeugung

Die röntgenographische Charakterisierung der Bi2212-Einkristalle erfolgte mittels Laue-Röntgenbeugung (Cu-K_{α}-Strahlung) in Transmission. In Abbildung 3.3 ist eine derartige Aufnahme dargestellt. Der Kamera-Abstand betrug 5 cm, die Beschleunigungsspannung 40 kV, die Stromstärke 40 mA und die Belichtungszeit 6 Minuten.

Die Laue-Aufnahme zeigt helle Punkte, die einkristalline Reflexe darstellen. Aufgrund von mechanischen Gitterverzerrungen (leicht möglich war z.B. eine Verbiegung des Kristalls) erscheinen die Reflexe aus dem Zentrum heraus verlängert und es entstehen die in der



Abb. 3.3: Laue-Diagramm einer Probe der Charge E27, Einkristallreflexe (Röntgen-Cu-K_{α}-Strahlung, Beschleunigungsspannung 40 kV, Stromstärke 40 mA, Kameraabstand 5 cm, Belichtungszeit 6 min).

Aufnahme erkennbaren hellen Streifen [128]. Diese Verbiegungen der Kristalle erschwerten eine eindeutige Zuordnung der Reflexe und verhinderten eine quantitative Auswertung der Bilder.

Mikrosonden-Untersuchungen

Die Mikrosonden-Untersuchungen wurden am Chemistry Department der University of Aberdeen, U.K., durchgeführt. Es wurde eine Mikrosonde des Typs SX-51 (Fa. Cameca) verwendet, die mit 5 wellenlängendispersiven (4 senkrechten und 1 geneigten) Spektrometern ausgerüstet ist. Um die Kontaminationsrate zu minimieren, wurde in der Nähe der Probe ein Kühlfinger plaziert, der zur Kondensation der Kohlenwasserstoffe diente. Dies ist notwendig, da die Sauerstoff K_{α}-Linie stark von Kohlenstoff absorbiert wird [129].

Folgende Bedingungen für den Elektronenstrahl wurden benutzt: Beschleunigungsspannung 20 kV, Stromstärke 50 nA für die Bestimmung der Kationenstöchiometrie bzw. 10 kV, 20 nA für die Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie. Die Proben wurden mittels Leitsilber auf Cu-Halter so aufgeklebt, daß die Kristall-Oberfläche parallel zur Halteroberfläche ausgerichtet war, da sonst die Messungen stark fehlerbehaftet sind [129]. Die Mikrosonde wurde mit einem Einkristall von Andrew Mackenzie vom Cavendish Laboratory and Interdisciplinary Research Centre in Superconductivity, Cambridge, U.K, kalibriert. Die Gewichtsanteile der Elemente dieses Standards wurden mit Hilfe folgender Standards ermittelt: Bi₂CuO₄, CaSiO₃, SrTiO₃ und YBCO [130]. Diese Gewichtsanteile (siehe Tabelle 3.2) wurden für die Mikrosonden-Untersuchungen als gegeben angenommen.

Bi	Sr	Ca	Cu	0	
48,709	17,015	5,223	14,422	14,630	

Tabelle 3.2: Gewichtsprozent der Elemente des Bi2212-Einkristall-Standards zur Kalibrierung der Mikrosonde [130].

Die ermittelten Kationenstöchiometrien der Bi2212-Einkristalle sind in Tabelle 3.3 für die in Abschnitt 3.1.1 verzeichneten Chargen aufgeführt. Die Stöchiometrie wurde für alle Chargen auf Bi+Sr+Ca+Cu = 7 normiert, außer für die Chargen E30 und E31, bei denen die Normierung Bi = 2,2 gewählt wurde. Die Genauigkeit der Kationenstöchiometrie-Werte liegt bei etwa 1-2%.

Chargen-		Einwa	aage			Analyse					
Nr.	Bi	Sr	Ca	Cu	Sr/Ca	Bi	Sr	Ca	Cu	Sr/Ca	Sr+Ca
E27	2	2	1	2		2,06	1,99	0,90	2,05		
E28	2,25	2	1	2		2,09	2,01	0,86	2,04		
E29	2,5	2	1	2	2	2,10	1,93	0,96	1,99	2,01	2,89
E30	2,75	2	1	2		2,2	1,32	0,41	1,00		
E31	3	2	1	2		2,2	1,62	0,31	1,02		
E32	2,25	2	1	2		2,09	1,94	0,93	2,04		
E062	2,25	2	1	2		1,94	1,98	0,86	2,22	2,30	2,84
E33	2,5	1,5	1,5	2	1	2,07	1,65	1,28	2,01	1,3	2,93
E34	2,5	1,7	1,3	2	1,3	2,06	1,79	1,11	2,04	1,61	2,90
E35	2,5	1,3	1,7	2	0,76	2,07	1,55	1,32	2,06	1,17	2,87

Tabelle 3.3: Kationenstöchiometrien der Chargen E27-E35, E062, analysiert mittels Mikrosonde. (Dabei sind in der 6., 11. und 12. Spalte nur die für die weiteren Ausführungen relevanten Daten eingetragen, um die Lesbarkeit zu verbessern.)

Die Kationenstöchiometrie kann in einem quasi-quaternären Phasendiagramm für BiO_{1,5}, SrO, CaO, CuO veranschaulicht werden. Abbildung 3.4 stellt einen Ausschnitt der Projektion auf die Ebene CuO = 29,3 at% dar. Vergleichsweise ist außerdem der Homogenitätsbereich von Bi2212 nach [131] und die Projektion der stöchiometrischen Zusammensetzung von $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ auf die Ebene CuO = 29,3 at% dargestellt.

Wie in Tabelle 3.3 und dem Phasendiagramm zu erkennen ist, lassen sich die Bi2212-Einkristalle mit unterschiedlichen Kationenstöchiometrien herstellen. Wird in der Einwaa-



Abb. 3.4: Darstellung der Kationenstöchiometrien der Bi2212-Einkristalle in Projektion auf die Ebene Cu = 29,3 at% (Ausschnitt), Analyse durch Mikrosonden-Untersuchungen. Schraffiert wurde der Homogenitätsbereich von Bi2212 nach [131] gekennzeichnet. Außerdem wurde mit x die Projektion der idealen Zusammensetzung von Bi2212 auf die Ebene Cu = 29,3 at% gekennzeichnet. Die Seitenlänge eines Einheitsdreiecks (gepunktete Linien) beträgt 10 at% des jeweiligen Oxids.

ge der Bi-Gehalt geändert und die Stöchiometrie der übrigen Kationenelemente konstant bei Sr = 2, Ca = 1, Cu = 2 belassen, dann ändert sich die Stöchiometrie der resultierenden Einkristalle für Bi-Einwaage \leq 2,5 kaum. Es ist ein leichter Bi-Überschuß und eine leichte (Sr+Ca)-Abnahme gegenüber der Einwaage zu beobachten. Zusammensetzungen mit einem (Sr+Ca)-Defizit gegenüber der formalen 2212-Stöchiometrie wurden auch in der Literatur [121,126,132–134] gemessen. Bei höherem Bi-Anteil (Bi > 2,5 in der Einwaage) entspricht die resultierende Zusammensetzung der Einkristalle der Bi2201-Stöchiometrie mit einer teilweisen Substitution von Sr durch Ca. Die entsprechende Einkristall-Zusammensetzung ist demnach auch nicht im Homogenitätsbereich von Bi2212 zu finden.

Das Sr/Ca-Verhältnis läßt sich gegenüber dem Bi-Anteil stark variieren. Für die resultierenden Einkristalle ist das Sr/Ca-Verhältnis stets größer als das der Einwaage. Wird diese Abhängigkeit aufgetragen (siehe Abbildung 3.5), dann ist eine lineare Abhängigkeit zu erkennen. Ebenfalls in Abbildung 3.5 eingetragen sind Daten aus [126], wo Einkristalle mit einem Sr/Ca-Verhältnis von bis zu 3 hergestellt wurden. Die Verhältnisse der in dieser Arbeit hergestellten Einkristalle stimmen mit denen in [126] erhaltenen Ergebnissen gut überein und ergänzen sie für Sr/Ca < 1,4. Die im Diagramm eingezeichnete Gerade wurde mittels der Methode der kleinsten Quadrate angepaßt. Sie kann dazu dienen, für Bi2212-Einkristalle mit einem gewünschten Sr/Ca-Verhältnis die richtige Einwaagenstöchiometrie zu bestimmen. Das im resultierenden Einkristall fehlende Ca ist vermutlich in den Ca-reichen Sekundärphasen-Ablagerungen, wie z.B. (Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O₄₁ [134] oder (Sr,Ca)₃Al₂O₆ [113], am Tiegelrand zu finden.



Abb. 3.5: Abhängigkeit des Sr/Ca-Verhältnisses des resultierenden Kristalls vom Sr/Ca-Verhältnis der Einwaage. Die Zusammensetzung wurde mittels Mikrosonden-Untersuchungen bestimmt. Im Vergleich sind Literaturdaten aufgetragen, die [126] entnommen sind. Gestrichelt eingezeichnet ist die Linie, welche den Bereich, bei dem sich Sr-Kationen auf Ca-Pätzen befinden, vom Bereich, bei dem sich Ca-Kationen auf Sr-Pätzen befinden, für den resultierenden Bi2212-Einkristall trennt.

Betrachtet man den (Sr+Ca)-Gehalt der hier verglichenen Chargen E29 und E33-E35, so stellt man analog zu [126] eine Konstanz fest. Der Wert liegt (siehe Tabelle 3.3) bei einem Wert kleiner als 3, sodaß angenommen werden muß, daß nicht alle Sr- bzw. Ca-Plätze auch mit Sr- oder Ca-Kationen besetzt sind. Die große Variabilität im Sr/Ca-Verhältnis zeigt deutlich, wie leicht Sr- gegen Ca-Kationen austauschbar sind, und zwar in beide Richtungen. Wird das Sr/Ca-Verhältnis größer als 1,93¹ (Sr+Ca \approx 2,90), befinden sich Sr-Kationen auf dem Ca-Platz. Ist das Verhältnis kleiner als 1,93, befinden sich Ca-Atome auf dem Sr-Platz. Beide Bereiche sind in Abbildung 3.5 gekennzeichnet. Die Konstanz des (Sr+Ca)-Gehaltes zeigt auch, daß sich die Chargen E33-E35 *nur* im Sr/Ca-Verhältnis unterscheiden. Der Biund Cu-Gehalt bleibt konstant. Nur die Charge E29 besitzt einen geringfügig erhöhten Cu-Gehalt. Es ergibt sich also bei einer Änderung des Sr/Ca-Verhältnisses kein chemischer Unterschied der Einkristalle. Es ist jedoch aufgrund der Substitutionen eine beachtliche Verzerrung der Kristallgitter zu erwarten, da das Ca²⁺-Ion ca. 15% kleiner als das Sr²⁺-Ion ist.

Die Einkristalle der Chargen E32 und E062 unterscheiden sich nicht in der Stöchiometrie der Einwaage, sondern in ihrer Herstellung. Wie in Tabelle 3.1 vermerkt, wurde die Charge E062 zusätzlich kalziniert. Die resultierenden Einkristalle weisen einen leicht erhöhten Cu-Gehalt und einen leicht niedrigeren Bi-Gehalt auf.

Insgesamt zeigen die gemessenen Kationen-Stöchiometrien eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Homogenitätsbereich aus [131], der für Proben ermittelt wurde, die durch Festphasenreaktion hergestellt wurden. In der Literatur ist ein Vergleich zwischen der Einkristall-Stöchiometrie und der Stöchiometrie gesinterter Proben noch nicht durchgeführt worden. Damit sind die hier hergestellten Einkristalle geeignete Modellsysteme für die Intra-Korn-Prozesse der gesinterten Bi2212-Materialien verschiedener Zusammensetzung innerhalb des Homogenitätsbereichs.

3.2 Bi2212-Einkristalle mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt

Die Konzentration von Punktdefekten wurde durch Variation der Sauerstoffstöchiometrie geändert. Insbesondere sollte hierbei der Einfluß unterschiedlicher Kationenstöchiometrien untersucht werden. Dazu wurden Einkristalle verschiedener Chargen bei unterschiedlichen Sauerstoff-Partialdrucken getempert.

3.2.1 Herstellung

Zur Einstellung des Sauerstoffgehaltes wurden die Bi2212-Einkristalle in Quarzglas-Röhrchen mit einem bestimmten Sauerstoff-Partialdruck (bezogen auf 400°C) eingekapselt. Die

¹Hierbei wurde angenommen, daß die anders besetzten Sr- bzw. Ca-Plätze oder -Leerstellen auf die Sr- und Ca-Plätze im Verhältnis 2 : 1 verteilt sind.

Röhrchen mit den eingekapselten Einkristallen wurden dann bei einer Temperatur von 400°C für 17 Stunden in einem Kammerofen (Fa. Nabertherm) ausgelagert. Für den vorgesehenen Vergleich von Proben mit unterschiedlicher Kationenstöchiometrie wurden Einkristalle verschiedener Chargen (siehe Kapitel 3.1.1 und 3.1.2) verwendet. Eine Auflistung der Chargen sowie der Sauerstoff-Partialdrucke ist in Tabelle 3.4 zu finden.

Chargen	Sauerstoff-Partialdruck (bar)			
E062, E29, E33	1.10^{-4} , 1.10^{-3} , 3.10^{-3} , 7.10^{-3} , 1.10^{-2} , 1.10^{-1} , 1, 2			

Tabelle 3.4: Für die Herstellung von Bi2212-Einkristallen mit unterschiedlicher Kationenstöchiometrie und unterschiedlichem Sauerstoffgehalt verwendete Chargen und Sauerstoff-Partialdrucke.

3.2.2 Charakterisierung

Mikrosonden-Untersuchungen

Die Einkristalle der Charge E29 wurden ebenfalls an der Mikrosonde analysiert. Es wurden die gleichen Parameter verwendet, wie sie in Kapitel 3.1.2 beschrieben sind. Bei der Analyse des Sauerstoffs wurde hier insbesondere darauf geachtet, daß die Oberflächen der Einkristalle planparallel zur Oberfläche des Halters ausgerichtet waren und die störenden Kohlenwasserstoffe in der Probenkammer am Kühlfinger kondensierten. Die ermittelten Zusammensetzungen können der Tabelle 3.5 entnommen werden.

Die Analysen ergeben mit einer durch eine hohe Anzahl von Messungen erzielten guten Statistik sowie durch fehlervermeidende Maßnahmen (Kühlfinger, planparalleles Aufkleben) für die Sauerstoffstöchiometrie eine Genauigkeit von ca. 2-3%. Die Genauigkeit für die Kationenstöchiometrie liegt bei etwa 1-2% [129]. Vergleicht man verschiedene, in der Literatur verwendete Methoden zur Bestimmung der Elementzusammensetzung, so ist die Genauigkeit der Mikrosonden-Untersuchungen hoch gegenüber der Genauigkeit der chemischen Methoden bzw. der Thermogravimetrie. Die Stöchiometrie ist wiederum auf Bi+Sr+Ca+Cu = 7 normiert. Ebenfalls in der Tabelle angegeben sind Werte für die mittlere Valenz von Kupfer, zusammengesetzt aus Cu^{2+}/Cu^{3+} , die unter der Annahme der Valenzen Bi = +3, Sr = +2, Ca = +2, O = -2 errechnet wurden. Für die Daten der Charge E29 scheint für kleine Sauerstoff-Partialdrucke eine Annahme einer Bi-Valenz größer als 3 unphysikalisch, da sich für die Cu-Valenz so Werte < 2 ergeben würden. Die Abbildung 3.6 veranschaulicht die ermittelten Werte noch einmal graphisch. Es ist links die Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes δ vom Sauerstoff-Partialdruck während des Temperschrittes für zwei verschiedene Normierungen (Bi+Sr+Ca+Cu = 7 und Cu = 2) aufgetragen. Dabei ist die Stöchiometrie für die Normierung Cu = 2 nicht in der Tabelle 3.5 enthalten. Rechts kann die Abhängigkeit der

Sauerstoff-		mittlere				
Partialdruck	Cu-					
(bar)	Bi	Sr	Ca	Cu	0	Valenz
2	2,01	1,93	0,89	2,17	8,40	+2,36
1	2,01	1,89	0,92	2,18	8,30	+2,26
10^{-1}	2,00	1,88	0,94	2,18	8,24	+2,22
10^{-2}	2,04	1,92	0,89	2,15	8,18	+2,15
10 ⁻³	2,04	1,96	0,92	2,08	8,12	+2,10
10 ⁻⁴	2,07	1,92	0,86	2,15	8,10	+2,06

Tabelle 3.5: Übersicht über die Mikrosonden-Analyseergebnisse für Bi2212-Einkristalle der Charge E29, getempert bei 400°C und unterschiedlichem Sauerstoff-Partialdruck. Die Cu-Valenz wurde berechnet (Parameter siehe Text).

errechneten Cu-Valenz vom Sauerstoff-Partialdruck abgelesen werden.

Die Auftragung verdeutlicht, wie stark der Sauerstoffindex δ (Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ}) von der Normierung der Stöchiometrie bestimmt wird. Es ist deshalb auch nicht verwunderlich, daß in der Literatur sehr unterschiedliche $\delta(p_{O_2})$ -Abhängigkeiten gemessen wurden. Ein etwa gleichbleibender Sauerstoffgehalt bei δ = 0,32 bzw. δ = 0,22 wird für Sauerstoff-Partialdrücke zwischen 10⁻³ bar und 1 bar und einer Auslagerungstemperatur von 400°C in [135,136] beobachtet. Ein leichter Anstieg des Sauerstoffgehaltes δ von 0,21 auf 0,25 für p_{O_2} zwischen 10⁻⁴ und 1 bar wird in [20] ermittelt. In [137] erhöht sich δ von 0,235 auf 0,25 bei einer Änderung des Sauerstoff-Partialdruckes von 10⁻² bar auf 1 bar. Alle in diesem Absatz zitierten Artikel beziehen sich auf polykristalline Proben sowie eine Sauerstoff-Bestimmung mittels thermischer Analyse und iodometrischer Titration. Ähnliche Daten für Bi2212-Einkristalle sind in der Literatur nicht vorhanden, weshalb auch keine Vergleichsdaten in Abbildung 3.6 eingetragen wurden.

Als Vergleichsparameter besser geeignet als der Sauerstoffindex δ , ist die mittlere Cu-Valenz, die in Abbildung 3.6 ebenfalls aufgetragen ist. Hier geht nur das Verhältnis der Elementstöchiometrien ein, welches bei jeder Normierung konstant bleibt. Zu erkennen ist eine deutliche Erhöhung der gemischten Cu-Valenz von 2,05 auf 2,35 mit einer nichtlinearen Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Die eingetragene Parabel besitzt keine physikalische Bedeutung, sie dient lediglich dazu, das Auge des Betrachters zu führen. Chemische Analysen wiederum an polykristallinen Proben ergaben in [20] eine gerinfügige Erhöhung der mittleren Cu-Valenz und der Bi-Valenz mit dem Sauerstoff-Partialdruck. In [135] wurde nur eine ebenfalls sehr kleine Erhöhung der Bi-Valenz, jedoch eine konstante Cu-Valenz ermittelt. Es ist fraglich, ob derartig kleine Valenzänderungen bei polykristallinem Material überhaupt meßbar und mit Daten für Bi2212-Einkristalle vergleichbar sind. In der Literatur sind für Cu-Valenzen von Bi2212-Einkristallen keine systematischen Messungen mit



Abb. 3.6: Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes δ (ca. $Bi_{2,03}Sr_{1,92}Ca_{0,90}Cu_{2,16}O_{8+\delta}$ bzw. $Bi_{1,88}Sr_{1,78}Ca_{0,84}Cu_2O_{8+\delta}$ je nach Normierung, offene Symbole) und der berechneten mittleren Cu-Valenz (geschlossenes Symbol) vom Sauerstoff-Partialdruck bei der Auslagerung bei 400°C für Bi2212-Einkristalle der Charge E29. Die angepaßte Parabel soll das Auge des Betrachters führen.

veränderlichem Sauerstoff-Partialdruck zu finden. Für einen Kristall der Zusammensetzung $Bi_{2,14}Sr_{1,82}Ca_{0,80}Cu_2O_{8,14}$ wurde in [18] mittels Röntgen- und Neutronenbeugung eine Cu-Valenz von 2,31 ermittelt. Analog zu den Berechnungen in dieser Arbeit wurde für Bi eine Valenz von +3 vorausgesetzt.

Betrachtet man außerdem die Kationenstöchiometrie der Charge E29, so sind im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Änderungen in der Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck festzustellen. Es liegt also die Annahme nahe, daß sich der überstöchiometrische Sauerstoff als Zwischengitteratom in die Struktur einbaut.

Exemplarisch wurde hier die Sauerstoffstöchiometrie der Charge E29 bestimmt. Anhand von Literaturergebnissen können Vermutungen über den Sauerstoffgehalt und die Cu-Valenz der anderen Chargen aufgestellt werden. In [19] wird eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes mit dem Ca-Gehalt gemessen. Zum Beispiel müßte demnach die Charge E33 einen höheren Sauerstoffgehalt nach der Auslagerung bei gleichen Bedingungen verglichen mit den Bi2212-Einkristallen der Charge E29 aufweisen. Damit müßte bei gleicher Normierung auch die Cu-Valenz zu höheren Werten verschoben sein.

3.3 Bi2212-Einkristalle mit Defekten durch Beschuß mit schweren Ionen

3.3.1 Beschuß mit schweren lonen

Ein Teil der Bi2212-Einkristalle aus der Charge E29 wurde zur Erzeugung von Defekten am <u>I</u>onen-<u>S</u>trahl-<u>L</u>abor (ISL) des Hahn-Meitner-Instituts, Berlin, mit schweren Ionen (Xe¹⁸⁺) beschossen. Die Ionen hatten eine Energie von 340 MeV und wurden parallel zur *c*-Achse eingeschossen. Die Bestrahlungsfluenzen betrugen $1 \cdot 10^{10}$ Ionen·cm⁻², $5 \cdot 10^{10}$ Ionen·cm⁻² bzw. $1 \cdot 10^{11}$ Ionen·cm⁻². Abbildung 3.7 zeigt schematisch das Bestrahlungsexperiment.





Abb. 3.7: Beschuß der Bi2212-Einkristalle mit schweren Ionen, schematisch.

Um eine der magnetischen Induktion bzw. der Anzahl der Flußlinien entsprechende Größe für die Defektdichte zu bekommen, wird die Defektdichte häufig als sogenanntes Dosis-äquivalentes Feld B_{Φ} angegeben [11]. Bei einer entsprechenden Fluenz ϕt ergibt sich für das Dosis-äquivalente Feld

$$B_{\Phi}(\text{in Tesla}) = \Phi_0 \cdot \phi t$$
 . (3.1)

Somit entsprachen die in dieser Arbeit verwendeten Fluenzen den Dosis-äquivalenten Feldern (Äquivalenzfeldern) von $B_{\Phi} = 0,2$ T, 1 T und 2 T.

Die Dicke der bestrahlten Bi2212-Einkristalle ist kleiner als 25 μ m, sodaß entlang der gesamten Dicke der Schwellwert S_e zur Erzeugung kontinuierlicher zylindrischer amorpher Bereiche überschritten war (siehe auch Kapitel 2.1.2).

3.3.2 Charakterisierung

Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Analyse der bestrahlten Einkristalle mittels Rasterelektronenmikroskop (SEM) konnte weder eine Veränderung der Oberflächenstruktur (siehe auch Bild 3.11 links) noch eine meßbare Veränderung der chemischen Zusammensetzung gegenüber dem Zustand vor der Bestrahlung beobachtet werden. Für die SEM-Analyse der Proben wurde ein Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop DSH 982 Gemini (Fa. Zeiss) verwendet, dessen thermischer Schottky-Feldemitter besonders für hochauflösende Aufnahmen im Iow-kV-Bereich (geringe Aufladung!) geeignet ist. Die Analyse der Elementzusammensetzung wurde mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) unter Verwendung eines Germanium-Detektors (LINK Isis 300, Fa. Oxford Instruments) durchgeführt.

Transmissionselektronenmikroskopie

Die Defekte, die durch den Beschuß mit Xe¹⁸⁺-Ionen erzeugt wurden, verlaufen senkrecht zur kristallografischen *a*, *b*-Ebene. Um eine transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Charakterisierung längs zu den Defekten vorzunehmen, mußte eine Querschnittspräparation durchgeführt werden. Aufgrund der geringen Abmessungen der Bi2212-Einkristalle und der damit erforderlichen hohen Genauigkeit beim Schneiden der Probe konnte nicht nach der konventionellen Querschnittspräparations-Methode [138] in nicht transparenten Al₂O₃-Röhrchen gearbeitet werden. Als Haltermaterial wurde stattdessen Glas verwendet.

Die Abbildung 3.8 zeigt schematisch die verschiedenen Präparationsschritte. Ein Bi2212-Einkristall wurde zunächst zwischen zwei Glasscheibchen geklebt (Klebstoff M-Bond 610, Fa. Measurements Group, Inc.). Zum Verfestigen des Klebstoffs wurde der Sandwich in einen Schraubstock eingespannt und 2 Stunden bei einer Temperatur von 120°C auf einer Heizplatte (Fa. Ikatherm) belassen. Mit Hilfe einer Drahtsäge (Fa. Walter Ebner) wurden dann von dem Sandwich Scheibchen von ca. 700 μ m Dicke heruntergesägt. Aufgrund der Transparenz des Glasmaterials konnte gut erkannt werden, ob Probenmaterial im Scheibchen erfaßt wurde. Anschließend wurde das Scheibchen mit einem automatischen Schleifgerät (Minimet Polisher, Fa. Buehler) auf einer Diamantschleifscheibe (Körnung 30 µm) beidseitig auf eine Dicke von 120 - 150 μ m geschliffen. Der so erhaltene Querschnitt, der insbesondere an den Klebestellen und durch die leichte Spaltbarkeit des Bi2212-Einkristalls entlang der a, b-Ebene sehr empfindlich ist, wurde einseitig und zum Teil beidseitig bis zu einer Restdicke von ca. 25 µm im Vertiefungsmittelpunkt gedimpelt (Dimple Grinder, Fa. Gatan). Dies erfolgte schrittweise beginnend mit einer 3 μ m-Diamantpaste bis zu einer Restdicke von 40 μ m und anschließend mit einer 1 μ m-Diamantpaste (jeweils Metadi II, Fa. Buehler). In einem Ionendünner wurde durch Beschuß mit Ar⁺-Ionen bei einem Winkel von 6° und einer Beschleunigungsspannung von 6 kV im Hochvakuum gedünnt (Ionendünner RES 010, Fa. Bal-Tec). Kurz vor Erreichen der endgültigen Perforation wurde dieser Schritt abgebro-



Abb. 3.8: Verfahrensschritte zur Herstellung von TEM-Querschnittsproben von Bi2212-Einkristallen, schematisch.

chen, da CuO mit Kohlenstoff zu einer amorphen Schicht auf der Oberfläche reagiert [139]. Deshalb wurde unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff (Winkel 12°, Beschleunigungsspannung 4 kV) im Hochvakuum bis zur endgültigen Perforation gedünnt (Ionendünner Dual Ion Mill, Modell 600, Fa. Gatan). Abschließend wurde die Probe noch wenige Minuten im Plasmacleaner (Ion Polishing System Modell 691, Fa. Gatan) behandelt. Für eine Befestigung im TEM-Halter wurde die Probe auf einen Molybdän-Halter mit Schlitzchen geklebt (Klebstoff M-Bond 610, Fa. Measurements Group, Inc.).

Für die TEM Untersuchungen wurde ein Mikroskop JEM 2000 FX (Fa. JEOL) verwendet. Die entsprechenden TEM-Bilder für Proben der Charge E062 sind in Abbildung 3.9 und 3.10 dargestellt.



Abb. 3.9: TEM Querschnittsprobe der Probe E062, B_{Φ} = 0,2 T.



Abb. 3.10: TEM Querschnittsprobe der Probe E062, B_{Φ} = 0,2 T.

Auf den TEM-Aufnahmen sind verschiedene Hell-Dunkel-Kontraste zu erkennen. Das horizontale Streifenmuster stellt die geschnittenen a, b-Ebenen-Blöcke des Einkristalls dar. Die vertikalen dunklen Streifen können als Längsschnitte der kolumnaren Defekte identifiziert werden. Sie verlaufen parallel zur kristallografischen *c*-Achse (siehe Pfeil). Der Kontrast wird verursacht durch eine Überlagerung von kristallinen und innerhalb der kolumnaren Defekte amorphen Bereichen. Die zylinderförmigen amorphen Bereiche, deren mittlere Dichte der applizierten lonendichte ϕt entspricht, sind statistisch auf den

Einkristall verteilt. In Bild 3.10 ist am Probenrand, wo die Probe sehr dünn ist, keine kristalline Struktur dem kolumnaren Defekt überlagert. Hier ist die amorphe Struktur des Defektes gut zu erkennen. Der Durchmesser der kolumnaren Defekte beträgt ca. 7 - 20 nm. Analoge Aufnahmen und Defektdurchmesser erhält man auch für die Charge E29. Bei höheren Fluenzen sind die Defektdichten entsprechend höher. Die TEM-Untersuchungen der bestrahlten Proben dienten Vergleichszwecken, denn aus der Literatur ist eine durch die Bestrahlung mit schweren Ionen entstehende analoge Defektstruktur bekannt (z.B. [28]).

3.4 Auslagerungen außerhalb des Bi2212-Homogenitätsbereichs

3.4.1 Auslagerung

Die Auslagerung außerhalb des Homogenitätsbereichs wurde an Bi2212-Einkristallen durchgeführt, die mit Xe¹⁸⁺-Ionen beschossen wurden. Es handelte sich hierbei um Kristalle der Chargen E29 und E062. Die Einkristalle wurden in einem vorgeheizten Kammerofen (Fa. Nabertherm) für 30 Minuten bei 660°C an Luft getempert. Sie befanden sich dabei in ebenfalls vorgeheizten ZrO₂-Tiegeln. Nach der Entnahme aus dem Ofen wurden sie sofort auf einer Cu-Platte abgeschreckt.

Die Auslagerung kann anhand des Phasendiagramms in Abbildung 2.3, Kapitel 2.1.3, veranschaulicht werden. Hier kennzeichnet der Pfeil die Verschiebung des Phasengleichgewichts vom Einphasengebiet von Bi2212 in das Phasengebiet, in dem die Phasen Bi2212, Bi2201 und CuO stabil sind.

3.4.2 Charakterisierung

Rasterelektronenmikroskopie

Mittels SEM (Parameter siehe Kapitel 3.3.2) wurde die Oberflächenstruktur von bestrahlten Kristallen vor und nach der thermischen Behandlung verglichen. Abbildung 3.11 zeigt eine exemplarische Aufnahme eines bestrahlten Einkristalls, der 30 Minuten bei 660°C ausgelagert wurde (rechts). Im Vergleich dazu ist links eine SEM-Aufnahme der Oberfläche vor der Wärmebehandlung und nach der Bestrahlung dargestellt. Das Bild zeigt rechts sehr kleine kornartige Strukturen mit einer Ausdehnung in der Größenordung von 10 nm bis 50 nm, die nach dem Beschuß der Kristalle mit Ionen aber vor der Wärmebehandlung (links) nicht zu beobachten waren. Die Dichte der im Kontrast auflösbaren kornartigen Strukturen, beträgt ca. 10 Körnchen/40000 nm². Die Dichte der kolumnaren Defekte dieses Kristalls betrug nach dem Beschuß 40 Ionen/40000 nm². Somit entspricht die Dichte der Oberflächenstrukturen nach der Wärmebehandlung der Größenordnung der Dichte der kolumnaren Defekte vor der Körnchen waren. Die Beschuß der Kristente beichte der Kolumnaren Defekte dieses Kristalls betrug nach dem Beschuß 40 Ionen/40000 nm². Somit entspricht die Dichte der Kolumnaren Defekte vor der Auslagerung. Eine Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Körnchen war aufgrund der Kleinheit der Strukturen mittels EDX-Analyse nicht möglich.



Abb. 3.11: SEM-Bild der Oberfläche eines Kristalls der Charge E29, $B_{\Phi} = 2$ T, ausgelagert bei 660°C für 30 Minuten (rechts). Im Vergleich dazu ist links die Kristalloberfläche nach der Bestrahlung, aber vor der Wärmebehandlung dargestellt.

Transmissionselektronenmikroskopie

Für die Charakterisierung der Proben mittels TEM wurden die Proben analog zu dem in Kapitel 3.3.2 vorgestellten Verfahren präpariert. Die Untersuchungen wurden ebenfalls am JEM 2000 FX durchgeführt. So erhaltene TEM-Aufnahmen der Mikrostruktur sind in den Abbildungen 3.12, 3.13 und 3.14 dargestellt.



Abb. 3.12: TEM-Querschnittsaufnahme eines Kristalls der Charge E29, $B_{\rm P}$ = 2 T, ausgelagert bei 660°C für 30 Minuten. Übersichtsbild.

Die Kontraste der Bilder enthalten zunächst das schon aus Kapitel 3.3.2 bekannte horizontale Streifenmuster, das wiederum die geschnittenen *a*, *b*-Ebenen des Bi2212-Einkristalls darstellt. Senkrecht dazu sind in Abbildung 3.12 in unregelmäßigen Abständen wie an Per-



Abb. 3.13: TEM-Querschnittsaufnahme eines Kristalls der Charge E29, $B_{\rm D}$ = 2 T, ausgelagert bei 660°C für 30 Minuten.



