

Präparation und Charakterisierung von Selten-Erd-dotierten Nickelaten und einkristallinen,
elektronendotierten Hochtemperatur-Supraleitern

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Sylvie Noelle Bakehe
Aus Kamerun

Köln 2002

Berichtersteller:

Prof. Dr. Hans Micklitz
Prof. Dr. Bernd Büchner

Tag der mündliche Prüfung: 27.06. 2002

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
I- Experimentelle Techniken	6
2. Grundlagen der Probenpräparation und verwendete Messmethoden	7
2.1. Präparation von Polykristallen	7
2.2. Präparation von Einkristallen	9
2.2.1. Das Kristallwachstum	10
2.2.2. Kristallzüchtungsverfahren	11
a. Flussmittelzüchtung	11
b. Zonenschmelzzüchtung	12
2.3. Meßmethoden zur Probencharakterisierung	12
2.3.1. Widerstandsmessung	12
2.3.2. Röntgendiffraktometrie	13
2.3.3. Suszeptibilitätsmessung	13
II- Struktur und Streifenordnung von Strontium dotierten Selten-Erd-Nickelaten	15
3. Physikalische Eigenschaften von $SE_{2-x}Sr_xNiO_4$	16
3.1. Kristallstruktur von $SE_{2-x}Sr_xNiO_4$	17
3.1.1. Die tetragonale Hochtemperaturphase	17
3.1.2. Strukturelle Phasenübergänge des SE_2NiO_4	18
3.2. Elektronische und magnetische Eigenschaften	19
3.2.1. Elektronische Eigenschaften	19
3.2.2. Magnetische Eigenschaften	22
3.3. Ordnungsphänomene	23
3.3.1. Ordnung der Sauerstoffdefekte	23
3.3.2. Ordnung der Polaronen	24
3.4. Streifenmodell	24
3.4.1. Lineare Domänen-Wände	25
3.4.2. Diagonale Domänen-Wände	26
3.4.3. Streifenordnung in den Nickelaten und in den Kupraten	26
a. Statische Streifenkorrelationen in $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$	27
b. Statische Streifenkorrelationen in den dotierten $La_{2-x}Sr_xCuO_4$	29
4. Probenpräparation von $SE_{2-x}Sr_xNiO_4$	31
4.1. Sauerstoffsproblem	31
4.2. Präparation von polykristallinen Proben	33
4.3. Einstellung des Sauerstoffgehalts	37
4.4. Einkristallzüchtung von Selten-Erd-Nickelaten	38
5. Messergebnisse und Diskussion	42

5.1. Die Änderung der Gitterkonstanten und des Volumens mit der Strontium – Dotierung für $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ bei $T = 300 \text{ K}$	42
5.1.1. Änderung der Gitterkonstanten mit der Sr-Dotierung für $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ bei $T = 300 \text{ K}$	42
5.1.2. Änderung des Volumens der Einheitszelle mit der Sr-Dotierung für $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ bei $T = 300 \text{ K}$	44
5.2. Änderung der Gitterkonstanten und des Volumens mit der Strontium-Dotierung für $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ bei $T = 300 \text{ K}$	45
5.3. Änderung der Struktur mit der Temperatur.	46
5.3.1. Strukturelle Änderung am Hochtemperatur- Übergang.	46
5.3.2. Ordnungsparameter und Landau Theorie des Phasenübergangs.	49
5.3.3. Auswirkungen auf Gitterkonstante	51
5.3.4. Konzentrationsabhängigkeit von T_{HT}	57
5.4. Tieftemperaturphasenübergang	58
5.4.1. Koexistenz zweier Phasen	59
5.4.2. Orthorhombische Aufspaltung und Gitterkonstanten	63
5.4.3. Tieftemperaturphasenübergang für $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$	66
5.4.4. Konzentrationsabhängigkeit des Tieftemperaturphasenübergangs für $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ und $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$	70
5.4.5. Strukturelles Phasendiagramm	70
5.5. Widerstandsmessungen und Diskussion.	71
5.5.1. Messungen an $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ und $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$	71
5.5.2. Messungen an $\text{SE}_{1,67}\text{Sr}_{0,33}\text{NiO}_4$ ($\text{SE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$).	73
5.5.3. Diskussion der Messungen	73
5.6. Einkristall-Röntgenuntersuchungen an $\text{SE}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ ($\text{SE} = \text{Pr}, \text{Nd}$).	81

III. Präparation und Charakterisierung von Gd-dotierten $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ Hochtemperatur – Supraleitern **89**

6. Eigenschaften von elektronendotierten Hochtemperatur-Supraleitern	90
6.1. Kristallstruktur und Phasendiagramm	90
6.2. Magnetische Eigenschaften von Verbindungen der T'-Phase	94
6.2.1. Magnetische Struktur von SE_2CuO_4 ($\text{SE} = \text{Nd}, \text{Pr}$)	94
6.2.2. Magnetische Eigenschaften von dotiertem Gd_2CuO_4	96
7. Kristallzüchtung von Gd-dotiertem $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$	97
7.1. Diskussion des Phasendiagramms.	97
7.2. Einstellung der Parameter zur Einkristallzüchtung.	98
7.2.1. Reaktionstemperatur.	98
7.2.2. Abkühlgeschwindigkeit.	100
7.2.3. Auswahl des Tiegels	100
7.2.4. Reduktion des Einkristalls	100
7.2.5. Ablauf der Einkristallzüchtung	101
7.3. Strukturelle Charakterisierung	102
7.4. Widerstandsmessung	104
7.5. Magnetische Suszeptibilität	107

8. Zusammenfassung **111** **Literaturverzeichnis**

Kapitel 1

Einleitung

Auch über zehn Jahre nach Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung durch Bednorz und Müller ist der Mechanismus der Supraleitung in den Kupraten noch ungeklärt. Aktuell werden im Hinblick auf den Mechanismus der Supraleitung sogenannte Streifenkorrelationen intensiv diskutiert. Darunter versteht man eine Segregation der Ladungsträger in quasiaendimensionale Streifen, die es erlaubt, dass die magnetische Ordnung zwischen den Streifen mit einer metallischen Leitfähigkeit der Streifen koexistiert. Die stärkste experimentelle Evidenz für diese Streifen in den Kupraten ergibt sich bislang aus dem Wechselspiel zwischen Struktur, Magnetismus und elektronischen Eigenschaften, das im Zusammenhang mit einer strukturellen Umwandlung des Selten-Erd-dotierten $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ beobachtet wird. Durch Substitution von La mit Nd wird die Supraleitung ab einer Nd-Konzentration von 0,4 und einem Sr-Gehalt von 0,12 unterdrückt. Es tritt ein struktureller Phasenübergang in den tiefen Temperaturen auf, der in den Nd-freien $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ nicht vorhanden ist. Als Folge einer Strukturumwandlung tritt statt Supraleitung langreichweitige magnetische Ordnung auf, was aktuell als Übergang von dynamischen zu statischen Ladungsstreifen diskutiert wird. Die Eigenschaften des Selten-Erd-dotierten $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ sind inzwischen sehr genau bekannt, nicht zuletzt durch die intensiven Arbeiten am II. Physikalischen Institut zu Köln. Um die Relevanz der Streifenkorrelationen für die Hochtemperatursupraleitung oder, allgemeiner, die Physik von Übergangsmetalloxiden weiter belegen zu können, müssen auch weitere Substanzklassen studiert werden. Daraus resultiert der Ausgangspunkt für die beiden Themenbereiche, die ich im Rahmen meiner Promotionsarbeit untersuche.

Als erste sollen polykristalline $\text{SE}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ hergestellt und charakterisiert werden. In diesen Nickelaten wurden für SE = La Streifenkorrelationen beobachtet, wobei die experimentelle Evidenz wesentlich klarer ist als im Fall der oben erwähnten isostrukturellen Kuprate. Ersetzt man das La-Atom durch isoelektronische, aber kleinere Selten-Erd-Atome (Pr, Nd), so lässt

sich gezielt die Struktur modifizieren. Denn die kleineren Selten-Erd-Atome neigen dazu, das Sauerstoff-Atom mehr an sich zu ziehen als die größeren La-Atome. Dadurch wird der Abstand zwischen den Selten-Erd- und den Sauerstoff-Atomen verkürzt. Die NiO₆-Oktaeder werden folglich der Spannung in der Zelle verzerrt. Um ein Gleichgewicht in der Zelle zu erreichen, verkippeln sich die NiO₆-Oktaeder in der [110]-Achse. Es folgt eine strukturelle Phasenumwandlung von tetragonal (mit La-Atomen) zu orthorhombisch (mit SE = Pr und Nd). Damit erlaubt das SE_{2-x}Sr_xNiO₄ das Studium des Zusammenhangs zwischen Strukturumwandlungen und Streifenordnung, das essentiell ist für die Argumentation im Fall der Kuprate.

Der zweite Schwerpunkt wird von elektronendotierten Hochtemperatursupraleitern vom Typ (Nd_{1-x}Gd_x)_{1,85}Ce_{0,15}CuO₄ gebildet. Bisherige Studien belegen mögliche Parallelen zur Physik des lochdotierten (La,SE)_{2-x}Sr_xCuO₄. Ausgehend vom Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ wird die Supraleitung durch Ersetzen der Nd- mit kleineren Gd-Ionen unterdrückt. Auch in diesem Fall scheint dies mit einer Strukturumwandlung zu korrelieren. Die strukturellen Phasendiagramme, aber auch die elektronischen und magnetischen Eigenschaften des mit Gd dotierten Systems sind allerdings zur Zeit nicht bzw. nicht ausreichend bekannt, woraus sich die Motivation für diesen zweiten Teil der geplanten Arbeiten ergibt. Insbesondere stellt sich die Frage, ob sich anhand der sich andeutenden Korrelation zwischen Struktur und Supraleitung (und Magnetismus) Streifenkorrelationen auch im Falle der elektronendotierten Systeme belegen lassen.

Der erste Schritt bei jeglicher experimenteller Erforschung ist die Präparation geeigneter Proben. Die Präparation birgt zahlreiche Schwierigkeiten: das Einstellen des Sauerstoffgehalts, die schwer zu kontrollierenden Defektstrukturen und Fremdphasen. Es besteht ein hoher Anspruch an die Präparation, die Präparationsbedingungen zu ermitteln, um qualitativ hochwertige Proben mit reproduzierbaren Eigenschaften herzustellen.

Die Züchtung von Einkristallen ist von besonderem Interesse, will man die anisotropen Eigenschaften der Hochtemperatur-Supraleiter direkt messen. Aufgrund der Komplexität der Nd-Gd-Ce-CuO und der Unkenntnis ihrer Phasendiagramme sind allerdings größere und homogene Einkristalle nur schwer zu züchten.

Die Präparation polykristalliner Proben ist auch anspruchsvoll. Die Elongation der NiO₆-Oktaeder in die c-Richtung ist wesentlich kürzer als die CuO₆-Oktaeder der isostrukturellen La₂CuO₄. Dies hat zur Folge, dass die Interkalation des Sauerstoffs in den Nickelate –Gittern einfacher ist als in den Kupraten. Und anders als bei den Kupraten, wo sich die zusätzlichen Sauerstoffe auf den Zwischen- Gitterplätzen zufällig eingelagert haben, nimmt der Sauerstoff in den Nickelaten einen bestimmten Platz ein. Der Sauerstoff hat eine gewisse Ordnung in der Struktur. Bei der Präparation polykristalliner Proben der Selten-Erd-Nickelate muss man genau auf die Einstellung des Sauerstoff-Gehalts achten, um stöchiometrische Proben zu haben.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Präparation und Charakterisierung der SE_{2-x}Sr_xNiO₄ und der elektronendotierten Hochtemperatur-Supraleiter (Nd_{1-x}Gd_x)_{1,85}Ce_{0,15}CuO₄. Sie ist wie folgt gegliedert: Teil 1 stellt die experimentellen Techniken vor. Dabei werden in Kapitel 2 neben den Grundlagen der Probenpräparation (Polykristalle und Einkristalle) die zur Charakterisierung der Proben verwendeten Messmethoden eingeführt. Teil II widmet sich der Untersuchung der Struktur und Streifenordnung in Strontium-dotierten Selten-Erd-Nickelaten. Dies umfasst eine Vorstellung der bedeutenden physikalischen Eigenschaften des betrachteten Systems in Kapitel 3, die Beschreibung der Probenpräparation für die Selten-Erd-Nickelate in Kapitel 4 sowie die Darstellung und die Diskussion der Messergebnisse in Kapitel 5. In Teil III werden die Präparation und Charakterisierung von Gd-dotierten Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO₄-

Hochtemperatur-Supraleitern beschrieben. Die Eigenschaften von elektronendotierten Hochtemperatur-Supraleitern werden in Kapitel 6 vorgestellt, während nach der Beschreibung der Einkristallzüchtung in dem betreffenden System in Kapitel 7 die Probenqualität anhand physikalischer Messungen diskutiert wird.

I. EXPERIMENTELLE TECHNIKEN

Kapitel 2

Experimentellen Grundlagen

In den folgenden Abschnitten sollen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Probenpräparationen und die für die Charakterisierung der hergestellten Proben verwandten Messmethoden vorgestellt werden.