Abb. 3.14: TEM-Querschnittsaufnahme eines Kristalls der Charge E29, B_p = 2 T, ausgelagert bei 660°C für 30 Minuten.

lenschnüren aufgereihte viereckige Strukturen zu erkennen. Dunkle vertikale Streifen, wie sie von den amorphen Bereichen der kolumnaren Defekte bekannt sind, sind nur noch sehr vereinzelt zu beobachten.

In Abbildung 3.13 ist ein Ausschnitt des vorangegangenen Bildes dargestellt, das in einer höheren Vergrößerung aufgenommen wurde. Hier ist die Form der viereckigen Strukturen, die manchmal auch abgerundet erscheint, besser zu erkennen. Häufig werden dunkle Randkontraste beobachtet. Die Kantenlängen der Inhomogenitäten betragen zwischen 4 nm und 15 nm. Die Aufreihung der Inhomogenitäten erfolgt nicht genau untereinander, sondern die Strukturen sind unregelmäßig versetzt zu einer gedachten Achse entlang der vor der Auslagerung vorhandenen kolumnaren Defekte zu finden.

Einzelne derartige Inhomogenitäten sollen in Abbildung 3.14 erfaßt werden. Die zu den Querstreifen verkippten Moiré-Muster in Abbildung 3.14 (links) lassen vermuten, daß dort zueinander verkippte Strukturen vorliegen. Im rechten Bild ist ein durch eine darunterliegende Struktur verstärkter Kontrast der horizontalen Streifen zu erkennen. Es war bisher nicht möglich, anhand von HRTEM-Aufnahmen genauere Informationen über die Struktur dieser Inhomogenitäten zu erhalten, da sich das Material zu stark auflädt.

Röntgenbeugung

Zusätzlich zu den TEM-Untersuchungen wurde versucht, mittels Röntgenbeugung Informationen über die Zusammensetzung der Inhomogenitäten zu erlangen. Dazu wurden Röntgenbeugungsmessungen mit einem Diffraktometer MRD (Fa. Philips) durchgeführt. Als Röntgenquelle diente der Punktfokus einer 2,2 kW Cu-Feinfokusröhre, die mit einer Beschleunigungsspannung von 45 kV und einem Röhrenstrom von 40 mA betrieben wurde. Die Strahlparallelisierung erfolgte mittels einer Röntgenlinse. Zur Selektion der Cu-K α -Linie ($\lambda = 15,4184$ nm) wurde ein Sekundärmonochromator verwendet. Das Diffraktometer verfügt über eine Euler-Wiege, mit der eine beliebige Orientierung der Probe zum einfallenden Strahl möglich war.

In Abbildung 3.15 sind die Röntgendiffraktogramme für einen Kristall nach der Bestrahlung mit schweren Ionen vor und nach der Auslagerung bei 660°C an Luft gegenübergestellt. Für die Messung wurde ein bezüglich der Probenoberfläche symmetrischer Strahlengang verwendet, das bedeutet, der Ein- und Ausfallswinkel der Röntgenstrahlung schließen mit der Probennormalen gleiche Winkel ein (symmetrische Bragg-Reflexe). Auf den ersten Blick können die beiden Kurven kaum unterschieden werden.

Abbildung 3.16 zeigt einen Ausschnitt der Abbildung 3.15. Die zusätzlich eingezeichneten Linien kennzeichnen Reflexe, die der PDF-Kartei [140] entnommen worden sind. Dabei werden die Linien des Eintrags 41-0317 (Bi2212) mit der Abkürzung Bi und der *hkl*-Notation bezeichnet, wobei die Linie, deren Bezeichnung "calc" lautet, eine berechnete Linie darstellt und dem PDF-Eintrag keine *hkl*-Notation entnehmbar ist. Die mit CuO benannten Linien



Abb. 3.15: XRD-Kurve für einen Bi2212-Einkristall bestrahlt mit schweren Ionen ($B_{\Phi} = 2 \text{ T}$) bzw. bestrahlt und ausgelagert für 30 Minuten bei 660°C an Luft.

stellen die beiden intensivsten Reflexe des Eintrags 44-0706 (CuO) dar. Der Eintrag 44-0706 enthält keine *hkl*-Angaben. Es ist zu erkennen, daß bis auf geringfügige Verschiebungen, die auf Gitterparameteränderungen gegenüber dem Referenz-Bi2212 zurückzuführen sind, alle auftretenden Reflexe für beide Einkristalle als Bi2212-Reflexe identifiziert werden können. Für den ausgelagerten Bi2212-Einkristall treten dabei auch Bi2212-Reflexe auf, die bei dem nur bestrahlten Einkristall nicht vorhanden sind. Dies kann auf eine leichte Verkippung der Probe durch den Probeneinbau oder eine teilweise Zerstörung des Einkristalls zurückgeführt werden.

Desweiteren ist ein zusätzlicher, etwas verbreiteter Reflex für den ausgelagerten Einkristall, der bei ca. $2\theta = 38,2$ zu beobachten, der durch einen Bi2212-Reflex nicht erklärt werden kann. Dieser könnte mit dem 100%-Reflex von CuO (Kartei-Nummer 44-0706) identifiziert werden. Der zweithöchste Reflex dieses Eintrags könnte unterhalb der Flanke des 008-Bi2212-Reflexes verborgen sein.

In Kapitel 2.1.3 wurde dargestellt, daß eine Auslagerung bei 660°C von Bi2212 mit leichtem Bi-Überschuß in einen Bereich des Phasendiagramms führt, bei dem Bi2212, Bi2201sc und CuO im Gleichgewicht vorliegen. Es wurde anhand von TEM- und SEM-Untersuchungen festgestellt, daß sich nach der Auslagerung körnchenförmige bzw. viereckige Inhomogenitäten bilden. Somit unterscheidet sich die Mikrostruktur der Bi2212-Einkristalle nach der Auslagerung von der der Einkristalle mit kolumnaren Defekten. Die XRD-Untersuchungen zeigen, daß mindestens ein zusätzlicher Reflex nach der Auslagerung vorhanden ist, der der Phase CuO zugeordnet werden kann. Die Verbreiterung des Reflexes kann auf die



Abb. 3.16: XRD-Kurve (Ausschnitt von Abbildung 3.15). Die senkrechten Linien kennzeichnen Reflexe aus der JCPDS-Kartei (Bi: 41-0317, CuO: 44-0706). Weitere Eräuterungen siehe Text.

geringe Ausdehnung und die damit verbundenen Gitterverzerrungen der Ausscheidungen zurückgeführt werden. Die niedrige Intensität des Reflexes kann mit dem kleinen Volumenanteil der Inhomogenitäten begründet werden. Der Volumenanteil der Inhomogenitäten muß deutlich kleiner als 8% sein, da der Volumenanteil der kolumnaren Defekte, die einem Äquivalenzfeld von 2 T entsprechen, etwa 8% beträgt.

Anhand der Ergebnisse kann vermutet werden, daß die Inhomogenitäten Ausscheidungen der Phase CuO sind, die bei 660°C im Gleichgewicht neben der Bi2212-Phase vorliegen. Diese Vermutung steht im Gegensatz zu der von Thompson *et al.* beobachteten Umverteilung der O-Atome bzw. Rekristallisation [29] (siehe auch Kapitel 2.1.2). Die amorphen Bereiche der kolumnaren Defekte könnten bei der Entstehung der Ausscheidungen als Keimzentren gewirkt haben. Die dunklen Schatten deuten darauf hin, daß teilweise auch noch amorphe Bereich vorliegen könnten. Hier könnte auch vermutet werden, daß aufgrund der Ähnlichkeit zu den Schatten in Abbildung 2.2, Defizite bzw. Unordnung bezüglich einzelner Elemente vorhanden sind.

In der Literatur sind Strukturen dieser Art bisher noch nicht beobachtet worden. Besonders bemerkenswert ist auch die Größe der Inhomogenitäten, die mit einigen nm in der Größenordnung der Kohärenzlänge ($\xi_{ab} = 4$ nm) liegen. Für derartige Defekte wird die Flußlinienkernwechselwirkung bei der Flußverankerung besonders effektiv (siehe Kapitel 2.3.3).

4 Experimentelle Grundlagen und Auswertemethoden

4.1 Suszeptibilitätsmessungen

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität diente dazu, die kritische Temperatur T_c der Einkristalle zu bestimmen.

4.1.1 Apparatur

Der Real- und Imaginärteil der magnetischen Suszeptibilität (χ' bzw. χ'') wurde mittels eines kommerziellen Suszeptometers (Fa. Lakeshore, Modell 7229) gemessen. Dieses Suszeptometer ist mit einem 60-Liter-Dewar und einem supraleitenden Magneten mit einer maximal erreichbaren magnetischen Flußdichte von 9 T ausgerüstet. Eine Prinzipskizze ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

In dem Suszeptometer wird die Probe einem kleinen Magnet-Wechselfeld der Primärspule ausgesetzt. Die Flußänderung bei Vorhandensein einer Probe wird durch eine Sekundärspule detektiert, deren resultierende Spannung (Betrag und Phase) proportional zur magnetischen Suszeptibilität (Real- und Imaginärteil) der Probe ist. Neben dem Wechselfeld kann zusätzlich ein zeitlich konstantes (DC-) Feld überlagert werden, das vom supraleitenden Magneten erzeugt wird. Das verwendete Suszeptometer beinhaltet zwei Sekundärspulen, die in entgegengesetzte Richtungen gewickelt sind, sodaß ohne Probe bei perfekter Symmetrie keine Spannung vom Lock-In Verstärker detektiert wird. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ein Wechselfeld mit einer Amplitude von $H_{AC} = 8$ A/m einer Frequenz von 125 Hz verwendet. Zur Erhöhung der Genauigkeit wurden Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität in beiden Sekundärspulen gemessen und anschließend gemittelt.

4.1.2 Auswertung der Suszeptibilitätsmessungen

Wie bereits in Kapitel 2 erläutert, wird beim Übergang in den supraleitenden Zustand die magnetische Flußdichte aus dem Festköper verdrängt. Dies kann makroskopisch durch diamagnetische Eigenschaften beschrieben werden, in dem Sinne, daß im Probeninneren die



Abb. 4.1: Funktionsweise eines AC Suszeptometers, schematisch, nach [141].

Beziehung

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = 0 \tag{4.1}$$

gilt. Die Suszeptibilität ist definiert als

$$\chi = \frac{d\dot{M}}{d\vec{H}} \quad . \tag{4.2}$$

Entsteht beim Absenken der Temperatur ein Probenvolumen, das vollständig abgeschirmt wird, ändert sich die Suszeptibilität und sinkt bis auf einen Wert von $\chi = -1$. Im Gegensatz zu Widerstandsmessungen, bei denen ein Abfall des Widerstandes bereits eintritt, wenn ein supraleitender Pfad durch die Probe vorliegt (eindimensional), kann der Übergang in der Suszeptibilität als dreidimensionale Messung bezeichnet werden [142], da ein abgeschirmtes Volumen existieren muß. Es ist mit beiden Meßprinzipien nicht möglich, die Sprungtem-

peratur $T_c(J = 0$ bzw. H = 0) zu detektieren, Stromdichten und Felder sind jedoch so klein, daß die bestimmten T_c -Werte eine gute Näherung für die Sprungtemperatur ohne Stromdichte und Feld darstellen.

Die gemessene Suszeptibilität $\chi_{ex} = dM/dH_{ex}$ ist eine charakteristische Größe der *Probe* und die innere Suszeptibilität $\chi = dM/dH$ eine charakteristische Größe des *Materials*. Für die Suszeptibilitäten gilt folgende Beziehung [142]

$$\chi = \frac{\chi_{ex}}{1 - D\chi_{ex}} \quad , \tag{4.3}$$

wobei *D* formal einen Entmagnetisierungsfaktor darstellt. Diese Beziehung gilt strenggenommen nur für Materialien mit räumlich homogener Magnetisierung, wie sie bei Ellipsoiden vorliegt, kann aber bei makroskopischer Betrachtung näherungsweise auch für supraleitende Proben angenommen werden.

Für Proben mit einem sehr kleinen Verhältnis Dicke/Radius und einem magnetischen Feld senkrecht zum Plättchen, wie dies bei den Bi2212-Einkristallen der Fall ist, kann für *D* der Wert 1 angenommen werden. Gl. (4.3) wird also zu

$$\chi \approx \frac{\chi_{ex}}{1 - \chi_{ex}} \quad . \tag{4.4}$$

Die innere Suszeptibilität ist also nur noch abhängig von χ_{ex} .

Wird die Suszeptibilität mittels eines Wechselfeldes bestimmt, sind beide Suszeptibilitäten komplexe Größen

$$\chi = \chi' + i\chi'' \quad \text{und} \tag{4.5}$$

$$\chi_{ex} = \chi'_{ex} + i\chi''_{ex} \quad , \tag{4.6}$$

mit χ' bzw. χ'_{ex} als Realteil und χ'' bzw. χ''_{ex} als Imaginärteil. Die innere Suszeptibilität ergibt sich demnach zu

$$\chi = \frac{\chi'_{ex} + i\chi''_{ex}}{1 - \chi'_{ex} - i\chi''_{ex}}$$
(4.7)

und daraus der Realteil

$$\chi' = \frac{\chi'_{ex} - {\chi'_{ex}}^2 - {\chi''_{ex}}^2}{1 - 2\chi'_{ex} + {\chi'_{ex}}^2 + {\chi''_{ex}}^2}$$
(4.8)

sowie der Imaginärteil

$$\chi'' = \frac{\chi''_{ex}}{1 - 2\chi'_{ex} + {\chi'_{ex}}^2 + {\chi''_{ex}}^2} \quad .$$
(4.9)

Da der Betrag des Real- und Imaginärteils der gemessenen Suszeptibilität in der Nähe von

 T_c Werte \ll 1 annehmen, können die GI. (4.8) und (4.9) vereinfacht werden zu

$$\chi' \approx \frac{\chi'_{ex}}{1} \quad \text{und} \quad \chi'' \approx \frac{\chi''_{ex}}{1} \quad .$$
 (4.10)

Diese Ableitung liefert die Begründung dafür, daß die Materialgrößen χ' und χ'' direkt aus den gemessenen Suszeptibilitäten der Einkristalle (χ'_{ex}) bestimmt werden können.

Bestimmung der kritischen Temperatur

Bild 4.2 zeigt den Real- und Imaginärteil der externen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur für eine typische Messung für Bi2212-Einkristalle. Wegen der Gl. (4.10) kann die Temperatur, bei der χ'_{ex} von der Horizontalen abknickt, in guter Näherung als Sprungtemperatur T_c des Materials identifiziert werden.



Abb. 4.2: Typische Messung der Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur an einem Bi2212-Einkristall (hier eine Probe der Charge E29, getempert bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-2} bar, einer Temperatur von 400° C für 17 h). Im Einsatz ist die Sprungtemperatur mit einem Pfeil markiert.

4.2 Magnetisierungsmessungen

Die Messung des magnetischen Moments M wurde in dieser Arbeit mit Hilfe von SQUID-Magnetometern durchgeführt. Diese Meßmethode wurde insbesondere auch deshalb gewählt, weil so hohe magnetische Feldstärken zugänglich waren. Es wurden drei verschiedene SQUID-Magnetometer benutzt, die jedoch die gleiche Bauart aufweisen (<u>Magnetic</u> <u>Property Measurement System</u>, MPMS) und von demselben Hersteller stammen (Fa. Quantum Design). Deshalb wurde die Auswertung der Messungen unabhängig vom Meßgerät durchgeführt. Vergleichsmessungen lieferten identische absolute Werte für das magnetische Moment. Deshalb wird im folgenden die lokale Zuordnung der SQUID-Magnetometer vernachlässigt.

4.2.1 Apparatur

Der SQUID-Sensor ist der derzeit empfindlichste Sensor für den magnetischen Fluß [143]. Er ist das Herzstück eines DC SQUID-Magnetometers und besteht aus einer supraleitenden Schleife, die an zwei Stellen durch einen Josephson-Tunnelkontakt unterbrochen ist. Der Tunnelkontakt kann realisiert werden durch eine dünne nichtsupraleitende Schicht (z.B. eine Oxidschicht) oder einen Punktkontakt. Abbildung 4.3 zeigt den Aufbau eines derartigen Sensors.



Abb. 4.3: Aufbau eines SQUID-Sensors am Beispiel eines Punktkontakts [36].

Das Streufeld einer magnetisierten Probe erzeugt in den supraleitenden Pick-Up Spulen einen Abschirmstrom, welcher einen zu messenden Fluß Φ_{ex} im SQUID-Sensor erzeugt. Aufgrund der Flußquantisierung in der supraleitenden Schleife und des Josephson-Effekts [36] kann Φ_{ex} auf ein Flußquant Φ_0 genau gemessen werden. Mittels einer induktiven Kopplung des SQUID-Sensors mit einem Schwingkreis werden die Flußänderungen in Spannungssignale umgesetzt.

Eine hohe Empfindlichkeit wird durch die im folgenden genannte Maßnahmen unterstützt [144]:

• Die SQUID-Einheit wird über einen Entkopplungstransformator von den Pick-Up Spulen abgekoppelt. Eine Temperaturerhöhung über die kritische Temperatur *T_c* bewirkt ein Abklingen von evtl. vorhandenen Restströmen.

- Eine gegensinnige Wicklung der Pick-Up Spulen führt zur Eliminierung von störenden homogenen Feldanteilen.
- Der SQUID-Sensor befindet sich in einem durch Supraleiter umgebenen Volumen. Der SQUID-Sensor wird so vor dem Feld des supraleitenden Magneten und dem Laborfeld abgeschirmt.

Eine weitere Erhöhung der Genauigkeit kann dadurch erreicht werden [144], daß die Kennlinie $U(\Phi_{ex})$ durch eine niederfrequente Änderung (ca. 1 kHz) des äußeren Flusses Φ_{ex} differentiell abgetastet wird. Das resultierende niederfrequente Signal wird verstärkt und auf den äußeren Fluß so zurückgekoppelt, daß dieser konstant bleibt.

Die Funktionsweise eines SQUID-Magnetometers ist schematisch in Abbildung 4.4 dargestellt. Weitere Details können [36,52] entnommen werden.



Pick-Up Spulen

Abb. 4.4: Funktionsweise eines SQUID-Magnetometers, schematisch (nach [52]).

Um Informationen über die supraleitenden Eigenschaften der Proben zu gewinnen, wurde das magnetische Moment in zwei verschiedenen Abhängigkeiten gemessen. Zum einen wurden die Magnetisierung der Probe isotherm bei veränderlichem Magnetfeld, d.h. die schon in Kapitel 2.3.2 erwähnten Hysteresekurve, beobachtet. Zum anderen wurde das Abklingen bzw. die Relaxation der Magnetisierung nach Einschalten eines äußeren Magnetfeldes bei konstanter Temperatur gemessen. Das Magnetfeld wurde jeweils nach einer Nullfeldkühlung dazugeschaltet. Das äußere Magnetfeld H_{ex} verlief parallel zur kristallographischen *c*-Achse der Bi2212-Einkristalle.

4.2.2 Auswertung der Hysteresekurven

Die Hysteresekurven wurden hinsichtlich Informationen über das Irreversibilitätsfeld und über die kritische Stromdichte ausgewertet.

Bestimmung des Irreversibilitätsfeldes

Das Irreversibilitätsfeld wurde aus der Hysteresekurve als dasjenige Feld bestimmt, bei dem sich die Hysteresekurve schließt [64]. Da sich der obere und der untere Ast der Hysteresekurve tangential nähern, ist die Identifizierung dieses Punktes bei Hysteresekurven mit kleinem Anstieg in der Nähe des Irreversibilitätsfeldes z.T. schwierig. Deshalb wurde als Kriterium für das Erreichen des Irreversibilitätsfeldes das Unterschreiten eines Abstandes zwischen oberem und unterem Ast von $5 \cdot 10^{-5}$ emu gewählt (entspricht 2 bis 6 mT je nach Volumen des Einkristalls). Ein Beispiel für eine derartige Bestimmung des Irreversibilitätsfeldes ist in Abbildung 4.5 dargestellt.



Abb. 4.5: Hysteresekurve eines Bi2212-Einkristalls $B_{\Phi} = 1$ T, ausgelagert bei 660°C für 30 Minuten. Die Isotherme wurde bei 20 K gemessen.

Bestimmung der kritischen Stromdichte

Nach [145] gilt nach dem vollständigen Eindringen des magnetischen Flusses in die supraleitende Probe unter Vernachlässigung von Meissner-Strömen der Zusammenhang

$$\mu_0 \vec{M} = \frac{\mu_0}{2V} \int_V \vec{r} \times \vec{j_c}(\vec{r}) d^3 r \quad , \tag{4.11}$$

wobei V das Volumen und \vec{r} den Ortsvektor darstellen. Die folgenden Annahmen und Vereinfachungen werden vorausgesetzt:

- Die Stromdichte an jedem Ort der Probe genügt dem Bean'schen Modell [67], sodaß $\vec{j_c}(\vec{r}) = j_c \cdot \vec{n_j}(\vec{r})$, wobei $\vec{n_j}(\vec{r})$ die Richtung der Stromdichte am Ort \vec{r} bedeutet.
- Die Stromdichte \vec{j} ist unabhängig von der z-Richtung, d.h. der Richtung des Magnetfeldes bzw. der kristallographischen *c*-Achse der Probe.
- Die Stromdichte ist isotrop in Richtung der kristallographischen Richtungen a und b.
- Es sind keine makroskopischen Defekte (z.B. Kratzer) vorhanden, die das Eindringen des magnetischen Flusses wesentlich beeinflussen.

Unter diesen Voraussetzungen vereinfacht sich Gl. (4.11) folgendermaßen

$$\mu_0 \vec{M} = \frac{\mu_0}{2V} d j_c G \quad , \tag{4.12}$$

mit einem Faktor $G = \int_{V} \vec{r} \times \vec{n_j}(\vec{r}) dx \, dy$ und (4.13)

der Probendicke *d*. Der Geometriefaktor *G* kann mit der Kenntnis der Probengeometrie und der Einteilung der Probenfläche entlang der Winkelhalbierenden (isotrope Stromdichte) in kuchenstückartige Bereiche mit bekannter Stromrichtung parallel zur Außenkante berechnet werden [145]. Hierzu wurden die Bereiche noch einmal in Dreiecke unterteilt und das Integral *G* mittels eines Finite-Elemente Programms [146] ausgewertet. Die Zerlegung der Probengeometrien und die errechneten Geometriefaktoren sind in Anhang B zu finden.

Somit ergibt sich für den oberen Ast der Hysteresekurve M^+

$$\mu_o M^+ = \frac{\mu_0}{2V} \, j_c \, d \, G \tag{4.14}$$

und für den unteren Ast der Hysteresekurve M^-

$$\mu_o M^- = \frac{\mu_0}{2V} (-j_c) dG \quad . \tag{4.15}$$
Um überlagerte diamagnetische Momente, die z.B. durch den Probenhalter entstehen können, zu eliminieren, wird die Differenz $(\mu_o M^+) - (\mu_o M^-)$ gebildet, wobei

$$\mu_0(M^+ - M^-) = \mu_0 G \frac{d}{V} j_c \quad . \tag{4.16}$$

Mit

$$\frac{d}{V} = \frac{1}{A} \tag{4.17}$$

(A ist die Grundfläche der Probe senkrecht zur c-Achse) ergibt sich die kritische Stromdichte zu

$$j_c = \mu_0 \cdot (M^+ - M^-) \cdot \frac{A}{\mu_0 G}$$
 (4.18)

Die Berechnung der j_c -Daten in Abhängigkeit vom Magnetfeld geschah mit Hilfe des Programms *mkneu* [147], bei dessen Verwendung der Geometriefaktor nachträglich berücksichtigt wurde.

Zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte wurde, um den entsprechenden j_c -Punkt für ein vorgegebenes äußeres Magnetfeld zu erhalten, zwischen den j_c -Werten der jeweils oberhalb und unterhalb liegenden Magnetfelder linear interpoliert. Dieses Verfahren wurde für jede Isotherme wiederholt.

4.2.3 Auswertung der Relaxationsexperimente

Anhand der zeitabhängigen Messungen der Magnetisierung sollten Informationen über die Aktivierungsenthalpie und deren Abhängigkeit von der Temperatur gewonnen werden. Die Auswertung der Daten hierfür wird in diesem Kapitel beschrieben.

Zunächst sind in Abbildung 4.6 typische Relaxationskurven bereits logarithmisch aufgetragen dargestellt. Für alle in dieser Arbeit betrachteten Proben wurde ein äußeres Magnetfeld von $\mu_0 H_{ex} = 0,5$ T nach einer Nullfeldkühlung angelegt. Magnetooptische Messungen haben gezeigt, daß bei 0,5 T der Fluß voll in die Probe eingedrungen ist. Da das SQUID-Magnetometer-System nach dem Einschalten des Magnetfeldes bis zur ersten Messung sowie für die erste Messung etwas Zeit benötigte, konnte der erste Meßpunkt erst nach etwa 150 Sekunden registriert werden. Diese Zeit wurde für alle Messungen als Startpunkt gesetzt. Zur Ermittlung der Zeitabstände aus den vom SQUID-System gespeicherten absoluten Zeiten und zur Umrechnung der gemessenen Magnetisierungswerte in emu nach

$$\mu_0 M(\mathsf{T}) = \frac{4 \pi \ 10^{-4} \ m \,(\text{emu})}{V \,(\text{cm}^3)} \tag{4.19}$$

wurde das Programm *convert* [148] verwendet. In Abbildung 4.6 ist zu erkennen, daß die Relaxationskurven von dem logarithmischen Verlauf für lange Zeiten abweichen, wenn vom

logarithmischen Verlauf für kurze Zeiten auf lange Zeiten extrapoliert wird. Dies gilt für alle durchgeführten Messungen.



Abb. 4.6: Einfach logarithmische Auftragung der Relaxationskurven eines Bi2212-Einkristalls bestrahlt mit schweren Ionen ($B_{\Phi} = 2$ T) für verschiedene Temperaturen (Symbole). Das äußere angelegte Magnetfeld beträgt 0,5 T. Die durchgezogenen Linien stellen an die ersten Punkte jeder Relaxationskurve angepaßte Geraden dar.

Die Rohdaten wurden anhand zweier verschiedener Ein-Barrieren-Modelle ausgewertet. Zum einen wurde das Modell von Kim und Anderson (siehe Kapitel 2.3.10) zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie Q_0 angewendet. Das Modell gilt vor allem für den Fall, daß $(j_c - j) \ll j_c$ [149], also für kleine Zeiten. Da für die Auswertung das Problem besteht, daß die Magnetisierung bei t = 0 nicht bekannt ist und diese Größe auch wegen des starken Abklingens bei kleinen Zeiten nicht in vertretbaren Fehlergrenzen aus einer einfachen Extrapolation auf $t \rightarrow 0$ bestimmt werden kann, wird nach [75] die Größe

$$\frac{M(T,t)}{M(T,t_m)} = \frac{1 - \frac{kT}{Q_0(T)} \ln\left(\frac{t}{t_0}\right)}{1 - \frac{kT}{Q_0(T)} \ln\left(\frac{t_m}{t_0}\right)}$$
(4.20)

über $\ln(t)$ aufgetragen, wobei $M(T, t_m)$ eine Magnetisierung zu einem bestimmten Zeitpunkt t_m darstellt. Hier ist statt M(T, 0) der Parameter t_0 , eine unbekannte Zeitkonstante, enthalten. Nimmt man nun die beschriebene Auftragung vor, dann erhält man eine Gerade mit der

Steigung

$$(-1) \cdot \left(\frac{Q_0(T)}{kT} - \ln\left(\frac{t_m}{t_0}\right)\right)^{-1} \quad . \tag{4.21}$$

und $Q_0(T)$ ist bestimmbar. Es werden die Parameter $t_0 = 2 \cdot 10^{-6}$ s und $t_m = 150$ s eingesetzt, wobei t_0 in [52] für Bi2212-Einkristalle ermittelt wurde und t_m die Meßzeit darstellt. Ein Fehler im unbekannten Parameter t_0 geht in die Rechnung wegen der logarithmischen Abhängigkeit $\ln(t_m/t_0)$ nur schwach ein. Je nach Abweichung der Kurven von der logarithmischen Abhängigkeit wurden die Relaxationsdaten bis zu einer Zeit von 30 Minuten in die Bestimmung der Steigung einbezogen. Dieses Verfahren ist ebenfalls in [52] beschrieben.

Zum anderen sollte die Relaxationsrate R, die die Stärke des Abklingens der Stromdichte auch bei einer nichtlinearen Stromdichtenabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie beschreibt [73], qualitativ ausgewertet werden. Die Relaxationsrate ist definiert als

$$R = -\frac{d(\ln j)}{d(\ln t)} \quad , \tag{4.22}$$

wobei aufgrund der Proportionalität von Magnetisierung M und Stromdichte j (Gl. (4.11)) die Relaxationsrate direkt aus der zeitabhängigen Magnetisierung nach

$$R \propto -\frac{d(\ln M)}{d(\ln t)} \tag{4.23}$$

berechnet werden kann.

5 Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit erhaltenen Meßergebnisse für die supraleitenden Eigenschaften der im Kapitel 3 beschriebenen Proben zusammengefaßt. Die Diskussion der Daten folgt in einem separaten Kapitel anschließend (Kapitel 6). Für die Präsentation der Daten hat es sich aus Gründen der Anschaulichkeit als vorteilhaft erwiesen, den gleichen Datensatz anhand zweier Darstellungsformen zu veranschaulichen, beispielsweise linear und logarithmisch oder als Funktion der Temperatur und als Funktion der sogenannten reduzierten Temperatur T/T_c . Meist werden dann beide Darstellungsformen in der gleichen Abbildung gezeigt, in einem äußeren und einem inneren Diagramm, dem sogenannten Einsatz. Sofern an den Achsen des Diagramms des Einsatzes keine Bezeichnung notiert ist, so gilt die Achsenbezeichnung des äußeren Diagramms.

5.1 Bi2212-Einkristalle mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt

Die Bi2212-Einkristalle mit unterschiedlicher Kationenstöchiometrie und unterschiedlichem Sauerstoffgehalt wurden bezüglich ihrer temperaturabhängigen Suszeptibilität sowie bezüglich ihrer magnetfeld-, zeit- und temperaturabhängigen Magnetisierung untersucht. Die Ergebnisse sind in den folgenden 3 Abschnitten dargestellt. Sie werden in den Kapiteln 6.1 und 6.3 ausführlich diskutiert. Die Meßergebnisse beziehen sich jeweils auf Bi2212-Einkristalle, die bei verschiedenen Sauerstoff-Partialdrucken für 17 Stunden bei 400°C wärmebehandelt wurden.

5.1.1 Bestimmung der kritischen Temperatur

Die kritische Temperatur der Bi2212-Einkristalle mit unterschiedlicher Sauerstoff- und Kationenstöchiometrie wurde mittels Suszeptibilitätsmessungen bestimmt, wie dies in Kapitel 4.1.2 beschrieben ist. In Abbildung 5.1 ist die kritische Temperatur als Funktion des Sauerstoff-Partialdrucks während der Auslagerung aufgetragen. Die kritische Temperatur in Abhängigkeit von der Cu-Valenz ist zusätzlich für die Kristalle der Charge E29 im innenliegenden Diagramm dargestellt. Die kritischen Temperaturen der untersuchten Einkristalle liegen im Bereich zwischen 47 K und 86 K. In den Diagrammen ist für alle Chargen ein deutlicher Anstieg der Sprungtemperatur für einen Sauerstoff-Partialdruck zwischen 10^{-3} und 10^{-2} bar zu erkennen. Dies korrespondiert mit einem Anstieg der Sprungtemperatur bei einer Cu-Valenz > 2,1 für die Charge E29 (inneres Diagramm). Betrachtet man das



Abb. 5.1: Abhängigkeit der kritischen Temperatur vom Sauerstoff-Partialdruck (logarithmisch) während der Auslagerung (außen) bzw. von der Cu-Valenz für die Charge E29 (innen).

unterschiedliche Verhalten der Chargen, so fällt auf, daß der Anstieg der kritischen Temperatur der Charge E33 nicht so ausgeprägt ist, wie der der Chargen E062 und E29. Der Sprung beträgt für die Charge E33 ca. 25 K, während er für die Chargen E29 bzw. E062 ca. 32 K beträgt. Die Sprungtemperatur der Charge E33 für einen Sauerstoff-Partialdruck oberhalb von 10⁻² bar liegt deutlich (ca. 5 K) unter der Sprungtemperatur der anderen Chargen. Die Chargen E062 und E29 unterscheiden sich im Rahmen der Meßgenauigkeit (0,5 -1 K) kaum. Sie besitzen, wie aus Kapitel 3.2 bekannt, ein Sr/Ca-Verhältnis oberhalb von 2, während das Sr/Ca-Verhältnis der Charge E33 bei 1,3 liegt.

Eine genauere Analyse der Suszeptibilitätsmessungen ergibt weiterhin, daß sich der Anstieg des Realteils der Suszeptibilität der Chargen stark unterscheidet. Für einen Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-2} bar ist der Realteil der Suszeptibilität in Abbildung 5.2 für die drei betrachteten Chargen aufgetragen. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Kurven so normiert, daß sie zwischen 0 und -1 liegen. Es ist zu erkennen, daß der Anstieg der Kurve $\chi'(T)$ unterhalb von T_c für die Charge mit einem Sr/Ca-Verhältnis von 1,3 deutlich kleiner ausfällt, d.h. der Übergang breiter ist, als für die Chargen mit einem Sr/Ca-Verhältnis ≥ 2 . Dies ist bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-3} bar ebenso zu beobachten. Bei Sauerstoff-Partialdrucken $\geq 10^{-1}$ bar tritt dieser chargenspezifische Unterschied nicht mehr auf, hier ist der Anstieg für die Kristalle der drei verglichenen Chargen mit unterschiedlichem Sr/Ca-Verhältnis im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich (siehe auch Abbildung 5.3). Es ist weiterhin festzustellen, daß die χ' -Kurven mit steigendem Sauerstoff-Partialdruck steiler verlaufen. Zur Illustration dessen ist in Abbildung 5.3 der Realteil der Suszeptibilität für die bei



Abb. 5.2: Realteil der Suszeptibilität als Funktion der Temperatur (normiert) für die Chargen E062, E29 und E33, getempert bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-2} bar.

einem Sauerstoff-Partialdruck von 2 bar getemperten Chargen E062, E29 und E33 dargestellt. Im Einsatz sind die Messungen des Realteils der Suszeptibilität für zwei Kristalle der Charge E29, getempert bei unterschiedlichem Sauerstoff-Partialdruck, verglichen. Hier wird ein breiterer Übergang für einen niedrigeren Sauerstoff-Partialdruck beobachtet.

Die nachfolgenden Ausführungen beschränken sich aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Ergebnisse für die Chargen E29 und E33. Diese beiden Chargen stellen mit ihrem unterschiedlichen Sr/Ca-Verhältnis von 2,01 bzw. 1,30 beispielhafte Systeme dar, die Aussagen über den Einfluß der Kationenstöchiometrie auf die supraleitenden Eigenschaften erlauben. Dabei kann die Charge E29 als stöchiometrisches System betrachtet werden und die Charge E33 als System mit Ca-Überschuß.

5.1.2 Hysterese-Messungen

Bestimmung der Irreversibilitätslinien

Die anhand der isothermen Hysterese-Messungen ermittelten Irreversibilitätslinien (IL) (siehe auch Kapitel 4.2.2) für Bi2212-Einkristalle der Charge E29 für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Im Diagramm enthalten sind die IL als Funktion von T/T_c sowie im Einsatz als Funktion der Temperatur. Es ist zu erkennen, daß, bezogen auf die Temperatur, die IL für einen Bi2212-Einkristall, getempert bei einem



Abb. 5.3: Realteil der Suszeptibilität als Funktion der Temperatur (normiert) für die Chargen E062, E29 und E33, getempert bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 2 bar. Im Einsatz wurde für die Charge E29 der Realteil der Suszeptibilität für zwei verschiedene Sauerstoff-Partialdrucke verglichen.



Abb. 5.4: IL für Bi2212-Einkristalle der Charge E29, getempert bei unterschiedlichen Sauerstoff-Partialdrucken. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-3} bar, deutlich unterhalb der IL für die Einkristalle, getempert bei höheren Sauerstoff-Partialdrucken, liegt. Beispielsweise beträgt das Irreversibilitätsfeld für $p_{O_2} = 10^{-3}$ bar bei 20 K etwa 0,24 T, während es für die übrigen Sauerstoff-Partialdrucke etwa 2 T beträgt, also bei dem achtfachen des Wertes für $p_{O_2} = 10^{-3}$ bar.

Wird jedoch anhand der reduzierten Temperatur der unterschiedlichen Sprungtemperaturen der Einkristalle Rechnung getragen, kehrt sich dies um, und die IL für die Probe mit dem geringsten Sauerstoffgehalt liegt oberhalb der IL für die übrigen p_{O_2} . Diese IL für $p_{O_2} = 10^{-2}$ bar, 10^{-1} bar und 2 bar fallen im Rahmen der Meßgenauigkeit zusammen. Alle IL sinken mit T/T_c . Es ist für $T/T_c > 0,25$ eine deutliche Änderung des Verhältnisses der Steigungen der Kurven mit $p_{O_2} \ge 10^{-2}$ bar bzw. $p_{O_2} = 10^{-3}$ bar zu erkennen. Dies ist insbesondere für den Vergleich der beiden Anpassungskurven $f_1(T/T_c)$ und $f_2(T/T_c)$ sichtbar, wobei jeweils der Exponent von $(1 - (T/T_c)^2)$ nach

$$f_1\left(\frac{T}{T_c}\right) \propto \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right)^{27}$$
 und (5.1)

$$f_2\left(\frac{T}{T_c}\right) \propto \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right)^{37}$$
, (5.2)

mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate angepaßt wurde.

In Abbildung 5.5 sind die IL für die Charge E33 analog zu Abbildung 5.4 aufgetragen. Es ist



Abb. 5.5: IL für Bi2212-Einkristalle der Charge E33, getempert bei unterschiedlichen Sauerstoff-Partialdrucken. Weitere Erläuterungen siehe Text.

erkennbar, daß für die Auftragung über der Temperatur die Resultate der beiden Chargen mit unterschiedlichem Sr/Ca-Verhältnis einander ähneln. Die Irreversibilitätsfelder sinken wiederum mit der Temperatur und die IL für die bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 10⁻³ bar getemperte Probe ist gegenüber den bei höheren Sauerstoff-Partialdrucken getemperten Bi2212-Einkristallen deutlich zu kleineren Feldern verschoben. Betrachtet man jedoch die Abhängigkeit des Irreversibilitätsfeldes von der reduzierten Temperatur T/T_c , dann ist zu beobachten, daß auch für $p_{O_2} \ge 10^{-2}$ bar diese Abhängigkeit ausgeprägter ist. Die IL für $p_{O_2} = 10^{-3}$ bar ist nicht, wie bei der Charge E29, zu höheren Feldern, sondern zu kleineren Feldern verschoben. Diese Unterschiede werden noch deutlicher wenn die Exponenten der angepaßten Funktionen $\propto (1 - (T/T_c)^2)$

$$f_3\left(\frac{T}{T_c}\right) \propto \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right)^{46}$$
, (5.3)

$$f_4\left(\frac{T}{T_c}\right) \propto \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right)^{52}$$
 und (5.4)

$$f_5\left(\frac{T}{T_c}\right) \propto \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right)^{61}$$
 (5.5)

betrachtet werden. Der Exponent für die IL der bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-2} bar getemperten Probe ist gegenüber den Daten für $p_{O_2} = 10^{-1}$ bar um mehr als 10% erhöht. Auch hier ändert sich für $t \gtrsim 0,25$ das Krümmungsverhältnis für f_3 und f_4 . f_5 zeigt ein anderes Verhalten.

Abschließend zu den Betrachtungen der IL der bei unterschiedlichem Sauerstoff-Partialdruck getemperten Proben sind noch einmal die Ergebnisse der Chargen E29 und E33 für $p_{O_2} = 10^{-2}$ bar und 10^{-3} bar in Abbildung 5.6 gegenübergestellt. Die Kristalle beider Chargen unterscheiden sich, wie in Kapitel 3.1.2 erläutert, in ihrem Sr/Ca-Verhältnis. Die Temperaturabhängigkeit der angepaßten Kurven f_1 bis f_5 wurde in den Gl. (5.1) bis (5.5) dargestellt. Die logarithmische Auftragung, die aus Gründen der Anschaulichkeit gewählt wurde, verdeutlicht, daß das Irreversibilitätsfeld von der reduzierten Temperatur nichtlogarithmisch abhängt. Die Anpassung der empirischen Kurven f_1 bis f_5 erreicht auch für kleine Irreversibilitätsfelder eine gute Übereinstimmung mit den Daten. Vergleichsweise ist in das Diagramm zusätzlich die höchste in [81] erhaltene IL für Bi2212-Einkristalle mit verschiedenen Sauerstoff-Partialdrucken eingetragen.

Form der Hysteresekurven

Im nächsten Schritt sollen die Hysterese-Kurven in Bezug auf Anomalien, d.h. einem Peakoder Fishtail-Effekt ähnliche Strukturen (siehe Kapitel 2.4.1), betrachtet werden. In Abbildung 5.7 sind Ausschnitte einiger Hysteresekurven für Bi2212-Einkristalle der Charge E29, getempert bei unterschiedlichen Sauerstoff-Partialdrucken, jeweils für verschiedene Temperaturen, gegenübergestellt. Die Kurven wurden dabei, aufgrund besserer Übersichtlichkeit,



Abb. 5.6: IL (logarithmische Auftragung) für Bi2212-Einkristalle der Charge E29 und E33, getempert bei unterschiedlichen Sauerstoff-Partialdrucken. Die Literaturdaten sind [81] entnommen. Im Einsatz sind die Daten dieser Arbeit noch einmal als Funktion der Temperatur gezeigt. Weitere Erläuterungen siehe Text.

nicht maßstabsgerecht aufgetragen, sondern teilweise mit den an den Kurven stehenden Faktoren multipliziert. Deshalb ist keine Einheit an der Ordinate notiert. Vergleichsweise sind in Abbildung 5.8, analog zu Abbildung 5.7, die Hysteresekurven für die Charge E33 aufgetragen.¹ In den Diagrammen sind Anomalien für beide Chargen, getempert bei einem Sauerstoff-Partialdruck $\geq 10^{-2}$ bar, erkennbar. Das Minimum befindet sich ca. bei einem externen Magnetfeld von 0,03 T. Werden die Einkristalle beider Chargen einer Wärmebehandlung bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-3} bar unterzogen, sind derartige Anomalien bis auf kleine Ungenauigkeiten im untersuchten Temperaturbereich nicht zu beobachten. Die Ausprägung der Anomalie ist weiterhin temperaturabhängig. Sie erreicht bei einer Temperatur von 25 K (Charge E29) bzw. 22,5 K (Charge E33) ein Maximum, während sie für die Temperaturen, die darüber und darunter liegen, weniger ausgeprägt ist bzw. gänzlich verschwindet.

Kritische Stromdichten

Im folgenden Kapitel sollen die Ergebnisse zur Feld- und Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte sauerstoffbeladener Bi2212-Einkristalle dargestellt werden, die aus Hysterese-Messungen bestimmt wurde (siehe Kapitel 4.2.2). Für einen direkten Vergleich

¹An der Probe der Charge E33 mit einem Sauerstoff-Partialdruck von 2 bar wurden keine Hysterese-Messungen durchgeführt.



Abb. 5.7: Hysteresekurven von Bi2212-Einkristallen der Charge E29 für unterschiedliche Sauerstoff-Partialdrucke und Temperaturen. Für die Sauerstoff-Partialdrucke von 2 bar, 10^{-1} bar und 10^{-2} bar sind jeweils die Kurven für 17,5 K, 25 K und 30 K (beginnend mit der obenliegenden Kurve) aufgetragen, für einen Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-3} bar die Kurven für 17,5 K, 20 K und 25 K (beginnend mit der obenliegenden Kurve). Die Zahlen an den Kurven bedeuten die Multiplikationsfaktoren.

der kritischen Stromdichten der bei unterschiedlichem Sauerstoff-Partialdruck getemperten Bi2212-Einkristalle der Chargen E29 und E33 war es unbedingt notwendig, den in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Geometriefaktor G (Gl. (4.13)) zu berücksichtigen, da die Einkristalle sich beträchtlich in Form und Größe unterscheiden. Es wurden Geometriefaktoren ermittelt, die um bis zu eine Größenordnung differieren (siehe Anhang B).

Im ersten Schritt sind in Abbildung 5.9 $j_c(H_{ex})$ -Kurven für verschiedenen Temperaturen exemplarisch für eine der Proben aufgetragen. Die für diesen Bi2212-Einkristall (Charge E33, getempert bei $p_{O_2} = 10^{-1}$ bar) beobachtete Abnahme der kritischen Stromdichte mit der Temperatur kann ebenso für die Einkristalle, die bei Sauerstoff-Partialdrucken von 10^{-2} bar und 10^{-3} bar getempert wurden, sowie bei den entsprechenden Einkristallen der Charge E29 (hier auch für $p_{O_2} = 2$ bar) festgestellt werden. Diese starke Temperaturabhängigkeit wird auch verdeutlicht in dem ermittelten Wert $j_c(H_{ex} = 0)$, der sich beispielsweise in Abbildung 5.9 bei einer Temperaturänderung $\Delta T = 16$ K (von 16 K auf 30 K) auf 1/10 vermindert.



Abb. 5.8: Hysteresekurven von Bi2212-Einkristallen der Charge E33 für unterschiedliche Sauerstoff-Partialdrucke und Temperaturen. Für die Sauerstoff-Partialdrucke von 10^{-1} bar und 10^{-2} bar sind jeweils die Kurven für 15 K, 22,5 K und 25 K (beginnend mit der obenliegenden Kurve) aufgetragen, für einen Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-3} bar die Kurven für 7,5 K, 10 K und 15 K (beginnend mit der obenliegenden Kurve). Die Zahlen an den Kurven bedeuten die Multiplikationsfaktoren.



Abb. 5.9: Kritische Stromdichte in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld für verschiedene Temperaturen. Es wurde ein Bi2212-Einkristall der Charge E33 bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10⁻¹ bar getempert. Der Einsatz zeigt einen Ausschnitt der Daten. Die gestrichelten Linien stellen Anpassungen nach Gl. (5.6) dar.

Bei einer genaueren Betrachtung der Kurvenformen fällt zunächst die Anomalie im Temperaturbereich zwischen 20 K und 30 K auf, die bereits bei der Auftragung der reinen Hysteresekurven (Kapitel 5.1.2) bemerkt wurde. Die Ausprägung dieser Anomalie zeigt sich auch in den j_c -Kurven als temperaturabhängig. Die Anomalie wird in allen Kurven für Proben der Chargen E29 und E33 außer bei einem Temper-Sauerstoffpartialdruck von 10^{-3} bar detektiert (Abbildung 5.10). Hierbei wurde für $p_{O_2} = 10^{-3}$ bar der Charge E29 ein Temperaturbereich zwischen 10 K und 25 K untersucht und bei dem gleichen Sauerstoff-Partialdruck der Charge E33 ein Temperaturbereich zwischen 7 K und 15 K.

Die Magnetfeldabhängigkeit der j_c -Kurven kann mittels zweier einfacher Zusammenhänge beschrieben werden, deren Anpassung an jeden $j_c(H_{ex})$ -Datensatz für jede untersuchte Temperatur vorgenommen wurde. Zum einen wurde eine exponentielle Abhängigkeit [150] verwendet, die sich nach

$$j_c = j_{c_0} \cdot \exp\left(-\frac{\mu_0 H_{ex}}{B_0}\right) \tag{5.6}$$

ergibt, wobei j_{c_0} die kritische Stromdichte mit B = 0 darstellt und B_0 die Stärke der Magnet-



Abb. 5.10: Kritische Stromdichte in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld für verschiedene Temperaturen. Es wurde ein Bi2212-Einkristall der Charge E29 bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10⁻³ bar getempert.

feldabhängigkeit beschreibt. Zum anderen kann eine der Gleichung

$$j_c = j_{c_0} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\mu_0 H_{ex}}{B_0}}$$
(5.7)

entsprechende Anpassung vorgenommen werden [151]. Dabei haben die Parameter j_{c_0} und B_0 die gleiche Bedeutung wie die Parameter des Zusammenhangs 5.6.

Für die exponentielle Abhängigkeit 5.6 kann jeweils eine bessere Übereinstimmung zwischen gemessener und angepaßter Kurve erzielt werden, mit Ausnahme der Probe der Charge E33 für $p_{O_2} = 10^{-3}$ bar. Eine exponentielle Anpassung ist in Gestalt der gestrichelten Linien in Abbildung 5.9 dargestellt. Die Anpaßparameter aller $j_c(H_{ex})$ -Kurven sind tabellarisch in Anhang C.1 aufgelistet².

Nun sollen die vom äußeren magnetischen Feld abhängigen j_c -Kurven für die gleichen Chargen, getempert bei unterschiedlichen Sauerstoff-Partialdrucken, gegenübergestellt werden. Für die Einkristalle der Charge E29 sind die kritischen Stromdichten für Temperaturen von 17,5 K, 25 K und 30 K³ in Abbildung 5.11 gezeigt. Zu erkennen ist in den Diagrammen eine deutliche Abhängigkeit der kritischen Stromdichte vom Sauerstoff-Partialdruck bei der

²In [46] wurde gezeigt, daß die Anpaßparameter j_{c_0} und B_0 für verschiedene Hysteresemaxima unterschiedliche Werte liefern.

³Für einen Bi2212-Einkristall, getempert bei einem p_{O_2} von 10^{-3} bar wurde bei einer Temperatur von 30 K keine Hysteresekurve gemessen.

Wärmebehandlung. Insbesondere ist die kritische Stromdichte für $p_{O_2} = 10^{-3}$ bar zu deutlich kleineren Werten verschoben. Diese Verschiebung tritt bei höheren Temperaturen noch stärker zutage. Die kritischen Stromdichten für Sauerstoff-Partialdrucke von 10^{-2} bar und 10^{-1} bar liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit bei ähnlichen Werten. Dies gilt im weitesten Sinne auch für den Einkristall der Charge E29, der bei $p_{O_2} = 2$ bar getempert wurde. Für niedrige Temperaturen liegen die j_c -Werte geringfügig unterhalb bzw. für höhere Temperaturen geringfügig oberhalb der kritischen Stromdichten für $p_{O_2} = 10^{-2}$ bar. Das Minimum der Anomalie, das für die $p_{O_2} = 10^{-2}$ bar, 10^{-1} bar und 2 bar auftritt, verschiebt sich mit steigendem Sauerstoff-Partialdruck zu höheren Feldern (um ca. 15 mT zwischen 10^{-2} bar und 2 bar) und zu höheren kritischen Stromdichten.



Abb. 5.11: Kritische Stromdichten in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld für verschiedene Sauerstoffpartialdrucke für Bi2212-Einkristalle der Charge E29. Der Zahlenwert an der Kurve für 10⁻³ bar, 25 K, bedeutet ein Faktor, mit dem die Kurve multipliziert wurde, um die hier gezeigte Darstellung zu ermöglichen.

Werden die feldabhängigen kritischen Stromdichten für die Charge E33 und unterschiedliche Sauerstoff-Partialdrucke (Abbildung 5.12) betrachtet, so ist eine noch stärkere Ausprägung der Temperdruck-Abhängigkeit zu beobachten. Die $j_c(H_{ex})$ -Kurven weisen mit sinkendem p_{O_2} eine geringere Steigung auf. Das Minimum der Anomalie ist wiederum mit steigendem p_{O_2} um einige mT zu höheren Feldern, jedoch zu kleineren kritischen Stromdichten verschoben.



Abb. 5.12: Kritische Stromdichten in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld für verschiedene Sauerstoffpartialdrucke für Bi2212-Einkristalle der Charge E33. Der Zahlenwert an der Kurve 10⁻³ bar, 15 K, bedeutet ein Faktor, mit dem die Kurve multipliziert wurde, um die hier gezeigte Darstellung zu ermöglichen.

Bei einem direkten Vergleich der feldabhängigen, kritischen Stromdichten beider Chargen, der für verschiedene p_{O_2} und Temperaturen in Abbildung 5.13 exemplarisch aufgetragen wurde, ergeben sich folgende Beobachtungen. Für einen Sauerstoffpartialdruck von 10^{-3} bar bei der Wärmebehandlung ist die kritische Stromdichte der Charge E33 deutlich (bis 2 Größenordnungen) kleiner als die der Charge E29. Für $p_{O_2} = 10^{-2}$ bar und 10^{-1} bar werden kritische Stromdichten in derselben Größenordnung gemessen. Jedoch zeigt die $j_c(H_{ex})$ -Kurven der Charge E33 einen steileren Verlauf, sodaß die kritische Stromdichte der Charge E33 für kleine Felder oberhalb der Kurve der Charge E29 liegt und bei höheren Feldern unterhalb dieser Kurve. Der Abszissenwert des Anomalie-Minimums ergibt sich als unabhängig von der Chargenwahl.



Abb. 5.13: Gegenüberstellung der kritische Stromdichten der Chargen E29 und E33 in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld für verschiedene Temperaturen und Sauerstoff-Partialdrucke. Der Zahlenwert an der Kurve E33, 10^{-3} bar, 10 K, bedeutet ein Faktor, mit dem die Kurve multipliziert wurde, um die hier gezeigte Darstellung zu ermöglichen.

Zum Abschluß der Betrachtungen über die kritische Stromdichte soll nun noch die Temperaturabhängigkeit im Mittelpunkt stehen. Sie wurde aus den isothermen Magnetisierungsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelt, wie dies in Kapitel 4.2.2 beschrieben ist. Zunächst werden in Abbildung 5.14 die $j_c(T)$ -Kurven exemplarisch für einen Einkristall der Charge E29 aufgetragen, der bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-3} bar getempert wurde. Wie alle anderen untersuchten sauerstoffbehandelten Bi2212-Einkristalle zeigt dieser Kristall ein sublineares Verhalten. Das bedeutet, daß, wenn der erste und der letzte Punkt der Kurve mit einer Gerade verbunden werden, die gemessene Kurve unterhalb dieser Gerade liegt. Dabei sinkt j_c mit höherem angelegten Magnetfeld. Eine exponentielle Abhängigkeit läßt sich nicht an die Kurven anpassen.



Abb. 5.14: Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte für einen Bi2212-Einkristall der Charge E29, getempert bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10⁻³ bar. Es sind die Daten für verschiedene angelegte Magnetfelder gezeigt. Im Einsatz sind die Daten noch einmal logarithmisch aufgetragen.

In Abbildung 5.15 sind die kritischen Stromdichten in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur T/T_c für Einkristalle der Charge E29, getempert bei verschiedenen Sauerstoff-Partialdrucken, für $\mu_0 H_{ex} = 0,1$ T verglichen. Oberhalb von $T/T_c = 0,175$ fallen alle Kurven zusammen, wobei die kritische Stromdichte für den Kristall mit $p_{O_2} = 10^{-3}$ bar sogar noch bei geringfügig höheren Werten als für die Kristalle mit den höheren Partialdrucken liegt. Dies ist besonders gut in der logarithmischen Auftragung (Einsatz) zu erkennen. Unterhalb von $T/T_c = 0,175$ unterscheiden sich die kritischen Stromdichten für die Kristalle getempert bei den verschiedenen Sauerstoff-Partialdrucken um bis zu einen Faktor von ca. 3,5 . Dabei wird die höchste kritische Stromdichte ($\mu_0 H_{ex} = 0,1$ T) von $1,02\cdot10^{10}$ Am⁻²

für die Probe gemessen, deren Wärmebehandlung unter einem Sauerstoff-Partialdruck von 2 bar durchgeführt wurde. Die Kurvenform entspricht wiederum einem (z.T. stark) sublinearen, nichtlogarithmischen Verlauf. Äquivalente Beobachtungen können auch für andere äußere Magnetfelder von bis zu 1 T gezeigt werden. Für die Charge E33 sind die entspre-



Abb. 5.15: Temperaturabhängigkeit (normiert auf die Sprungtemperatur) der kritischen Stromdichte für Bi2212-Einkristalle der Charge E29, getempert bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken. Im Einsatz sind die Daten noch einmal logarithmisch aufgetragen.

chenden $j_c(T/T_c)$ -Abhängigkeiten für verschiedene Sauerstoff-Partialdrucke in Abbildung 5.16 dargestellt. Hier ergibt sich ein anderes Bild. Unterhalb von $T/T_c = 0,25$ werden für $p_{O_2} = 10^{-2}$ bar die höchsten kritischen Stromdichten gemessen. Der höchste j_c -Wert liegt hier bei $1,2\cdot10^{10}$ Am⁻² (ebenfalls $\mu_0 H_{ex} = 0,1$ T). Oberhalb von $T/T_c = 0,25$ liegen die beiden Kurven für $p_{O_2} = 10^{-2}$ bar und 10^{-1} bar innerhalb der Fehlergrenzen übereinander. Die Kurve für einen Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-3} bar ist für den gesamten gemessenen Temperaturbereich um mehr als eine Größenordnung unter der Kurve für $p_{O_2} = 10^{-1}$ bar zu finden. Die Kurvenverläufe können wiederum als sublinear und nichtlogarithmisch charakterisiert werden. Für externe angelegte Magnetfelder von bis zu 1 T ergeben sich äquivalente Meßergebnisse.

Einen direkten Vergleich der Temperaturabhängigkeiten der kritischen Stromdichten beider Chargen E29 und E33 zeigen die Abbildungen 5.17 und 5.18 für Sauerstoff-Partialdrucke von 10^{-3} bar bzw. 10^{-1} bar. Die Einkristalle der Charge E29 liefern für $p_{O_2} = 10^{-3}$ bar bei allen aufgetragenen externen Magnetfeldern um etwa eine Größenordnung höhere kritische Stromdichten als die Einkristalle der Charge E33. Demgegenüber liegen die kritischen Stromdichten für höhere Sauerstoff-Partialdrucke (hier 10^{-1} bar) für beide Chargen bei un-



Abb. 5.16: Temperaturabhängigkeit (normiert auf die Sprungtemperatur) der kritischen Stromdichte für Bi2212-Einkristalle der Charge E33, getempert bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken. Im Einsatz sind die Daten noch einmal logarithmisch aufgetragen.

gefähr gleichen Werten, bezogen auf die reduzierte Temperatur T/T_c . Bei kleinen T/T_c werden sogar geringfügig höhere j_c für die Charge E33 gemessen. Abbildung 5.18 kann auch entnommen werden, daß die Kurven für die Charge E33 etwas stärker gekrümmt sind, als die entsprechenden Kurven der Charge E33.

5.1.3 Messungen der Relaxation der Magnetisierung

Die zeitabhängigen Messungen der Magnetisierung wurden wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben durchgeführt und ausgewertet. Die nach dem Kim-Anderson-Modell bestimmten Aktivierungsenthalpien Q_0 für die Bi2212-Einkristalle der Chargen E29 und E33, getempert bei unterschiedlichem Sauerstoff-Partialdruck, sind in Abbildung 5.19 als Funktion der Temperatur dargestellt. Die nach Gl. (4.21) ermittelten Aktivierungsenthalpien für beide Chargen und alle untersuchten Sauerstoff-Partialdrucke liegen im gleichen Bereich zwischen 10 meV und 40 meV. Dabei wurde ein Temperaturbereich zwischen 5 und 20 K zugrunde gelegt. Außerdem weisen alle Kurven mit Ausnahme derjenigen für die Charge E33, $p_{O_2} = 10^{-3}$ bar die gleiche Steigung von ca. 1,65 meVK⁻¹ auf. Die erwähnte Kurve besitzt etwa die doppelte Steigung. Desweiteren ist kein wesentlicher Unterschied zwischen der Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenthalpien für beide Chargen, getempert bei dem jeweiligen Sauerstoff-Partialdruck, ersichtlich.

Aus den Relaxationsdaten wurden anhand GI. (4.22) und (4.23) die Relaxationsraten R er-



Abb. 5.17: Vergleich der Temperaturabhängigkeit (normiert auf die Sprungtemperatur) der kritischen Stromdichte für Bi2212-Einkristalle der Charge E29 (offene Symbole) und E33 (gefüllte Symbole), getempert bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10⁻³ bar. Es sind die Daten für verschiedene angelegte Magnetfelder gezeigt. Im Einsatz sind die Daten noch einmal logarithmisch aufgetragen.



Abb. 5.18: Analog zu Abbildung 5.17 für einen Sauerstoffpartialdruck von 10^{-1} bar.



Abb. 5.19: Aktivierungsenthalpien in Abhängigkeit von der Temperatur für Bi2212-Einkristalle der Charge E29 (offene Symbole) und E33 (gefüllte Symbole), getempert bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken. Es wurde jeweils ein Magnetfeld von $\mu_0 H_{ex} = 0.5$ T angelegt.

mittelt. In Abbildung 5.20 sind die Relaxationsraten für die Einkristalle der Charge E29 als Funktion der Temperatur für verschiedene Sauerstoff-Partialdrucke dargestellt. Im Einsatz sind die Werte noch einmal über der reduzierten Temperatur aufgetragen. Dabei wurden die Relaxationsraten nach einer Zeit von 5000 Sekunden betrachtet. Diese Zeit wurde exemplarisch für die Bestimmung der Relaxationsrate nach einer langen Zeit gewählt, da die Relaxationsrate für Zeiträume dieser Größenordnung konstant bleibt.

Für alle Sauerstoff-Partialdrucke ist zunächst ein Anstieg der Relaxationsrate zu beobachten, der mit sinkendem p_{O_2} wächst. Es ist außerdem eine Erhöhung dieses Anstiegs mit der Temperatur zu erkennen, ausgenommen bei den Punkten bei 20 K für $p_{O_2} = 10^{-2}$ bar und 2 bar. Hier knicken die Kurven ab und die Relaxationsraten liegen wieder bei niedrigeren Werten. Für $p_{O_2} = 10^{-3}$ bar werden höhere Relaxationsraten als für $p_{O_2} \ge 10^{-2}$ bar registriert.

Ein ähnliches Verhalten der Relaxationsraten wird auch für die Charge E33 beobachtet, insbesondere für $p_{O_2} = 10^{-1}$ bar bzw. $p_{O_2} = 10^{-2}$ bar (Abbildung 5.21). Demgegenüber fällt die Relaxationsrate für $p_{O_2} = 10^{-3}$ bar mit der Temperatur zunächst leicht und für den letzten ermittelten Wert stark. Eine direkte Gegenüberstellung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten beider Chargen bei $p_{O_2} = 10^{-3}$ bar enthält Abbildung 5.22. Hier sind deutlich die unterschiedlichen Vorzeichen der Steigungen beider Kurven sichtbar.



Abb. 5.20: Abhängigkeit des Relaxationsrate R von der Temperatur für Bi2212-Einkristalle der Charge E29, getempert bei verschiedenen Sauerstoff-Partialdrucken.



Abb. 5.21: Abhängigkeit des Relaxationsrate R von der Temperatur für Bi2212-Einkristalle der Charge E33, getempert bei verschiedenen Sauerstoff-Partialdrucken.



Abb. 5.22: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten R der Chargen E29 und E33 für $p_{O_2} = 10^{-3}$ bar.

5.2 Bi2212-Einkristalle mit kolumnaren Defekten sowie Inhomogenitäten

In den folgenden drei Kapiteln sind die Meßergebnisse zur kritischen Temperatur, der kritischen Stromdichte und der Relaxation der Magnetisierung für die Bi2212-Einkristalle mit kolumnaren Defekten (hergestellt durch Bestrahlung mit schweren Ionen) bzw. mit Inhomogenitäten (hergestellt durch eine Wärmebehandlung) dargestellt. Die verwendeten Probenbezeichnungen mit den zugehörigen Herstellungs- und Behandlungsparametern sind in der Tabelle 5.1 zusammengefaßt. Wie in der Tabelle verdeutlicht ist, können die Ergebnisse für die Einkristalle vor und nach der Bestrahlung und nach der Wärmebehandlung direkt verglichen werden, da sie jeweils am gleichen Einkristall durchgeführt wurden. Dabei bedeutet die Verwendung des Ausdrucks "nach der Wärmebehandlung" bzw. "nach dem Temperschritt" immer, daß vorher an dem Kristall auch eine Bestrahlung mit schweren Ionen vorgenommen wurde. Die Ergebnisse werden in den Kapiteln 6.2 und 6.3 diskutiert.

5.2.1 Bestimmung der kritischen Temperatur

Für die Bestimmung der kritischen Temperatur T_c wurde, wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität untersucht. Abbildung 5.23 zeigt die Sprungtemperaturen für die mit unterschiedlichen Fluenzen bestrahlten Einkristal-

	Bezeich-		Bestrahlung mit schweren lonen		Wärmebeh. bei
Bezeich-	nung des			_	660°C
nung	Kristalls	Charge	Fluenz (cm $^{-2}$)	B_{Φ} (T)	an Luft (min)
E29B1u	E29B1	E29	_	—	—
E29B1b	E29B1	E29	1.10^{10}	0,2	—
E29B1t	E29B1	E29	1.10^{10}	0,2	30
E29B3u	E29B3	E29	_	-	—
E29B3b	E29B3	E29	5·10 ¹⁰	1	—
E29B3t	E29B3	E29	$5 \cdot 10^{10}$	1	30
E29B2u	E29B2	E29	_	—	—
E29B2b	E29B2	E29	1.10 ¹¹	2	_
E29B2t	E29B2	E29	1·10 ¹¹	2	30

Tabelle 5.1: Bezeichnungen und Herstellungsparameter der unbestrahlten, bestrahlten und wärmebehandelten Bi2212-Einkristalle.

le sowie für die anschließend ausgelagerten Einkristalle. Im Diagramm zu erkennen ist eine Abnahme der kritischen Temperatur um wenige Kelvin mit steigender Dichte der kolumnaren Defekte. Werden die bestrahlten Bi2212-Einkristalle ausgelagert, tritt wiederum eine Erhöhung von T_c um wenige Kelvin ein. Die kritischen Temperaturen liegen dabei in einem Bereich von 86,5 K bis 83,5 K nach der Bestrahlung und bei 87,5 K bis 86 K nach der Wärmebehandlung.

Es sollen nun zusätzlich die Suszeptibilitätsmessungen genauer betrachtet werden. Abbildung 5.24 veranschaulicht die Temperaturabhängigkeit des Realteils χ' nach der Bestrahlung bzw. nach der Wärmebehandlung. Dabei wurde die Temperatur auf die Sprungtemperatur normiert. Es ist deutlich erkennbar, daß die Kurve nach der Wärmebehandlung steiler abfällt als zuvor, also nach der Bestrahlung der Einkristalle. Derartige Beobachtungen werden auch für Kristalle registriert, die mit einer anderen Ionendichte bestrahlt wurden.

5.2.2 Hysterese-Messungen

Bestimmung des Irreversibilitätslinien

Analog zu den Bi2212-Einkristallen mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt wurde für die mit schweren Ionen bestrahlten und getemperten Einkristalle ebenso isotherme Hysterese-Messungen durchgeführt. Zunächst sollen die anhand des in Kapitel 4.2.2 erläuterten Verfahrens ermittelten IL betrachtet werden. Abbildung 5.25 zeigt die IL der mit unterschiedli-



Abb. 5.23: Kritische Temperaturen T_c von Bi2212-Einkristallen der Charge E29, bestrahlt mit schweren Ionen verschiedener Fluenz bzw. nach der Wärmebehandlung.