2.1. Präparation von Polykristallen

Zur Herstellung polykristalliner Proben stehen verschiedene Präparationsarten zur Verfügung. Die Präparationswege unterscheiden sich in der Art und den Eigenschaften der Ausgangssubstanzen. Die Homogenität und die Durchmischung der Ausgangssubstanzen werden auf verschiedene Weg erzielt.

Bei der Standard-Pulverreaktion werden die Ausgangssubstanzen (Oxide und Carbonate) auf mechanischen Weg miteinander vermischt, zerkleinert und anschließend zur Reaktion gebracht.

Beim nasschemische Verfahren wird die Durchmischung der Ausgangssubstanzen auf molekularer / atomarer Ebene erzielt. Die Oxalate der Elemente werden eingewogen und bei bestimmten Temperaturen zu Oxiden zersetzt. Die entstehenden Oxide werden miteinander zur Reaktion gebracht.

Polykristalline Proben können auch durch Schmelzprozesse präpariert werden. Die Reaktionsprodukte der Standard-Pulverreaktion werden geschmolzen und durch einen Abschreckvorgang wieder in den festen oder amorphen Zustand gebracht.

Alle diese Verfahren haben als gemeinsamen Punkt die Festkörperreaktion.

Präparationsweg

Die von mir verwendete Präparationsart ist die Standard-Pulverreaktion. Dabei werden, wie schon oben erwähnt, die zerkleinerten und durchmischten Substanzen einer Festkörperreaktion unterzogen. Die Festkörperreaktion basiert auf Diffusionsprozessen, die zu

einem Ausgleich der chemische Potentiale der Komponenten führt. Die Diffusion in Kristallen kann man sich im atomaren Bild als Platzwechselmechanismen vorstellen. Der Platzwechselvorgang kann auf verschiedene Weisen geschehen: direkter Austausch, Diffusion über Leerstellen, Diffusion über Ringsströme und Zwischengittermechanismus.

Ausführliche allgemeine Betrachtungen zur Festkörperreaktion findet man zum Beispiel in [38] und in den darin angegebenen Referenzen.

Die Präparation unterteilt sich in vier Schritte.

a) Einwaage und Homogenisierung

Die Ausgangssubstanzen (Selten- Erd-Oxide, Strontium-Carbonate und Kupfer-Oxide) werden mit einer mechanischen Waage, welche die Genauigkeit von 0.1mg aufweist, stöchiometrisch abgewogen. Die Selten-Erd-Oxide werden über Nacht in einem Muffelofen erhitzt und heiß (800°C) eingewogen, weil sie hygroskopisch sind. Alle Substanzen werden Mithilfe einer Reibschale und einem Pistill aus Achat durchmischt.

b) Vorreaktionen

Das homogenisierte Pulver wird in Al_2O_3 -Tiegel gefüllt und durch leichtes Andrücken des Pulvers bzw. Aufklopfen des Tiegels verdichtet, um im ersten Vorreaktionsschritt für einen guten Kontakt zu sorgen. Die Temperaturen, welche für die Vorreaktionen ausgewählt werden, liegen im allgemeinen unter dem des niedrigsten Schmelzpunktes der verwendeten Komponenten, um inkongruentes Schmelzen der Proben zu vermeiden. Im Falle der mit Strontium dotierten Selten-Erd mit Strontium dotierte Nickelate wurde die optimale Vorreaktionstemperatur zu 1200 – 1230°C bestimmt. Bei niedrigeren Temperaturen zeigen die Proben Fremdphasen. Die Probe werden auf dieser Temperatur 48 Stunden gehalten. Die anschließende Abkühlung bei Raumtemperatur erfolgt innerhalb von 8 Stunden.

Es hat sich bewährt die Vorreaktion drei bis viermal zu wiederholen, um eine bessere Durchmischung der Probe zu erzielen. Nach jede Vorreaktion wird die Probe in einer Kugelmühle homogenisiert.

c) Sinterung

Nach Vorreagieren wird das gemahlene Pulver mit einem Pressdruck von 0.75 GPa zu Pellets gepresst. Die Pellets werden unter den selben Bedingungen wie in den Vorreaktionen aufgeheizt. Das ist die Sinterung. Ziel dieses Vorgangs ist ein Endprodukt mit möglichst geringer Porosität zu erzeugen. Der Sintervorgang ist eine spezielle Art der Festkörperreaktion, bei der das System die Reduzierung der freien Oberflächenenergie anstrebt.

Beim Sintervorgang laufen zwei Prozesse ab. Die Bewegung ganzer Teilchen gegeneinander, und sobald die größeren Poren aufgefüllt sind, das Ausfließen im Porenraum bei gleichzeitiger Annäherung der Teilchenzentren. Mit steigender Temperatur nimmt die Probenfestigkeit zu, die Porosität nimmt ab und oftmals setzt noch Kornwachstum ein. Der Reaktionssinterprozess wird auch Hauptreaktion genannt.

d) Nachbehandlung

Nach dem Hauptreaktionsschritt wird die Probe je nach Konzentration in einer reduzierenden bzw. oxidierenden Atmosphäre ausgeheizt. Dieser Schritt dient zu Einstellung des Sauerstoffgehaltes. In Selten-Erd-Nickelaten neigen die Proben dazu, Sauerstoff aus dem

Umgebung zu ziehen. Das hat eine Auswirkung in den physikalischen Eigenschaften. Es wurde gezeigt, dass die Struktur der stöchiometrischen Präparate eine orthorhombische Aufspaltung in der Röntgendiffraktometrie zeigen, während die nicht stöchiometrischen Proben tetragonal sind [25].

2.2. Präparation von Einkristallen

Unter einem Einkristall versteht man definitionsgemäß einen Festkörper, der aus einem einzigen Kristallindividuum mit ungestörter, definierter Periodizität besteht. Diese Ideal wird aber praktisch fast nie erreicht. Zur Züchtung von Einkristallen ist es hilfreich thermodynamische Phasendiagramme zu verwenden. In diesen Diagrammen sind Gleichgewichtssituationen dargestellt. Die Kristallzüchtung ist aber nur möglich durch Abweichungen von diesem Gleichgewicht. Somit ist die Existenz von Defekten vorprogrammiert.

Damit Substanzen kristallisieren, ist es notwendig, dass sie geschmolzen werden und dann durch Erstarren oder langsames Abkühlen in den festen Zustand gebracht werden. Dabei ist es wichtig, dass der gebildete Kristall die angestrebte Stöchiometrie hat und homogen ist. Das ist ein großes Problem bei mehrkomponentigen Systemen, wie wir sie herstellen. Die einzelnen Substanzen haben unterschiedliche Schmelzpunkte und schmelzen inkongruent. Wesentliches Hilfsmittel bei der Kristallzucht sind Phasendiagramme. Phasendiagramme können für binäre Systeme mittels DTA/TG- Messungen oder *in-situ*- Beobachtungen ermittelt werden. Sie geben an, bei welcher Temperatur welche Zusammensetzung vorliegt und geben Auskunft über Phasenbreiten, die Stabilität einer Verbindung, Mischungslücken und Löslichkeitsgrenzen.

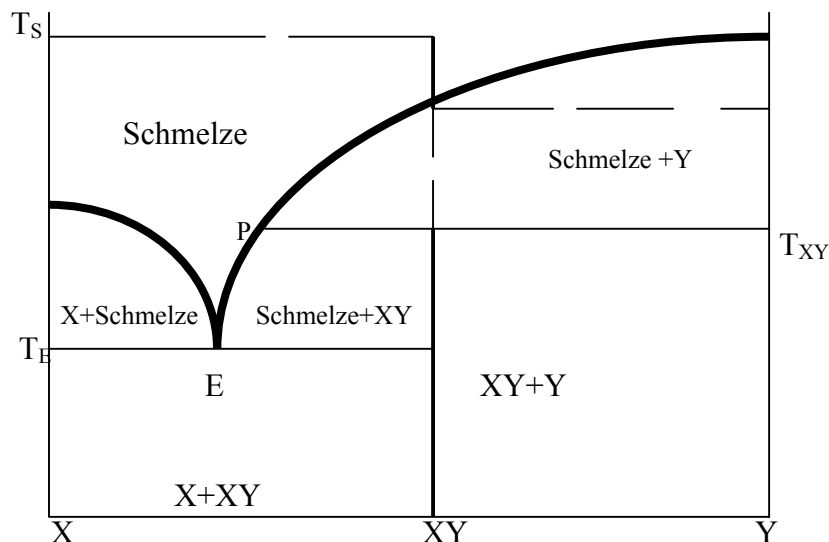


Abb.2.1 : Phasendiagramm eines binären Systems. XY schmilzt inkongruent

Bei Mehrkomponenten Systeme, wie dass bei $(\text{Nd,Gd})_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ der Fall ist, weicht man häufig auf pseudo-binäre Phasendiagramme.

Die Abbildung 2.1 zeigt das Phasendiagramm eines binären System der Stoffe X und Y, das die inkongruent schmelzende Verbindung XY und ein Eutektikum E enthält. Erwärmt man XY über die Temperatur T_E hinaus, so schmilzt XY teilweise auf. Übersteigt die Temperatur

T_{XY} , so schmilzt die Verbindung XY vollständig aus und es scheidet festes Y aus. Ebenso scheidet Schmelze der Konzentration XY und Anfangstemperatur T_S beim Erreichen der Liquiduslinie festes Y aus, während die Schmelze immer armer an Y wird. Erreicht die Temperatur dann den Wert T_{XY} , so liegt ein Dreiphasengleichgewicht vor. Nur bei infinitesimal kleiner Abkühlrate schmilzt nun das gesamte feste Y wieder auf und verbindet sich mit der Schmelze zu XY, denn der peritektische Punkt P besitzt nur einen Freiheitsgrad (Druck). Da man aber nur endliche Abkühlraten benutzen kann, bleibt stets Y in reiner Form zurück, wodurch die Restschmelze unstöchiometrisch wird. Beim weiteren Abkühlen der Schmelze scheidet dann XY aus. Somit erhält man bei der Zucht zwei Phasen (Y und XY), die sich in den meisten Fällen gegenseitig durchwachsen. Es ist daher fast unmöglich, eine inkongruent schmelzende Verbindung aus der stöchiometrischen Schmelze zu züchten. Nähere Einzelheiten dazu in [37, 91].

2.2.1. Das Kristallwachstum

Bis es zur Kristallisation kommt, müssen zwei Phasen durchlaufen werden: die Keimbildung und danach das Keimwachstum. Bei der Abkühlung einer Schmelze tritt eine Erstarrung nicht direkt nach der Erreichung der Liquiduskurve auf. Es muss zuerst solange unterkühlt werden, bis die für die Keimbildung benötigte Oberflächen-Energie durch freiwerdende Kondensations-Enthalpie aufgebracht wird. Da der Enthalpiegewinn proportional zum Volumen anwächst, sind Keime erst ab einer gewissen Größe stabil. Hat sich aufgrund thermischer Schwankungen in der Schmelze ein Keim entsprechender Größe gebildet, wächst er unter weiteren Enthalpiegewinn an, während die kleineren Keime sich wieder auflösen [41]. Da das Kristallwachstum direkt nach der Überschreitung der kritischen Keimgröße sehr rasch erfolgt, kann es zu Störungen der Realstruktur kommen. Die Keimbildung kann spontan erfolgen oder Mithilfe eines Impfkerns gesteuert werden. Der Einsatz von Impfkernen kann aber auch zu geringeren Unterschieden in der Zusammensetzung des Keims und des anwachsenden Materials führen. Man erhält somit nicht stöchiometrische Einkristalle [40]. Ziel der Kristallzüchtung ist neben stöchiometrische Proben auch die Kristalle so groß wie möglich herzustellen, so dass man diese auch durch verschiedene Messtechniken untersuchen kann.

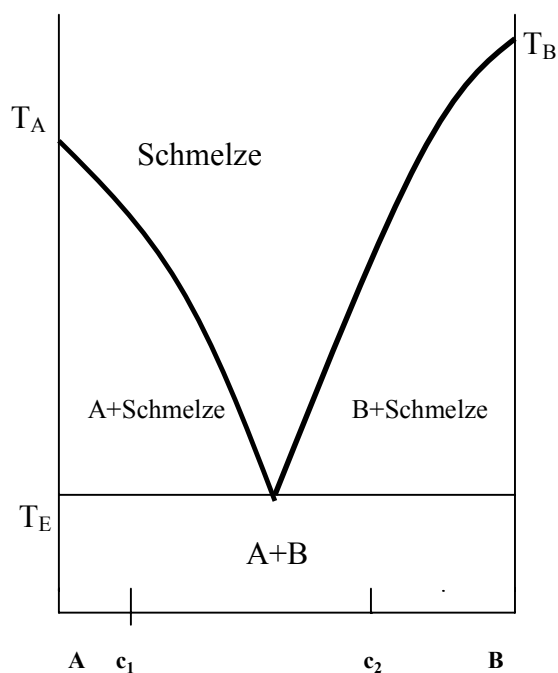


Abb.2.2 : Phasendiagramm eines binären Gemisches A und B, welches ein Eutektikum bilden

Im Verlauf des Wachstums bildet sich im Kristall ein Konzentrationsgradient aus. Trotz homogener Schmelze wird die Verteilung in der festen Phase ungleich. Dieses Problem kann man durch Zugabe von Flussmittel beheben. Die Zugabe des Flussmittels bewirkt die Einstellung eines Eutektikums. Man hat –Beispielsweise von der Konzentration c_2 beginnend (Abb. 2.2)- beim Abkühlgang zwar weiterhin eine A-Anreicherung der Schmelze vollzogen, aber über einen weiteren Temperatur-Bereich die Komponente B auskristallisiert. Entsprechendes kann auch beim Vorliegen eines Mischkristalls gelten.