Abb. 5.24: Realteil der magnetischen Suszeptibilität des Kristalls E29B3 nach der Bestrahlung bzw. nach der Wärmebehandlung. Die Temperatur wurde auf die kritische Temperatur normiert.

chen Fluenzen bestrahlten Bi2212-Einkristalle der Charge E29 im Vergleich zu einem unbestrahlten Einkristall derselben Charge. Die Kurven der bestrahlten Einkristalle, die im Dia-



Abb. 5.25: Irreversibilitätslinien (logarithmische Auftragung) von Bi2212-Einkristallen der Charge E29, die mit schweren Ionen bestrahlt wurden. Zum Vergleich ist eine IL eines unbestrahlten Einkristalls dargestellt. Die Temperatur wurde jeweils auf die kritische Temperatur normiert.

gramm zu sehen sind, können in drei Teilbereiche eingeteilt werden. Für kleine Temperaturen erscheint zunächst ein Bereich, der analog zur IL für den nicht bestrahlten Einkristall proportional $(1 - t^2)^p$ steil abfällt. Dies ist besonders deutlich für die Kurve mit $B_{\Phi} = 0,2$ T zu erkennen. Danach folgt ein Plateau-ähnliches Verhalten der IL für die bestrahlten Einkristalle. Dieses Plateau liegt proportional zu B_{Φ} bei höheren Irreversibilitätsfeldern. Die IL der bestrahlten Bi2212-Einkristalle ist in diesem Bereich deutlich erhöht. Es werden Irreversibilitätsfelder von bis zu 1 T bei $0,6T_c$ für $B_{\Phi} = 2$ T erreicht. Empirisch wurden die Kurven der Funktion $A \cdot (5T/T_c - 1)^{-\frac{2}{3}}$ angepaßt, wobei der Faktor A der Kurven mit $B_{\Phi} = 1$ T bzw. 2 T genau mit B_{Φ} skaliert, d.h. die Kurve für $B_{\Phi} = 2$ T liegt genau bei dem doppelten Wert wie die Kurve für $B_{\Phi} = 1$ T. Zu Beginn eines dritten Bereichs ist bei einer Temperatur um $0,6T_c$ ein starkes Abknicken in den IL zu beobachten. Für die IL mit einem Äquivalenzfeld von $B_{\Phi} = 2$ T läßt sich hier eine exponentielle T/T_c -Abhängigkeit anpassen. Die Anpaßfunktionen sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

Der nächste Abschnitt beschäftigt sich mit den Änderungen in der IL, wenn die mit verschiedenen Fluenzen bestrahlten Einkristalle der Wärmebehandlung unterzogen werden. Die Abbildungen 5.26 bis 5.28 zeigen die IL für die Einkristalle mit verschiedenen Defektdichten.



Abb. 5.26: Irreversibilitätslinien (logarithmische Auftragung) des Einkristalls E29B1 ($B_{\Phi} = 0,2$ T) der Charge E29 nach der Bestrahlung bzw. der Wärmebehandlung. Vergleichsweise ist außerdem die IL eines unbehandelten Bi2212-Einkristalls eingetragen. Im äußeren Diagramm wurde die Temperatur auf die Sprungtemperatur normiert und das Irreversibilitätsfeld logarithmisch aufgetragen. Das Diagramm im Einsatz zeigt die Daten in Abhängigkeit von der Temperatur und nicht logarithmisch. Hier ist der Bereich kleinerer Temperaturen besser zu erkennen.



Abb. 5.27: Irreversibilitätslinien für den Einkristall E29B3 ($B_{\Phi} = 1$ T), analog zu 5.26.

Kristall	Anpaßfunktionen		
E29 unbestrahlt	$\propto (1-(rac{T}{T_c})^2)^{46}$		
E29B1b	$\propto (1-(rac{T}{T_c})^2)^{46}$ (1. Bereich)		
	$\propto (5rac{T}{T_c}-1)^{-2/3}$ (2. Bereich)		
E29B3b	$\propto (5rac{T}{T_c}-1)^{-2/3}$ (2. Bereich)		
E29B2b	$\propto (5rac{T}{T_c}-1)^{-2/3}$ (2. Bereich)		
	$\propto \exp(23,3\cdot-(rac{T}{T_c}))$ (3. Bereich)		

Tabelle 5.2: Anpaßfunktionen für die Daten in Abbildung 5.25.

Der Vergleich der IL vor und nach der Wärmebehandlung läßt erkennen, daß bei niedrigen Temperaturen eine leichte ($B_{\Phi} = 0,2$ T) bzw. deutliche ($B_{\Phi} = 1$ T, $\Delta(\mu_0 H_{irr}) = 0,7$ T bei 15 K) Erhöhung der IL gemessen wurde. Eine derartige Erhöhung der IL ist in der Kurve für $B_{\Phi} = 2$ T nicht zu sehen. Zum anderen kann eine deutliche Abflachung des Plateaus beobachtet werden, das in den Kurven vor der Wärmebehandlung aufgetreten ist. Das Abknicken der IL im Temperaturbereich um $0,6T_c$ wird nicht beobachtet.

Form der Hysteresekurven

Die Hysteresekurven der bestrahlten Bi2212-Einkristalle sowie der bestrahlten und ausgelagerten Einkristalle weisen keine Anomalien und eine ausgesprochen symmetrische Form auf, die der Hysteresekurve in Abbildung 4.5 ähnelt. Die einzige Ausnahme bilden hier die Hysteresekurven des Einkristalls E29B1 bei einer Temperatur von 42 K und 47,5 K, die in Abbildung 5.29 gezeigt sind. Es sind Anomalien in beiden Hysteresekurven zu erkennen, d.h. beide Hysteresekurven zeigen einen Nulldurchgang der zweiten Ableitung bei $\mu_0 H_{ex} \approx \pm 0,03$ T. Dieser Wendepunkt ist besonders deutlich für die Kurve der Temperatur von 47,5 K zu erkennen. Die Anomalie ist jedoch nicht so stark ausgeprägt, daß ein lokales Minimum und ein lokales Maximum zu beobachten sind.

Kritische Stromdichten

Nach dem in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Verfahren wurde aus den Hysteresekurven die Magnetfeldabhängigkeit der kritischen Stromdichte ermittelt. Im folgenden Kapitel soll die Feld- und Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte als Funktion der Defektdichte und im Vergleich vor und nach einer Auslagerung der bestrahlten Bi2212-Einkristalle untersucht werden.

In Abbildung 5.30 und Abbildung 5.31 sind die $j_c(H_{ex})$ -Kurven bei einer Temperatur von 20 K



Abb. 5.28: Irreversibilitätslinien für den Einkristall E29B2 ($B_{\Phi} = 2$ T), analog zu 5.26.

für verschiedene Defektdichten nach der Bestrahlung bzw. nach der Wärmebehandlung gegenübergestellt. In den beiden Diagrammen ist sowohl vor als auch nach der Wärmebehandlung eine deutliche Zunahme der kritischen Stromdichte mit dem Äquivalenzfeld erkennbar. Die kritischen Stromdichten liegen für kleine äußere Magnetfelder nach der Bestrahlung bei höheren Werten. Vor der Wärmebehandlung werden bei 20 K für $B_{\Phi} = 2$ T Stromdichten $j_c(H_{ex} = 0)$ von ca. $5 \cdot 10^{10}$ Am² erreicht, nach der Wärmebehandlung für den gleichen Kristall E29B2 ein $j_c(H_{ex} = 0)$ von ca. $1, 6 \cdot 10^{10}$ Am². Für alle Kurven wird eine Abnahme von j_c mit dem Magnetfeld beobachtet, wobei der Verlauf der Kurven bei kleinen Magnetfeldern als annähernd linear betrachtet werden kann.

Im nächsten Schritt sollen die kritischen Stromdichten $j_c(H_{ex})$ nach der Bestrahlung und nach der Wärmebehandlung direkt verglichen werden. Die Abbildungen 5.32 und 5.33 enthalten die Daten bei verschiedenen Temperaturen für die Defektdichten, die einem Äquivalenzfeld von B_{Φ} von 0,2 T bzw. 2 T nach der Bestrahlung entsprechen. Die kritische Stromdichte nach dem Temperschritt ist für alle Defektdichten und Temperaturen bei kleinen Feldern kleiner als die kritische Stromdichte vor dem Temperschritt. Die j_c -Kurven in Abbildung 5.32 bei 20 K zeigen jedoch eine bemerkenswerte, geringfügige Erhöhung der kritischen Stromdichte bei $\mu_0 H_{ex} \ge 0,5$ T nach dem Temperschritt. Dies ist in dem linken oberen Diagramm der Abbildung 5.32 deutlich zu erkennen. Eine derartige j_c -Erhöhung konnte für den Einkristall E29B1 ebenfalls für eine Temperatur von 15 K und 17,5 K sowie für den Einkristall E29B3 für eine Temperatur von 15 K nachgewiesen werden. Bei höheren Temperaturen bzw. für den Einkristall E29B2 liegt die kritische Stromdichte nach der Wärmebehandlung stets bei kleineren Werten verglichen mit den Daten nach der Bestrahlung. Betrachtet man die in den Diagrammen veranschaulichten Kurven genauer, dann fällt auf, daß sich die Ma-



Abb. 5.29: Hysteresekurven des Einkristalls E29B1 ($B_{\Phi} = 0,2$ T) bei einer Temperatur von 42 K bzw. 47,5 K.



Abb. 5.30: Kritische Stromdichten in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld für Bi2212-Einkristalle bestrahlt mit schweren Ionen für unterschiedliche Äquivalenzfelder. Die Isothermen wurden bei 20 K gemessen.



Abb. 5.31: Kritische Stromdichten in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld für Bi2212-Einkristalle nach der Auslagerung. Die Isothermen wurden bei 20 K gemessen.

gnetfeldabhängigkeit für beide Defektdichten verglichen mit der jeweiligen Kurve vor der Auslagerung mit der Temperatur ändert. Demgegenüber bleibt der Quotient

$$\frac{j_c(\mu_0 H_{ex} = 0, \text{nach Bestrahlung})}{j_c(\mu_0 H_{ex} = 0, \text{nach Auslagerung})}$$
(5.8)

annähernd konstant. Er nimmt für den Einkristall E29B1 einen Wert von ca. 2 und für den Einkristall E29B2 einen Wert von ca. 4 an. Es wird nun wie in Kapitel 5.1.2 versucht, die Magnetfeldabhängigkeit der kritischen Stromdichte anhand der beiden Gesetze 5.6 und 5.7 anzupassen. Derartige Anpassungen sind in Gestalt der schmalen Linien in Abbildung 5.32 und 5.33 eingetragen, der Übersichtlichkeit halber nur für die Kurven nach der Wärmebehandlung. Die Anpaßfunktionen und die -parameter können den Tabellen in Anhang C.2 entnommen werden. Hierbei ist festzuhalten, daß, bis auf wenige Ausnahmen, die exponentielle Abhängigkeit 5.6 eine bessere Anpassung für die gemessenen Kurven darstellt. Wird nun der Quotient

$$\frac{B_0(\text{vor dem Temperschritt})}{B_0(\text{nach dem Temperschritt})}$$
(5.9)

für die Anpassung nach GI. (5.6) als Funktion der Meßtemperatur aufgetragen (siehe Abbildung 5.34), dann ist eine deutliche Erhöhung dieses Quotienten mit der Temperatur zu beobachten. Dies ist gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Magnetfeldabhängigkeit der kritischen Stromdichte nach dem Temperschritt. Der Quotient liegt für einige Temperaturwerte unterhalb von 1. Diese Werte können für den Einkristall E29B3 genau mit den Tempe-



raturen identifiziert werden, bei denen die kritische Stromdichte bei höheren Feldern nach der Wärmebehandlung größer wird als nach der Bestrahlung (ohne Wärmebehandlung).

Abb. 5.32: Vergleich der kritische Stromdichten in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld für den Einkristall E29B1 bestrahlt bzw. ausgelagert. Die Isothermen wurden bei Temperaturen von 20 K, 37 K und 47,5 K gemessen. Die Anpassungen erfolgten anhand von GI. (5.6). Die linke obere Abbildung beinhaltet eine vergrößerte Darstellung der rechten oberen Abbildung.



Abb. 5.33: Vergleich der kritische Stromdichten in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld für den Einkristall E29B2 bestrahlt bzw. ausgelagert. Die Isothermen wurden bei Temperaturen von 20 K, 30 K und 40 K gemessen. Die Anpassungen erfolgten anhand von Gl. (5.6).



Abb. 5.34: Quotient (5.9) in Abhängigkeit von der Temperatur für Bi2212-Einkristalle mit verschiedenen Äquivalenzfeldern (bezogen auf die Äquivalenzfelder vor der Auslagerung).

Abschließend zu den Betrachtungen der kritischen Stromdichte soll nun deren Temperaturabhängigkeit genauer untersucht werden. Die Abbildungen 5.35 und 5.36 zeigen die kritische Stromdichte der Einkristalle E29B1 und E29B2 als Funktion der Temperatur nach der Bestrahlung mit schweren Ionen. Diese Daten wurden, wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, aus den $j_c(\mu_o H_{ex})$ -Kurven für verschiedene Temperaturen berechnet. Für die Probe mit dem Äquivalenzfeld von 0,2 T ist nur für äußere Magnetfelder von 0,05 T und 0,1 T (E29B1) ein nahezu linearer Verlauf der $j_c(T)$ -Kurve bis 40 K zu beobachten. Bei höheren Feldern zeigen die Daten ein sublineares Verhalten. Demgegenüber lassen die Daten in Abbildung 5.36 (E29B2) eine bis zu höheren Feldern reichende lineare Abhängigkeit der kritischen Stromdichte von der Temperatur erkennen für einen Temperaturbereich bis etwa 40 K, was der Darstellung in Abbildung 5.35 entspricht. Die gestrichelten Linien in Abbildung 5.35 stellen eine empirische exponentielle Anpassung $\propto \exp(T/T_0)$ dar, die jedoch nur für die Felder $\mu_0 H_{ex} = 0,2$; 0,25; 0,5 und 1 T angepaßt werden konnten. Eine derartige Anpassung konnte nicht für den Einkristall E29B2 vorgenommen werden.



Abb. 5.35: Kritische Stromdichte in Abhängigkeit von der Temperatur für den bestrahlten Einkristall E29B1. Die Anpassung erfolgte anhand einer exponentiellen Abhängigkeit (siehe Text).

Die sich nach der Wärmebehandlung ergebenden Temperaturabhängigkeiten der kritischen Stromdichte sind für die im vorherigen Abschnitt betrachteten bestrahlten Bi2212-Einkristalle in den Abbildungen 5.37 und 5.38 dargestellt. Deutlich ist eine ausgeprägtere sublineare Temperaturabhängigkeit im gegebenen Bereich zwischen 15 K und 45 K zu erkennen. Lineare Temperaturverläufe konnten nicht beobachtet werden. Die Anpassung anhand der im vorangegangenen Abschnitt erwähnten exponentiellen Abhängigkeit konnte für den Ein-


Abb. 5.36: Kritische Stromdichte in Abhängigkeit von der Temperatur für den bestrahlten Einkristall E29B2.

kristall E29B1 für die Kurven mit $\mu_0 H_{ex} = 0,2$; 0,25 und 0,5 T (siehe gestrichelte Linie in Abbildung 5.37) sowie für den Einkristall E29B2 für die Kurve mit $\mu_0 H_{ex} = 1$ T vorgenommen werden. Die Absolutwerte der kritischen Stromdichte nach dem Temperschritt sind bei gleichem Magnetfeld verglichen mit der Stromdichte vor dem Temperschritt kleiner. Dies gilt nicht für die Kurve für $\mu_0 H_{ex} = 1$ T des Einkristalls E29B1. Dort werden für den gesamten Temperaturbereich kritische Stromdichten in annähernd der gleichen Höhe gemessen.



Abb. 5.37: Kritische Stromdichte in Abhängigkeit von der Temperatur für den Einkristall E29B1 bestrahlt und ausgelagert. Die Anpassung erfolgte anhand einer exponentiellen Abhängigkeit (siehe Text).



Abb. 5.38: Kritische Stromdichte in Abhängigkeit von der Temperatur für den Einkristall E29B2 bestrahlt und ausgelagert. Die Anpassung erfolgte anhand einer exponentiellen Abhängigkeit (siehe Text).

5.2.3 Messungen der Relaxation der Magnetisierung

Aus den Relaxationsdaten wurden, wie in Kapitel 4.2.3 erläutert, die Aktivierungsenthalpien als Funktion der Temperatur bestimmt. Diese sind für die drei untersuchten Einkristalle in den Abbildungen 5.39, 5.40 und 5.41 dargestellt. Es werden in diesen Diagrammen die Aktivierungsenthalpien der unbehandelten Einkristalle, der mit schweren Ionen bestrahlten Einkristalle und der wärmebehandelten Einkristalle gegenübergestellt und über der Temperatur aufgetragen. Für den mit geringer Ionendichte bestrahlten Einkristall E29B1 ergeben sich für die Aktivierungsenthalpien und deren Temperaturabhängigkeit keine wesentlichen Änderungen nach der Bestrahlung bzw. nach dem Temperschritt gegenüber dem unbehandelten Zustand (siehe Abbildung 5.39). Dies gilt zum einen für die Werte der Aktivierungsenthalpien, die zwischen 18 meV und 40 meV liegen, und zum anderen für die Steigung der Kurven.

Mit zunehmendem Äquivalenzfeld (Abbildungen 5.40 und 5.41) zeigt sich, daß sich insbesondere die Aktivierungsenthalpien nach der Ionenbestrahlung bis auf das vierfache proportional zur Defektdichte erhöht sind. Die mittlere Steigung der Kurven bleibt jedoch mit etwa 1,5 meVK⁻¹ für alle Kristalle und Behandlungsschritte bis auf die Kurve für den Einkristall E29B2 nach der Bestrahlung gleich. Die Aktivierungsenthalpien nach dem Bestrahlungsschritt werden für die drei unterschiedlichen Defektdichten noch einmal gesondert in Abbildung 5.42 verglichen. Hier ist auch zu erkennen, daß für die Probe mit $B_{\Phi} = 2$ T die Aktivierungsenthalpie nicht mehr monoton mit der Temperatur steigt, sondern nach Erreichen eines Maximums von 0,11 eV zunächst fällt und danach wiederum ansteigt. Nach der Wärmebehandlung liegen die Aktivierungsenthalpien wieder bei deutlich niedrigeren Werten, wobei sie jedoch noch oberhalb der Kurve für den jeweils unbehandelten Kristall liegen. Ein Maximum ist in der Kurve nach der Wärmebehandlung nicht mehr vorhanden.



Abb. 5.39: Aktivierungsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur für den Einkristall E29B1, unbehandelt, bestrahlt und ausgelagert.



Abb. 5.40: Aktivierungsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur für den Einkristall E29B3, unbehandelt, bestrahlt und ausgelagert.



Abb. 5.41: Aktivierungsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur für den Einkristall E29B2, unbehandelt, bestrahlt und ausgelagert.



Abb. 5.42: Aktivierungsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur der Einkristalle E29B1, E29B3 und E29B2, bestrahlt mit schweren Ionen.

Zum Abschluß sollen die Relaxationsraten R nach 2500 Sekunden als Funktion der Temperatur für die verschiedenen Einkristalle E29B1, E29B3 und E29B2 betrachtet werden. Der Zeitraum von 2500 Sekunden wurde beispielhaft für lange Zeiträume nach Einschalten des Magnetfeldes gewählt. Wie bereits in Kapitel 5.1.3 erwähnt, ändert sich das Relaxationsverhalten in Zeiträumen dieser Größenordnung nicht grundlegend, die hier ermittelten Daten können bspw. auch mit den Daten des Kapitels 5.1.3 verglichen werden, wo ein Zeitraum von 5000 Sekunden zugrunde gelegt wurde. Zunächst sind in den Abbildungen 5.43, 5.44 und 5.45 die Relaxationsraten vor der Behandlung, nach der Bestrahlung und nach der Wärmebehandlung jeweils für jeden betrachteten Einkristall gegenübergestellt. Für den Einkristall E29B1 (Abbildung 5.43) fallen die drei Kurven im Rahmen der Meßgenauigkeit zusammen. Es ist ein Anstieg der Relaxationsrate mit der Temperatur zu beobachten. Für die Einkristalle E29B3 (Abbildung 5.44) und E29B2 (Abbildung 5.45) ist eine deutliche Absenkung der Relaxationsrate nach der Bestrahlung im Vergleich zur Kurve vor der Behandlung zu erkennen. Nach der Wärmebehandlung liegen die Relaxationsraten jeweils wieder bei höheren Werten, erreichen aber die Ausgangswerte (vor der Behandlung) nicht. Ebenso wie in Abbildung 5.43 ist ein Anstieg der Relaxationsrate mit der Temperatur zu sehen. Der Anstieg kann jeweils als nicht linear charakterisiert werden. Einige der Kurve weisen bei höheren Temperaturen einen Abknickpunkt auf, die Relaxationsrate sinkt hier plötzlich auf niedrige Werte. Beispielsweise wird für den Einkristall E29B3 in Abbildung 5.44 der Abknickpunkt nach der Bestrahlung bei einer Temperatur zwischen 35 K und 40 K beobachtet, während er nach der Wärmebehandlung zwischen 25 K und 30 K zu finden ist.



Abb. 5.43: Abhängigkeit der Relaxationsraten von der Temperatur für den Einkristall E29B1, unbehandelt, bestrahlt und getempert.



Abb. 5.44: Abhängigkeit der Relaxationsraten von der Temperatur für den Einkristall E29B3, unbehandelt, bestrahlt und getempert.



Abb. 5.45: Abhängigkeit der Relaxationsraten von der Temperatur für den Einkristall E29B2, unbehandelt, bestrahlt und getempert.

In den Diagrammen der Abbildung 5.46 und 5.47 sind die Relaxationsraten der drei Kristalle noch einmal direkt nach der Bestrahlung bzw. nach dem Temperschritt gegenübergestellt. Es wird jeweils deutlich, daß mit einer Erhöhung des Äquivalenzfeldes die Relaxationsraten-Kurven zu niedrigeren Werten verschoben werden. Diese Verschiebung erweist sich nach der Wärmebehandlung nicht als so ausgeprägt wie nach der Bestrahlung. In Abbildung 5.47 ist zu erkennen, daß der Abknickpunkt mit steigendem Äquivalenzfeld ebenfalls zu höheren Temperaturen verschoben wird, wobei auch in Abbildung 5.46 dies zumindest für die Einkristalle E29B3 und E29B2 angenommen werden kann, denn da bis zu einer Temperaturen auftreten.



Abb. 5.46: Gegenüberstellung der Relaxationsraten als Funktion der Temperatur der Einkristalle E29B1, E29B3 und E29B2 nach der Bestrahlung mit schweren Ionen.



Abb. 5.47: Gegenüberstellung der Relaxationsraten als Funktion der Temperatur der Einkristalle E29B1, E29B3 und E29B2 nach dem Temperschritt.

6 Diskussion

6.1 Bi2212-Einkristalle mit Punktdefekten

Um den Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die supraleitenden Eigenschaften in Bi2212-Einkristallen zu untersuchen, wurden mittels Selbstfluß-Verfahren (slow cooling) hergestellte Einkristalle mit unterschiedlicher Kationenstöchiometrie bei Sauerstoff-Partialdrucken zwischen 10⁻⁴ bar und 2 bar bei 400°C für 17 Stunden getempert. An diesen Proben wurden Messungen zur Sprungtemperatur, der IL, der kritischen Stromdichte, der Aktivierungsenthalpie und der Relaxationsrate durchgeführt.

In Kapitel 3.2.2 wurde anhand von Mikrosonden-Untersuchungen festgestellt, daß sich bei einer Partialdruckerhöhung von 10^{-4} bar auf 2 bar die Sauerstoffstöchiometrie von 8,10 auf 8,40 erhöht (bei einer Normierung von Bi+Sr+Ca+Cu=7) und die mittlere Cu-Valenz entsprechend von +2,06 auf +2,36 (bei der Annahme von Bi=+3, Sr=+2, Ca=+2 und O=-2). Da sich die Sprungtemperatur für diese Proben mit zunehmendem Sauerstoffgehalt erhöht, befindet sich die Zusammensetzung der Einkristalle im sogenannten "unterdotierten" Bereich. Dieser Bereich wird in der Literatur meist kleineren Sauerstoff-Stöchiometrie-Werten zugeordnet (z.B. bis 8,20 [31]), diese sind jedoch, wie schon in Kapitel 3.2.2 erwähnt, sehr stark abhängig von der Normierung. Hier eignet sich eine mittlere Cu-Valenz besser als die Sauerstoff-Stöchiometrie, die Änderung der Zusammensetzung durch den geänderten Sauerstoffgehalt zu beschreiben. Die Abhängigkeit der Cu-Valenz vom Sauerstoff-Partialdruck während der Wärmebehandlung wird als leicht parabolisch beobachtet (siehe Abbildung 3.6).

Weiterhin wurde in Kapitel 3.1.2 anhand von Mikrosonden-Untersuchungen gezeigt, daß sich das Sr/Ca-Verhältnis der Bi2212-Einkristalle in weiten Grenzen variieren läßt. Insbesondere weisen die Einkristalle der Charge E29 ein Sr/Ca-Verhältnis etwa 2,0; die Einkristalle der Charge E33 ein Sr/Ca-Verhältnis von etwa 1,3 und die Einkristalle der Charge E062 ein Sr/Ca-Verhältnis von etwa 2,3 auf (siehe Tabelle 3.3).

Wird die Sauerstoff-Stöchiometrie bei konstanter Kationenstöchiometrie und einem Sr/Ca-Verhältnis von etwa 2,0 (Charge E29) betrachtet, dann ist gegenüber der Vielzahl von Punktdefekten, die durch die Bi-Überstöchiometrie, die (Sr+Ca)-Unterstöchiometrie und die Modulationen hervorgerufen werden, die Änderung der Anzahl der durch die unterschiedliche Sauerstoff-Stöchiometrie erzeugten Defekte klein. Die Modulationen werden durch die Änderung des Sauerstoffgehaltes nicht beeinflußt [152]. Ebenso ist allein aus der Änderung der Sauerstoff-Stöchiometrie eine Änderung des Charakters (Dimensionalität o.ä.) der Defekte nicht zu erwarten. Unter diesen Annahmen kann verstanden werden, warum sich die Aktivierungsenthalpien und ihre Temperaturabhängigkeit für die unterschiedlichen Sauerstoff-Partialdrucke der Kristalle der Charge E29 (Sr/Ca \approx 2,0) nicht ändert. Die Erhöhung der "mittleren" Aktivierungsenthalpie mit der Temperatur kann vor dem Hintergrund einer Verteilung der Aktivierungsenthalpien interpretiert werden. Mit höherer Temperatur und damit höherer kinetischer Energie kT laufen durch kleine Enthalpien bestimmte Prozesse schneller ab. Bezogen auf das gleiche Zeitfenster werden also bei steigenden Temperaturen die höherenergetischen Ausläufer des Enthalpiespektrum abgetastet [52]. In diesem Zusammenhang soll auch darauf hingewiesen werden, daß das zur Bestimmung der Aktivierungsenthalpie verwendete Kim-Anderson-Modell (siehe Kapitel 4.2.3) eine lineare $U_{\text{eff}}(j)$ -Abhängigkeit voraussetzt, während andere Modelle, wie beispielsweise das Modell der kollektiven Flußverankerung eher andere $U_{\text{eff}}(j)$ -Abhängigkeit der Aktivierungsenthalpie muß mit dieser Einschränkung betrachtet werden.

6.1.1 Die kritische Temperatur

Bedeutsam für die Betrachtung der kritischen Temperatur sind die BiO-Schichten, die als Ladungsreservoir für die supraleitenden Ladungsträger der CuO-Schichten dienen [136]. Bei einer Zunahme des Sauerstoff-Gehalts wird nicht nur die Anzahl der Löcher verringert, sondern es erhöht sich auch der *c*-Achsen-Parameter [136]. Somit beeinflußt die Sauerstoffkonzentration nicht nur die absolute Lochkonzentration, sondern auch die Verteilung der Ladungsträger in den BiO-Schichten. Es findet eine Umverteilung der Ladungsträger statt. Desweiteren wird bei einer Erhöhung des *c*-Achsen-Parameters auch die Separation der Schichten vergrößert und somit auch die Separation zwischen CuO-Schichten und BiO-Schichten als Ladungsreservoir.

Die erwähnte Änderung der absoluten Ladungsträgerkonzentration sowie deren indirekte Änderung aufgrund der Umverteilung sind Ursachen für die Änderung der Sprungtemperatur. Zwischen einem Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-3} bar und einem Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-2} bar bei der Wärmebehandlung ist ein starker, fast sprunghafter Anstieg von T_c zu beobachten (siehe Abbildung 5.1). Dieser sprunghafte Anstieg geht nicht mit einem sprunghaften Anstieg in der Sauerstoff-Stöchiometrie bzw. der Cu-Valenz einher. Er könnte daher mit einer sprunghaften Strukturänderung bzgl. der *c*-Achsenlänge und Umverteilung verbunden sein.

Im Einsatz der Abbildung 5.3 ist zu erkennen, daß der Übergang in der Suszeptibilität mit sinkendem Sauerstoffgehalt flacher ausgeprägt ist. Auch hier kann der Grund in einer weniger optimalen Verteilung der Ladungsträger in der Struktur gesehen werden. Die Breite des Übergangs ist verknüpft mit der Sprungtemperatur einzelner Volumenanteile. Dies ist beispielsweise in der Gegenüberstellung von Suszeptibilitätsmessungen gemahlener und ungemahlener polykristalliner Proben zu erkennen [153]. Durch den Mahlprozeß werden die Körner einer polykristallinen Probe getrennt und die Korngrenzübergänge vergrößert, Poren eingeschlossen und Volumenanteile amorphisiert. Dies führt zu einer Änderung der Verteilung der kritischen Temperaturen im Volumen, d.h. zu einer Erhöhung des Volumenanteils an Bereichen mit niedriger Sprungtemperatur, und somit zu einem flacheren Abfall der Suszeptibilität. Für die in dieser Arbeit betrachteten Einkristalle kann analog die von der Änderung des *c*-Achsen-Parameters hervorgerufene Umverteilung der supraleitenden Ladungsträger betrachtet werden, die ebenfalls zu einer Änderung der Verteilung der kritischen Temperaturen im Volumen führt.

Bei der Charge E062 wurde ein Sr/Ca-Verhältnis von ca. 2,30 bestimmt, d.h. es sind gegenüber der Charge E29 einige Ca-Plätze durch Sr-Ionen besetzt. Bei der Charge E33 (Sr/Ca-Verhältnis 1,30) sind gegenüber der Charge E29 Sr-Plätze durch Ca-Ionen belegt. Werden nun die Ergebnisse für die kritischen Temperaturen und dem Abfall von χ' der Chargen miteinander verglichen, dann zeigt sich, daß sich die Kristalle mit einem Sr/Ca-Verhältnis von 2,00 und 2,30 sehr ähnlich verhalten. Die Charge E33 weicht demgegenüber jedoch ab.

Der Ionenradius von Sr (ca. 1,17 Å) ist größer als der Ionenradius von Ca (ca. 1,0 Å). Eine Substitution des einen Ions durch das andere Ion hat deshalb eine Verzerrung der Einheitszelle zur Folge. Diese Verzerrung unterscheidet sich, bezogen auf die *einzelnen* Schichten der Kristalle der Chargen E062 und E33, wenig. In den Einkristallen der Charge E33 sind etwa 0,13 Sr-Ionen durch Ca-Ionen pro SrO-Schicht ersetzt, in den Einkristallen der Charge E062 etwa 0,1 Ca-Ionen durch Sr-Ionen pro CaO-Schicht. In der Bi2212-Struktur (siehe Abbildung 2.1) liegen zwei SrO-Schichten, jedoch nur eine CaO-Schicht vor. Auch ist die Lage der Schichten in Bezug auf die CuO- und BiO-Schichten zu beachten. Die CaO-Schicht liegt zwischen den stark gekoppelten CuO-Schichten, während sich die SrO-Schichten zwischen den CuO-Schichten und den als Ladungsreservoir dienenden BiO-Schichten befinden. So läßt sich erklären, warum für die Charge E062 sowohl die Sauerstoffgehalt-Abhängigkeit der kritischen Temperatur als auch die Breite des χ' -Übergangs ähnlich denen der Charge E29 ist. Die geringen Strukturverzerrungen in der CaO-Schicht wirken sich demnach nicht wesentlich auf T_c aus.

Im Unterschied dazu haben Verzerrungen in den SrO-Schichten einen größeren Einfluß auf die Sprungtemperatur. Insbesondere ist der sprunghafte Anstieg zwischen $p_{O_2} = 10^{-3}$ bar und 10^{-2} bar bei der Charge E33 deutlich geringer ausgeprägt als für die Chargen E29 und E062. Wenn dieser Sprung, wie vermutet, insbesondere mit der Umverteilung der Löcher in den BiO-Schichten verbunden ist, dann muß angenommen werden, daß die Verzerrung in den SrO-Schichten dem entgegenwirkt. Die Lage der SrO-Schichten zwischen den CuO und den BiO-Schichten könnte eine derartige Vermutung rechtfertigen. Im Umkehrschluß kann die Änderung der Eigenschaften bei der Charge E33 als Indiz für den Einfluß der BiO-Schichten als Ladungsreservoir auf T_c gewertet werden. Der deutlich flachere Abfall der χ' -Kurve für niedrigere Sauerstoff-Partialdrucke, insbesondere für 10^{-3} bar kann wiederum durch eine andere Verteilung der Volumenanteile der kritischen Temperaturen erklärt werden.

Eine andere Erklärung für die Erniedrigung der kritischen Temperatur mit sinkendem Sauerstoff-Gehalt bzw. mit steigendem Ca-Gehalt könnte anhand der verstärkten Paarbrechung an Defekten erfolgen. Bereits in Kapitel 2.2.1 wurde erwähnt, daß aufgrund der d-Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters die Sprungtemperatur von der lokalen Dichte der Kristalldefekte abhängt. Da beispielsweise mit steigender Abweichung vom Verhältnis Sr/Ca=2 die Dichte der Defekte zunimmt, müßte die kritische Temperatur entsprechend erniedrigt sein. Da jedoch die Dichte der Defekte verglichen zu der Defektdichte der Charge E29 nicht wesentlich verändert ist (bei der Charge E33 ist nur ca. jedes 10. Sr-Ion mit einem Ca-Ion ersetzt) und der Defekt, der durch die Substitution eines Sr-Ions durch ein Ca-Ion lediglich aus einem an einer Stelle leicht verzerrten Kristallgitter besteht, scheint der Einfluß der Kationenstöchiometrie auf die Paarbrechung vernachlässigbar. Analoge Betrachtungen können auch für die Sauerstoff-Stöchiometrie angestellt werden.

Wie bereits festgestellt, ändert sich die Anzahl der Punktdefekte mit der Kationenstöchiometrie nicht wesentlich. Der Verlauf der Aktivierungsenthalpie für die Charge E33 unterscheidet sich ebenfalls nicht wesentlich von dem der Charge E29. Verwendet man die Interpretation im Zusammenhang mit einem Aktivierungsenthalpie-Spektrum, so führt der Einfluß der thermischen Aktivierung zu einer Abtastung ähnlicher Aktivierungsenthalpien. Nur für den Kristall der Charge E33, $p_{O_2} = 10^{-3}$ bar (Sr/Ca \approx 1,3) ist eine doppelte Steigung der $Q_0(T)$ -Kurve zu beobachten. Dies kann in einem geänderten Aktivierungsenthalpie-Spektrum begründet sein¹.

6.1.2 Verankerung von Flußlinien an Punktdefekten

In Kapitel 2.3.5 wurde erläutert, daß im Fall von vielen schwachen, zufällig verteilten, punktförmigen Haftzentren die Theorie der kollektive Flußlinienverankerung angewendet werden kann. Defekte, verursacht durch Sauerstoff-Leerstellen oder durch Substitution, können, analog zu Modulationen und anderen Punktdefekten, als derartige Haftzentren betrachtet werden [55,154]. Dabei ist es wichtig zu beachten, daß insbesondere die mikrostrukturellen Eigenschaften wie zufällige Verteilung, Dimensionalität der Defekte und mittlerer Abstand der Defekte in der Größenordnung von wenigen Vielfachen der Kohärenzlänge die Eigenschaften der kollektiven Flußverankerung bestimmen. Anhand der ermittelten kritischen Stromdichte-Werte, der starken Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte und der Paarbrechungsstromdichte j_0 kann vermutet werden, daß die Verankerung der Flußlinien tatsächlich anhand dieses Modells betrachtet werden kann.

Das thermisch unterstützte Flußkriechen bei einer kollektiven Verankerung ist deshalb ausgeprägt, weil die Flußlinie wenig Energie benötigt, um sich auf der Länge L_c von einer Gruppe von Haftzentren zur Nächsten zu bewegen. Dabei muß sich die neue Gruppe von Haftzentren von der alten Gruppe nur in einem Element, d.h. einem Haftzentrum, unterscheiden.

¹Bei diesen Betrachtung soll das Kim-Anderson-Modell gelten (siehe Seite 110).

Desweiteren ist, wie bereits in Kapitel 2.3.6 beschrieben, die Anisotropie bei BSCCO besonders ausgeprägt. Die thermische Aktivierung führt im Rahmen des LD-Modells dazu, daß die Flußlinien in den CuO- Schichten zu Pancake-Wirbel entkoppeln.

Um die Flußverankerung nun experimentell zu untersuchen, wurden zunächst Hysterese-Kurven als Funktion der Temperatur gemessen, um die kritische Stromdichte zu bestimmen. Das Verfahren, das im wesentlichen auf Annahmen des Bean'schen Modells beruht, wurde in Kapitel 4.2 ausführlich beschrieben. Da jedoch in der Probe ein Flußdichtegradient vorhanden ist, wie magnetooptische Messungen zeigen, wobei ein derartiger Flußdichtegradient nicht im Bean'schen Modell enthalten ist, ist strenggenommen die Annahme $j_c = \text{const.}$ des Bean'schen Modells nicht erfüllt. Außerdem ist, aufgrund der Zeit, die die Messung der Magnetisierung selbst benötigt, die Magnetisierung selbst einer Relaxation unterworfen, so daß die ermittelten kritischen Stomdichten eher einer unteren Annäherung an die wirkliche kritische Stromdichte entsprechen. Aufgrund gleicher Meßbedingungen eignen sich jedoch die aus der Hysteresekurve gewonnenen Stromdichten gut zu Vergleichen der Bi2212-Einkristalle untereinander, insbesondere durch die bei der Berechnung der kritischen Stromdichten erfolgte Berücksichtigung der Probengeometrie.

Die Magnetfeldabhängigkeiten der kritischen Stromdichte wurden für die Chargen E29 exemplarisch in den Abbildungen 5.9, 5.10 und 5.11 dargestellt. Deutlich sind die gegenüber der Paarbrechungsstromdichte geringen Werte der kritischen Stromdichte sowie ihre ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zu erkennen. Bei den folgenden Betrachtungen soll zunächst der Fishtail-Effekt vernachlässigt werden.

Die $j_c(H_{ex})$ -Abhängigkeit kann für die Charge E29 am besten über den exponentiellen Zusammenhang 5.6 angenähert werden. Auch für die Charge E33 kann die Magnetfeldabhängigkeit im wesentlichen mit dem exponentiellen Zusammenhang angenähert werden, mit Ausnahme des Einkristalls, der bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-3} bar getempert wurde. Für diesen Einkristall scheint das Kim-Modell 5.7 geeigneter zu sein, die Magnetfeldabhängigkeit zu beschreiben. Bei genauerer Betrachtung der beiden Modelle kann festgestellt werden, daß für $\mu_0 H_{ex} \ll B_0$ das Kim-Modell als Taylor-Entwicklung aus dem exponentiellen Zusammenhang 5.6 hervorgeht. Für kleine Flußdichten, d.h. klein gegen B_0 , beschreiben beide Gesetze die gleichen Abhängigkeiten. In diesem Bereich sind jedoch die Annahmen zur Bestimmung der kritischen Stromdichte aus den Magnetisierungsdaten (siehe Kapitel 4.2.2), insbesondere die Voraussetzung, daß der Fluß vollständig in die Probe eingedrungen sein muß, nicht gültig. Somit beschreiben die beiden Zusammenhänge 5.6 und 5.7 unterschiedliche $j_c(H_{ex})$ -Abhängigkeiten, wobei der Literatur keine physikalischen Interpretation der Gesetze und ihrer Anwendbarkeit sowie der beiden Größen j_{c_0} und B_0 zu entnehmen ist. Der Vollständigkeit halber sind jedoch im Anhang C.1 alle Anpaßparameter aufgelistet. Unabhängig von dem angewendeten Zusammenhang (5.6 und 5.7) verringern sich die Werte von j_{c_0} und B_0 mit der Temperatur.

Wird die kritische Stromdichte in Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet, dann fällt zunächst der stark sublineare Verlauf auf, der auch nicht mit einem exponentiellen Zusammenhang beschrieben werden kann. Dieser Verlauf kann anhand von starken Relaxationsprozessen erklärt werden, die mit steigender Temperatur zunehmen. In [43] wurde gezeigt, daß ohne Relaxation die $j_c(T)$ -Abhängigkeit für Supraleiter mit $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie mit einer ungefähr linearen Funktion beschrieben werden kann. Betrachtet man die $j_c(T)$ -Kurven in Bezug auf die Sauerstoff- und Kationenstöchiometrie, dann sind für die Charge E29 (Sr/Ca \approx 2,0) keine durch unterschiedliche Sauerstoff-Stöchiometrie hervorgerufenen Änderungen bei der Auftragung über T/T_c zu erkennen. Auch eine Änderung der Kationenstöchiometrie (Charge E33, Sr/Ca \approx 1,3) führt nicht zu einer Änderung der Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte. Wiederum bildet der Einkristall der Charge E33, $p_{O_2} = 10^{-3}$ bar, die Ausnahme. Diese $j_c(T)$ -Kurve liegt sehr deutlich unterhalb der übrigen Kurven.

Auch bei der Betrachtung der Relaxationsraten $-\frac{d(\ln M)}{d(\ln t)}$ zeigt der Einkristall E33, $p_{O_2} = 10^{-3}$ bar, ein anderes Verhalten (siehe Abbildungen 5.21 und 5.22). Während die Kurven für alle anderen Proben zunächst eine positive Steigung besitzen, ist die Steigung für diesen Einkristall über den gesamten gemessenen Temperaturbereich negativ. Eine Interpretation der Relaxationsdaten kann wiederum anhand des Modells mit einer Verteilung von Aktivierungsenthalpien vorgenommen werden. Wird die Relaxationsrate ausgewertet, so müssen zwei Prozesse betrachtet werden. Zum einen relaxiert die Magnetisierung (bzw. die Stromdichte) mit steigender Temperatur schneller, d.h. die Relaxationsrate steigt. Zum anderen werden jedoch, wie schon bei der Betrachtung der Aktivierungsenthalpien im vorherigen Kapitel erläutert, mit steigender Temperatur die hochenergetischeren Ausläufer des Aktivierungsenthalpiespektrums abgetastet, wenn das Zeitfenster konstant bleibt. Dies bedeutet, daß die Relaxationsrate fällt. Beide Prozesse sind demnach gegenläufig und werden von der Art und der Verteilung der Haftzentren und somit von den Aktivierungsenthalpie-Spektren bestimmt. Bezogen auf die hier vorgestellten Meßergebnisse für die Chargen E29 und E33 bedeuten diese Modellvorstellungen, daß für den Kristall E33, $p_{O_2}=10^{-3}$ bar, schon nach kleinen Zeiten (t < 5000 s) der Bereich erreicht ist, bei dem die Relaxationskurve durch das Spektrum bei höheren Aktivierungsenthalpien bestimmt ist. Bei allen anderen Kristallen wird dieser Bereich, der sich durch eine negative Steigung auszeichnet, bei 5000 s nicht oder erst bei höheren Temperaturen erreicht. Es ist somit zu erwarten, jedoch aus den vorliegenden Daten nicht quantitativ erfaßbar, daß die Verteilung der Aktivierungsenergie für die Probe E33, $p_{O_2} = 10^{-3}$ bar, sich von der der anderen Kristalle unterscheiden muß. Es ist vorstellbar, daß das Maximum der Verteilung zu kleineren Aktivierungsenthalpien verschoben ist.

Eine derartige Änderung der Eigenschaften beruht auf einer Änderung der Mikrostruktur, da sonst alle Parameter in den Messungen der Einkristalle konstant gehalten wurden. Insbesondere muß der geringe Sauerstoffgehalt des bei 10⁻³ bar getemperten Einkristalls und das Sr/Ca-Verhältnis einen Einfluß auf die Mikrostruktur besitzen. Dazu wird das im folgenden geschilderte Modell vorgeschlagen. Es ist in Abbildung 6.1 veranschaulicht.

Aufgrund der großen Gitterverzerrungen durch die Substitution von Sr und Ca sind bereits nach der Herstellung der Kristalle Defekte mit makroskopischer Dimension vorhanden (Ab-



Abb. 6.1: Modell zum Einfluß der Kationenstöchiometrie und der Sauerstoffstöchiometrie auf die Mikrostruktur von Bi2212-Einkristallen bei großen Abweichungen von einem Sr/Ca-Verhältnis von 2 und kleinen Sauerstoff-Partialdrucken (z.B. 0,001 bar). a) Es ist ein aufgrund von Gitterverzerrungen entstandenes Defektnetzwerk mit makroskopischer Dimension vorhanden. b) Wärmebehandlung bei niedrigen Sauerstoff-Partialdrucken. Die Pfeile deuten die Bewegungsrichtung der Sauerstoff-Atome, die sich von den defektreichen Bereichen wegbewegen, an. c) Aufgrund der Sauerstoff-Verarmung ist eine Korngrenzen-ähnliche Struktur mit makroskopischer Dimension entstanden. Diese "Korngrenzen" haben eine deutlich geringere kritische Stromdichte als die übrigen Bereiche.

bildung 6.1 a)), dies könnte beispielsweise ein Versetzungsnetzwerk sein, das sich über makroskopische Bereiche erstreckt. Diese Annahme wird unterstützt durch die Beobachtung, daß die Einkristalle der Charge E33 im Durchschnitt kleiner sind als die der Charge E29 und beim Zerbrechen in feinere Bestandteile zerbrechen. Diese Defekte haben aufgrund ihrer geringen Zahl und der makroskopischen Dimension keinen meßbaren Einfluß auf die Verankerung der Flußlinien. Während der Wärmebehandlung bei 10^{-3} bar verarmt der Einkristall an Sauerstoff. Die verarmten Regionen verteilen sich jedoch nicht gleichmäßig auf den Supraleiter, sondern diese Regionen befinden sich verstärkt in den Bereichen, in denen sich die oben erwähnten Defekte befinden. Anders ausgedrückt, bewegen sich die dem Gleichgewicht entsprechend verbliebenen Sauerstoff-Ionen auch in die Bereiche, die ihrem Gleichgewicht entsprechen, also in die defektfreien Bereiche (siehe Abbildung 6.1 b)). Somit entsteht eine einer polykristallinen Struktur mit Korngrenzen ähnliche Mikrostruktur, wobei die "Korngrenzen" die sauerstoffarmen Bereiche darstellen, die die supraleitenden Eigenschaften bestimmen (Abbildung 6.1 c)).

Anhand des im vorherigen Absatz geschilderten "Granularitätsmodells" können die besonders niedrigen Stromdichten des Einkristalls E33, $p_{O_2} = 10^{-3}$ bar erklärt werden, wobei die gemessene kritische Stromdichte durch die Dominanz der geringen kritischen Stromdichte der "Korngrenzen", also der sauerstoffverarmten, defektreichen Bereiche, bestimmt wird. Eine derartige geringe Stromdichte wurde bei granularen Strukturen in der Literatur häufig beobachtet [155]. Als Gründe für eine reduzierte Stromdichte über Korngrenzen gelten eine Reduktion des Ordnungsparameters durch strukturelle Unordnung in der Korngrenze oder Abweichungen der Korngrenzen-Stöchiometrie von der Stöchiometrie im Korn. Derartige strukturelle Veränderungen sind für die "Korngrenzen" des Modells ebenfalls vorstellbar.

Ebenso kann mit diesen Vorstellungen der breite Übergang (von $\chi' = 0$ auf $\chi' = -1$) in den Suszeptibilitätskurven erklärt werden. In der Nähe der "Korngrenzen" gibt es einen höheren Anteil am Volumen, der bei niedrigeren Temperaturen in den supraleitenden Zustand übergeht als im "Korngrenzen"-losen Kristall. Da jedoch die kritische Temperatur in den übrigen Gebieten sich von der kritischen Temperatur (bestimmt durch den absoluten Sauerstoff-Gehalt) des "Korngrenzen"-losen Kristalls nicht unterscheidet, bleibt der Abknickpunkt der Suszeptibilitätskurven, der hier mit der Sprungtemperatur identifiziert wird, gleich. Analog hierzu kann auch die Änderung der Verteilung der Aktivierungsenthalpien begründet werden.

Bei der Annahme, daß korngrenzenartige Strukturen im Einkristall existieren, ist es möglich, daß der magnetische Fluß entlang dieser Strukturen schneller in den Kristall eindringt als in die übrigen Bereiche. Damit ist eine Voraussetzung der Modellannahmen für die Berechnung der kritischen Stromdichte aus den Magnetisierungskurven nicht mehr erfüllt. Somit ist ein direkter Vergleich der anhand des in Kapitel 4.2.2 dargestellten Verfahrens ermittelten kritischen Stromdichten der Probe E33, 10⁻³ bar mit den übrigen Einkristallen nicht mehr korrekt.

Die oben erwähnten Gitterverzerrungen treten bei der Charge E29 mit einem Sr/Ca-Verhältnis von etwa 2 nicht auf, sodaß ein Defektnetzwerk nach der Einkristall-Herstellung nicht vorhanden ist. Somit ist die Entstehung einer "Granularität" nicht gegeben.

Während der Wärmebehandlung bei geringen Sauerstoff-Partialdrucken verarmen auch die Einkristalle der Charge E29 an Sauerstoff, was eine "moderate" Absenkung der Sprungtemperatur und der kritischen Stromdichte zur Folge hat. In diesem Fall wird lediglich durch die Abnahme des Sauerstoffgehalts und Umordnungsprozesse zwischen den Schichten die Anzahl der Ladungsträger geändert. Warum dies jedoch zwischen $p_{O_2} = 10^{-2}$ bar und 10^{-3} bar so sprunghaft geschieht, konnte nicht geklärt werden. Ebenso ist unklar, warum auch die Bildung der korngrenzenartigen Strukturen nach dem vorgeschlagenen Modell gerade bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-3} bar erfolgt.

Um die Vermutungen des vorgeschlagenen Modells zu bestätigen, könnten Beugungsmethoden oder TEM herangezogen werden. Desweiteren wäre es auch möglich, wie bereits oben erwähnt, die Strukturen anhand von magnetooptischen Messungen sichtbar zu machen, da der Fluß in die Korngrenzen-artigen Strukturen voraussichtlich schneller eindringt als in die übrigen Bereiche.

6.1.3 Die Irreversibilitätslinie

Die für die Einkristalle mit unterschiedlicher Kationen- und Sauerstoff-Stöchiometrie ermittelten IL sind in den Abbildungen 5.4, 5.5 und 5.6 aufgetragen. Die IL der Bi2212-Einkristalle verlaufen bereits bei sehr kleinen Feldern sehr steil [81]. Dies konnte anhand der in dieser Arbeit ermittelten Daten bestätigt werden.

In Abbildung 5.6 wurden zusätzlich Literaturdaten [81] aufgetragen. In der zitierten Veröffentlichung wurde festgestellt, daß mit zunehmendem Sauerstoffgehalt die IL zu höheren Feldern verschoben ist. Verglichen mit den in dieser Arbeit gemessenen Einkristallen sollte die Dotierung der in [81] untersuchten Einkristalle deutlich geringer sein und demnach die IL zu kleineren Feldern verschoben sein. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß die Sauerstoff-Stöchiometrie nicht der alleinige Parameter ist, der den Verlauf der IL beeinflußt. Bei einer Auftragung über T/T_c ist deutlich zu erkennen, daß die IL der Chargen E29 oder E33 entweder zu höheren bzw. zu niedrigeren Feldern verschoben ist. Beide Chargen besitzen, wie bereits erwähnt, eine unterschiedliche Kationenstöchiometrie.

In Kapitel 5.1.2 wurde die $H_{irr}(T)$ -Abhängigkeit empirisch durch Funktionen der Form $\left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right)^n$ beschrieben. Wie in der logarithmischen Auftragung erkennbar ist, gilt dieser empirische Zusammenhang auch noch sehr gut für hohe Temperaturen. Da jedoch der Exponent *n* stets hohe Werte annimmt, also viel größer als 2 bzw. 1,5 ist, verläuft die IL in dem betrachteten Temperaturbereich deutlich steiler, als die in [62] vorausgesagte Schmelzlinie der Pancake-Wirbel, wie sie in den Gl. (2.13) und (2.14) dargestellt sind. Die Ableitung der beiden Gleichungen erfolgte in der Veröffentlichung anhand des Lindemann-Kriteriums, wobei die mittlere thermisch aktivierte Auslenkung der Flußlinien, bestehend aus Pancake-Wirbeln, im Verhältnis zu der Linienspannung proportional zu einer konstanten Größe, der sogenannten Lindemann-Zahl [55] ist. Die unterschiedlichen Exponenten in den Gleichungen ergeben sich aufgrund der unterschiedlichen Linienspannungen bei elektromagnetischer Wechselwirkung der Pancake-Wirbel (Gl. (2.13)) und bei zusätzlicher Josephson-Wechselwirkung der Pancake-Wirbel (Gl. (2.14)). Da nun eine deutlich stärkere Temperaturabhängigkeit der IL zu beobachten ist, kann angenommen werden, daß die Linienspannung deutlich kleiner als in [62] anzusetzen ist.

Ungeachtet dessen legen jedoch die Ergebnisse dieser Arbeit nahe, daß die hohe Anisotropie der BSCCO die Ursache für die niedrige IL und die Verschiebung der IL mit der Dotierung ist. Zum einen wird der *c*-Achsen-Parameter sowohl durch die Sauerstoff-Stöchiometrie als auch durch die Kationenstöchiometrie beeinflußt. Zum anderen wird eine Verschiebung der IL für beide Chargen mit unterschiedlicher Kationenstöchiometrie beobachtet, was den Einfluß der im vorangegangenen Kapitel vorgeschlagenen Defektstruktur ausschließt. Die Verschiebung der IL bei einer Änderung der Sauerstoff-Dotierung könnte dadurch erklärt werden, daß mit sinkendem Sauerstoff-Gehalt die Anisotropie zunimmt und damit die Kopplung der CuO-Schichten abnimmt. Das Maß der Kopplung wird auch vom Sr/Ca-Verhältnis beeinflußt, da eine Substitution von Sr durch Ca oder umgekehrt ebenfalls den *c*-AchsenParameter verändert. Thermische Fluktuationen führen bei höheren Temperaturen zu einer Entkopplung der Flußlinien bei immer kleineren Feldern, sodaß eine effektive Verankerung der Flußlinien nicht mehr gewährleistet ist. Somit ist auch die ideale Gleichstromleitfähigkeit nicht mehr vorhanden.

6.1.4 Der Peak-Effekt

Wie bereits aus der Literatur bekannt und im theoretischen Teil (Kapitel 2.4.1) geschildert, tritt bei Proben mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt eine Anomalie in der Hysteresekurve und somit auch in der $j_c(T)$ -Abhängigkeit auf. Eine derartige Anomalie wird auch in dieser Arbeit beobachtet, wobei die Kationenstöchiometrie keinen Einfluß auf die Lage des Maximums und das Auftreten der Anomalie zeigt. Für Einkristalle beider Chargen, die bei einem Sauerstoff-Partialdruck von über 10^{-3} bar getempert wurden, wird die Anomalie bei dem jeweils analogen Temperaturwert beobachtet, bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-3} bar ist die Anomalie im gemessenen Temperaturbereich nicht vorhanden.

Über die Ursachen der Anomalie können anhand der vorliegenden Daten keine quantitativen Aussagen getroffen werden. Die Diskussion der vorangegangenen Kapitel läßt sowohl die Anisotropie als auch die angenommene Bildung korngrenzenartiger Strukturen als Grund ausscheiden, da sich Abhängigkeiten vom Sr/Ca-Verhältnis ergeben müßten. Insbesondere scheint eine Interpretation mit Hilfe eines Übergangs in der Dimensionalität der Flußlinien, das einige Autoren (z.B. [156]) benutzen, aufgrund der Anisotropie-Betrachtungen nicht sinnvoll. Da keine Oberflächenstrukturen bei den Einkristallen beobachtet wurden (siehe Kapitel 3.1.2), scheiden diese als Ursache (erwähnt von [157]) ebenfalls aus.

Plausibler scheint demgegenüber eine Erklärung von Erb et al. [77], die das Auftreten der Anomalie in YBCO-Einkristallen mit einer nicht zufälligen Verteilung der Sauerstoff-Ionen auf mikroskopischen Längenskalen (Cluster) in Verbindung bringen, die insbesondere bei Wärmbehandlungen bei niedrigen Temperaturen beobachtet wird. Eine anomale Erhöhung der kritischen Stromdichte in einem bestimmten Temperaturbereich resultiert nun daraus, daß dort die thermische Aktivierung der Flußlinien ausreichend ist, um sich der Clusterverteilung anzupassen. Für die in dieser Arbeit behandelten Einkristalle ist es vorstellbar, daß eine Clusterbildung nicht vom Sr/Ca-Verhältnis, sondern allein von der Anzahl und der Beweglichkeit der Sauerstoff-Ionen bei der Wärmebehandlung abhängig ist. Bei einem p_{O_2} von 10^{-3} bar ist demnach die Anzahl der Sauerstoff-Ionen nicht ausreichend, um Cluster zu bilden, während bei höheren p_{O_2} Cluster entstehen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß erstmals in dieser Arbeit an Bi2212-Einkristallen gezeigt werden konnte, daß neben der Sauerstoff-Stöchiometrie das Sr/Ca-Verhältnis, die supraleitenden Eigenschaften beeinflußt. Es wurde gezeigt, daß die gemessenen kritischen Stromdichten auf das Vorhandensein der kollektiven Flußverankerung hindeuten. Desweiteren wurde ein Modell vorgeschlagen, das die Entstehung von korngrenzenähnlichen Strukturen durch das Zusammenwirken von Kationen- und Sauerstoffstöchiometrie vorhersagt, die die kritische Stromdichte des Gesamtkristalls, ähnlich wie im Polykristall, wesentlich bestimmen. Die IL, die anhand der Entkopplung der Flußlinien erklärt werden, wird ebenfalls durch Sauerstoff- und Kationenstöchiometrie beeinflußt. Demgegenüber scheint das Auftreten des Peak-Effekts nicht von der Kationenstöchiometrie, sondern nur von der Sauerstoffstöchiometrie abhängig zu sein.

6.2 Bi2212-Einkristalle mit kolumnaren Defekten sowie Inhomogenitäten

Wie in den Kapiteln 3.3 und 3.4 beschrieben, wurden durch den Beschuß Bi2212-Einkristalle mit schweren Ionen und durch anschließende Auslagerung außerhalb des Homogenitätsbereichs von Bi2212 Defekte für die Verankerung von Flußlinien erzeugt. An diesen Kristallen wurden wiederum verschiedene Experimente zur Charakterisierung der supraleitenden Eigenschaften durchgeführt: Messungen zur Sprungtemperatur, der IL, der kritischen Stromdichte, der Aktivierungsenthalpie und der Relaxationsrate.

Die beiden im vorangegangenen Absatz genannten Kapitel beinhalten auch die Untersuchung der Mikrostruktur dieser Einkristalle, deren Ergebnisse kurz wiederholt werden sollen. Durch den Beschuß mit schweren Ionen entstehen kolumnare Defekte mit Durchmessern von 7 - 10 nm, die aufgrund unterschiedlicher Fluenzen in drei verschiedenen Dichten vorliegen. Die Auslagerung der bestrahlten Einkristalle bei 660°C führt zur Entstehung von Inhomogenitäten, die aus der Richtung der *a*, *b*-Ebenen des Bi2212-Einkristalls betrachtet, viereckige, leicht abgerundete Konturen aufweisen. Die Kantenlängen der Konturen betragen dabei wenige nm. Hierbei könnte es sich unter Berücksichtigung der Phasendiagramme und der XRD-Untersuchungen um CuO-Ausscheidungen handeln.

In den folgenden Unterkapiteln sollen zunächst die Ergebnisse zur kritischen Temperatur diskutiert werden. Danach wird auf die Schlußfolgerungen, die aufgrund der experimentellen Ergebnisse zur Verankerung der Flußlinien abgeleitet werden können, und abschließend auf die Ergebnisse zur IL für die bestrahlten und ausgelagerten Bi2212-Einkristalle eingegangen.

6.2.1 Kritische Temperatur

Wie in Kapitel 5.2.1 gezeigt, nimmt die kritische Temperatur der Einkristalle mit der Fluenz um wenige Kelvin ab. Nach der Auslagerung ist die kritische Temperatur jeweils demgegenüber wieder erhöht.

Bereits für die Einkristalle mit unterschiedlicher Sauerstoff-Konzentration wurde diskutiert, daß eine Veränderung der Sprungtemperatur in d-Wellen-Supraleitern auf eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration oder auf Paarbrechung an Defekten zurückgeführt werden

kann.

Durch die Bestrahlung mit schweren Ionen entstehen Defekte, die die Kristallstruktur, also die Konzentration der Ladungsträger in den Bereichen weit außerhalb der Defekte, nicht beeinflussen. In den Randbereichen der kolumnaren Defekte ist eine gerinfügige Änderung der Kristallstruktur durch den "thermal spike" nach der Bestrahlung denkbar. Innerhalb der kolumnaren Defekte wird die Struktur als amorph charakterisiert (siehe Kapitel 2.1.2), weshalb die strukturellen Voraussetzungen für die Entstehung eines supraleitenden Zustands innerhalb der kolumnaren Defekte nicht vorhanden sind.

Die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen zu den Inhomogenitäten (siehe Kapitel 3.4) und die Betrachtung des zugehörigen Temperatur-Konzentrations-Diagramms (Abbildung 2.3) führen zu der Annahme, daß die Inhomogenitäten CuO-Ausscheidungen darstellen. Diese CuO-Volumina können analog zu den amorphen Bereichen der kolumnaren Defekten nicht in den supraleitenden Zustand übergehen. Ob in den Randbereichen eine leicht veränderte Bi2212-Struktur vorliegt, da bei der Bildung von CuO-Ausscheidungen in den Randbereichen ein Bi-, Sr-, Ca- und O-Überschuß entstehen müßte, konnte nicht nachgewiesen werden. Weiterhin dürfte sich aber die Bi2212-Struktur weit außerhalb der ehemaligen kolumnaren Defekte bei einer Wärmebehandlung über einen Zeitraum von 30 Minuten bei 660°C wegen der geringen Diffusionsgeschwindigkeiten nicht wesentlich geändert haben. Allerdings wird aufgrund des nicht vollständig zu Inhomogenitäten umgebildeten Streifenkontrasts in den TEM-Bildern angenommen, daß sich bei der Wärmebehandlung neben den Inhomogenitäten auch die Bi2212-Struktur "zurück"-bildet.

Die kritische Temperatur wurde in dieser Arbeit anhand des Abknickpunktes des Realteils der Suszeptibilität bestimmt (siehe Kapitel 4.1.2). Demzufolge wurde als kritische Temperatur die maximale Temperatur bezeichnet, die in einem Volumenelement an einem beliebigen Ort des Einkristalls die Temperatur darstellt, bei der der Übergang in den supraleitenden Zustand erfolgt. Die hier als kritische Temperatur gemessene Größe kann also nicht als kritische Temperatur für das Volumen des gesamten Einkristalls betrachtet werden, sondern eher als ihr Maximum, das nur in bestimmten Volumenanteilen auftritt.

Da angenommen wurde, daß sich die Struktur der Bi2212-Phase, die sich zwischen den kolumnaren Defekten befindet, nicht ändert, kann auch angenommen werden, daß sich die kritische Temperatur dieser Bereiche durch die Bestrahlung nicht ändert. Somit wird auch das Maximum der Sprungtemperatur, das sich aus diesen Gebieten ergeben sollte, nicht verändert und der Grund für eine Verringerung von T_c sollte nicht in der Änderung der Ladungsträgerkonzentration liegen. Somit kommt als Ursache für die verringerte Sprungtemperatur nur die erhöhte Paarbrechung an den kolumnaren Defekten in Frage. Die Absenkung der Sprungtemperatur mit der Defektdichte kann so ebenfalls erklärt werden.

Nach der Wärmebehandlung nimmt aufgrund der Rekristallisation der amorphen Bereiche zwischen den Inhomogenitäten der Volumenanteil der Defekte ab, sodaß die Paarbrechungsraten abnehmen und somit die Sprungtemperatur wieder erhöht wird. Da wegen der Stabilität der Bi2212-Struktur bei 660°C eine Erhöhung der Sprungtemperatur aufgrund der Änderung der Ladungsträgerkonzentration nicht gegeben ist, kann der Mechanismus, daß die Sprungtemperatur von der lokalen Dichte der Kristalldefekte abhängt, als bestimmend für die Erhöhung der Sprungtemperatur nach der Wärmebehandlung angesehen werden.

Im letzten Abschnitt soll nun auf die Form der Suszeptibilitätskurven (Realteil) eingegangen werden. Wie bereits im Kapitel 6.1.1 erläutert, wird die Steilheit des Abfalls im Realteil der Suszeptibilität mit Volumenanteilen von Bereichen mit bestimmter Sprungtemperatur in Verbindung gebracht. Die Kurven in Abbildung 5.24 zeigen einen Abfall der Suszeptibilität über einen kleineren Temperaturbereich nach der Wärmebehandlung. Somit ist anzunehmen, daß der Volumenanteil mit geringerer Sprungtemperatur durch den Temperschritt abgenommen hat. Volumenanteile, bei denen der Übergang in den supraleitenden Zustand bei geringeren Temperaturen stattfindet, können Bereiche am Rand der kolumnaren Defekte bzw. der Inhomogenitäten sein. Wie bereits erläutert, ist hier die Bi2212-Kristallstruktur und somit die Ladungsträgerdichte verändert. Aus den Suszeptibilitätskurven läßt sich demnach schlußfolgern, daß sich die Bi2212-Struktur durch die Wärmebehandlungen zurückgebildet hat. Diese Schlußfolgerung wird durch die mittels TEM beobachtete Neubildung von Bi2212 in den ehemals amorphen Bereichen belegt. Dieses Ergebnis ist unabhängig von der Dichte der kolumnaren Defekte bzw. der Inhomogenitäten, da das in Abbildung 5.24 dargestellte Verhalten für jede verwendete Fluenz beobachtet wird.