Ein Kristall erreicht seine größte Stabilität durch Minimierung der freien Enthalpie $G = H - TS$. Durch die Erhöhung der Temperatur wird die Entropie größer; das lässt sich durch Punktdefekten ausdrücken. Die Anzahl der Punktdefekte wird aber durch die Änderung der inneren Energie, die gleichzeitig einsetzt, begrenzt. Das bedeutet, dass aus thermodynamischen Gründen die nulldimensionalen Defekten nicht auszuschließen sind. Zu diesen gehören auch Abweichungen der Stöchiometrie, Dotierung der Mischkristalle ($(\text{Ln}, \text{Sr})_2\text{NiO}_4$, $(\text{Nd}, \text{Gd})_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$) und Besetzung der Zwischengitterplätze. Nicht thermodynamisch bedingt sind aber Defekten der höheren Dimension, wie z.B. Liniendefekte (Versetzungen), Flächendefekte (Korngrenzen, Zwillingsgrenzen) und Volumendefekte (Hohlräume, Einschlüsse, Ausscheidungen).

2.2.2. Kristallzüchtungsverfahren

Die Hochtemperatur-Supraleiter schmelzen meistens inkongruent [39,40]. Bei Überschreiten der peritektischer Temperatur, zerfällt die Verbindung in zwei verschiedene Phasen, deren Zusammensetzung sich von der des Ausgangsmaterials unterscheidet. Bei der Herstellung von Einkristallen standen zwei Methoden zur Verfügung: Die Flussmittelzüchtung und die Zonenschmelzzüchtung.

a. Flussmittelzüchtung

Allgemein bietet sich bei der Einkristallzucht zunächst immer die Methode der Züchtung aus der stöchiometrischen Schmelze an. Das Material wird zuerst in die flüssige Phase überführt, wodurch eine gute Homogenität aufgrund der wesentlich größeren Diffusionswege erreicht wird. Bei der folgenden Erstarrung handelt sich um einen nichtlokalen Prozess, der garantiert, dass die Einkristallinität über einen makroskopischen Bereich entsteht. Voraussetzung für die Zucht aus der stöchiometrischen Schmelze ist, dass die Ausgangsmischung sich in den flüssigen Zustand versetzen lässt, ohne sich vorher zu zersetzen. Die meisten Sr- bzw. Ce-dotierten Selten-Erd Kuprate schmelzen inkongruent, d.h., die Ausgangssubstanzen reagieren nichtstöchiometrisch untereinander oder mit dem Sauerstoff der Luft, bevor sich eine stöchiometrische Schmelze bildet. Daher ist es nicht möglich eine Einkristallzucht aus stöchiometrischen Schmelze durchzuführen. Man muss die Züchtung mit Flussmitteln machen. Bei der Flussmittelzüchtung wird ausgenutzt, dass durch Zusatz vom Flussmitteln der Schmelzpunkt des gewonnen Systems erniedrigt wird. Flussmittelzüchtung wird eingesetzt, wenn die Ausgangsmischung eine hohe Schmelztemperatur erweist, die aus bestimmten Gründen nicht erreicht werden kann oder die sich als nachteilig erweist. Im allgemein erstarrt ein multinäres System nicht bei einer festen Temperatur, sondern innerhalb eines mehr oder weniger ausgedehnten Temperaturbereichs. Dies hat zur Folge, dass sich im Erstarrungsbereich die Zusammensetzung der festen Phase durch Diffusion zu einem Konzentrationsausgleich und somit zur Bildung homogener Phasen kommt. Ansonsten liegen in der Schmelze vor der Erstarrungsfront immer Konzentrationsspitzen derjenigen Komponenten, deren Einbau gerade nicht vorgesehen ist. Dies kann dazu führen, dass sich die

Zusammensetzung entstehenden Kristallite von ihrem Innern zu ihrer Oberfläche hin ändert. Beim $(\text{Nd,Gd})_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ handelt es sich um ein Fünfstoffsystem, die Flussmittelzüchtung ist sehr kompliziert. Zudem kommt noch, dass ein Phasendiagramm für dieses System nicht bekannt ist. Dadurch wird die Züchtung noch schwieriger.

b. Zonenschmelzzüchtung

Die Grundlage der Zonenschmelzzüchtung besteht darin, eine kleine Schmelzzone durch einen Substanzbarren hindurchwachsen zu lassen. Dies kann durch einer beweglichen Heizquelle erreicht werden oder dadurch, dass die Barren durch einen Ofen gezogen werden. Die Einkristallzüchtung kann mit Hilfe eines Impfkorns erfolgen. Man platziert der Impfkorn wird am Ende eines Barrens. Es bildet sich eine Schmelzzone zwischen dem Barren und dem Impfkorn. Das Kristall wächst ausgehend vom Keim entlang der Richtung der Schmelzzone. Wenn kein Impfkorn zur Verfügung steht, dann wird im Verlauf der Züchtung eine Keimauslese stattfinden, so dass der gesamte Querschnitt aus einer einzigen Domäne besteht und die Probe weiter einkristallin wächst [37,41,42,43].

2.3. Meßmethoden zur Probencharakterisierung

2.3.1. Widerstandsmessung

Die Widerstandsmessungen wurden temperaturabhängig mit einer 4-Punkt- Technik durchgeführt. Die Probe wurde mittels Doppelklebeband auf dem Probenhalter befestigt und mit vier 100 μm dicken Platindrähten unter Verwendung einen Zweikomponentigen Silberepoxyd-Klebers („Epo-Tek H20E“ von Polytec, Waldbronn) kontaktiert. Für diesen Kleber kann es nötig sein die Kontakte für einige Minuten auf 350 Grad zu erhitzen. Mit Hilfe der Platindrähte und dem Kleber werden zwei Strom- und zwei Spannungskontakte (siehe Abb. 2.3) auf der Probenoberfläche der Probe angebracht. Der Messstab wird mittels eines vom Rechner angesteuerten Schrittmotors in eine Heliumkammer eingefahren. Das Hineinschieben des Messstabes muss langsam erfolgen, damit die Probe und das Thermometer (Si-Diode) die gleichen Temperaturen haben. Eine Abkühlrate von 1 bis 3 K/min genügt, damit es keinen Hystereseeffekt zwischen Messungen durch Hineinfahren und Hinausfahren gibt. Bei nicht ohmschen Proben, wie es bei Nickelaten der Fall ist, wurde der Widerstand mit einer Gleichstromtechnik gemessen. Der Strom wurde im Abstand von wenigen Minuten umgepolt, um das Messsignal vom Untergrund zu separieren.

Die Widerstandsmessung ist sehr empfindlich auf supraleitende Pfade. Hinreichende Percolation supraleitende Minoritätsphasen können ein Widerstandseinbruch verursachen. Für die Messung von $R = 0$ ist es ausreichend, wenn zwischen den Messkontakten ein einzelner supraleitender Pfad existiert. Man kann aus der Messung des Widerstands keine Aussagen über das tatsächliche supraleitende Volumen entnehmen. Es lassen sich aus dem Verlauf der $\rho(T)$ -Kurve im normalleitenden Bereich Informationen über die Probenqualität gewinnen. Bei Kenntnis des elektronischen Phasendiagramms kann man aus der Lage von T_c Auskunft über korrekte Dotierung mit Ladungsträgern bekommen. Ein breiter Übergang ist ein Indiz für eine unzureichende Homogenität der Probe. Der Wert des Restwiderstands, der aus der Extrapolation des linearen Anteils der $\rho(T)$ -Kurve auf der Ordinate bestimmt wird, weist auf chemische und strukturelle Gitterstörungen hin. Anomalien im normalleitende Bereich können ein Anzeichen für strukturellen Phasenübergänge sein.

Zur Messung des spezifischen Widerstandes $\rho = R \times (bh/l^*)$ wurden die Proben zu kleinen Quadern zurechtgesägt. Die Quadern hatten eine Länge l , eine Breite b und eine Höhe h . Der Abstand zwischen den Spannungskontakten wurde mit l^* angesetzt. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus ist in z.B. [151] zu finden.

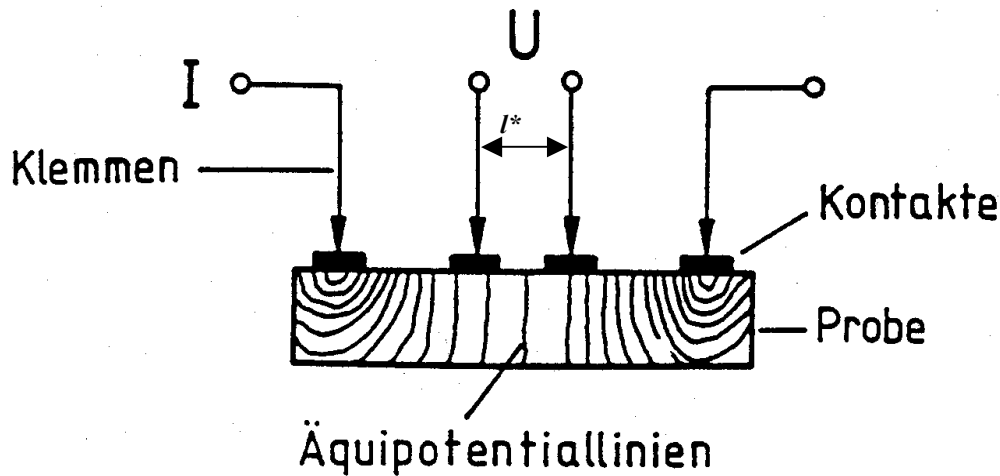


Abb.2.3: Schematische Darstellung der Geometrie der Kontakte (aus [38])

2.3.2. Röntgendiffraktometrie

Die Charakterisierung struktureller Eigenschaften wurde mithilfe der Röntgendiffraktometrie erzielt. Diese Messungen wurden von R. Kessler durchgeführt. Die Röntgendiffraktometrie ist gut geeignet, temperatur- und dotierungsabhängige Änderungen der Struktur zu untersuchen. Sie ist eine wichtige Methode, um die eventuellen Fremdphasenanteile der Struktur zu detektieren. Das Messprinzip basiert auf der Bragg-Gleichung. Aus Winkellagen und Breite der Reflexe kann man eine Aussage über die Gitterkonstanten, die Atompositionen, die thermische Bewegungen der Atome sowie über die Kristallinität (Domänengröße; Verspannungen) und die Homogenität der Proben machen.

Gemessen wird die reflektierte Intensität monochromatischer Röntgenstrahlung als Funktion des Streuwinkels. Konstruktive Interferenz tritt nur unter der Bragg-Bedingung. Es muss gelten $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta$. Dabei bezeichnet λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und d_{hkl} den Abstand zweier benachbarter Netzebenen des Kristalls mit den Miller Indices h, k, l . In einer tetragonalen Einheitszelle mit den Gitterkonstanten a, b, c ($a = b$) gilt die Beziehung:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Die Gitterkonstanten a, b, c lassen sich aus dieser Beziehung und dem gemessenen Winkel θ bestimmen. Eine Verbreiterung der Reflexe zeigt, dass in der Probe Abweichungen von der langreichweitigen Kristallperiodizität existieren. Domänenbildung, Verspannungen der Gitter oder lokal unterschiedlichen Stöchiometrie könnender Grund dafür sein. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus ist in z.B. [36] zu finden.

2.3.3. Suszeptibilitätsmessungen

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität an der von mir hergestellten Proben wurde von M. Kriener am II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln und J. Pommer an der

RWTH Aachen gemacht. Das geschieht über einer Spannungsmessung mit Hilfe eines Spulensystems, das an ein SQUID (Superconducting Quantum Interferenz Device) gekoppelt ist. Ein SQUID ist ein Supraleiter-Ring mit einem (RF-SQUID) oder zwei (DC-SQUID) Josephson-Kontakten. Durch externen magnetischen Fluss wird eine periodische Antwort mit dem Flussquant $\Phi_0 = h/2e$ als Periode verursacht. Die Flussänderung wird durch das Einfahren der Probe durch das Spulensystem erreicht. Auf der Probenseite werden in den supraleitenden Spulen durch das angelegte Magnetfeld entsprechende Abschirmströme angeworfen, die das SQUID ankoppeln. Um den Einfluss des angelegtes Feldes auf das SQUID zu reduzieren, werden im Pickupsystem entgegengesetzt gewickelte Spulen benutzt. Die Probe muss an dem Ort, wo die Homogenität des Felds am größten ist , sitzen. Das erzeugte Signal ist von der Geometrie des Pickupsystems abhängig und wird auf das tatsächliche Probenmoment mit Hilfe der Messrechner zurückgerechnet. Mit dem SQUID-Magnometer der zur Verfügung im II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln stand, konnte man magnetische Felder bis 6.5 T anlegen . Man konnte in tiefen Temperaturen (zwischen 1,5 K und 300 K) und höheren Temperaturen (300 K bis 700 K) messen. Ausführliche Beschreibungen sind in [54] zu finden.