6.2.2 Verankerung der Flußlinien an kolumnaren Defekten

Wie bereits im Grundlagen-Kapitel 2.4.2 behandelt, kann bei Anwesenheit einer korrelierten Unordnung, also bei Vorhandensein von kolumnaren Defekten, die Verankerung von Flußlinien anhand des Bose-Glas Modells beschrieben werden. Wesentlich für die Betrachtung der Flußverankerung mit diesem Modell ist die Eigenschaft der kolumnaren Defekte, eine ähnliche Struktur wie die Flußlinien zu besitzen. Deshalb stellen sie sehr effektive Verankerungszentren dar, insbesondere wenn das externe magnetische Feld, wie in dieser Arbeit, parallel zu den kolumnaren Defekten ausgerichtet ist.

Die Höhe der kritischen Stromdichte der Supraleiter wird, wenn das äußere Magnetfeld das untere kritische Magnetfeld H_{c1} überschreitet, durch die Verankerung der Flußlinien bestimmt. Die kritische Stromdichte wurde in dieser Arbeit durch die Messung der Magnetisierung ermittelt. Diese nach den Ausführungen in Kapitel 4.2 bestimmte kritische Stromdichte ist jedoch nur eine Näherung der tatsächlichen kritischen Stromdichte (siehe auch die Erläuterung dazu in Kapitel 6.1.2). Dennoch eignen sich die berechneten Werte gut, die Flußverankerung im Vergleich mit den anderen in dieser Arbeit untersuchten Proben zu charakterisieren.

Die Stromdichten für die bestrahlten Einkristalle nehmen Werte an, die bis zu eine Größenordnung unterhalb von j_0 , der Paarbrechungsstromdichte, liegen (vgl. Tabelle 2.1 und Abbildung 5.30). Dabei ist die kritische Stromdichte von der Defektdichte abhängig, wobei der Bi2212-Einkristall mit der höchsten Defektdichte die höchsten Werte der kritischen Stromdichte aufweist. Wie bereits in anderen Arbeiten gezeigt [85,97,158] und im Bose-Glas Modell theoretisch untermauert, wirken die kolumnaren Defekte als effektive Verankerungszentren und verschieben die kritische Stromdichte zu höheren Werten, insbesondere bei hohen Temperaturen und großen äußeren Magnetfeldern.

Wird die aus den Magnetisierungsdaten ermittelte Temperaturabhängigkeit betrachtet, so wird bei niedrigen Temperaturen und kleinen äußeren Magnetfeldern ein annähernd linearer Verlauf beobachtet, wie er in [43] vorhergesagt und ebenfalls gemessen wird. Dabei werden in [43] Betrachtungen anhand der quasiklassischen oder der Ginzburg-Landau-(GL) Theorie für auf wohlorientierte SrTiO₃-Substrate aufgewachsene, jedoch eine hohe Defektdichte aufweisende YBCO-Schichten vorgenommen. Nach [159] tritt ein stark sublinearer Verlauf nur dann auf, wenn eine starke Relaxation und somit eine deutliche Verringerung der kritischen Stromdichte durch thermische Aktivierung vorliegt. Es kann somit geschlossen werden, daß eine thermische Aktivierung durch die effektive Verankerung an den kolumnaren Defekten bei niedrigen Temperaturen und kleinen äußeren Magnetfeldern stark unterdrückt ist.

Die Daten zur Aktivierungsenthalpie zeigen, abhängig von der Defektdichte, eine deutliche Erhöhung der Aktivierungsenthalpie gegenüber der der unbehandelten Einkristalle. Zusammen mit der deutlich gestiegenen kritischen Stromdichte kann geschlußfolgert werden, daß die Verankerung der Flußlinien effektiver erfolgt, d.h. daß eine höherer Energiebetrag aufgewendet werden muß, um die Flußlinien von den kolumnaren Defekten zu entankern. In Bezug auf das schon erwähnte Modell des Aktivierungsenergie-Spektrums kann eine andere Zusammensetzung des Aktivierungsenthalpie-Spektrums mit höheren Aktivierungsenthalpien bei niedrigeren Temperaturen geschlußfolgert werden. Dies begründet die gestiegenen Aktivierungsenthalpien. Warum die Aktivierungsenthalpie mit der Temperatur steigt, wurde bereits in Kapitel 6.1.2 erläutert². Dieser Anstieg ist für die Einkristalle mit $B_{\Phi} = 0,2$ T und $B_{\Phi} = 1$ T analog zum Anstieg der selben Einkristalle vor der Bestrahlung. Dies bedeutet, daß die temperaturbedingte Änderung des Relaxationsverhaltens analog verläuft und die thermische Aktivierung der Flußlinien im untersuchten Temperaturbereich Mechanismen unterliegt, die zur gleichen Änderung der Temperaturabhängigkeit führen. Für den Einkristall mit $B_{\Phi} = 2 \text{ T}$ ist ein anderes Verhalten der Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie zu beobachten (Abbildung 5.41). Eine Erklärung für diese Änderung des Verhaltens konnte nicht gefunden werden. Da sich jedoch der Einkristall E29B2 lediglich in der Dichte der kolumnaren Defekte von den Einkristallen E29B1 und E29B3 unterscheidet, ist es naheliegend, daß in dieser Eigenschaft eine Ursache für das veränderte $Q_0(T)$ -Verhalten vermutet werden kann.

Die Relaxationsraten $d(\ln M)/d(\ln t)$ der bestrahlten Einkristalle zeigen mit zunehmender Defektdichte eine zunehmende Absenkung gegenüber den Relaxationsraten der selben Kristalle im unbehandelten Zustand. Auch hier könnte wiederum eine geänderte Zusammensetzung des Aktivierungsenthalpie-Spektrums in Richtung eines größeren Anteils höher-

²Es wird die Gültigkeit des Kim-Anderson-Modells angenommen (siehe Seite 110).

er Aktivierungsenthalpien die Ursache für die geänderten Relaxationsraten darstellen. Der Verlauf der Relaxationsraten-Kurven wurde bereits in Kapitel 6.1.2 erläutert.

Das Auftreten einer Anomalie-ähnlichen Struktur in der Magnetisierungskurve bei Temperaturen von 42 K bzw. 47,5 K wird lediglich bei dem Einkristall mit $B_{\Phi} = 0,2$ T beobachtet. Dabei tritt kein ausgeprägtes Maximum in der Magnetisierung mit steigendem äußeren Magnetfeld sondern lediglich ein Wendepunkt in der Kurve auf, wobei sich diese Struktur in einem Magnetfeld-Bereich erstreckt, der auch für das Auftreten des Peak-Effekts relevant ist. Aufgrund der geringen Dichte der kolumnaren Defekte werden Flußlinien stärker als bei den Bi2212-Einkristallen mit einer höheren Defektdichte an anderen Defekten, z.B. Sauerstoff-Leerstellen-Cluster verankert sein.

In allen übrigen Magnetisierungskurven der mit schweren Ionen bestrahlten Bi2212-Einkristalle wurde analog zu [158] ein Verschwinden der Anomalie beobachtet. Ebenso wie in dem genannten Zitat kann geschlußfolgert werden, daß die kolumnaren Defekte die Verankerung der Flußlinien nach der Bestrahlung bestimmen und der Anteil der Punktdefekte und Versetzungen an der Verankerung vernachlässigbar ist. Somit werden auch die Charakteristiken der Verankerung an diesen Defekten wie die Anomalie in der Magnetisierungskurve unterdrückt.

6.2.3 Verankerung der Flußlinien an Inhomogenitäten

Nach der Wärmebehandlung der Bi2212-Einkristalle mit kolumnaren Defekten liegen Inhomogenitäten vor, die den Flußlinien in ihrer Struktur nicht mehr ähneln. Zwar erscheinen die Inhomogenitäten wie an Perlenschnüren aufgereiht (siehe Kapitel 3.4.2), sind jedoch gegeneinander deutlich versetzt entlang der *a*, *b*-Ebene. Somit kann das Modell des Bose-Glases nicht mehr angewendet werden. Ebenso kann von einer korrelierten Verankerung im engeren Sinne nicht mehr gesprochen werden.

Zunächst sollen die Daten zur kritischen Stromdichte betrachtet und mit den kritischen Stromdichten der Einkristalle mit kolumnaren Defekten verglichen werden. Für auftretenden Fehler bei der Bestimmung der kritischen Stromdichte gilt das im vorherigen Kapitel Gesagte. Ein Vergleich der Daten vor und nach der Wärmebehandlung ist jedoch deshalb sehr genau, da die Messungen an den gleichen Kristallen durchgeführt wurden.

Die für die Bi2212-Einkristalle mit Inhomogenitäten ermittelten kritischen Stromdichten liegen nicht wesentlich niedriger als die Stromdichten der Einkristalle mit kolumnaren Defekten. Wenn eine Anpassung nach Gl. (5.6) vorgenommen wird, die auch den Verlauf der $j_c(H_{ex})$ -Kurven gut wiedergeben kann, und die Anpaßparameter mit den Anpaßparametern der Bi2212-Einkristalle mit kolumnaren Defekten vergleicht, dann bleibt der Quotient (5.8) annähernd konstant, während sich der Quotient (5.9) (siehe Kapitel 5.2.2) mit der Temperatur ändert. Diese Temperaturänderung ist in Abbildung 5.34 aufgetragen. Diese Auftragung macht deutlich, daß sich die Magnetfeldabhängigkeit der kritischen Stromdichte durch die Wärmebehandlung vor allem bei Temperaturen größer 25 K deutlich ändert. Bei Temperaturen kleiner als 25 K ergibt sich der Quotient (5.9) für den Einkristall mit $B_{\Phi} = 0,2$ T zu Werten kleiner als 1 (außerdem auch für einen Wert für den Einkristall mit $B_{\Phi} = 2$ T) und deshalb fällt die Kurve $j_c(H_{ex})$ nach der Wärmebehandlung nicht so steil ab wie vor der Wärmebehandlung. Somit ergibt es sich für den Einkristall mit $B_{\Phi} = 0,2$ T, daß für Temperaturen bis zu etwa 25 K die kritische Stromdichte für hohe äußere Magnetfelder nach der Wärmebehandlung oberhalb der kritischen Stromdichte vor der Wärmebehandlung liegt (siehe Abbildung 5.32), obwohl $j_c(H_{ex} = 0)$ vor der Wärmebehandlung bei höheren Werten zu finden ist. Dieses Verhalten nimmt mit steigender Temperatur ab. Auch für die Einkristalle mit Defektdichten von $B_{\Phi} = 1$ T und 2 T wird beobachtet, daß für hohe äußere Magnetfelder und niedrige Temperaturen die Kurven für die kritischen Stromdichten sich vor und nach der Wärmebehandlung einander annähern. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten soll im Zusammenhang mit der Irreversibilitätslinie in Kapitel 6.2.4 erläutert werden.

Die Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte zeigt für die Bi2212-Einkristalle mit Inhomogenitäten für den betrachteten Temperatur- und Magnetfeldbereich ein sublineares Verhalten. Das lineare Verhalten, das für die Einkristalle mit kolumnaren Defekten beobachtet wird, ist für die Einkristalle mit Inhomogenitäten nicht vorhanden. In den Abbildungen 5.37 und 5.38 wurden einige Kurven anhand einer $\propto \exp(T/T_0)$ -Abhängigkeit angepaßt. Die Gleichung stellt eine rein empirische Gesetzmäßigkeit dar.

Die sublineare Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte läßt vermuten, daß eine starke Relaxation der Magnetisierung erfolgt ist [159]. Diese nimmt mit steigender Temperatur zu. Ausgehend von einer linearen Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte führt dies zu einer konkaven Krümmung der Kurve. Diese Krümmung ist für die Einkristalle nach der Wärmebehandlung größer als nach der Bestrahlung, woraus ein stärkerer Einfluß der thermischen Aktivierbarkeit nach der Wärmebehandlung folgt.

Werden die gemessenen Aktivierungsenthalpien betrachtet, so fällt auf, daß die für die Einkristalle mit Inhomogenitäten gemessenen Kurven oberhalb der Kurven für die jeweils unbehandelten Einkristalle und unterhalb der Kurven für die jeweils bestrahlten Einkristalle liegen (Abbildungen 5.39, 5.40 und 5.41) und in etwa die gleiche Steigung besitzen. Für den Einkristall mit $B_{\Phi} = 0,2$ T unterscheiden sich die Kurven kaum.

Wird die bei der Betrachtung der kolumnaren Defekte als Verankerungszentren verwendete Argumentation benutzt, dann ergibt sich, daß durch die Inhomogenitäten ein Aktivierungsenthalpie-Spektrum mit kleineren Aktivierungsenthalpien als bei Vorhandensein von kolumnaren Defekten auftritt. Wiederum ist also eine leichtere thermischen Aktivierbarkeit der Flußlinien zu beobachten. Dies kann auf die in Richtung der *c*-Achse unterbrochene Struktur der Inhomogenitäten-Perlenschnüre im Gegensatz zur ununterbrochenen Struktur der kolumnaren Defekte begründet sein. Im folgenden Abschnitt soll dies anhand einer Skizze (Abbildung 6.2) erläutert werden.

Die thermische Aktivierung an kolumnaren Defekten und den nach der Wärmebehandlung



Abb. 6.2: Halbkreis-Anregung bei kolumnaren Defekten (a) und bei Bi2212-Einkristallen mit Inhomogenitäten (b).

vorliegenden Inhomogenitäten wird in Abbildung 6.2 dargestellt. Die thermische Aktivierung soll hier anhand einer Halbkreis-Anregung betrachtet werden, wie sie bei kolumnaren Defekten bei hohen Stromdichten auftritt (siehe Kapitel 2.4.2). Für eine derartige halbkreisförmige Ausbuchtung benötigt die Flußlinie die Kondensationsenergie, die sie zuvor durch ihren Verlauf durch nichtsupraleitendes Gebiet gewonnen hatte (Abbildung 6.2 (a)). (Aufgrund der Ausdehnung der kolumnaren Defekte, die in etwa der Kohärenzlänge entspricht, kann die Flußlinienkern-Wechselwirkung als wirkender Haftmechanismus angenommen werden.)

Demgegenüber verläuft die Flußlinie im Einkristall mit Inhomogenitäten vor der Ausbuchtung in weiten Bereichen durch supraleitendes Gebiet, da in diesen Bereichen keine Inhomogenitäten vorhanden sind. Das bedeutet, daß hier bereits Kondensationsenergie aufgewendet wurde. Der Energieaufwand, der für die Halbkreis-Anregung benötigt wird, ist somit gering (Abbildung 6.2 (b)) und nur auf eine Längenänderung zurückzuführen, während bei der Aktivierung der durch kolumnare Defekte laufenden Flußlinien (Abbildung 6.2 (a)) zusätzlich Kondensationsenergie aufzuwenden ist. Demnach ist die Temperatur, bei der Anregungen der durch Inhomogenitäten verlaufenden Flußlinien erfolgen können, niedriger als die Temperatur, bei der Anregungen der durch kolumnare Defekte verlaufenden Flußlinien erfolgen können.

Ähnliche Schlußfolgerungen können auch für die Doppelkink- oder Doppel-Superkink-Anregung gezogen werden, da auch diese Anregungen eine Verankerung der Flußlinie an nichtsupraleitenden Gebieten und eine Krümmung in supraleitende Bereiche beinhalten. Auch wenn die Halbkreis-Anregung sowie Doppelkink- und Doppel-Superkink-Anregung strenggenommen nur thermische Anregungen nach dem Bose-Glas-Modell darstellen, drücken sich thermische Anregungen im allgemeinen durch Fluktuationen der Flußlinien um ihre Gleichgewichtslage aus, die durch Ausbuchtungen ähnlich der der Halbkreis-Anregung gekennzeichnet sind. Deshalb ist ein Vergleich der Mechanismen der thermischen Anregung bei Vorliegen von kolumnaren Defekten bzw. Inhomogenitäten anhand von Halbkreis-Anregungen nützlich, obwohl das Bose-Glas-Modell nicht für die Bi2212-Einkristalle mit Inhomogenitäten gültig ist.



Abb. 6.3: Verankerung der Flußlinien bei schwacher Kopplung zwischen den Pancake-Wirbeln (a) und bei starker Kopplung(b).

Aus den Modellannahmen können auch Schlüsse über die Kopplung der Pancake-Flußwirbel gezogen werden. Wäre die Kopplung der Pancake-Flußwirbel zwischen den CuO-Schichten schwach, so wäre eine thermische Aktivierung der Flußwirbel bei Vorhandensein von Inhomogenitäten schwerer möglich, denn die Flußwirbel könnten sich optimal an die Struktur der "Perlenschnüre" anpassen. Eine thermische Aktivierung ist nur mit einem Energieaufwand möglich, der mit dem Energieaufwand für eine thermische Aktivierung der kolumnaren Defekte vergleichbar ist. Bei einer starken Kopplung der Flußwirbel ist die Flußlinie steifer und die Anpassung kann nicht optimal erfolgen. Somit ist aber eine thermische Aktivierung der Flußlinien einfacher. Dies soll durch die Abbildung 6.3 veranschaulicht werden. Dabei zeigt Abbildung 6.3 a) die Verankerung bei schwacher Kopplung der Pancake-Flußwirbel, und die Abbildung 6.3 b) die Verankerung bei starker Kopplung der Pancake-Flußwirbel.

Analog können auch die Ergebnisse der Relaxationsraten interpretiert werden. Wie den Abbildungen 5.43, 5.44 und 5.45 zu entnehmen ist, liegen die Relaxationsraten für die Bi2212-Einkristalle mit Inhomogenitäten bei höheren Werten als für die Einkristalle mit kolumnaren Defekten. In den vorangegangenen Kapiteln wurden bereits die Mechanismen beschrieben, die den Verlauf der Relaxationsraten-Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen. Mit höheren Temperaturen nimmt die Relaxationsrate zu, während mit höheren Temperaturen auch höhere Aktivierungsenthalpien erreicht werden, bei denen die Relaxationsrate abnimmt. Wenn das Aktivierungsenthalpie-Spektrum niedrigere Aktivierungsenthalpien enthält, dann ist eine höhere Relaxationsrate zu erwarten. Um wieviel sich die Relaxationsrate gegenüber dem unbehandelten Einkristall oder dem bestrahlten Einkristall ändert, hängt von der Dichte der Defekte ab. Dies ist auch noch einmal in einem Vergleich der Relaxationsraten der Einkristalle mit verschiedenen Defektdichten (Abbildung 5.47) zu sehen. Die deutliche Erhöhung der Relaxationsraten nach der Wärmebehandlung deutet darauf hin, daß die Kopplung der Pancake-Flußwirbel, wie in der Abbildung 6.3 veranschaulicht, in dem untersuchten Temperaturbereich stark sein muß.

Das Abknicken der Relaxationsraten-Kurven ist für die Bi2212-Einkristalle mit Inhomoge-

nitäten bei niedrigeren Temperaturen als für die Einkristalle mit kolumnaren Defekten zu beobachten. Hier sind die Prozesse, die zu kleineren Aktivierungsenthalpien gehören, bereits abgelaufen und die Relaxationsrate erhöht sich, weil Bereiche des Aktivierungsenthalpie-Spektrums erreicht wurden, die höhere Aktivierungsenthalpien beinhalten. Das Erreichen dieser Bereiche mit höheren Aktivierungsenthalpien ist nicht nur von der Defektart, sondern auch von der Anzahl der Defekte abhängig.

6.2.4 Irreversibilitätslinien

Die IL der Bi2212-Einkristalle mit kolumnaren Defekten sind in der Abbildung 5.25 aufgetragen. Die deutlichen Unterschiede, die gegenüber der IL einer unbehandelten Probe zu erkennen sind, wurden bereits im Kapitel 5.2.2 ausführlich erläutert. Besonders bemerkenswert ist die von der Defektdichte abhängige Erhöhung der IL im sogenannten 2. Bereich und der Abfall der IL im 3. Bereich. Ähnliche Verläufe der IL nach einer Bestrahlung mit schweren Ionen wurden auch in der Literatur beobachtet [88,94,160].

Die deutliche Erhöhung der IL durch die kolumnaren Defekte kann anhand ihrer Korrelation mit der Flußlinienform erklärt werden [94]. Das Schmelzen des Flußliniengitters bei stark anistropen HTSL, das zur Entstehung der IL führt, wird stark durch die thermisch aktivierte Entkopplung der Flußlinien hervorgerufen (siehe Kapitel 2.3.6 und 2.3.8). Durch das Vorhandensein der kolumnaren Defekte ist es nun möglich, diese Entkopplung der Pancake-Flußwirbel zu unterbinden, da die Struktur der kolumnaren Defekte die Kopplung begünstigt, wodurch eine deutliche Erhöhung der IL erreicht wird. Für diese Modellannahme spricht auch, daß die $H_{irr}(T/T_c)$ -Abhängigkeit (siehe Tabelle 5.2) nicht den Abhängigkeiten für Schmelzlinien bei verschiedenen Kopplungen der Pancake-Wirbel entsprechen (siehe Gl. (2.13) und (2.14)).

Nach Erreichen einer bestimmten Temperatur (ca. $0,6T_c$) ist die thermische Aktivierung so groß, daß trotz der flußlinienähnlichen Struktur der kolumnaren Defekte ein Schmelzen des Flußliniengitters stark begünstigt wird. Aufgrund der großen Anisotropie von Bi2212 kann angenommen werden, daß dieses Schmelzen auch über die Entkopplung der Pancake-Wirbel erfolgen kann. In [94] wird dem gegenüber ausgeführt und über winkelabhängige Messungen belegt, daß auch bei so hohen Temperaturen noch eine signifikante Kopplung der Pancake-Wirbel vorliegt und der exponentielle Abfall der IL durch eine thermisch aktivierte Bewegung der Flußlinien um ihre Gleichgewichtsposition erfolgt. Der genaue Mechanismus für den beobachteten Verlauf der IL bei Vorhandensein von kolumnaren Defekten kann hier nicht bestimmt werden, jedoch ist eine deutliche Reduzierung der Anisotropie durch die Verankerung an den kolumnaren Defekten unumstritten.

Werden die IL der Bi2212-Einkristalle mit Inhomogenitäten betrachtet, so ist auch hier eine deutliche Erhöhung der IL gegenüber einem unbehandelten Einkristall sichtbar (Abbildungen 5.26, 5.27 und 5.28). Im Bereich kleiner Temperaturen liegen diese IL sogar oberhalb der IL der Einkristalle mit kolumnaren Defekten, bei höheren Temperaturen liegen die IL



Abb. 6.4: Verankerung der Flußlinien bei hohen Feldern und niedrigen Temperaturen an Inhomogenitäten (a) und kolumnaren Defekten (b).

jedoch unterhalb dieser Kurven. Das plateauähnliche Verhalten der IL der Proben mit kolumnaren Defekten wurde nicht beobachtet.

Die Erhöhung der IL bei niedrigen Temperaturen kann mit der in Kapitel 6.2.3 diskutierten Erhöhung der kritischen Stromdichte bei niedrigen Temperaturen und hohen Feldern in Zusammenhang gebracht werden. Da bei hohen Feldern die Dichte der Flußlinien hoch ist, besitzen in diesem Bereich kollektive Effekte einen Einfluß auf die Flußlinienverankerung. Bei niedrigen Temperaturen ist überdies die thermische Aktivierung noch nicht ausgeprägt und somit das Flußliniengitter steif, was dazu führt, daß eine Struktur, wie sie durch die Inhomogenitäten gegeben ist, sich besser zur Verankerung der Flußlinien eignet. Dies soll anhand von Abbildung 6.4 illustriert werden. In Abbildung 6.4 a) ist dargestellt, daß die Flußlinien, wobei aufgrund der Abstoßung der Flußlinien ein regelmäßiges Flußliniengitter gebildet wird, wegen der unregelmäßigen Inhomogenitätenverteilung sehr wahrscheinlich ein Verankerungszentrum finden. Dem gegenüber ist in Abbildung 6.4 b) ersichtlich, daß hier Flußlinien nicht verankert werden können. Wechselwirkungen der Flußlinien untereinander sowie eine gering ausgeprägte thermische Aktivierung der Flußlinien führen aufgrund der unregelmäßigen Verteilung korrelierter Verankerungszentren zu einer weniger effektiven Verankerung als bei unkorrelierten Verankerungszentren.

Der deutlichere Abfall der IL im 2. Bereich bewirkt, daß das Plateau-ähnliche Verhalten bei den IL nicht beobachtet wird. Er kann auf die leichtere thermische Aktivierung der Flußlinien bei einer Verankerung an Inhomogenitäten gegenüber einer Verankerung an kolumnaren Defekten zurückgeführt werden. Ein Modell hierzu wurde bereits in Kapitel 6.2.3 anhand von Abbildung 6.2 dargestellt und erläutert.

Somit ist auch der Übergang zum dritten Bereich, in dem die Entkopplung der Flußlinien in Pancake-Flußwirbel bzw. eine thermisch aktivierte Bewegung um die Gleichgewichtsposition für ein Schmelzen des Flußliniengitters verantwortlich ist, nicht so sprunghaft, wie bei den Bi2212-Einkristallen mit kolumnaren Defekten. In diesem Bereich ist die thermische Aktivierung so ausgeprägt, daß ein ähnliches Verhalten für Bi2212-Einkristalle mit kolumnaren

Defekten und Inhomogenitäten zu erwarten ist.

Die in diesem Abschnitt diskutierten Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefaßt werden: Es ist erstmals gelungen, Inhomogenitäten aus kolumnaren Defekten zu erzeugen, bei denen es sich vermutlich um CuO-Ausscheidungen handelt. Kollektive Effekte führen zu einer besseren Verankerung an den Inhomogenitäten gegenüber der Verankerung an kolumnaren Defekten bei niedrigen Temperaturen und hohen äußeren Magnetfeldern. Dies beeinflußt die IL und Magnetfeldabhängigkeit der kritischen Stromdichte in diesen Bereichen. Eine thermische Aktivierung ist bei den Bi2212-Einkristallen mit Inhomogenitäten leichter möglich als bei Vorliegen von kolumnaren Defekten, da die Anordnung der Defekte nicht isomorph zur Gestalt der Flußlinien ist. Anhand der thermischen Aktivierung der Flußlinien kann vermutet werden, daß eine Entkopplung der Flußlinien zu Pancake-Flußwirbeln im untersuchten Temperatur- und Feldbereich nicht so ausgeprägt ist, wie in der Literatur vielfach angenommen wird.

6.3 Vergleich der supraleitenden Eigenschaften der verschiedenen Defektarten und Ausblick

Im folgenden Kapitel sollen die in dieser Arbeit untersuchten supraleitenden Eigenschaften für die verschiedenen hier behandelten Defektarten gegenübergestellt werden. Die Ergebnisse werden in Hinblick auf die Herstellung supraleitender Kabel und Bänder diskutiert. Abschließend wird auf sich möglicherweise anschließende Untersuchungen eingegangen.

6.3.1 Kritische Temperatur

Ein Vergleich der kritischen Temperaturen der Bi2212-Einkristalle mit den verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Defektarten ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, daß die kritische Temperatur in erster Linie vom Sauerstoffgehalt abhängig ist und weniger von der Kationenstöchiometrie oder durch die Erzeugung von kolumnaren Defekten bzw. dem Einbringen von Inhomogentitäten der in dieser Arbeit beschriebenen Art.

Da sich jedoch eine Verringerung der Sprungtemperatur negativ auf die Einsatzmöglichkeiten des supraleitenden Materials auswirkt, sollte die Sprungtemperatur möglichst hoch sein. Für die Einkristalle mit variierendem Sauerstoffgehalt sind in der vorliegenden Arbeit keine Anzeichen dafür beobachtet worden, daß trotz niedrigerer kritischer Temperatur die Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte erhöht wurde. Somit ist unbedingt die kritische Temperatur zu maximieren. Wie auch bereits in anderen Publikationen beschrieben (siehe bspw. [161]), läßt sich durch die Optimierung der chemischen Zusammensetzung, insbesondere durch die Optimierung des Sauerstoffgehalts die Sprungtemperatur maßgeblich beeinflussen. Diese Optimierung ist für jede Kationenstöchiometrie von Bi2212 gesondert vorzunehmen (siehe auch [23,162]).



Abb. 6.5: Abhängigkeit der kritischen Temperatur von Bi2212-Einkristallen vom Sauerstoff-Partialdruck (logarithmisch) während der Auslagerung (untere Abszisse) bzw. von der Dichte der kolumnaren Defekte und der Inhomogenitäten (obere Abszisse).

Ein Vorhandensein von kolumnaren Defekten bzw. Inhomogenitäten verändert die Sprungtemperatur nicht wesentlich. Somit sind diese Defekte nicht nur in Hinblick auf deren positiven Einfluß auf die Verankerung der Flußlinien gut geeignet, der Verbesserung der Eigenschaften in Bi2212-Supraleitern für Anwendungen in Kabeln und Bändern zu dienen.

Die Verringerung der kritischen Temperatur der Einkristalle mit unterschiedlicher Stöchiometrie und der der Einkristalle mit kolumnaren Defekten bzw. Inhomogenitäten wird anhand von verschiedenen Mechanismen erklärt. Für die erstgenannte Defektart in den Kristallen führen Änderungen der Ladungsträgerkonzentration zu einer Änderung der Sprungtemperatur, während für die beiden letztgenannten Defektarten die Änderung der Sprungtemperatur auf die Paarbrechung an den Defekten zurückzuführen ist. Dieser Vergleich ist schon allein deshalb so interessant, da er an Einkristallen der gleichen Charge durchgeführt wird.

6.3.2 Verankerung der Flußlinien

In Abbildung 6.6 ist die Magnetfeldabhängigkeit der kritischen Stromdichte in einfach logarithmischer Auftragung eines Bi2212-Einkristalles mit bestimmter Sauerstoff-Stöchiometrie den Einkristallen mit kolumnaren Defekten bzw. Inhomogenitäten gegenübergestellt. Analog ist ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte in Abbildung 6.7 gezeigt.



Abb. 6.6: Vergleich der kritischen Stromdichten (logarithmisch) in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld. Die durchgezogenen Linien stellen die kritischen Stromdichten von Bi2212-Einkristallen der Charge E29, getempert bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 10⁻¹ bar und die unterbrochenen bzw. mit Symbolen versehenen Linien die kritischen Stromdichten von Bi2212-Einkristallen der gleichen Charge E29 mit kolumnaren Defekten bzw. Inhomogeniäten dar. Die Temperaturen, bei denen die Magnetfeldabhängigkeit gemessen wurde, sind jeweils an die Kurve geschrieben. Die Bezeichnung der Kristalle der Charge E29 ist der Tabelle 5.1 zu entnehmen.



Abb. 6.7: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte (logarithmisch) für einen Bi2212-Einkristall der Charge E29, getempert bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-1} bar, und der Bi2212-Einkristalle der gleichen Charge E29 mit kolumnaren Defekten bzw. Inhomogenitäten. Das äußere Magnetfeld beträgt jeweils 0,1 T. Die Bezeichnung der Kristalle der Charge E29 ist der Tabelle 5.1 zu entnehmen.

In den Abbildungen ist zu erkennen, daß die kritische Stromdichte für die Einkristalle mit kolumnaren Defekten bzw. Inhomogenitäten sowohl in der Magnetfeldabhängigkeit (für gleiche Temperaturen) als auch in der Temperaturabhängigkeit (für gleiche äußere Magnetfelder) oberhalb der kritischen Stromdichte für die Einkristalle mit Punktdefekten liegt. Demnach ist eine Verankerung an kolumnaren Defekten bzw. Inhomogenitäten effektiver als an Punktdefekten. Interessant ist, daß der Verlauf bei hohen Feldern für alle Defektarten ähnlich ist. Hier ist die thermische Aktivierung so ausgeprägt, daß die Art und Dimensionalität der im Kristall vorhandenen Defekte unerheblich ist. Wiederum ist der Vergleich hier sinnvoll, da die Einkristalle der gleiche Charge entnommen wurden.

In Kapitel 5.2.3 wurden die Daten der Aktivierungsenthalpie und der Relaxationsrate für die Einkristalle mit kolumnaren Defekten bzw. Inhomogenitäten den jeweiligen Daten dieser Einkristalle im unbehandelten Zustand gegenübergestellt. Wenn die Kurven der Bi2212-Einkristalle mit unterschiedlicher Sauerstoff- und Kationenstöchiometrie mit den Kurven der Einkristalle mit kolumnaren Defekten bzw. Inhomogenitäten verglichen werden, ergibt sich ein analoges Bild. Dabei ist es unerheblich, daß die Relaxationsraten für die Einkristalle mit kolumnaren Defekten bestimmt wurde und die Relaxationsraten für die Bi2212-Einkristalle mit unterschiedlicher Stöchiometrie nach 5000 Sekunden. Im Zeitraum zwischen 2500 Sekunden und 5000 Sekunden ändert sich das Verhalten der Relaxationsraten ten nicht wesentlich. Die Abbildungen bestätigen die im vorangegangenen Absatz erwähnte

Effektivität der Verankerung an kolumnaren Defekten bzw. Inhomogenitäten.

Die Verankerungsmechanismen, die sich in den Daten der kritischen Stromdichte und der Aktivierungsenthalpie bzw. der Relaxationsrate ausdrücken, sind für die betrachteten Defektarten sehr unterschiedlich. Für die durch die unterschiedliche Stöchiometrie hervorgerufenen Punktdefekte wird die Verankerung der Flußlinien von kollektiven Effekten bestimmt, und zwar kollektiv in Bezug auf die kollektive Wirkung vieler Defektarten, während die Verankerung an kolumnaren Defekten durch die Bose-Glas-Theorie beschrieben werden kann, die eine korrelierte Verankerung an individuellen Defekten darstellt. Die Verankerung an Inhomogenitäten kann demgegenüber als Mittelweg zwischen beiden Mechanismen betrachtet werden. Diese Mechanismen treten an Einkristallen derselben Charge auf, sodaß daraus die Unabhängigkeit des Auftretens der Mechanismen von der Kristallstruktur geschlossen werden kann.

Anhand der verschiedenen Mechanismen konnte gezeigt werden, wie vielfältig die Mikrostruktur die Verankerung der Flußlinien beeinflussen kann. Dabei spielt die Dimensionalität und die Verteilung der Defekte eine wesentliche Rolle. Vorausgesetzt sei an dieser Stelle eine ausreichende Dichte der Defekte, um eine Verankerung zu gewährleisten.

Punktdefekte stellen nulldimensionale Defekte, zufällig in drei Dimensionen verteilt, mit niedrigem Verankerungspotential dar, die einzeln Kräfte auf die zu verankernden Flußlinien ausüben. Die daraus resultierende kollektive Wirkung der Defekte erzeugt die Verankerung. Eine Wärmebehandlung bewirkt hier, wie thermodynamisch zu erwarten, keine Ordnung und somit eine "Bündelung" der Kraftwirkung, sondern führt insbesondere unter einer zusätzlichen Änderung des Sauerstoffgehaltes zur weiteren Zerstörung der kristallinen Ordnung und somit zur beschriebenen "Korngrenzen"-Bildung. Eine Änderung der Dimensionalität wird nicht erreicht. Die Änderung der Verteilung der Defekte beeinflußt damit nicht die Verankerung der Flußlinien, sondern vielmehr den Ordnungsparameter.

Die quasi-eindimensionalen kolumnaren Defekte stellen aufgrund der Ordnung, d.h ihrer linienhaften Gestalt, die nicht nur in der Struktur der kolumnaren Defekte, sondern auch in dem hohen Verankerungspotential der kolumnaren Defekte begründet ist, effektive, korrelierte Verankerungszentren für Flußlinien dar. Die zufällige Verteilung der kolumnaren Defekte entlang der *a*, *b*-Ebene, führt zu einer verhältnismäßig schlechten Verankerung bei niedrigen Temperaturen und hohen Feldern aufgrund von kollektiver Beeinflussung der Flußlinien untereinander.

Eine Wärmebehandlung der Bi2212-Einkristalle mit kolumnaren Defekten führt wiederum zu einer Erhöhung der Unordnung im System und somit zur Bildung von dreidimensionalen Defekten, die im Volumen der Kristalle zufällig verteilt sind, den Inhomogenitäten. Diese Defekte weisen zwar aufgrund der Dimensionalität der Flußlinien bei höheren Temperaturen und/oder kleinen äußeren Magnetfeldern eine geringere Effektivität in der Flußlinienverankerung auf. Dem gegenüber kann beim Auftreten von Wechselwirkungen der starren Flußlinien untereinander (bei niedrigen Temperaturen und hohen äußeren Magnetfeldern) die Verankerung der Flußlinien effektiver erfolgen als bei kolumnaren Defekten.

Für die Anwendung der vorgestellten Defektarten zur Flußlinienverankerung in supraleitenden Kabeln und Bändern muß demzufolge das Einsatzgebiet dieser Erzeugnisse beachtet werden. Eine Defektart mit *universell positiven* Eigenschaften konnte anhand der vorangehenen Betrachtungen nicht gefunden werden.

Ein Einsatz von Kabeln und Bändern aus Bi2212-Keramiken wird jedoch nicht nur von physikalischen Eigenschaften, sondern auch von wirtschaftlichen Gesichtspunkten beeinflußt. Zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit schien es auch in naher Zukunft nicht realisierbar, die Kosten für eine Bestrahlung mit schweren Ionen zur Erzeugung von kolumnaren Defekten aufzubringen. Dem gegenüber können durch eine gezielte Prozeßführung nichtsupraleitende Ausscheidungen auch ohne vorheriges Vorhandensein von kolumnaren Defekten gebildet werden [7,10,32,33]. Nichtsupraleitende Ausscheidungen sind also effektive Verankerungszentren, auch in Hinblick auf die wirtschaftliche Nutzung, z.B. bei supraleitenden Kabeln und Bändern. Bei der Optimierung der Punktdefektverteilung und -dichte muß, wie in dieser Arbeit demonstriert, nicht nur die Sauerstoffstöchiometrie, sondern auch die Kationenstöchiometrie beachtet werden.

6.3.3 Irreversibilitätslinie

Die IL wurde in dieser Arbeit betrachtet, weil sie eine für technische Anwendungen wichtige Kennlinie darstellt. In Abbildung 6.8 werden die IL für Bi2212-Einkristalle mit den verschiedenen Defektarten Punktdefekte, kolumnare Defekte und Inhomogenitäten verglichen. Deutlich zu erkennen ist der steile Abfall der IL der sauerstoffbehandelten Einkristalle gegenüber der IL der Einkristalle mit kolumnaren Defekten bzw. Inhomogenitäten. Dies ist begründet durch die in Kapitel 6.2.4 schon beschriebene Plateaubildung in der IL.

Als ein wesentlicher Gesichtspunkt bei der Betrachtung der IL für die verschiedenen Defektarten wurde in Kapitel 6.1.3 und 6.2.4 die Anisotropie der Bi2212-Struktur und - Eigenschaften herausgearbeitet.

Mit vorhandenen Punktdefekten, wobei lediglich deren kollektive Kraftwirkung eine Verankerung der Flußlinien verursacht, kann einem Schmelzen des Flußliniengitters durch thermische Fluktuationen nicht wirksam begegnet werden. Der durch die kollektive Kraftwirkung der Punktdefekte vorgegebene Verankerungspfad durch den Festkörper verläuft in beliebiger, zufälliger Richtung.

Eine ausgeprägtere Ordnung der Defektstruktur liegt bei der Existenz von Inhomogenitäten vor. Die Aufreihung der Defekte an Perlenschnüren erzeugt eine Ähnlichkeit mit der Form der Flußlinien und so kann für moderate Temperaturen eine Erhöhung des Schmelzpunkts des Flußliniengitters durch teilweise Überwindung der Anisotropie erreicht werden. Dies ist verständlich, da die Inhomogenität eine Ausdehnung über viele *a*, *b*-Ebenen der Bi2212-Kristallstruktur besitzt und somit für jede dieser durchquerten Schichten nichtsupraleitende


Abb. 6.8: Vergleich der IL der bei verschiedenen Sauerstoff-Partialdrucken getemperten Bi2212-Einkristalle der Charge E29 (offene Symbole) mit den Einkristallen der gleichen Charge E29 mit kolumnaren Defekten und Inhomogenitäten. Die Bezeichnung der Kristalle der Charge E29 ist der Tabelle 5.1 zu entnehmen.

Eigenschaften aufweist. Für niedrige Temperaturen und hohe Felder, bei denen ein starres, dichtes Flußliniengitter vorhanden ist, wird die Ausbildung eines Flußliniengitters aufgrund der nicht vollständigen Ausrichtung der Inhomogenitäten entlang einer Linie in *c*-Richtung begünstigt. Somit kann hier ein Schmelzen des Flußliniengitters wirksam verhindert werden.

Sind kolumnare Defekte in der Bi2212-Struktur existent, dann wird entlang der Linien der kolumnaren Defekte die Anisotropie der Eigenschaften vollständig überwunden. Somit kann das durch eine Anisotropie erhöhte Schmelzen des Flußliniengitters unterbunden werden. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Feldern, d.h. bei einem starren, dichten Flußliniengitter, ist jedoch eine Verankerung an den regellos verteilten kolumnaren Defekten schwierig. Die IL liegt hier niedriger als bei den Bi2212-Einkristallen mit Inhomogenitäten.

Ebenso wie bei der Betrachtung der Verankerung der Flußlinien ist für die Höhe der IL die Dimensionalität und Verteilung der Defekte maßgebend. Analog zu den Ausführungen in Kapitel 6.3.2 kann somit für die Herstellung von supraleitenden Kabeln und Bändern ein für das Einsatzgebiet dieser Produkte optimiertes Verfahren empfohlen werden.

Insgesamt stellen die kolumnaren Defekte für die Anwendung bei hohen Feldern und hohen Temperaturen die effektivsten Verankerungszentren für Flußlinien in Bi2212-Einkristallen dar. Bei hohen Feldern und niedrigen Temperaturen können mit Inhomogenitäten, die wie vermutet nicht supraleitende Ausscheidungen darstellen, ebenfalls eine hohe Verankerungseffektivität und gute IL-Eigenschaften erreicht werden. Für zukünftige Untersuchungen ist neben einer schon erwähnten umfasserenden Untersuchung der durch eine Wärmebehandlung von kolumnaren Defekten entstehenden Inhomogenitäten die Übertragung der in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse auf die Herstellung von supraleitenden Kabeln und Bändern von praktischer Bedeutung. Für die Herstellung von nichtsupraleitenden Ausscheidungen und die Beeinflussung der Punktdefekt- bzw. "Korngrenzen"-Bildung ist eine genaue Kenntnis der vorliegenden Phasengleichgewichte und der Kristalleigenschaften unerläßlich. Dabei wird die Herstellung von supraleitenden Kabeln und Bändern aus Bi2212-Material dadurch erschwert, daß zusätzlich das den Supraleiter umhüllende Element (z.B. Silber) die entstehenden Phasengleichgewichte beeinflußt.

Eine interessante Fragestellung wäre auch, die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente an YBCO-Einkristallen *einer* Charge zu wiederholen. Es könnten Rückschlüsse auf den Einfluß der Anisotropie, die bei YBCO weniger ausgeprägt vorliegt, auf die Bedeutung von Dimensionalität und Verteilung von Defekten zur Flußlinienverankerung gezogen werden.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zur Abhängigkeit supraleitender Eigenschaften von der Mikrostruktur an Bi2212-Einkristallen durchgeführt. Die Ergebnisse werden nachfolgend noch einmal stichpunktartig zusammenfassend dargestellt.

Die Charakterisierung der mit definierter Zusammensetzung hergestellten Bi2212-Einkristalle und ihrer Defektstruktur anhand von Lichtmikroskopie, (Laue-)Röntgenbeugung, Mikrosonde, Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie ermöglichte Aussagen über die Mikrostruktur dieser Einkristalle:

- Es konnten Bi2212-Einkristalle mit Zusammensetzungen aus verschiedenen Bereichen des Bi2212-Homogenitätsbereichs hergestellt werden. Der bisher an polykristallinem Material ermittelte Bi2212-Homogenitätsbereich konnte somit auch anhand der Zusammensetzung von Einkristallen bestätigt werden.
- Wird der Bi-Gehalt der Einwaagenstöchiometrie von 2 bis auf einen Wert von 2,5 erhöht, wobei die Stöchiometrie der übrigen Kationenelemente konstant bei Sr = 2, Ca = 1, Cu = 2 belassen wird, dann weist der resultierende Einkristall einen leichten Bi-Überschuß von bis zu etwa 0,2 sowie eine leichte (Sr+Ca)-Abnahme um etwa 0,2 auf. Oberhalb eines Bi-Gehalts der Einwaage von 2,5 bildet sich Bi2201.
- Eine Substitution von Sr durch Ca oder umgekehrt ist in der Bi2212-Struktur leicht möglich, deshalb läßt sich das Sr/Ca-Verhältnis in weiten Bereichen variieren. Reaktionen mit dem Al₂O₃-Tiegelmaterial verursachen eine Abnahme des Sr/Ca-Verhältnisses während der Einkristall-Herstellung.
- Eine Auslagerung der Bi2212-Einkristalle der Zusammensetzung Bi_{2,03}Sr_{1,92}Ca_{0,90}Cu_{2,16}O_{8+δ} ergab eine Variation der nominalen Cu-Valenz zwischen 2,05 und 2,35 bei Sauerstoff-Partialdrucken zwischen 10⁻⁴ und 2 bar. Der Zusammenhang zwischen Cu-Valenz und Sauerstoff-Partialdruck während der Wärmebehandlung ist nicht linear.
- Bei einer Auslagerung von Bi2212-Einkristallen mit kolumnaren Defekten bei 660°C an Luft für 30 Minuten wurde erstmals die Entstehung von Inhomogenitäten innerhalb der Bi2212-Einkristall-Struktur beobachtet, die, wenn sie senkrecht zu den *a*, *b*-Ebenen betrachtet werden, wie an Perlenschnüren aufgereiht erscheinen. Sie haben eine viereckige Gestalt und weisen Kantenlängen zwischen 4 nm und 15 nm auf. Röntgenuntersuchungen unterstützen die Vermutung, die eine Betrachtung des Temperatur-Konzentrations-Diagramms nahelegt, daß es sich bei diesen Inhomogenitäten um

CuO-Ausscheidungen handelt. Die kolumnaren Defekte bilden bei der Entstehung der Inhomogenitäten die Keimzentren.

Anhand verschiedener Meßmethoden konnten die Bi2212-Einkristalle mit den unterschiedlichen Defektstrukturen bezüglich ihrer supraleitenden Eigenschaften untersucht und verglichen werden. Mittels der Messung der magnetischen Suszeptibilität wurden Daten zur kritischen Temperatur ermittelt. Aus Hysteresekurven, d.h. isothermen Messungen der Magnetisierung als Funktion des äußeren Magnetfelds, wurde zum einen das Irreversibilitätsfeld und zum anderen ein integral über die Probe gemittelter Wert für die kritische Stromdichte bestimmt. Für die Berechnung der kritischen Stromdichte aus den Magnetisierungskurven wurde anhand eines Korrekturfaktors die Geometrie der Probe berücksichtigt, während die Relaxation vernachlässigt wurde. Aus zeitabhängigen Messungen der Magnetisierung konnten Informationen über die Aktivierungsenthalpie und die Relaxationsrate gewonnen werden.

Für die Bi2212-Einkristalle mit unterschiedlicher Sauerstoff- und Kationenstöchiometrie ergibt sich folgendes Bild, wobei sich die Sauerstoffstöchiometrie auf eine Temperatur von 400°C bezieht:

- Die kritische Temperatur weist f
 ür einen Sauerstoff-Partialdruck zwischen 10⁻³ bar und 10⁻² bar einen Sprung unabh
 ängig von der Kationenst
 öchiometrie auf. Der sprunghafte Anstieg der kritischen Temperatur konnte auf eine durch die St
 öchiometrie
 änderung verursachte Ladungstr
 ägerkonzentration zur
 ückgef
 ührt werden. Verzerrungen in den SrO-Schichten aufgrund der Subsitution von Sr-Ionen durch Ca-Ionen k
 önnen einer Umverteilung der L
 öcher in den BiO-Schichten durch eine
 Änderung der Kationenst
 öchiometrie entgegenwirken.
- Für Sauerstoff-Partialdrucke von mindestens 10⁻² bar ist kein meßbarer Einfluß der Kationenstöchiometrie auf die Verankerung der Flußlinien nachzuweisen. Die Verankerung wird bestimmt durch die kollektive Verankerung an Punktdefekten.
- Das starke Absinken der feld- und temperaturabhängigen Stromdichte eines Bi2212-Einkristalls mit einem Sr/Ca-Verhältnis von 1,3 gegenüber einem Bi2212-Einkristall mit einem Sr/Ca-Verhältnis von 2,0 für einen Sauerstoff-Partialdruck von 10⁻³ bar kann nur erklärt werden, indem angenommen wird, daß Korngrenzen und damit weak-link-Kontakte gebildet werden. Dies könnte geschehen, indem defektreiche Bereiche mit makroskopischer Ausbildung während der Wärmebehandlung bei niedrigen Partialdrucken stärker als andere Bereiche an Sauerstoff verarmen. Eine erhöhte Unordnung ergibt sich auch aus den Daten zur Aktivierungsenthalpie und der Relaxationsrate.
- Die Irreversibilitätslinie (IL) weist eine deutlich stärkere Temperaturabhängigkeit auf als die Schmelzlinien nach [62]. Die Verschiebung der IL mit der Sauerstoff- und Kationenstöchiometrie kann mit der Beeinflussung der Anisotropie durch die Stöchiometrie begründet werden.

 Die Anomalie in der Hysterese-Kurve, auch Peak-Effekt genannt, tritt bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 10⁻³ bar bei Temperaturen bis 25 K (Charge E29, Sr/Ca = 2,0) und bis 15 K (Charge E33, Sr/Ca = 1,3) nicht auf. Für höhere Sauerstoff-Partialdrücke ist die Lage des Anomalie-Peaks bezüglich des äußeren Magnetfeldes unabhängig von der Kationenstöchiometrie, jedoch abhängig vom Sauerstoff-Partialdruck.

Die Bi2212-Einkristalle mit kolumnaren Defekten, die durch Beschuß mit hochenergetischen Xe¹⁸⁺-Ionen erzeugt wurden, weisen die nachfolgend aufgeführten Eigenschaften auf:

- Die kritische Stromdichte sinkt mit steigender Dichte der kolumnaren Defekte um wenige Kelvin verursacht durch Paarbrechung an den Defekten.
- Die korrelierte Verankerung der Flußlinien an den kolumnaren Defekten und die damit verbundene Überwindung der Anisotropie führt zu deutlich erhöhten kritischen Stromdichten, insbesondere wenn das Verhalten der kritischen Stromdichte bei hohen Temperaturen betrachtet wird.
- Die gemessenen Irreversibilitätslinien können in drei Bereiche unterteilt werden. In einem ersten Bereich bei niedrigen Temperaturen (etwa bei $0.2T/T_c$ bis $0.3T/T_c$, abhängig von der Defektdichte) tritt für unbehandelte Bi2212-Einkristalle in diesem Bereich ein ähnlicher IL-Verlauf auf. In einem zweiten, plateau-ähnlichen Bereich (bis etwa $0.6T/T_c$) ist die IL deutlich erhöht, und einen dritten Bereich (oberhalb von $0.6T/T_c$) fällt die IL exponentiell mit der Temperatur ab. Die deutliche Erhöhung der IL insbesondere im zweiten Bereich wird wiederum auf die korrelierte Verankerung und das damit verhinderte Schmelzen des Flußliniengitters zurückgeführt.

Untersuchungen an Bi2212-Einkristallen mit CuO-Ausscheidungen als Defektstruktur ergaben folgende Resultate:

- Nach der Wärmebehandlung steigt die kritische Temperatur um wenige Kelvin, da durch die Wärmebehandlung die Defektdichte verringert wurde und somit auch die Paarbrechung an Defekten.
- Die Ausscheidungen weisen eine ähnlich effektive Verankerung wie kolumnare Defekte auf.
- Die kritische Stromdichte ist bei kleinen äußeren Magnetfeldern geringer als bei Bi2212-Einkristallen mit kolumnaren Defekten. Bei hohen äußeren Magnetfeldern und niedrigen Temperaturen (für die untersuchten Defektdichten unterhalb 30 K, abhängig von der Defektdichte) ist jedoch eine geringfügige Erhöhung der kritischen Stromdichte zu beobachten. Dies ist in einer besseren Verankerung des steifen Flußliniengitters aufgrund der Verteilungsänderung der Defekte mit der Wärmebehandlung begründet.

- Die Ausscheidungen sind derart angeordnet, daß sie kein durchgehendes Volumen für eine korrelierte Verankerung bilden, auch nicht für Magnetfelder, die in Richtung der *c*-Achse angelegt werden. Somit wird die thermische Aktivierung der Flußlinien gegenüber den kolumnaren Defekten begünstigt. Demzufolge ist die Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte gegenüber der Temperaturabhängigkeit bei Vorliegen kolumnarer Defekte ausgeprägter.
- Die Irreversibilitätslinie (IL) weist im Vergleich zu Bi2212-Einkristallen mit kolumnaren Defekten nicht das ausgeprägte Plateau im zweiten Temperaturbereich (zwischen $0.2T/T_c$ bis $0.3T/T_c$ und $0.6T/T_c$) auf, was wiederum auf eine leichtere Aktivierung und damit ein Schmelzen des Flußliniengitters aufgrund der Anordnung der Defekte zurückgeführt werden kann. Im ersten Temperaturbereich wird abhängig von der Defektdichte eine leichte Erhöhung der IL beobachtet. Hier findet eine bessere Verankerung des steifen Flußliniengitters aufgrund der Verteilung der Defekte statt.

Vergleichende Betrachtungen der supraleitenden Eigenschaften bei Vorliegen verschiedendimensionaler Defektstrukturen zeigten:

- Die kritische Temperatur wird durch den Sauerstoffgehalt am stärksten beeinflußt. Die unterschiedliche Abhängigkeit der kritischen Temperatur von der Defektdichte resultiert aus der unterschiedlichen Dimensionalität der Defekte.
- Die Verankerung der Flußlinien wird durch die Dimensionalität und die Verteilung der Defekte wesentlich beeinflußt. Dabei stellt die Verankerung an den Inhomogenitäten aufgrund ihrer in dieser Arbeit vorliegenden speziellen Verteilung im Einkristall einen Mittelweg zwischen der kollektiven Verankerung an Punktdefekten und der korrelierten Verankerung an kolumnaren Defekten dar. Dies wirkt sich insbesondere positiv auf die Verankerung bei hohen Feldern und niedrigen Temperaturen aus.
- Die Entkopplung der Flußlinien in den CuO-Schichten führt nicht zu einer deutlichen Erniedrigung der Linienspannung und damit zu einer beliebigen Anpassung der Flußlinien an das "Perlenschnüren"-Potential (siehe Abbildung 6.3).
- Für die Ausbildung der Irreversibilitätslinie oberhalb $0,2T/T_c$ bis $0,3T/T_c$ ist vor allem die ausgeprägte Anisotropie der Bi2212-Eigenschaften und die damit verbundene Enkopplung der Flußlinien zu Pancake-Wirbeln von Bedeutung. Mittels der korrelierten Verankerung an kolumnaren Defekten kann die IL wirksam, zumindest bis in Temperaturbereiche um etwa $0,6T/T_c$, erhöht werden. Die Anordnung der Inhomogenitäten im Einkristall, die als höhere Unordnung gegenüber den kolumnaren Defekte angesehen werden kann, führt dem gegenüber zu einer Erniedrigung der Irreversibilitätslinie.

Daraus lassen sich für die Herstellung von Kabeln und Bändern aus Hochtemperatursupraleitern des Bi-Systems folgende Schlußfolgerungen ziehen:

- Es wurde in dieser Arbeit erstmalig anhand von Untersuchungen an Bi2212-Einkristallen nachgewiesen, daß für eine Optimierung der supraleitenden Eigenschaften die Sauerstoff- *und* Kationenstöchiometrie für den jeweilige Anwendungszweck optimiert werden muß. Ein wesentliches Ergebnis der Experimente bildet die Hypothese, daß eine starke Abweichung von der stöchiometrischen Kationenzusammensetzung eine inhomogene Sauerstoff-Verteilung und damit eine Bildung korngrenzenartiger Strukturen bewirkt.
- Erstmals gelang anhand von Bi2212-Einkristallen der Nachweis, daß nichtsupraleitende Ausscheidungen von Sekundärphasen mit Durchmessern von wenigen nm als Verankerungszentren wirksam sind.
- Kolumnare Defekte stellen die effektivsten Verankerungszentren dar. Auch Ausscheidungen von Sekundärphasen bilden effektive Verankerungszentren. Insbesondere bei niedrigen Temperaturen und hohen Feldern kann ihre Verteilung zu einer besseren Verankerung des steifen Flußliniengitters führen.

A Literaturüberblick über die Herstellung von Bi2212-Einkristallen mittels Selbstfluß-Methode und langsamer Abkühlung

Die nachfolgende Tabelle faßt die in der Literatur verwendeten Herstellungsprozeduren für Bi2212-Einkristalle mittels Selbstfluß und langsamer Abkühlung zusammen. Es gibt zahlreiche Parameter, die variiert werden können: die Ausgangszusammensetzung, die Maximaltemperatur (oder Schmelztemperatur) *MT* und deren Haltezeit, die Abkühlprozedur mit den Abkühlraten, -temperaturen und -haltezeiten. Ferner ist von Bedeutung, welches Tiegelmaterial verwendet oder ob die Probe im Ofen abgekühlt bzw. abgeschreckt ("Abschr.") wurde. Manchmal wurde das Pulver vor dem Aufschmelzen kalziniert oder mit verschiedenen Atmosphären gearbeitet. Oft erschien es wichtig, daß die Temperatur entlang der angestrebten Wachstumsrichtung einen Gradienten aufweist.

							1
Einwaage	МТ	Haltezeit	Abkühlrampe	Kühlung auf	Tiegelmaterial	Sonstige Bemerkungen	Zitat
-	in °C	bei MT	(Anfangs- – Endtemperatur in°C)	Raumtemperatur	-		
		in h	[Rate in Kh ⁻¹]	[Rate in Kh ⁻¹]			
$Bi_{2,4}Sr_2CaCu_2O_y$	1020	2	(1020-950)[50];(950-780)[5;1;0,5;0,1]	[50]	Al_2O_3	großer Temperaturgradient 10 Kcm ⁻¹ ,	[123]
, ,						kalziniert bei 820°C für 20 h in Luft	_
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$	1000	5	(1000-830)[1]		Al_2O_3	versch. Einwaage, Maximaltemp.	[122]
					mit Kappe	und Haltezeiten	
$Bi_{2,3}Sr_2CaCu_2O_y$	1000	6	(1000-920)[5],(920-825)[1 oder 0,4]	[60]	Al ₂ O ₃	Temperaturgradient	[163]
${\sf Bi}_4{\sf Sr}_3{\sf Ca}_2{\sf Cu}_3{\sf O}_y$	1050	5	(1050-860)[?],(860)[0] 24 h,(860-500)[10]	Abschr. an Luft	Al ₂ O ₃	Wachstum von Bikristallen angestrebt	[164]
$Bi_{2,25}Sr_2CaCu_2O_y$	1000	5	(1000-x)[3],(x)[0] 10 h; x=860 790	Ofen	Al ₂ O ₃		[165]
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$	980	12	(980-960)[2],(960)[0] 4 h,(960-940)[2],	Abschr. an Luft	AbO3	kalziniert bei 860°C 10 h, CuO Flußmittel zugegeben	[125]
			(940)[0] 4 h, ,(860)[0] 4 h		offen	(Verhältnis 70:30), Temperaturgradient 2 Kcm $^{-1}$,	
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$	1020	12	8-Stufen-Prozeß analog oben			kein CuO Flußmittel, sonst wie oben	
${\sf Bi}_2{\sf Sr}_2{\sf Ca}_2{\sf Cu}_2{\sf O}_y$	1150	0,5	(1150-875)[275],(875-775)[5],(775-880)[105],	Ofen	Al ₂ O ₃	in O ₂ -Durchfluß	[166]
			(880)[0] 75 h, (880-640)[5],(640-20)[25]				
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$	1050	4	(1150-20)[1-5]	Ofen	AI_2O_3		[121]
					mit Kappe		
$Bi_{2,26-2,1}$	1000	12	(1000-830)[1]	Ofen	MgO	Temperaturgradient (20-25 Kcm $^{-1}$),	[126]
$Sr_{1,41-2,12}$						verschiedene Zusammensetzungen, einige Proben	
$Ca_{0,7-1,41}$						kalziniert (760°C und 800°C je 12 h	
$Cu_{2,04-2,2}O_y$						und 840°C für 24 h in O ₂ , aufmörsern,	
						760°C und 800°C je 6 h und	
						840°C für 24 h in O ₂)	<u> </u>
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$	1100	einige	(1100-900)[50],(900-800)[0,5-1] (800-20)[50]	Ofen	Al_2O_3		[134]
BiSrCaCu ₂ O _y	1150	0,5	(1150-800)[467],(875)[0] 100-120 h,	Ofen	Al ₂ O ₃	teilweise in O ₂	[167]
			(875-20)[25]				
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_2O_y$	1150	0,5	(1150-875)[275],(875-775)[5],				
			(775-880)[105],(880)[0] 75 h,				
			(880-640)[5],(640-20)[25]				
$Bi_2SrCaCu_3O_y$	1300	0	(1300-1200)[schnell],(1200-800)[5]	Ofen	Pt-Tiegel	innerhalb von 10 h von 20°C auf 1300°C aufgeheizt	[168]
$Bi_2SrCaCu_2O_y$	1000	0	(1000-500)[10]	Ofen	AI_2O_3	innerhalb von 24 h von 20°C auf 1000°C aufgeheizt	[132]
$Bi_8Sr_3Ca_3Cu_6O_y$							
${\sf Bi}_{10}{\sf Sr}_3{\sf Ca}_3{\sf Cu}_6{\sf O}_y$							
$Bi_{2,4}Sr_2CaCu_2O_x$	900-930	2	(900/930-725)[0,4 1,0]	Ofen	Al ₂ O ₃	Temperaturgradient,	[127]
						Temp. an der kalten Seite gemessen	
$Bi_{2,1}Sr_{1,9}Ca_{0,9}$	1010	?	(1010-920)[10],(920-775)[1],	Ofen	Al_2O_3	kalziniert, Temperaturgradient	
$Cu_{2,1}O_x$			(775-300)[30],(300-20)[50]		mit Kappe		

N

B Zerlegung der Einkristalle und ermittelte Geometriefaktoren



Abb. 2.1: Zerlegung des Einkristalls E29B1 (Bezeichnung siehe Tabelle 5.1) in Fächen gleicher Stromrichtung. $G = 0.9513 \text{ mm}^4$, $A = 2.2448 \text{ mm}^2$.



Abb. 2.2: Zerlegung des Einkristalls E29B3 (Bezeichnung siehe Tabelle 5.1) in Fächen gleicher Stromrichtung. $G = 1,1368 \text{ mm}^4$, $A = 2,429 \text{ mm}^2$.



Abb. 2.3: Zerlegung des Einkristalls E29B2 (Bezeichnung siehe Tabelle 5.1) in Fächen gleicher Stromrichtung. $G = 1,2231 \text{ mm}^4$, $A = 2,7242 \text{ mm}^2$.



Abb. 2.4: Zerlegung des Einkristalls der Charge E29, getempert für 17 Stunden bei einer Temperatur von 400°C und einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-3} bar, in Flächen gleicher Stromrichtung. $G = 0.9216 \text{ mm}^4$, $A = 2.016 \text{ mm}^2$.



Abb. 2.5: Zerlegung des Einkristalls der Charge E29, getempert für 17 Stunden bei einer Temperatur von 400°C und einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-2} bar, in Flächen gleicher Stromrichtung. $G = 0,4589 \text{ mm}^4$, $A = 1,296 \text{ mm}^2$.



Abb. 2.6: Zerlegung des Einkristalls der Charge E29, getempert für 17 Stunden bei einer Temperatur von 400°C und einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-1} bar, in Flächen gleicher Stromrichtung. $G = 0,4630 \text{ mm}^4$, $A = 1,34 \text{ mm}^2$.



Abb. 2.7: Zerlegung des Einkristalls der Charge E29, getempert für 17 Stunden bei einer Temperatur von 400°C und einem Sauerstoffpartialdruck von 2 bar, in Flächen gleicher Stromrichtung. $G = 0.4700 \text{ mm}^4$, $A = 1.29 \text{ mm}^2$.



Abb. 2.8: Zerlegung des Einkristalls der Charge E33, getempert für 17 Stunden bei einer Temperatur von 400°C und einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-3} bar, in Flächen gleicher Stromrichtung. $G = 0,2656 \text{ mm}^4$, $A = 1,034 \text{ mm}^2$.



Abb. 2.9: Zerlegung des Einkristalls der Charge E33, getempert für 17 Stunden bei einer Temperatur von 400°C und einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-2} bar, in Flächen gleicher Stromrichtung. $G = 0,099023 \text{ mm}^4$, $A = 0,53 \text{ mm}^2$.



Abb. 2.10: Zerlegung des Einkristalls der Charge E33, getempert für 17 Stunden bei einer Temperatur von 400°C und einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-1} bar, in Flächen gleicher Stromrichtung. $G = 0,2478 \text{ mm}^4$, $A = 0,8256 \text{ mm}^2$.