II. STRUKTUR UND STREIFENORDNUNG VON STRONTIUM DOTIERTEN SELTEN-ERD-NICKELATEN

Kapitel 3

Struktur und Streifenordnung in $\text{SE}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$

Kurz nach der Entdeckung der Supraleitung in den Kupraten, wiesen experimentelle Befunde Inhomogenität in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ nach [85]. Es gibt zwei Formen von gut etablierten Inhomogenitäten in dieser Verbindung:

Eine betrifft die Phasenseparation von Sauerstoff auf dem Zwischengitterplatz (so genannte „interstitials“); die „interstitials“ sind beweglich in der Nähe der Raumtemperatur, so dass man eine homogene Phase beobachtet. Die Kühlung der Probe zu tieferen Temperaturen führt zur Separation der Phase in zwei, mit verschiedenem Sauerstoff-Gehalt: eine antiferromagnetische Phase (stöchiometrischer Sauerstoff-Gehalt) und eine supraleitende Phase (Sauerstoffreich). Es wird gezeigt, dass man in der sauerstoffreichen Phase wiederum verschiedene supraleitende Bereiche mit verschiedenen T_c beobachtet.

Die andere Art von Inhomogenität betrifft eine periodische Modulation von Ladungen innerhalb der CuO_2 -Ebene. Eine statische Form dieser Modulation wurde klar in $\text{La}_{1,6-x}\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ nachgewiesen. Die experimentelle Evidenz für die statische Form ist mit dem Streifenbild konsistent. Die dotierten Löcher bilden Streifen die sich als Domänenwand zwischen antiferromagnetischen Domänen beschreiben lassen. Eine dynamische Form von dieser Modulation gibt ein Modell zur Interpretation von Spinkorrelationen in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Die zwei Systeme La_2NiO_4 und $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ wurden bisher viel untersucht, weil deren Proben einfacher herzustellen sind (in Vergleich zu den Proben mit kleineren Selten-Erden als La), und gut für das Verständnis von den Kupraten geeignet sind [85].

3.1. Kristallstruktur von $\text{SE}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$

3.1.1. Die tetragonale Hochtemperaturphase

Die Selten-Erd-Oxide mit der allgemeinen Formel $\text{SE}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ kristallisieren bei hohen Temperaturen in einer tetragonalen Struktur (Raumgruppe $I4/mmm$) des K_2NiF_4 -Typs (T-Phase). In Abb.3.1 ist die Gitterzelle dieser Struktur dargestellt. Sie ist aus einer abwechselnden Stapelung der SENiO_3 -Perovskite und SEO- Schichte aufgebaut. Die Ni-Atome sitzen im Zentrum eines Oktaeders. Dieser Oktaeder besteht aus sechs O-Atomen und ein Ni-Atom. SE-Atome besitzen ein neunfache Koordinierung.

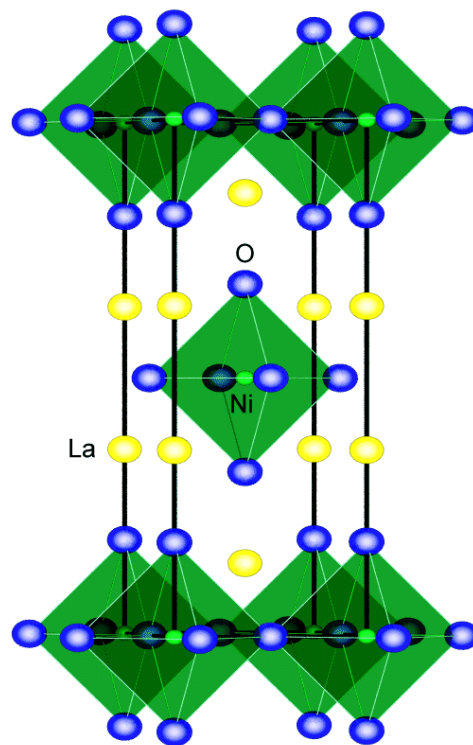


Abb.3.1: Kristallstruktur von La_2NiO_4 (aus [25])

In La_2NiO_4 sind die (Ni-O(1))-Bindungslängen mit $r[\text{Ni-O}(1)] = 1,947\text{\AA}$ kürzer als die senkrecht dazu verlaufenden (Ni-O(2))- Bindungslänge ($r[\text{Ni-O}(2)] = 2,251\text{\AA}$). Das bedeutet, dass man eine Elongation der Oktaeder in der c-Richtung um 15,6% hat. Die Ni^{2+} -Ionen haben eine $3d^8$ -Konfiguration und unterliegen deshalb kein Jahn-Teller- Effekt. Diese Oktaederstreckung ist als strukturtypisch einzusehen [20]. Hingegen hat man wegen der $3d^9$ - Konfiguration von den Cu^{2+} -Ionen ein Jahn-Teller -Effekt im isostrukturellen La_2CuO_4 vorliegen und deshalb auch eine wesentlich größere Elongation von 27,7% [25]. Durch den Gitterdruck wird weiterhin der Oktaeder verzerrt. Der Gitterdruck wird durch die Fehlanpassung der Bindungslängen verursacht . Dadurch wird das Gitter instabil; somit wird

der Oktaeder von seiner idealen Position (Gitter($I4/mmm$)) leicht abgelenkt. Man befindet sich in einer orthorhombischen Phase. Ein Maß für die Stabilität der Gitter ist durch der Goldsmith Toleranz Faktor gegeben. Er lässt sich aus folgender Gleichung berechnen: $t = d(\text{SE-O})/d(\text{Ni-O})\sqrt{2}$. Hierbei ist $d(\text{SE-O})$ und $d(\text{Ni-O})$ der Abstand zwischen Selten-Erd-Ion und Sauerstoff bzw. Nickel-Ion und Sauerstoff. Bei einer ideal tetragonalen Struktur beträgt t der Wert 1. Zwischen den t -Werten 0,86 und 1 ist die Struktur orthorhombisch. Bei Betrachtung der Struktur sieht man, dass im Vergleich zu dem Wert im thermischen Gleichgewicht, die NiO(1)- Bindung kürzer wird. Diese Bindung steht unter Druck. Entsprechend wird die Bindung La-O(2) länger. Die Bindung steht unter Spannung. Hierbei verdoppelt sich das Volumen der Einheitszelle. Unter den Wert 0,86 kristallisiert die Substanz in der T'-Phase. Diese Struktur wird bei $(\text{La,SE})_2\text{CuO}_4$ oder Nd_2CuO_4 beobachtet. Die Sauerstoffatome die in der T-Phase an der Spitze der Oktaeder gelegen haben, sind in der T'-Phase auf Zwischen-Gitterplätzen auf den Mitten der Seiten eingebaut [86, 50]. Als Folge der Umgruppierung der Sauerstoffe in der T'-Phase werden die beiden verschiedenen Kation-O Bindungen strukturell entkopplt, sodass keine die Sauerstoff-Atome in planarer Koordination stehen.

Die tetragonale $I4/mmm$ Raumgruppe unterteilt sich in verschiedene Untergruppen.

Für orthorhombische Symmetrie hat man die $Bmab$ - Raumgruppe. Die erlaubte Reflexe sind: hkl mit $h+l$ gerade, $hk0$ mit h gerade und k gerade, $h0l$ mit h gerade und l gerade. Der NiO₆ Oktaeder verkippt um eine Drehachse in der a -Achse.

Eine weitere Untergruppe ist für die tetragonale Struktur die Raumgruppe $P42/ncm$. Die erlaubten Reflexe sind: $hk0$ mit $h+k$ gerade und $h0l$ mit l gerade. Der Oktaeder ist dann simultan verkippt entlang der Achsen (110) und $(1 -1 0)$.

Weiterhin existiert eine orthorhombische Struktur zwischen $Bmab$ und $P42/ncm$. Es handelt sich um die Raumgruppe $Pccn$. Die erlaubten Reflexe sind: $hk0$ mit $h+k$ gerade, $0kl$ mit l gerade und $h0l$ mit l gerade. In manchen Fällen beobachtete man eine orthorhombische Form $Fmmm$. Diese Struktur ist vorhanden, wenn der Toleranz Faktor fast 1 beträgt. Hierbei wird der Oktaeder verformt. Die Sauerstoffatome der basalen Ebene liegen bei $(1/4 \ 1/4 \ 0)$ wie für die $I4/mmm$ Struktur, aber der Apex-Sauerstoff befindet sich auf $(x \ x \ z)$ im Vergleich zu idealen Position $(0 \ 0 \ z)$.

In weiteren Verlauf der Arbeit werden die Bezeichnungen HTT-Phase (high Temperature Tetragonal) für die Raumgruppe $I4/mmm$, LTT-Phase (Low Temperature Tetragonal) für die Raumgruppe $P42/ncm$ oder $Pccn$ und LTO-Phase (Low Temperature Orthorhombisch) für die Raumgruppe $Bmab$ oder $Fmmm$ bezeichnen.

3.1.2. Strukturelle Phasenübergänge der SE₂NiO₄

Die Hochtemperaturphase (HTT) ist bei La₂NiO₄ ab 770K vorhanden; für Pr₂NiO₄ wird sie ab 1520K beobachtet. Für die kleinere Selten-Erd Nickelate Nd₂NiO₄ tritt die HT-Phase ab 1900K auf. Dieser Übergang ist ähnlich wie bei La₂CuO₄ ab 530K. Die HT-Phase, wie schon vorher erwähnt, wird in der $I4/mmm$ tetragonalen Raumgruppe beschrieben. Beim Abkühlen der Probe unter diese Temperaturen, findet ein struktureller Phasenübergang zweiter Ordnung statt. Die Kristall-Symmetrie ändert sich von tetragonal zu orthorhombisch ($Bmab$ Raumgruppe). Die orthorhombische Verzerrung ist mit einer leichten Rotation der NiO₆-Oktaeder verbunden; die Kippung der Winkel steigt langsam mit der abfallenden Temperaturen (LTO-Phase). Man erreicht eine kritische Temperatur wo die orthorhombische Struktur nicht mehr stabil ist. Eine erste Ordnung Struktur-Phasenübergang von

orthorhombisch zu tetragonal findet statt (LTT-Phase). Der Übergang wird bei 80 K für La_2NiO_4 , 115 K für Pr_2NiO_4 und 130 K für Nd_2NiO_4 beobachtet [87]. Einen ähnlichen Tieftemperatur-Phasenübergang wurde auch bei $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ beobachtet, aber nicht bei La_2CuO_4 und $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [88].

3.2. Elektronische und magnetische Eigenschaften

3.2.1 Elektronische Eigenschaften

Die elektrische Leitfähigkeit von $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_{4+\delta}$ wurde von mehreren Gruppen studiert [29,4,31,32,6,3]. Es wurde festgestellt, dass die Proben mit einem Sr-Gehalt größer als 0.9 metallisch sind [6,3]. Es bedarf also einer hohen Konzentration an Ladungsträger (Elektronen oder Löcher), damit die Verbindung metallisch ist. Die metallische Leitung ist mit der Oxidation des Ni-Ions verbunden. Das Ni-Ion geht dabei von der Oxidationszahl +II für die Strontium freie Probe bis zur Oxidationszahl von +III für die metallische Probe. Die isostrukturelle Verbindung La_2CuO_4 wird aber schon für Sr-Gehalte von 0,02 metallisch und ab 0,05 supraleitend. Ein Vergleich der berechneten elektronischen Band-Struktur von Lanthan Kuprat [33] und Lanthan Nickelat [34] zeigt, dass die elektronische Energiebänder von den Nickelaten tiefer liegen als die der Kupraten. Weiterhin sind die NiO_2 -Ebenen schwächer hybridisiert. Das könnte ein Grund für den unterschiedlichen Charakter der elektronischen Ladungsträger in der Sr-dotierten Systemen sein. Der formale Dopingprozess von $(\text{La, Sr})_2\text{NiO}_4$ und $(\text{La, Sr})_2\text{CuO}_4$ ist derselbe. In beiden Fällen gelten $(\text{NiO})^+$ bzw. $(\text{CuO})^+$ als Löcher. Die Seebeck Koeffizienten sind bei kleiner Sr-Dotierung positiv, was ein Zeichen für Löcher-Dotierung ist. Während man bei den Kupraten einen Vorzeichenwechsel von der Hallkonstanten (von positiv zu negativ) bei einem Sr-Gehalt 0,15 beobachtet, ist bei den Nickelaten ein Vorzeichenwechsel bei einem Sr-Gehalt 0,05 mitten in dem Halbleiter-Bereich beobachtet worden [30,2]. Th. Strangfeld et al. [7] haben Suszeptibilitätsmessungen (siehe Abb.3.2) an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ unternommen. Die gemessene Proben (ausser die Sr-freie Probe) waren nach einer Behandlung im Vakuum stöchiometrisch.

In Abb.3.2 sieht man, dass das Strontium-freie Lanthan Nickelat antiferromagnetisch ist. Die Ordnungstemperatur liegt bei 105K. Die Strontium-freie Probe hat ein Sauerstoffüberschuss. Bei den Lanthan Nickelaten verschwindet die antiferromagnetische Ordnung mit einem Strontium-Gehalt von 0.04. Die Spin-Glas Phase verbleibt bis $x \sim 0,4$. Eine Spin-Glas Phase wurde auch von Yoshinari et al anhand NMR-Messungen an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ bei $T \sim 30\text{K}$ beobachtet [154]. Ab einer Strontium-Konzentration von $x = 0,4$ beschreibt die magnetische Suszeptibilität ein Spin-Flüssigkeit- Zustand [7].

Aus elektronischen Transport Untersuchungen in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (Abb3.3) geht hervor, dass der Isolator La_2NiO_4 antiferromagnetisch ist, mit einer exponentiell ansteigenden thermisch aktivierten Leitfähigkeit. Die Dotierung mit Löcher vernichtet die antiferromagnetische Ordnung und senkt den elektrischen Widerstand. Das System ist nicht metallisch. Es ist stark lokalisiert. Dieser Zustand verbleibt bis zu einer Sr-Dotierung von 0,9. Ab Sr-Konzentrationen von 1.0 wird das System metallisch mit stärker Elektron-Elektron Wechselwirkung [24,44].

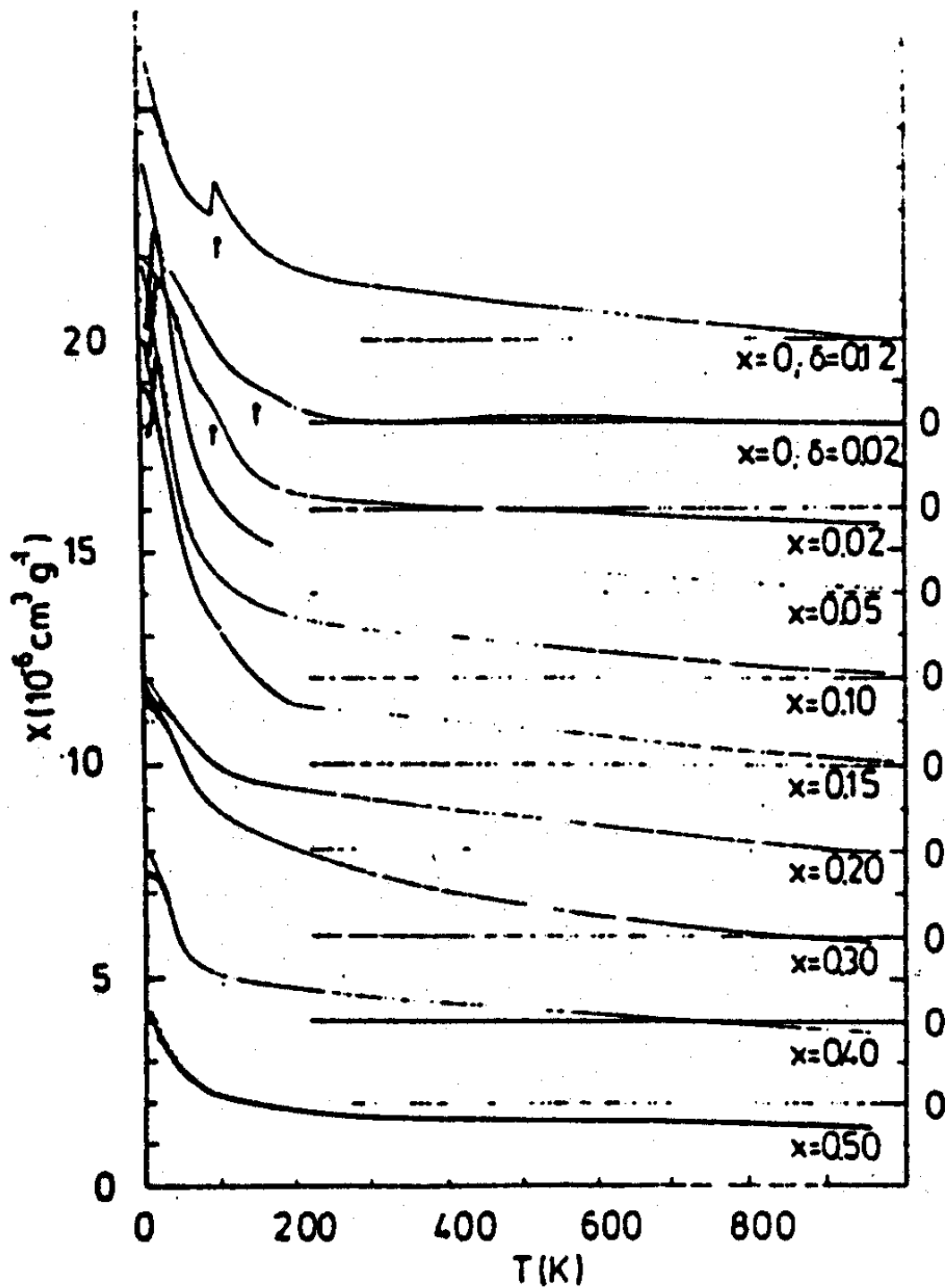


Abb. 3.2 : Suszeptibilitätsmessungen von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (aus [7])

Der Unterschied zwischen dem elektronischen Verhalten von Lanthan Nickelaten und Lanthan Kupraten wird der Zunahme der Charge-Transfer Energie in den Nickelaten im Vergleich zu den Kupraten zugeschrieben [6]. Das würde auch begründen, weshalb es eine große Anzahl an Ladungsträger notwendig ist, um den metallischen Zustand in den Nickelaten zu erreichen. Die elektronische Konfiguration des Übergangsmetalls ändert sich von $3d^8/3d^7/3d^6$ als Folge der Sr-Dotierung.

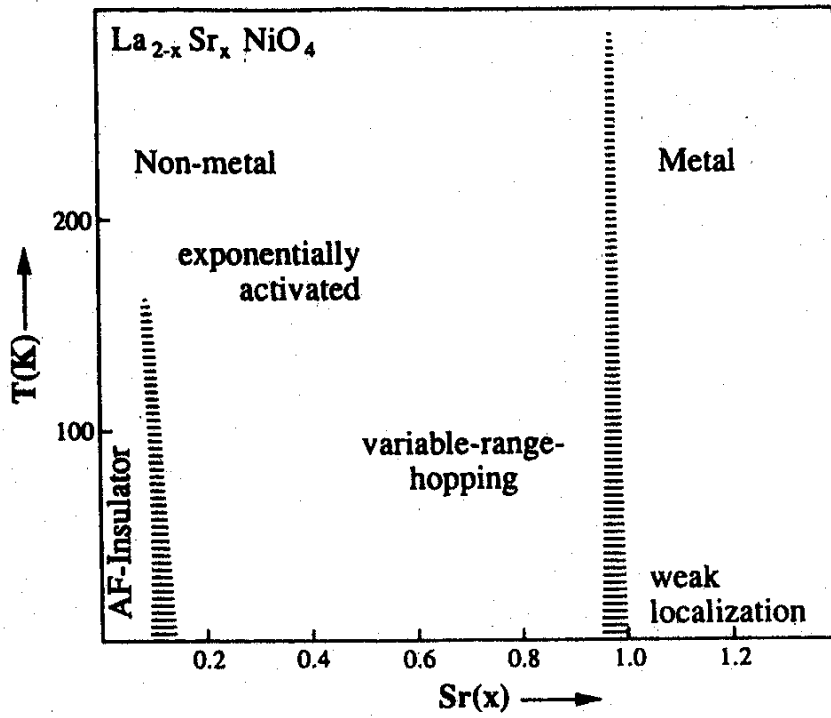


Abb.3.3: Elektronische Transport- Eigenschaften in (x,T) Phasendiagramm von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, entnommen aus [24].

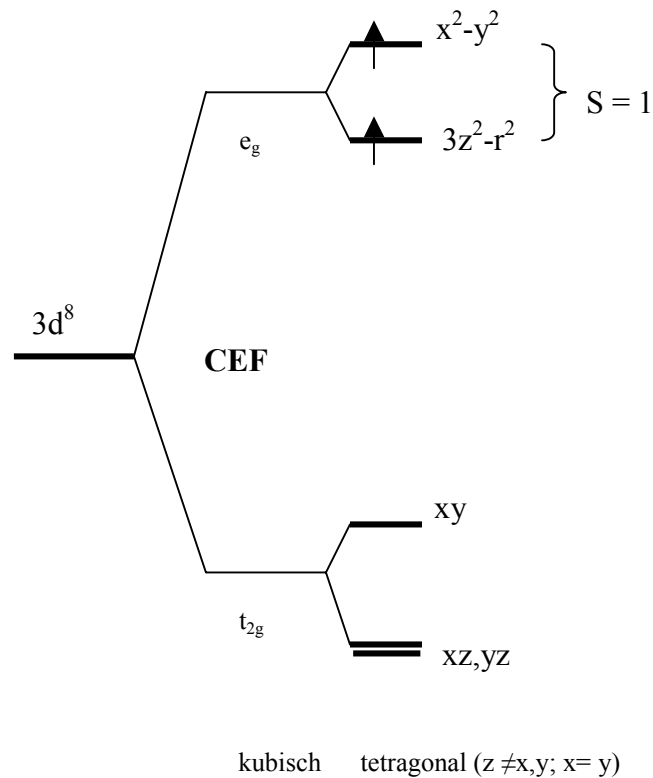


Abb.3.4. Aufspaltung der Energie Niveaus durch das Kristallfeld und durch die Verzerrung der Oktaeder von La_2NiO_4 nach [47]

Im reinem La_2NiO_4 liegt das Nickel-Ion nominell in der Konfiguration $[\text{Ar}]d^8$ vor. Alle Orbitale haben die gleiche Energie. Sie sind entartet. Wenn die Orbitale unter dem Einfluss des Kristallfelds stehen, haben sie nicht mehr die gleiche Energie. Das Kristallfeld ist durch die Coulombabstoßung der Sauerstoff-Ionen des Sauerstoffsoktaeders bestimmt [45]. Ein Elektron des Nickel-Ions in einem d-Orbital, das im Wechselwirkung mit einem O^{2-} -Ion tritt, gewinnt als Folge der elektrostatische Abstoßung Energie und liegt energetisch höher als ein Elektron in einem Orbital, das zwischen den Liganden ausgerichtet ist. Demnach haben die zum Sauerstoff weisende Orbitale $d_{x^2-y^2}$ und $d_{3z^2-r^2}$ eine höhere Energie. Sie sind in der oktaedrischen Umgebung untereinander äquivalent und werden als e_g -Orbitale bezeichnet. Die Elektronen der Orbitale d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} haben eine geringere Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den p-Orbitalen des O^{2-} Ions und liegen daher energetisch günstiger. Sie sind in der oktaedrischen Umgebung untereinander äquivalent und werden als t_{2g} -Orbitale bezeichnet [45,46]

Bei der Besetzung der Orbitale in dem oktaedrischen Kristallfeld, werden zuerst die $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})$ -Orbitale besetzt. Sie werden daher stabiler als die $e_g(d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2})$ -Orbitale. Die elektronische Konfiguration des Ni^{2+} -Ion ist demnach $t_{2g}^6 e_g^2$. Die Elongation der Oktaeder in der c-Richtung führt zu einer Verringerung der Coulomb Abstoßung zwischen den O^{2-} Ionen und dem Elektron im $d_{3z^2-r^2}$ -Orbital. Dies führt zu einer Energieabsenkung. Im Gegensatz dazu zieht die Kompression der Oktaeder in der ab-Ebene für ein Elektron im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital eine im Vergleich zum unverzerrten Oktaeder stärkere Coulombabstoßung nach sich. (Abb.3.4).

3.2.2 Magnetische Eigenschaften

Nd_2NiO_4

Im stöchiometrischen Nd_2NiO_4 wurden verschiedene magnetische Phasenübergänge gefunden. Obradors et al [89,85] gelangt es aus Suszeptibilitätsmessungen fünf verschiedene Phasenübergänge zu dokumentieren. Zwischen $T_N = 320 \text{ K}$ und 130 K ordnen die magnetischen Momenten des Ni^{2+} -Ions antiferromagnetisch. Ein Ni-Nd antiferromagnetischer Superaustausch macht ein internes magnetische Feld, das die Nd^{3+} -Ionen polarisiert. Dieses interne Feld agiert auf Nd^{3+} -Ionen als Resultat von langreichweitigen magnetische Ordnung. Ab $T < 130 \text{ K}$ existiert eine schwache ferromagnetische Ordnung der Ni^{2+} -Ionen. $T = 130 \text{ K}$ ist die Temperatur bei der ein struktureller Phasenübergang von orthorhombisch zu tetragonal stattfindet. Er drückt sich durch eine Drehung der Kippachse um 45° aus. Die Kippachse wechselt aus der Stellung parallel zu $[100]$ in die parallel zu $[110]$. Die Ni - Spins folgen der Bewegung der Oktaeder-Achsen, was die Erscheinung von einem „out of plan“ ferromagnetischer Komponente ($\theta = 15^\circ$) ermöglicht (Dzyaloshinsky- Moriya - Wechselwirkung). Diese ferromagnetische Ordnung ist mit einer Steigung der Magnetisierung verbunden. Zwei Phasenübergänge wurden bei $T = 45 \text{ K}$ und $T = 68 \text{ K}$ beobachtet. Diese beruhen auf Spin Reorientierung. Diese magnetische Phasenübergänge sind nicht mit einem strukturellen Phasenübergang verknüpft. Einen weiteren Übergang wurde bei $T = 11 \text{ K}$ beobachtet, wo eine drei- dimensionale langreichweitige magnetische Ordnung der Nd^{3+} -Ionen stattfinden.

Pr₂NiO₄

M. Ferdinand Diaz et al.[28, 23] haben das stöchiometrische Pr₂NiO₄ untersucht. Die Néel-Temperatur liegt bei 325 K. Zwischen 325K und 117 K liegen die Ni-Spins entlang der a-Achse der LTO-Struktur d.h. parallel zu [100]. Die magnetischen Momenten der Ni²⁺-Ionen ordnen antiferromagnetisch. Bei 117K findet ein struktureller Phasenübergang von LTO zu LTT. Beim Abkühlen der Probe zu tiefen Temperaturen (T < 90K) wird eine Anomalie, die mit einer Spinreorientierung verknüpft ist, beobachtet: es handelt sich um einen metamagnetischen Übergang. Die magnetische Struktur hierbei ist antiferromagnetisch in der basalen Ebene und ferromagnetisch in der c-Richtung. Für Temperaturen unter 40K, ist es notwendig eine Polarisation den Pr³⁺-Ionen in Betracht zu ziehen um die Messdaten zu simulieren. Bis 4K wird keine Sättigung der Magnetisierung beobachtet.

3.3. Ordnungsphänomene

In SE₂NiO_{4+δ} und La₂CuO_{4+δ} wurden für bestimmte Werte von δ Überstrukturen beobachtet. Für diese bestimmten Werte konnte man auch Anomalien in den Struktur Parametern und in den Transporteigenschaften feststellen. Diese Anomalien wurden als Ordnungsphänomene interpretiert. Ordnungsphänomene können als Folge von Sauerstoffsüberschuss, Polaronordnung und simultaner Löcher und Spinordnung in der NiO₂-Ebene auftreten.

Bisher wurde nur La₂NiO_{4+δ} untersucht. Keine Untersuchung zur Überprüfung Ordnungsphänomenen in Pr₂NiO_{4+δ} ist bisher veröffentlicht worden.

3.3.1. Ordnung der Sauerstoffdefekte

Ordnungsphänomene des Defektsauerstoffs wurde von Brown et al. [90] beobachtet. Er schlägt ein Modell für die Probe La₂NiO_{4.16} vor. Hier soll eine 2a.3b.c-Struktur in der *Ibam* – Gruppe vorliegen. Dies wurde aber experimentell bisher nicht bestätigt. Hiroi et al. [92] haben zum ersten Mal aus Elektronenstreuexperimenten an La₂NiO_{4+δ} Ordnungsphänomene des Defektsauerstoffs beobachtet. Es wurden charakteristische Überstrukturen, die sich als Ordnung der Sauerstoffsdefekte innerhalb 2 verschiedener Arten von Strukturen, einer 2a.ka.lc und einer (2a)^{1/2}.(2a)^{1/2}.qc-Struktur, interpretieren ließen. Dabei sind nur bei diskreten Sauerstoffkonzentrationen von δ = 1/4, 1/6, 1/8,... eine Ordnung aufgetreten. Die Superstrukturen sind sensitiv gegenüber der Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl. Einige Überstrukturen verschwinden unter Beleuchtung und tauchen nach kurzer Zeit wieder auf. Dies wurde als Indiz dafür, dass die Sauerstoffdefekte eine hohe Beweglichkeit innerhalb der Kristallstruktur besitzen, interpretiert. Otero – Diaz et al. [93] haben die Ergebnisse von Hiroi et al. In La₂NiO_{4+δ} bestätigt. Im Fall von Nd₂NiO_{4+δ} haben sie auch eine Überstruktur des Typs (3a-b)(-a+b)c beobachtet. Demourgues et al. [94] haben La₂NiO_{4.25} durch Neutronenstreuung untersucht. Sie fanden eine Struktur des Typs- triclinic C2.

Messungen an La₂NiO_{4+δ} – Einkristall in Bereich 0,33 <δ< 0,11 haben eine Ordnung der Sauerstoffdefekte nahe bei Raumtemperatur gezeigt [14,15,21]. Diese Ordnung wurde als ein dimensionale Sauerstoffreihen, die periodisch entlang der c-Achse angeordnet sind, interpretiert. Die Ordnung des Sauerstoffs ist nicht dreidimensional. Weiterhin konnte man nicht Phasen mit diskreten Sauerstoffkonzentrationen beobachten.

Dreidimensionale Ordnung der Sauerstoffdefekte beobachtete Tranquada et al. an einem $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$ -Einkristall [96]. Es gibt eine Überlappung zwischen den Bereichen in denen das ein Auftreten der dreidimensionalen Sauerstoffordnung beobachtet und den Bereichen in denen Ladungs- und Spinordnung festgestellt wird. Dotieratome der Proben, die eine Ladungs- und Spinordnung zeigen, sind im Gegensatz zu den strontiumdotierten Proben nicht zufällig verteilt, sondern geordnet. So wird eine Ladungs- und Spinordnung durch eine langreichweitige Ordnung der Defektatome gemessen [95].

3.3.2. Ordnung der Polaronen

Es wurde mehrfach belegt dass der Transportprozess in den Nickelaten als Term von Polaronordnung erklärt werden kann. Polaronen sind verantwortlich für die Absorptionskante, die man in den Infrarot-Spektren der Nickelate beobachtet und treten als Folge der Elektron – Phonon Wechselwirkungen auf [83,97]. Die Elektron – Phonon Wechselwirkung ist in den Nickelaten stärker als in den Kupraten.

C.H. Chen et al. [98] haben $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ anhand Widerstandsmessungen und Elektronenstreuexperimente untersucht und den Verlauf der gemessenen Kurven als Polaronordnung interpretiert. Sie haben an $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$ -Überstrukturen und einen Wellenvektor $q = (1, \pm d, 0)$ mit $d = 1/3$, beobachtet - d fällt mit zunehmender Strontiumdotierung ab. Wenn man der Sauerstoff – Gehalt der Proben variiert, hat man auch ähnliche Ergebnisse gefunden. Daher schließen Chen et al. , dass der Wellenvektor direkt und exklusiv von der Löcherkonzentration abhängig ist. Die Sauerstoffordnung wurde damit ausgeschlossen. Die Widerstandskurve von $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ zeigt eine Anomalie, die sich als zweidimensionale Ordnung der Polaronen , welche die Ladungsträger lokalisieren, interpretieren lässt.

Aus Neutronen- und Elektronenstreuexperimenten, Transport- und Suszeptibilitätsmessungen wurden die Ordnungsphänomene experimentell belegt. Das Streifenmodell wurde entwickelt um diese experimentelle Befunde zu erklären. Standard Literatur hierfür ist z.B. [99].

3.4. Streifenmodell

Der Grund, weshalb die Nickelate so intensiv in den letzten Jahren untersucht wurden, ist es den Mechanismus der Supraleitung in den Lanthan Kuprate erklären zu können. Die Kupfer Atome in den Kupraten sind in der $3d^9$ -Konfiguration. Es fehlt ein Elektron in der gefüllten $3d$ -Schale. Man hat Spin $1/2$. Die Nickel Atome, die in der $3d^8$ - Konfiguration liegen, haben Spin 1.

Durch Dotierung der Lanthan Kuprate mit wenigen Löchern wird die antiferromagnetische Ordnung nur wenig gestört. Man hat eine Spinglas-Phase. Werden mehr Löchern der Struktur hinzugefügt, so tritt die supraleitende Phase auf. Was mit Spins und Löchern in diesen Zustand passiert, ist unklar. Einige Autoren behaupten, dass die Spins und die Löchern sich in der Struktur verteilen [100]. Andere sagen, dass eine Phasenseparation in dem System vorliegt [101,102,103]. Die Löchern werden von der inneren Spin-Region extrahiert und formen eine eigene Phase. Eine andere Möglichkeit ist die Streifen-Phase [104,105,106,107,108,109]. Spins und Löchern trennen sich. Die Löchern sammeln sich aber

nicht wie bei der Phasenseparation in Clustern, sondern sie ordnen sich in Domänen-Wänden an. Diese Domänen-Wände sind mit Ladungsträgerfreien Bereichen, in denen Spins antiferromagnetisch geordnet sind, gegenphasig von einander getrennt. Es können zwei Arten von Domänenwänden existieren: Domänenwände, die horizontal liegen und solche, die diagonal liegen (siehe Abb.3.5)

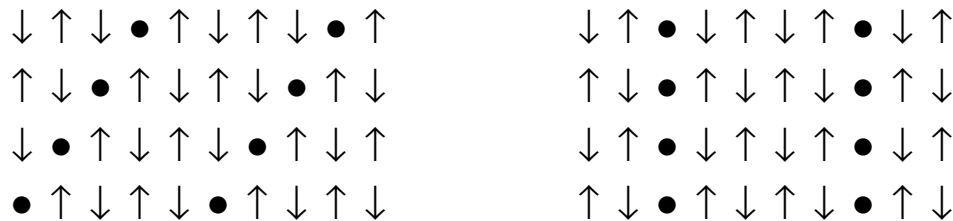


Abb.3.5: Lineare und diagonale Streifen

Das Steifenmodell lässt sich durch den folgenden Hamilton Operator beschreiben:

$$H = J \cdot \sum_{i,\delta} n_i n_{i+\delta} S_i S_{i+\delta} + J_1 \cdot \sum_{i,\delta} n_{i-\delta} n_{i+\delta} (1 - n_i) S_{i-\delta} S_{i+\delta}$$

dabei beschreibt i alle mögliche Gitter Punkte, δ die Verschiebung der Gitter Punkte, J die Wechselwirkung zwischen den benachbarten Spins und J_1 die Wechselwirkung zwischen zwei Spins, die durch ein Loch getrennt sind.

Bei Phasenseparationen sammeln sich die Löcher in Clustern. Wegen der großen Anzahl an benachbarten Löchern, gibt es keine Möglichkeit für die Spins eine J_1 -Bindung zu formen. Die Phasenseparation ist durch einen hohen J -Energiebeitrag und keinen J_1 Energiebeitrag gekennzeichnet (siehe Abb.3.6).

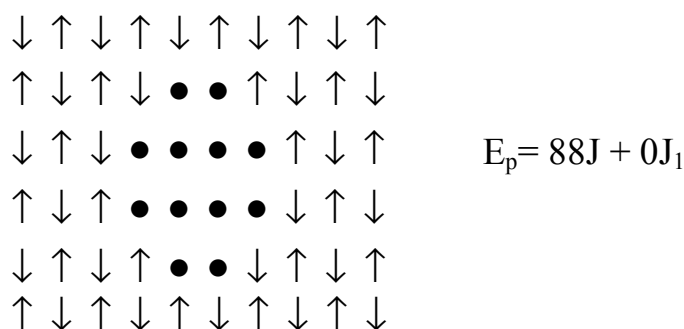


Abb.3.6: Phasenseparierte Bereiche (aus [99]).

3.4.1. Lineare Domänenwände

In einer Konfiguration von vertikalen und horizontalen Domänenwänden hat jedes Loch statt der möglichen vier Bindungen mit dem benachbarten Loch nur zwei Bindungen gemeinsam. Um der Verlust an J -Energie zu kompensieren, muss man daher einen Gewinn in der J_1 -

Energie machen. So sind die horizontalen bzw. vertikalen Domänen Wände dadurch gekennzeichnet, dass sie einen extra J_1 – Energiebeitrag zusätzlich zu dem erniedrigten J-Energiebeitrag vorweisen (siehe Abb.3.7).

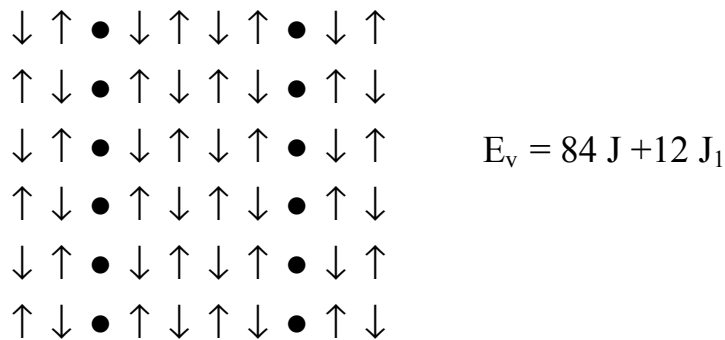


Abb.3.7: Horizontale Domänenwände (aus [99]).

3.4.2. Diagonale Domänenwände

In einer Konfiguration von diagonale Domänenwände haben die Löcher keine Bindungen gemeinsam, deshalb hat man keinen Gewinn an J-Energie. Stattdessen maximieren sie die Anzahl an J_1 -Bindungen um eine kontinuierliche Wand zu bilden. Die Spinfrustration im Umgebung der Löcher ist aufgehoben. Daraus resultiert eine Energieabsenkung (siehe Abb.3.8)

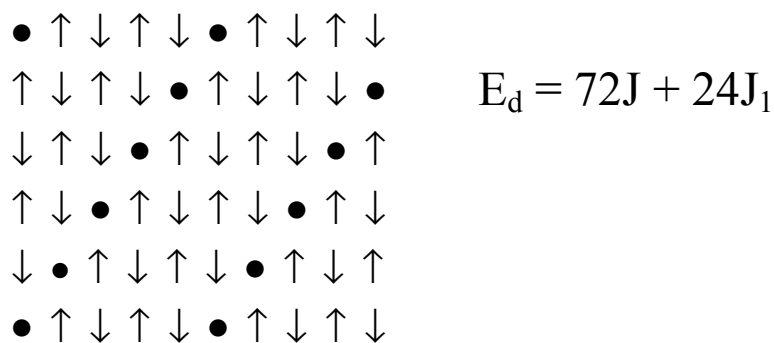


Abb.3.8: Diagonale Domänenwände (aus [99]).

3.4.3. Streifenordnung in den Nickelaten und in den Kupraten

Die erste Evidenz für die Streifenkorrelationen wurde an den Nickelaten beobachtet. Neutronendiffraktometrie- Messungen zeigen inkommensurable magnetische Ordnung [110,111], während Ladungsordnung in Elektronenstreuexperimenten und in den Transportmessungen [98] beobachtet wurden.

Im Abschnitt 3.3 wurde anhand verschiedener Publikationen die Beobachtung von Überstrukturen an $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ belegt. Für $0 < \delta < 0,11$ ist für die LTO –Phase der charakteristische Peak $(0,k,l)$ (k und l ungerade Ganzzahl) abwesend. Stattdessen sieht man inkommensurable Peaks in den Positionen $(0,k, l+\Delta)$ mit $\frac{1}{4} < \Delta < 1/2$. Man konnte dieses Verhalten so erklären: Das extra Sauerstoffatom, das in der LTO - Struktur der La_2NiO_4 hinzukommt, sitzt in der $(1/4,1/4,1/4)$ Position [20]. Dies versucht die nächsten Sauerstoffatome von ihren Positionen abzulenken. Das wird so geschehen, indem die NiO_6 – Oktaeder, die sich in der Ebene über dem zusätzlichen Sauerstoff befinden, ihre Kipprichtung umkehren. Solch eine Umkehrung, der als Antiphase Domäne Grenze bezeichnet wird, schafft eine Schicht von Plätzen, die durch die Interstitials besetzt wird. Die Dichte der Interstitials in den einzelnen Schichten wird durch die Coulomb Wechselwirkung begrenzt. Wenn verschiedene Schichten besetzt sind, begünstigen langreichweitige Wechselwirkungen die periodische Räumlichkeit der Antiphase Domänengrenze. In $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ wurde auch eine ähnliche Ordnung des Sauerstoffs der Zwischengitterplätze beobachtet [114]. Die Position des Sauerstoffs auf $(1/4,1/4,1/4)$ wurde von Chaillout et al. [112,113] belegt. Die Ordnung des Sauerstoffs ist temperaturabhängig. Die Ordnung des Sauerstoffs und der Übergang zur LTO – Struktur ist bei $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ erster Ordnung und diese beiden Übergänge finden bei der gleichen Temperatur statt. Im Gegensatz dazu fällt bei der $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, von Temperaturen $T \sim 200\text{K}$ aufwärts der Ordnungsparameter für die Ordnung des Sauerstoffüberschusses mit zunehmender Temperatur ab und die LTO – Phase bleibt, auch nach dem Verschwinden der Sauerstoffsordnung ($T \sim 400\text{K}$) bestehen.

a. Statische Streifenkorrelationen in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

Aus verschiedene Experimenten weißt man, dass die dotierten Löcher einer Ordnungstendenz unterliegen. Bei einer Lochkonzentration $n_h \sim 0.2$ hat man in den NiO_2 -Ebenen eine gekoppelte Ladungs- und Spinmodulation gemessen [98,110,15]. Der Abstand der Lochstreifen hängt von der Dotierung ab. Man hat ein Loch pro Nickelatom innerhalb der Ladungstreifen. Durch Hinzufügen der Löcher in die Struktur wird die Ladungsträgerdichte n_h erhöht und der Streifenabstand verringert. Mit a/n_h wird der Abstand der Streifen (a ist die Größe der Einheitszelle in der $[100]$ - bzw. $[010]$ -Richtung) angegeben. Die Abb.3.9 zeigt die Streifenkorrelation von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ mit der Anzahl der Löcher $n_h = 0,25$. Die Entstehung der Überstrukturen in Strontium dotierten Lanthan-Nickelaten kommt dadurch zustande, dass die Gitteratome aus ihrer Ruhelage ausgelenkt werden. Anders als bei der Ordnung des Sauerstoffs hat man bei der Ladungs- und Spinordnung eine dreidimensionale Ordnung der Löcher. Der Wellenvektor $Q_{AF} = (1/2,1/2,1)$ (l ganzzahlig) beschreibt die ungestörte antiferromagnetische Ordnung in der NiO_2 -Ebene im reziproken Raum. Die Überstruktur für die Ladungsordnung ist durch den Wellenvektor $\pm (\varepsilon, \varepsilon, 1)$ zu beschreiben.

Abb.3.10 zeigt die Ergebnisse für die Inkommensurabilität ε und die Spin (T_{SO})- bzw. Ladungsträgerordnungstemperatur (T_{CO}). Man erkennt eine nahezu lineare Abhängigkeit der Inkommensurabilität ε von der Lochkonzentration n_h . $1/\varepsilon$ bezeichnet die (halbe) Periode bezüglich der orthorhombischen Einheitszelle der Ladungs- und Spinmodulation. $\varepsilon \approx n_h$ bringt das Aneinanderrücken der Ladungstreifen mit wachsender Dotierung zum Ausdruck. Es wurden Streifenordnung für Dotierungen wie

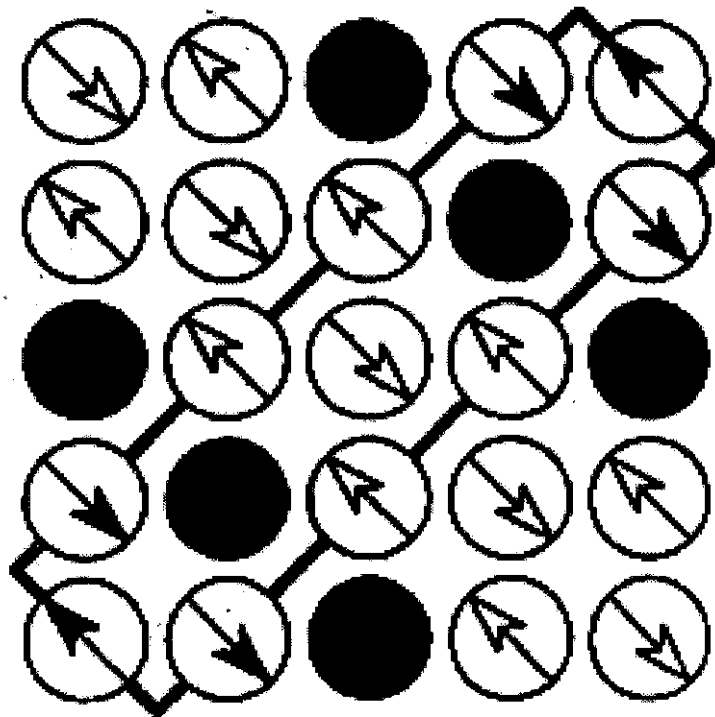


Abb.3.9: Streifenmuster für $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (Pfeile repräsentieren die Spins $S = 1$); die magnetische Einheitszelle ist angedeutet (aus [85]).

$x = 1/3, 1/2, 1/5$, und $\delta = 0.125$, wo Ladungsträger- und Spinordnung kommensurable sind und auch für Dotierungen wie $x = 0.225, 0.135$ und $\delta = 0.133$, beobachtet. Die Messungen an $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ - Proben zeigen, dass der Ordnungsübergang bei kommensurabler Ordnung schärfer und deutlicher ist [1,2,115].

Abb.3.10 stellt die Abhängigkeit der Ladungsträger- und Spinordnungstemperatur von der Lochkonzentration n_h dar. Ein systematisches Anwachsen der Ordnungstemperatur mit steigender Dotierung ist zu erkennen. Die Ladungsträgertemperatur liegt stets höher als die Spinordnungstemperatur bei Proben die Ladungsträger- und Spinordnung zeigen. Das ist ein Hinweis dafür, dass die Ladungen und nicht die Spins die treibende Kraft bei der Streifenordnung sind [116].

Von Interesse ist weiterhin, wie die Streifen bezüglich der Gitter ausgerichtet sind. Untersuchungen an $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [117,118] zeigen, dass sich die Ladungen bei höheren Temperaturen an Domänen Wänden anordnen, die auf Sauerstoffplätzen gepinnt sind („bond-centred-stripes“). Unterhalb von $T_{so} = 110$ K befinden sich die Ladungen teils auf Ni-

Plätzen und teils auf O-Plätzen. Bei Temperaturen $T < 100$ K haften die Ladungen an Ni-Plätzen („site-centered-stripes“). Für $\varepsilon \geq 1/3$ nimmt die Inkommensurabilität ε mit fallender Temperatur ab. Für $5/18 \leq \varepsilon \leq 1/3$ erreicht die Inkommensurabilität charakteristische rationale Plateauwerte. Sie bleibt konstant trotz fallender Temperatur. Anscheinend sind die Ladungstreifen an das Gitter gekoppelt. Dadurch wird auch die Ausbildung kommensurabler Streifenordnung begünstigt.

Es wurden zwar Ladungsordnung bis Sr-Gehalt 0,5 belegt, aber bisher ist eine Spinordnung für Sr-Dotierung $x > 0,33$ an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ nicht beobachtet worden.

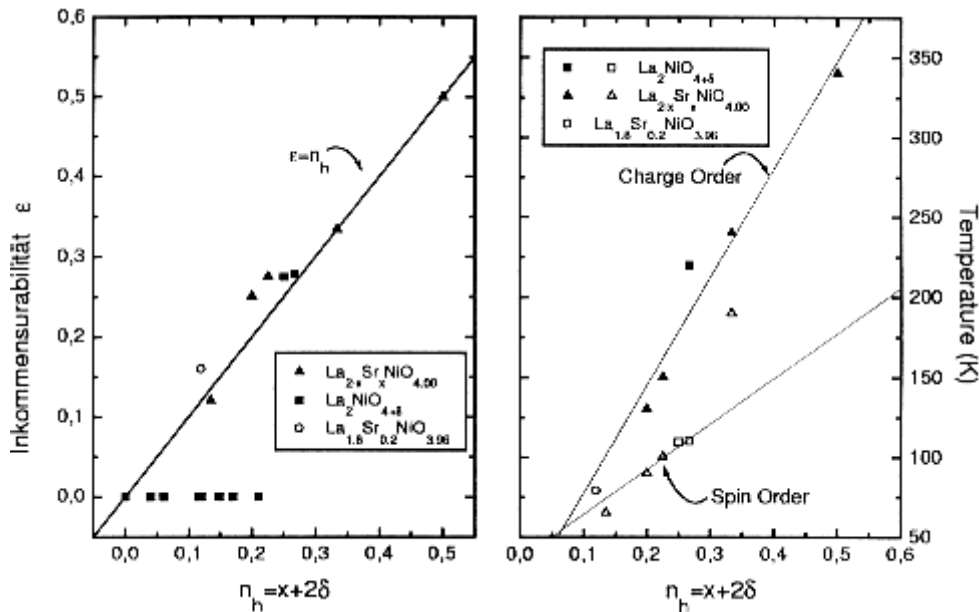


Abb.310: Ladungs- und Spinordnung für dotierte La_2NiO_4 -Proben (aus [25])
 Links: Inkommensurabilität ε als Funktion der Lochkonzentration n_h .
 Rechts: Spin- und Ladungsträger-Ordnungstemperatur in Abhängigkeit von n_h .

b. Streifenkorrelationen in dotiertem $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Cheong et al. [119] haben magnetische Überstrukturen an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ gemessen, die in dem reziproken Raum durch den Wellenvektor $(1/2 \pm \varepsilon, 1/2, 0)$ und durch den Wellenvektor $(1/2, 1/2 \pm \varepsilon, 0)$ beschrieben werden können. Der Unterschied zwischen den magnetischen Peaks, die in den dotierten Lanthan Nickelaten beobachtet wurden, liegt daran, dass die Peaks in den Kupraten um 45° gegenüber den antiferromagnetischen Wellenvektor, der in den Nickelaten beobachtet wurde, gedreht sind. Weiterhin wurde die beobachtete Ladungs- und Spinordnung in den Nickelaten aus elastische Neutronenstreuung erfasst. Die Messungen in den Kupraten wurden mit inelastischer Neutronenstreuung in der Nähe der antiferromagnetischen Wellenvektoren gemacht. Folglich sind die inkommensurablen Peaks in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ als dynamische Ladungs- und Spinordnung zu interpretieren.

Statische Streifenkorrelationen wurden durch elastische Neutronenstreuung an Nd dotierten Lanthan Kupraten belegt. An einem Einkristall der Stöchiometrie $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ wurden scharfe magnetische Überstrukturreflexe bei $(1/2 \pm \varepsilon, 1/2, 0)$ und $(1/2, 1/2 \pm \varepsilon, 0)$ mit $\varepsilon =$

0,12 beobachtet. Die Überstrukturreflexe lassen sich im Steifenmodell interpretieren. Dabei sind die Streifen linear (siehe Abb.3.11) . Der Ladungstreifenabstand beträgt $4a = a/2\epsilon$ mit einer Lochdichte von $0,5/\text{Cu}$. Die statische Streifenordnung tritt nicht simultan mit dem strukturellen Phasenübergang LTO/LTT ein. Der LT-Phasenübergang liegt bei 68 K. Die Ladungsträgerreflexe treten aber erst bei $T \sim 60\text{K}$ und die Spinstreifen bei $T \sim 50\text{K}$ auf.

Eine Erklärung dafür, dass man statische Streifenordnung in diesem System hat, basiert auf den strukturellen Unterschieden zwischen die LTT- und die LTO-Phase. In der LTO – Phase sind die beiden $[100]_{HTT}$ - und $[010]_{HTT}$ -Richtungen äquivalent. In der LTT- Phase unterscheiden sich diese beiden Richtungen dagegen. Die O-Atome sind nur in einer einzigen Richtung ausgelenkt. Es resultiert ein „Waschbrettpotential“ in der LTT- Phase, das eine Vorzugsrichtung für das Haften der Ladungstreifen vorgibt.

In der LTT-Phase dreht sich die Richtung der Kippachse um 90° , dadurch kreuzt sich die statistische Streifenstruktur in benachbarten Ebenen. Es wurde eine schwache 3dimensionale Korrelation zwischen den parallel verlaufenden Streifen in übernächsten Nachbarebenen beobachtet [120].

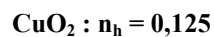
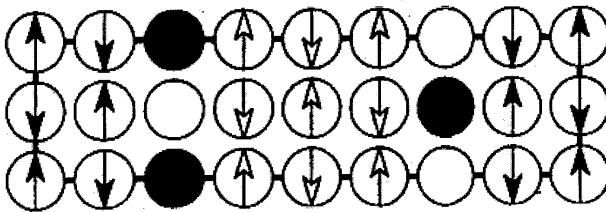


Abb.3.11:Streifenmuster für $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{SE}_y\text{CuO}_4$ (Pfeile repräsentieren die Spins $S = 1/2$ (aus [85])

Kapitel 4

Probenpräparation von $\text{SE}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$

4.1 Sauerstoffproblem

Bei der Probenpräparation ist es wichtig, stöchiometrische Proben herzustellen, weil der Sauerstoff die physikalischen Eigenschaften der Proben verändert. Bei elektronendotierten Hochtemperatursupraleitern bewirkt der Sauerstoff-Überschuss das Verschwinden der Supraleitung. Bei La_2NiO_4 hat der Sauerstoff-Überschuss eine Auswirkung auf die strukturellen Eigenschaften. Die Gitterkonstanten a und b nehmen mit zunehmendem Sauerstoff-Überschuss zu. Die Differenz $(a-b)$ nimmt mit zunehmendem Sauerstoff-Überschuss ab [20,58]. Dies bedeutet, dass der Extra-Sauerstoff die tetragonale Phase begünstigt. Die Phasenübergangstemperatur steigt mit zunehmendem Sauerstoff-Gehalt an [14,57]. In La_2NiO_4 ändern sich der Sauerstoff-Gehalt und der Partial Sauerstoffsdruck bei Temperaturen zwischen 300-550K nicht signifikant. Bei Temperaturen zwischen 550K und 1243K beobachtet man eine Änderung des Sauerstoffgehalts um 57% (0,14 bis 0,08) [59]. Durch Sauerstoffzuschuss verändern sich weiterhin die elektronischen Eigenschaften. Das stöchiometrische La_2NiO_4 ist ein Isolator [60,61,62]. Das nicht stöchiometrische $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ist ein Halbleiter. Es existiert eine Korrelation zwischen der Anzahl der Ladungsträger und dem Sauerstoff-Gehalt. Der Sauerstoffentzug findet spontan bei Temperaturen über 550K statt [59].

Anders als bei den elektronendotierten $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, wo der Überschuss-Sauerstoff im Gitter statistisch verteilt ist, sitzt der Sauerstoff bei La_2NiO_4 an einem bestimmten Platz. Das wurde von Jorgensen et al. (siehe [20,121]) aus Rietveld-Verfeinerung von Neutronendiffraktogrammen einer $\text{La}_2\text{NiO}_{4,18}$ -Probe gezeigt. Der Sauerstoff liegt auf der Position $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4})$ in der tetragonalen K_2NiF_4 -Gitterzelle (siehe Abb.4.1). Diese Stelle begünstigt einerseits die Koordination des O^{2-} zu den vier nächsten La-Atomen, führt aber andererseits zur Verdrängung der nächsten Apex-Sauerstoffatome aus ihrer idealen Position. Die Verrückung der Oktaeder erlaubt den Einbau des Überschuss-Sauerstoffs auf den Zwischengitterplatz. Die Oktaeder verschieben sich von ihrer idealen Position, wodurch bei den betroffenen Oktaedern eine Scherung entsteht (siehe Abb. 4.1).

Einige Autoren [13,10] diskutieren die Existenz des Sauerstoffdefektes als Peroxid - Ion $(O_2)^{2-}$. Hierbei sitzt der Sauerstoffdefekt auch in der Position $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4})$ der idealen K_2NiF_4 - Struktur. Anstatt einer Verrückung von vier Apexsauerstoffatomen wird ein Peroxid - Ion gebildet, das aus einem Sauerstoffdefekt und einem Apexsauerstoffatom besteht. Röntgen-Emissions-Spektroskopie-Messungen (XPS) [10] bestätigen die Vorstellung des Einbaus von Überschusssauerstoff in Form von Peroxid - Ionen, die sich in einer Abwesenheit von Ni^{3+} -

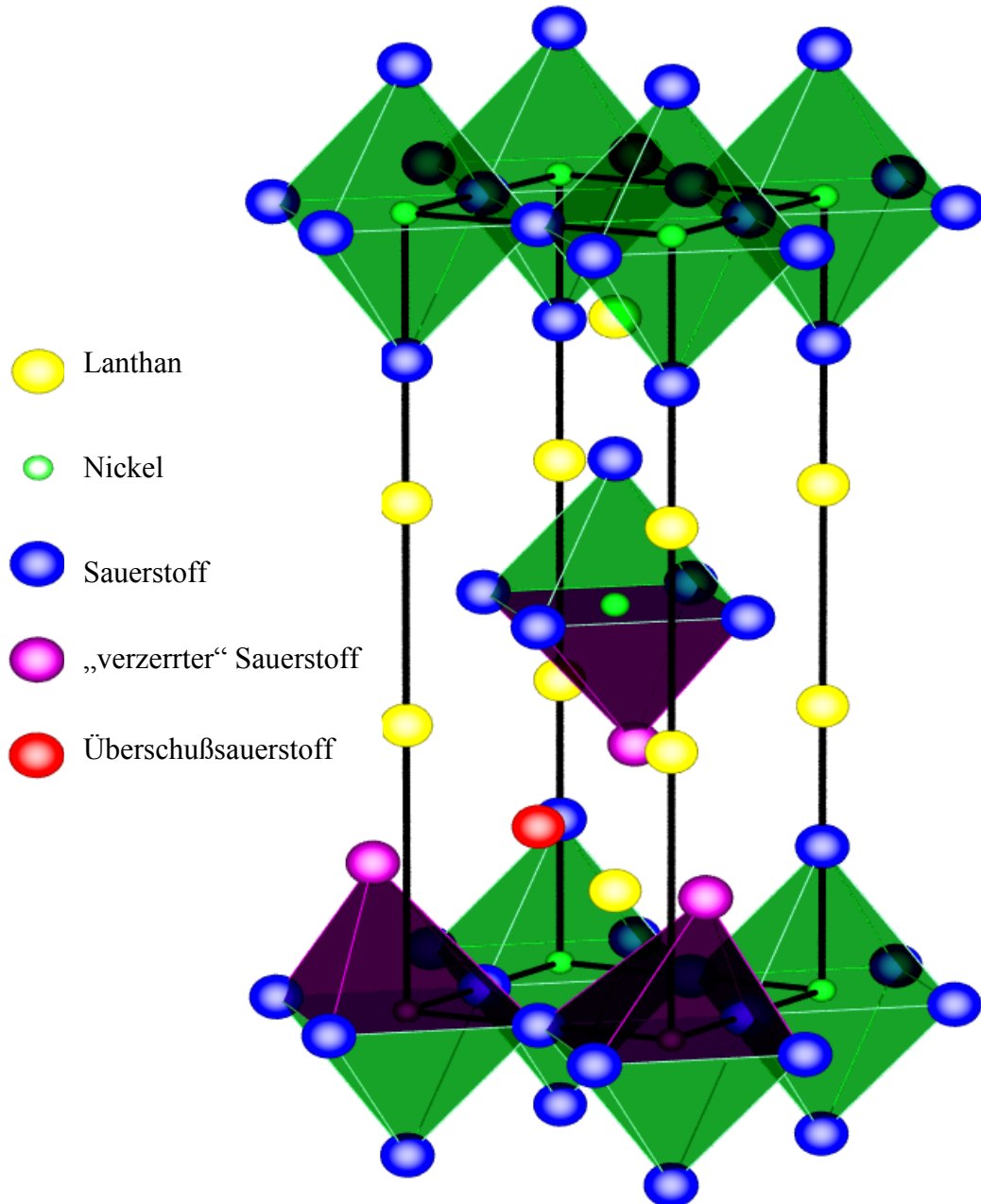


Abb.4.1: Struktur des Sauerstoffdefektes in $La_2NiO_{4+\delta}$. Der Abstand des Sauerstoffdefektes ist um ca. $0,5\text{\AA}$ von dem regulären Sauerstoff verschoben ([20,25])

Ionen widerspiegelt. Das ist aber auch die Schwäche des Modells, denn aus struktureller Sicht ist wegen des geringen (O-O) - Abstandes der Einbau von Sauerstoffdefekten in Form Peroxid - Ionen günstiger als der des O^{2-} -Zwischengitterdefektes, aber eine Dotierung der NiO_2 -Ebene mit Löchern bleibt aus. Das steht aber in Widerspruch mit den Streifenordnungen, die an nicht stöchiometrischen La_2NiO_4 - Proben beobachtet wurden.

Hierbei wird eine Valenz des Sauerstoffüberschusses von (-2) zugelassen. Deshalb ist die Interpretation des Messergebnisses auf Basis eines zweiwertigen O^{2-} - Ions in der Struktur gerechtfertigt.

4.2 Präparation polykristalliner Proben

Die von mir hergestellten Proben wurden nach einem Sinterverfahren präpariert. Verschiedene Schritte müssen durchlaufen werden, damit man qualitativ gute Proben bekommt:

- a) Vorbehandlung
- b) Stöchiometrie
- c) Reaktionstemperatur
- d) Reaktionsatmosphäre
- e) Temper- und Nachbehandlungszeit

Die Ausgangssubstanzen, die verwendet wurden, sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Nd_2O_3	99,95	Strem
La_2O_3	99,95	Strem
Pr_6O_{11}	99,95	Strem
$SrCO_3$	99,9-Sr	Strem
NiO	99,99-Ni	Strem

Tabelle 4.1: Liste der benutzten Chemikalien

Die Vorbehandlung bestand darin, die Ausgangssubstanzen vor der Einwaage auszuheizen. Dieser Schritt ist wichtig, weil alle verwendeten Oxide mit Ausnahme von NiO hygroskopisch sind und CO_2 absorbieren.

Die Reaktionsbedingungen der $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ -Proben, die vor Beginn meiner Arbeit (nach [25]) gebräuchlich waren, lauten:

- Zwei Vorreaktionen nach der Rampe:

$\uparrow 2h // (1100^\circ C \text{ bzw. } 1200^\circ C), 48h // \downarrow 8h // RT$

mit anschließender Homogenisierung nach jeder Vorreaktion für 20 min in der Kugelmühle.

- Pressen der Proben in Pellets

- Dritte Vorreaktion nach der Rampe:

$\uparrow 2h // (1100^\circ C \text{ bzw. } 1200^\circ C), 48h // \downarrow 8h // RT$

- Hauptreaktion nach der Rampe:

$\uparrow 2h // 900^\circ C, 30h // \downarrow$ Quenchen an Luft.
Reaktionsatmosphäre CO/CO_2 .

Diese Präparationsbedingungen wurden für