C Anpaßparameter für die Feldabhängigkeit der kritischen Stromdichte

C.1 Sauerstoffbeladene Bi2212-Einkristalle

	Sauerstoff-	Temperatur	Anpassung	j_{c_0}	B_0
Charge	Partialdruck	(K)	nach	(10 10 Am $^{-2}$)	(T)
	(bar)		Gleichung		
E29	10 ⁻³	10	(5.6)	0,3261	1,2226
		12	(5.6)	0,2086	0,8048
		14	(5.6)	0,1370	0,4747
		15	(5.6)	9,0010·10 ⁻²	0,4105
		17,5	(5.6)	4,5575·10 ⁻²	0,1702
		20	(5.6)	2,0657·10 ⁻²	5,6547·10 ⁻²
		22,5	(5.6)	1,0207 \cdot 10 ⁻²	1,6213·10 ⁻²
		25	(5.6)	$5,1101 \cdot 10^{-3}$	$6,6177 \cdot 10^{-3}$
E29	10 ⁻²	10	(5.7)	2,9322·10 ⁻²	0,5418
		15	(5.6)	4,1122·10 ^{−2}	1,8459
		17,5	(5.6)	2,5796·10 ⁻²	1,0124
		25	(5.6)	4,4500·10 ⁻³	0,1766
		27,5	(5.6)	2,8173·10 ⁻³	8,1634·10 ⁻²
		30	(5.6)	2,3726·10 ⁻³	4,0939·10 ⁻²
E29	10 ⁻¹	10	(5.6)	0,3359	4,3992
		15	(5.6)	4,5524·10 ⁻²	1,8329
		17,5	(5.6)	2,1098·10 ⁻²	1,2331
		20	(5.6)	1,5244·10 ⁻²	0,5298
		22,5	(5.6)	8,8873·10 ⁻³	0,2474
		25	(5.6)	1,7388·10 ⁻²	0,1507
		27,5	(5.6)	$3,6798 \cdot 10^{-3}$	7,1355·10 ⁻²
		30	(5.6)	$3,6395 \cdot 10^{-3}$	3,3555·10 ⁻²
E29	2	10	(5.7)	0,2297	1,0779
		15	(5.6)	1,8620·10 ⁻²	1,3947
		17,5	(5.6)	1,1774·10 ⁻²	0,7904
		20	(5.6)	3,3928·10 ⁻²	0,5568
		25	(5.6)	$3,5998 \cdot 10^{-3}$	0,1470
		30	(5.6)	3,3023·10 ⁻³	$3,8599 \cdot 10^{-2}$

	Sauerstoff-	Temperatur	Anpassung	j_{c_0}	B_0
Charge	Partialdruck	(K)	nach	$(10^{10} \text{ Am}^{-2})$	(T)
	(bar)		Gleichung		
E33	10 ⁻³	07	(5.7)	2,1738·10 ⁻³	0,1859
		07,5	(5.7)	1,9813 $\cdot 10^{-3}$	0,1745
		09	(5.7)	1,2945·10 ⁻³	0,1083
		10	(5.7)	$1,0991 \cdot 10^{-3}$	7,1204·10 ⁻²
		12	(5.7)	5,1032 \cdot 10 ⁻⁴	6,4073·10 ⁻²
		12,5	(5.7)	4,9869 $\cdot 10^{-4}$	2,8591·10 ⁻²
		15	(5.7)	2,0513 \cdot 10 $^{-4}$	$2,0449 \cdot 10^{-2}$
E33	10 ⁻²	10	(5.6)	1,1180·10 ⁻²	2,7944
		12	(5.6)	7,2097·10 ⁻³	1,8871
		12,5	(5.6)	6,8105·10 ⁻³	1,6540
		14	(5.6)	4,4497·10 ⁻³	1,2173
		15	(5.6)	$3,8058 \cdot 10^{-3}$	0,8882
		17,5	(5.6)	2,0523·10 ⁻³	0,4125
		20	(5.6)	1,0030·10 ⁻³	0,1822
		22,5	(5.6)	4,8242 \cdot 10 ⁻⁴	7,5671·10 ⁻²
		25	(5.6)	4,8765·10 ⁻⁴	3,0537·10 ⁻²
		30	(5.6)	4,2451·10 ⁻⁴	1,4127·10 ⁻²
E33	10^{-1}	13,5	(5.6)	1,4039·10 ⁻²	1,8199
		14	(5.6)	1,2932·10 ⁻²	1,5975
		15	(5.6)	1,0233·10 ⁻²	1,2911
		17,5	(5.6)	6,2115·10 ⁻³	0,6581
		20	(5.6)	3,5763·10 ⁻³	0,3372
		22,5	(5.6)	2,2948·10 ⁻³	0,1677
		25	(5.6)	1,3499·10 ⁻³	9,7514·10 ⁻²
		30	(5.6)	1,2795·10 ⁻³	2,7517·10 ⁻²

		Auslagerung	Temperatur	Anpassung	j_{c_0}	B_0
Kristall	B_{Φ} (T)	bei	(K)	nach	(10 10 Am $^{-2}$)	(T)
		660°C		Gleichung		
E29B1	0,2	nein	15	(5.7)	0,9735	0,1584
			17,5	(5.7)	0,9903	8,4934 ⋅10 ⁻²
			20	(5.6)	0,8173	0,1823
			22,5	(5.6)	0,7662	0,1509
			30	(5.6)	0,6035	0,1091
			37	(5.6)	0,3256	9,8863·10 ⁻²
			42	(5.6)	0,1695	9,6516·10 ⁻²
			47,5	(5.6)	6,3602·10 ⁻²	9,0504·10 ⁻²
E29B1	0,2	ја	15	(5.7)	0,5237	0,2969
			17,5	(5.7)	0,5199	0,1230
			20	(5.6)	0,3027	0,2790
			22,5	(5.6)	0,2842	0,1757
			25	(5.6)	0,2412	0,1238
			37	(5.6)	7,3031·10 ⁻²	6,5922·10 ⁻²
			47,5	(5.6)	3,0038·10 ⁻²	3,3438 ⋅10 ⁻²
E29B3	1	nein	10	(5.6)	2,0855	0,9866
			15	(5.7)	2,1774	0,2038
			17,5	(5.6)	1,7861	0,5185
			20	(5.6)	1,4670	0,4910
			25	(5.6)	1,0650	0,4216
			35	(5.6)	0,1383	0,2965
			45	(5.6)	7,3424·10 ⁻³	8,8840·10 ⁻²
			50	(5.6)	1,6474·10 ⁻²	4,1452 ⋅10 ⁻²
E29B3	1	ja	15	(5.7)	0,8490	0,1613
			20	(5.6)	0,4395	0,4238
			25	(5.6)	0,2511	0,2922
			35	(5.6)	5,8737·10 ⁻²	0,1205
			45	(5.6)	2,0771·10 ⁻²	2,6902·10 ⁻²
			50	(5.6)	1,5029·10 ⁻²	1,3904·10 ⁻²

C.2 Bestrahlte und ausgelagerte Bi2212-Einkristalle

		Auslagerung	Temperatur	Anpassung	j_{c_0}	B_0
Kristall	B_{Φ} (T)	bei	(K)	nach	$(10^{10} \text{ Am}^{-2})$	(T)
		660°C		Gleichung		
E29B2	2	nein	15	(5.6)	6,6421	1,3521
			20	(5.6)	5,7031	1,0235
			25	(5.6)	4,4910	0,8461
			30	(5.6)	2,9700	0,7902
			40	(5.6)	0,9734	0,4149
			55	(5.6)	7,3381·10 ⁻²	2,8737·10 ⁻²
			60	(5.6)	3,6032·10 ⁻²	1,1555 \cdot 10 ⁻²
E29B2	2	ја	15	(5.6)	2,6878	1,4142
			20	(5.6)	1,7864	0,9110
			25	(5.6)	1,1372	0,6151
			30	(5.6)	0,6305	0,3919
			40	(5.6)	0,2241	9,5212·10 ⁻²
			50	(5.6)	0,1131	2,8607·10 ⁻²
			60	(5.6)	2,6646·10 ⁻²	$1,4311 \cdot 10^{-2}$

Literatur

- [1] H. K. Onnes, Leiden Comm. 120b.
- [2] J. G. Bednorz und K. A. Müller, Z. Phys. B 64 (1986) 189.
- [3] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang und C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 908.
- [4] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi und T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L209.
- [5] P. Kummeth, C. Struller, H.-W. Neumüller, G. Saemann-Ischenko und O. Eibl, in Proceedings of the 7th International Workshop on Critical Currents in Superconductors, Alpbach, Austria, herausgegeben von H. W. Weber (World Scientific, Singapore, 1994), S. 311–314.
- [6] M. Daeumling, J. M. Seuntjens und D. C. Larbalestier, Nature 346 (1990) 332.
- [7] P. Majewski, S. Elschner und F. Aldinger, Physica C 249 (1995) 234.
- [8] S. X. Dou und H. K. Liu, Supercond. Sci. Technol. 6 (1993) 297.
- [9] W. Zhang, O. V. Pupysheva, Y. Ma, M. Polak, E. E. Hellstrom und D. C. Larbalestier, IEEE Transactions on Applied Superconductivity 7(2) (1997) 1544.
- [10] P. Majewski, Appl. Supercond. 3(5) (1995) 289.
- [11] Y. Kazumata, S. Okayasu und H. Komakura, *Bismuth-based high-temperature super-conductors* (Marcel Dekker, Inc., New York, 1996), Kap. Radiation Effects, S. 177–213.
- [12] P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, A. W. Hewat, E. A. Hewat, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. L. Tholence und D. Tranqui, *Physica C* **156** (1988) 189.
- [13] A. Sequeira, *Physica B* **174** (1991) 311.
- [14] W. Schatt, *Einführung in die Werkstoffwissenschaft* (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1983), 5. Aufl.
- [15] S. Kaesche, Phasengleichgewichte und Homogenitätsbereich der hochtemperatursupraleitenden Verbindung (Bi,Pb)2+xSr2Ca2Cu3O10+delta, Dissertation, Universität Stuttgart, (1995).
- [16] A. I. Beskrovnyi, M. Dlouha, Z. Jirak, S. Vratislav und E. Pollert, *Physica C* 166 (1990) 79.
- [17] P. A. Miles, S. J. Kennedy, G. J. McIntyre, G. D. Gu, G. J. Russell und N. Koshizuka, *Physica C* 294 (1998) 275.
- [18] Y. Gao, P. Coppens, D. E. Cox und A. R. Moodenbaugh, Acta Cryst. A 49 (1993) 141.

- [19] P. Majewski, Untersuchungen der Phasenbeziehungen im System Bi2o3-Sro-Cao-Cuo unter besonderer Berücksichtigung der hochtemperatursupraleitenden Mischkristalle Bi2Sr2CaCu2O8 (2212-Phase) und Bi2Sr2Ca2Cu3O10 (2223-Phase), Universität Stuttgart, (1997), Habilitationsarbeit.
- [20] T. Schweizer, R. Müller, P. Bohac und L. J. Gauckler, in *Third Euro-Ceramics V.2*, herausgegeben von P. Duran und J. Fernandez, (1993), S. 611–616.
- [21] S. Dou, H. Liu, C. Sorrell, K.-H. Song, M. Apperley, S. Guo, K. Easterling und W. Jones, Materials Forum 14 (1990) 92.
- [22] J. Fujikami, R. Yashizaki, M. Akamatsu, T. Ishigaki und H. Asano, *Physica C* 174 (1991) 359.
- [23] D. Sinclair, J. Irvine und A. West, Journal of Materials Science 30 (1995) 2743.
- [24] T. Schuster, *Einfluß der Mikrostruktur auf kritische Ströme und magnetische Eigenschaften in Hochtemperatursupraleitern*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1993).
- [25] H. Kuhn, Strom- und Magnetfeldverteilungen in dünnen Supraleitern Entankerungsmechanismen bei linearen Defekten, Dissertation, Universität Stuttgart, (1996).
- [26] Y. Zhu, Z. X. Cai, R. C. Budhani, M. Suenaga und D. O. Welch, *Phys. Rev. B* 48(9) (1993) 6436.
- [27] Y. Zhu, H. Zhang, M. Suenaga und D. O. Welch, *Philosophical Magazine A* 68(5) (1993) 1079.
- [28] J. Wiesner, C. Træholt, J.-G. Wen, H.-W. Zandbergen, G. Wirth und H. Fuess, *Physica C* 268 (1996) 161.
- [29] J. R. Thompson, D. Paul, Z. L. Wang, D. M. Kroeger und D. K. Christen, Appl. Phys. Lett. 67(7) (1995) 1007.
- [30] P. Majewski, B. Hettich, H. Jaeger und K. Schulze, Adv. Mater. 3(1) (1991) 67.
- [31] P. Majewski, Adv. Mater. 6(6) (1994) 460.
- [32] P. Majewski, S. Elschner und F. Aldinger, *Journal of Electronic Materials* 24(12) (1995) 1937.
- [33] P. Majewski, in *High Temperature Superconductors: Synthesis, Processing, and Large-Scale Applications. Proceedings*, herausgegeben von U. Balachandran, P. J. McGinn und J. S. Abell, TMS Miner. Metals. & Mater. Soc, (1996).
- [34] A. H. Committee, *Metals Handbook*, Bd. 9 (American Society for Metals, Metals Park, Ohio, U.S.A., 1985), 9. Aufl.
- [35] E. Hornbogen, *Werkstoffe* (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1987), 4. Aufl.

- [36] W. Buckel, Supraleitung (VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1994), 5. Aufl.
- [37] H. Kronmüller und N. Koch, *Supraleitung I* + *II* (Universität Stuttgart, MPI für Metallforschung Stuttgart, 1994).
- [38] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108(5) (1957) 1175.
- [39] F. London und H. London, Z. Physik 96 (1935) 359.
- [40] V. L. Ginzburg und L. D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 20 (1959) 1044.
- [41] L. V. Shubnikov, V. I. Khotkevich und Y. D. Shepelev, Zh. Eksp. Theor. Fis. 7 (1937) 221.
- [42] Z.-X. Shen, W. E. Spicer, D. M. King, D. S. Dessau und B. O. Wells, Science 267 (1995) 343.
- [43] Chr. Jooss, Verankerungsmechanismen von Flußlinien in YBaCuO-Schichten, Dissertation, Universität Stuttgart, (1998).
- [44] S. C. Zhang, Science 275 (1997) 1089.
- [45] W. Hanke, R. Eder und E. Arrigoni, *Phys. Bl.* 54(5) (1998) 436.
- [46] R. Warthmann, Ortsaufgelöste Untersuchungen der kritischen Stromdichte in epitaktischen YBa2Cu3O7-delta-Schichten, Dissertation, Universität Stuttgart, (1999).
- [47] D. J. Bishop, P. L. Gammel und D. A. Huse, Spektrum der Wissenschaft 4 (1993) 46.
- [48] A. A. Abrikosov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 32 (1957) 1442.
- [49] D. Cribier, B. Icrot, L. Madhav Rao und B. Farnoux, Phys. Lett. 9 (1964) 106.
- [50] H. Träuble und U. Essmann, Phys. Stat. Sol. 25 (1968) 395.
- [51] J. R. Clem, J. Low Temp. Phys. 18(5-6) (1975) 427.
- [52] H. Theuß, Untersuchung der Flußlinienverankerung in Hoch-Tc Supraleitern, Dissertation, Universität Stuttgart, (1992).
- [53] L. P. Gor'kov, Sov. Phys. JETP 7 (1958) 505.
- [54] G. Zerweck, J. Low Temp. Phys. 42(1-2) (1981) 1.
- [55] G. Blatter, M. V. Feiglman, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin und V. M. Vinokur, *Rev. Mod. Phys.* 66(4) (1994) 1125.
- [56] R. Schmucker und H. Kronmüller, *Phys. Stat. Sol.* 61 (1974) 181.
- [57] M. Däumling und G. V. Chandrashekhar, *Phys. Rev. B* 46(10) (1992) 6422.
- [58] J. R. Clem, *Phys. Rev. B* **43**(10) (1991) 7837.

- [59] W. E. Lawrence und S. Doniach, in *Proceedings of the Twelfth International Confe*rence of Low Temperature Physics, herausgegeben von E. Kanda (Academic Press of Japan, 1971), S. 361–362.
- [60] G. Blatter, V. Geshkenbein, A. Larkin und H. Nordborg, Phys. Rev. B 54 (1996) 72.
- [61] S. L. Lee, C. M. Aegerter, H. Keller, M. Willemin, B. Stäuble-Pümpin, E. M. Forgan, S. H. Lloyd, G. Blatter, R. Cubitt, T. W. Li und P. Kes, *Phys. Rev. B* 55(9) (1997) 5666.
- [62] M. J. W. Dodgson, V. B. Geshkenbein, H. Nordborg und G. Blatter, *Phys. Rev. Lett.* 80(4) (1998) 837.
- [63] E. H. Brandt, (1998), pers. Mitteilung.
- [64] M. C. Frischherz, F. M. Sauerzopf, H. W. Weber, M. Murakami und G. A. Emel'chenko, Supercond. Sci. Technol. 8 (1995) 485.
- [65] Y. Yeshurun, A. P. Malozemoff, T. K. Worthington, R. M. Yandrowski, L. Krusin-Elbaum,
 F. H. Holtzberg, T. R. Dinger und G. V. Chandrashekhar, *Cryogenetics* 29 (1989) 258.
- [66] J. Friedel, P. de Gennes und J. Matricon, J. Appl. Phys. Lett. 2 (1963) 119.
- [67] C. P. Bean, Rev. Mod. Phys. 36 (1964) 31.
- [68] P. W. Anderson und Y. B. Kim, Rev. Mod. Phys. 36 (1964) 39.
- [69] D. Hu, Investigations on Bi2Sr2CaCu2O8+z Superconductors, Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, Niederlande, (1996).
- [70] P. Anderson, Phys. Rev. Lett. 9(7) (1962) 309.
- [71] E. Zeldov, N. M. Amer, G. Koren, A. Gupta, M. W. McElfresh und R. J. Gambino, *Appl. Phys. Lett.* 56(7) (1990) 680.
- [72] E. Zeldov, N. M. Amer, G. Koren und A. Gupta, Appl. Phys. Lett. 56(17) (1990) 1700.
- [73] H. G. Schnack, R. Griessen, J. G. Lensink, C. J. van der Beek und P. H. Kes, *Physica C* 197 (1992) 337.
- [74] M. Jirsa, L. Pust, H. Schnack und R. Griessen, *Physica C* 207 (1993) 85.
- [75] C. W. Hagen und R. Griessen, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 2857.
- [76] H. Theuß, T. Reininger und H. Kronmüller, J. Appl. Phys. 72(5) (1992) 1936.
- [77] A. Erb, J.-Y. Genoud, F. Marti, M. Däumling, E. Walker und R. Flükiger, J. of Low Temp. Phys. 105(3–4) (1996) 1023.
- [78] X. L. Wang, J. Horvat, H. K. Liu, J. N. Li und S. X. Dou, *Phys. Rev. B* 55(6) (1997) R3402.

- [79] S. Ooi, T. Tamegai und T. Shibauchi, Journal of Low Temperature Physics 105(3/4) (1996) 1011.
- [80] G. Villard, D. Pelloquin, A. Maignan und A. Wahl, Appl. Phys. Lett. 69(10) (1996) 1480.
- [81] K. Kishio, J. Shimoyama und K. Kitazawa, in *Proceedings of 1994 Topical Internatio*nal Cryogenic Materials Conference, herausgegeben von K.Tachikawa, K. Kitazawa, H. Maeda und T. Matsushita (World Scientific, Singapore, 1995), S. 32–35.
- [82] T. W. Li, P. H. Kes, A. A. Menovsky und J. J. M. Franse, in *Inst. Phys. Conf. Ser. No.* 148 (IOP Publishing Ltd., 1995), S. 283–286.
- [83] H. Theuß und H. Kronmüller, Physica C 177 (1991) 253.
- [84] D. Bourgault, S. Bouffard, M. Toulemond, D. Grout, J. Provost, F. Studer, N. Nguyen und B. Raveau, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 6549.
- [85] J. R. Thompson, Y. R. Sun, H. R. Kercher, D. K. Christen, B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, A. D. Marwick, L. Civalle und J. O. Thomson, *Appl. Phys. Lett.* **60**(18) (1992) 2306.
- [86] V. Hardy, A. Ruyter, C. Simon, J. Provost, D. Groult, M. Hervieu und B. Raveau, in Proceedings of the 7th International Workshop on Critical Currents in Superconductors, herausgegeben von H. W. Weber (World Scientific, Singapore, 1994), S. 40–45.
- [87] M. Konczykowski, N. Chikumoto, V. M. Vinokur und M. V. Feiglman, *Phys. Rev. B* 51(6) (1995) 3957.
- [88] W. S. Seow, R. A. Doyle, A. M. Campbell, G. Balakrishnan, D. M. Paul, K. Kadowski und G. Wirth, *Phys. Rev. B* 53(21) (1996) 14611.
- [89] M. Leghissa, T. Schuster, W. Gerhäuser, S. Klaumünzer, M. R. Koblischka, H. Kronmüller, H. Kuhn, H.-W. Neumüller und G. Saemann-Ischenko, *Europhys. Lett.* **19**(4) (1992) 323.
- [90] L. Civale, A. D. Marwick, R. Wheeler IV, M. A. Kirk, W. L. Carter, G. N. Riley Jr. und A. P. Malozemoff, *Physica C* 208 (1993) 137.
- [91] Y. Kazumata, X. Gao, H. Kumakura und K. Togano, Surface Coatings and Technology 84 (1996) 348.
- [92] D. R. Nelson und V. M. Vinokur, Phys. Rev. Lett. 68(15) (1992) 2398.
- [93] D. R. Nelson und V. M. Vinokur, Phys. Rev. B 48(17) (1993) 13060.
- [94] C. J. van der Beek, M. Konczykowski, V. M. Vinokur, T. W. Li, P. H. Kes und G. W. Crabtree, *Phys. Rev. Lett.* 74(7) (1995) 1214.
- [95] F. Warmont, V. Hardy, C. Goupil, C. Simon, J. Provost und A. Ruyter, *Physica C* 277 (1997) 61.

- [96] T. Schuster, H. Kuhn, M. V. Indenborn, G. Kreiselmeyer, M. Leghissa und S. Klaumünzer, *Phys. Rev. B* 53(5) (1996) 2257.
- [97] W. Gerhäuser, G. Ries, H. W. Neumüller, W. Schmidt, O. Eibl, G. Saemann-Ischenko und S. Klaumünzer, *Phys. Rev. Lett.* 68(6) (1992) 879.
- [98] L. N. Bulaevskii, V. M. Vinokur und M. P. Maley, Phys. Rev. Lett. 77(5) (1996) 936.
- [99] C. J. van der Beek, M. Konczykowski, T. W. Li, P. H. Kes und W. Bernoit, *Phys. Rev. B* 54(2) (1996) R792.
- [100] A. K. Pradhan, B. Chen, G. Pindoria, N. Nakao, N. Koshizuka, D. Kanjilal, A. J. S. Chowdhury und B. M. Wanklyn, *Phys. Rev. B* 55(18) (1997) 11129.
- [101] H.-L. Su, P. Majewski und F. Aldinger, *Physica C* 249 (1995) 241.
- [102] D. Shi, M. S. Boley, U. Welp, J. G. Chen und Y. Liao, *Phys. Rev. B* 40(7) (1989) 5255.
- [103] Y. Xu, K. C. Goretta, M. M. Cuber, M. L. Burdt, L. R. Feng, N. Chen und M. Xu, Processing considerations for adding nanometer-scale oxides to enhance flux pinning in high-temperature superconductors, preprint, (1997).
- [104] S. li Huang, D. Dew-Hughes, D. N. Zheng und R. Jenkins, Supercond. Sci. Technol. 9 (1996) 368.
- [105] P. Yang und C. M. Lieber, Science 273 (1996) 1836.
- [106] X. L. Wang, J. Horvat, H. K. Liu und S. X. Dou, J. Appl. Phys. 81(1) (1997) 533.
- [107] W. Assmus und W. Schmidbauer, Supercond. Sci. Technol. 6 (1993) 555.
- [108] Y. Huang, M.-H. Huang, K.-W. Yeh und M.-Y. Hong, *Materials Chemistry and Physics* 41 (1995) 290.
- [109] T. W. Li, P. H. Kes, N. T. Hien, J. J. M. Franse und A. A. Menovsky, *Journal of Crystal Growth* **135** (1994) 481.
- [110] T. W. Li, P. H. Kes, W. T. Fu, N. T. Hien, J. J. M. Franse und A. A. Menovsky, *Physica C* 235-240 (1994) 531.
- [111] K. Shigematsu, H. Takei, I. Higashi, K. Hoshino, H. Takahara und M. Aono, *Journal of Crystal Growth* **100** (1990) 661.
- [112] I. Higashi und M. Aono, *RIKEN Review Focused on Superconductivity* (, 1993), Kap. Growth of Single Crystals of High-Tc Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductor and Related Compounds, S. 33–34.
- [113] A. B. Kulakov, A. V. Kosenko, S. A. Zverkov, G. A. Emelchenko und I. Ponahlo, Supercond. Sci. Technol. 9 (1996) 1.
- [114] O. Bonfigt, H. Somnitz, K. Westerholt und H. Bach, Journal of Crystal Growth 128 (1993) 725.

- [115] T. Shishido, D. Shindo, K. Ukei, T. Sasaki, N. Toyota und T. Fukuda, Japanese Journal of Applied Physics 28(5) (1989) L791.
- [116] L. F. Schneemeyer, R. B. van Dover, S. H. Glarum, S. A. Sunshine, R. M. Fleming,
 B. Bartlogg, T. Siegrist, J. H. Marshall, J. V. Waszczak und L. W. Rupp, *Nature* 332 (1988) 422.
- [117] G. Balestrino, E. Milani, A. Paoletti, A. Tebano, Y. H. Wang, A. Ruosi, R. Vaglio, M. Valentino und P. Paroli, *Appl. Phys. Letters*.
- [118] T. Yasuda und S. Takano, Japanese Journal of Applied Physics **30**(3A) (1991) L349.
- [119] A. Katsui, Japanese Journal of Applied Physics 27(5) (1988) L844.
- [120] B. Wanklyn, E. Dieguez, C. Changkang, A. K. Pradhan, J. W. Hodby, H. Yongle,
 D. Smith, F. Wondre und P. A. J. de Groot, *Journal of Crystal Growth* 128 (1993) 738.
- [121] T. Kotani, H. Takei und K. Tada, *Physica C* 185–189 (1991) 447.
- [122] S. Kishida, T. Yumoto, S. Nakashima, H. Tokutaka und K. Fujimura, *Journal of Crystal Growth* 153 (1995) 146.
- [123] G. Yang, S. Sutton, P. Shang, C. E. Gough und J. S. Abell, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 3(1) (1993) 1663.
- [124] M. L. Trawick, Vortex melting in high-tc superconductors, pers. Mitteilung.
- [125] R. Jayavel, C. Sekar, P. Murugakoothan, C. R. V. Rao, C. Subramanian und P. Ramasamy, J. of Crystal Growth 131 (1993) 105.
- [126] L. W. Lombardo und A. Kapitulnik, J. Cryst. Growth 118 (1992) 483.
- [127] D. B. Mitzi, L. W. Lombardo, A. Kapitulnik, S. S. Laderman und R. D. Jacowitz, *Phys. Rev. B* 41(10) (1990) 6564.
- [128] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction* (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, London, 1956).
- [129] A. P. Mackenzie, *Physica C* 178 (1991) 365.
- [130] F. S. Rowan, (1998), pers. Mitteilung.
- [131] P. Majewski, H.-L. Su und B. Hettich, Adv. Mater. 4(7/8) (1992) 508.
- [132] S. Nomura, T. Yamashita, H. Yoshino und K. Ando, Japanese Journal of Applied Physics 27(7) (1988) L1251.
- [133] S. A. Sunshine, T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, D. W. Murphy, R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. M. Fleming, S. H. Glarum, S. Nakahara, R. Farrow, J. J. Krajewski, S. M. Zahurak, J. V. Waszczak, J. H. Marshall, P. Marsh, J. L. W. Rupp und W. F. Peck, *Physical Review B* 38(1) (1988) 893.

- [134] M. Boekholt, M. Fleuster, F. Nouvertne, M. Herrmann, G. Güntherrodt, C. Jaekel,
 D. Anselmetti, H. J. Güntherrodt, D. Wehler und G. Müller, *Physica C* 203 (1992) 180.
- [135] Y. Idemoto und K. Fueki, *Physica C* 168 (1990) 167.
- [136] P. Krishnaraj, M. Lelovic, N. G. Eror und U. Balachandran, *Physica C* 246 (1995) 271.
- [137] J. Shimoyama, J. Kase, T. Morimoto, J. Mizusaki und H. Tagawa, *Physica C* 185–189 (1991) 931.
- [138] A. Strecker, U. Salzberger und J. Mayer, *Prakt. Metallogr.* **30**(10) (1993) 482.
- [139] G. Duscher, (1998), pers. Mitteilung.
- [140] I. C. for Diffraction Data, 12 Campus Boulevard, Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, U. S. A.
- [141] Lake Shore Cryotronics, AC Susceptometer User's Manual, (1996).
- [142] R. B. Goldfarb, M. Lelental und C. A. Thompson, in *Magnetic Susceptibility of Super-conductors and Other Spin Systems*, herausgegeben von R. A. Hein, T. L. Francavilla und D. H. Liebenberg, Office of Naval Research Workshop on Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems (Plenum Press, New York, 1991), S. 49–80.
- [143] H. Hilgenkamp, *High-Tc DC SQUID Magnetometers*, Dissertation, Universiteit Twente, (1995).
- [144] M. McElfresh, Fundamentals of magnetism and magnetic measurements, featuring quantum design's magnetic property measurement system, Techn. Ber., Quantum Design, (1994).
- [145] A. Forkl und H. Kronmüller, *Phys. Rev. B* 52(22) (1995) 16130.
- [146] R. Hertel, (1999), pers. Mitteilung.
- [147] T. Becker, (1999), pers. Mitteilung.
- [148] R. Warthmann, (1999), pers. Mitteilung.
- [149] M. V. Feigelman, V. B. Geshkenbein und V. M. Vinokur, Phys. Rev. B 43(7) (1991) 6263.
- [150] S. Senoussi, C. Aguillon und P. Manuel, *Physica C* 175 (1991) 202.
- [151] Y. Kim, C. Hempstead und A. Strnad, Phys. Rev. Lett. 9(7) (1962) 306.
- [152] M. Presland, J. Tallon, R. Buckley, R. liu und N. Flower, *Physica C* 176 (1991) 95.
- [153] C. Müller, Aus Glas kristallisierte Bi2212-Hochtemperatursupraleiter und deren Eingensc, Diplomarbeit, Universität Hannover, (1996).

- [154] R. Noetzel, B. vom Hedt und K. Westerholt, *Physica C* **260** (1996) 290.
- [155] H. Hilgenkamp, J. Mannhart und B. Mayer, Phys. Rev. B 53(21) (1996) 14586.
- [156] C. D. Dewhurst, *Magnetization Measurements of High Temperature Superconducting Single Crystal Bi2Sr2CaCu2O8+d*, Dissertation, University of Cambridge, (1997).
- [157] X. L. Wang, J. Horvat, H. K. Liu und S. X. Dou, Journal of Crystal Growth .
- [158] A. K. Pradhan, S. B. Roy, P. Chaddah, D. Kanjilal, C. Chen und B. M. Wanklyn, *Phys. Rev. B* 53(5) (1996) 2269.
- [159] Chr. Jooss, pers. Mitteilung.
- [160] J. H. Cho, H. Safar, M. P. Maley, J. O. Willis, J. Y. Coulter, D. G. Steel und K. E. Gray, *Physica C* **302** (1998) 113.
- [161] N. Miura, Y. Deshimaru, T. Otani, Y. Shimizu und N. Yamazoe, *Physica C* 185–189 (1991) 779.
- [162] P. Majewski, H.-L. Su und B. Hettich, Advanced Materials 4(7/8) (1992) 508.
- [163] M. L. Trawick, recipe, (1996), pers. Mitt.
- [164] X. L. Wang, Z. P. Ai, S. X. Shang, H. Wang, M. H. Jiang, X. Z. Wang und D. Bäuerle, Journal of Crystal Growth 139 (1994) 86.
- [165] S. Kishida, T. Yumoto, H. Tokutaka, K. Fujimura und S. Nakashima, *Physica C* 235– 240 (1994) 521.
- [166] T. F. Ciszek und C. D. Evans, Journal of Crystal Growth 109 (1991) 418.
- [167] T. F. Ciszek, J. P. Goral, C. D. Evans und H. Katayama-Yoshida, Journal of Crystal Growth 91 (1988) 312.
- [168] J. Z. Liu, G. W. Crabtree, L. E. Rehn, U. Geiser, D. A. Young, W. K. Kwok, P. M. Baldo, J. M. Williams und D. Lam, *Physics Letters A* **127**(8,9) (1988) 444.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen herzlich danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere:

Herrn Prof. Dr. H. Kronmüller für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die sehr guten Arbeitsbedingungen und die ständige Diskussionsbereitschaft sowie für die Übernahme des Hauptberichts,

Herrn Prof. Dr. F. Aldinger für die interessante Themenstellung, die bereitwillige Förderung und das große Interesse am Fortgang der Arbeit sowie für die Übernahme des Mitberichts,

Herrn Priv. Doz. Dr. P. Majewski für die gute Betreuung und ständige Unterstützung dieser Arbeit sowie für die Möglichkeit, an internationalen Projekten mitzuarbeiten,

den Herren Dr. Chr. Jooß, Dr. H. Kuhn, Dr. R. Warthmann und J. Albrecht für die fruchtbaren Diskussionen und die Durchsicht des Manuskripts,

den Herren Prof. Dr. M. Rühle, Prof. Dr. J. Mayer, Dr. P. Kopold und Frau M. Sycha für die Möglichkeit der Durchführung elektronenmikroskopischer Untersuchungen sowie für die wertvolle Unterstützung bei der Probenpräparation und bei der Analyse der Daten,

Frau S. Fischer und Herrn R. Weixlgartner für die Unterstützung bei den SQUID- und Suszeptometer-Experimenten,

Herrn Dr. R. Hertel für die kurzfristige Hilfe bei der Auswertung der SQUID-Messungen,

den Herren Prof. Dr. E. J. Mittemeijer, Dr. H.-P. Lamparter und U. Welzel für die Durchführung und Beratung bei den Röntgenbeugungs-Untersuchungen,

Herrn Dr. S. Klaumünzer, Hahn-Meitner-Institut Berlin, für die Ausführung der Bestrahlungsexperimente,

den Herren Dr. D. C. Sinclair und F. S. Rowan für die Durchführung der Mikrosonden-Untersuchungen an der University of Aberdeen, Department of Chemistry,

den Herren Prof. E. E. Hellstrom und Dr. M. Polak für die Unterstützung bei SQUID-Untersuchungen und den intensiven Erfahrungsaustausch an der University of Wisconsin, Madison, Department of Materials Science and Engineering,

den Herren Dr. S. Gauss, J. Zirning und D. Ott für die Durchführung von SQUID-Messungen bei Aventis Research & Technologies GmbH & Co KG, Frankfurt/M.,

sowie allen Kolleginnen und Kollegen des Max-Planck-Instituts für Metallforschung für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit.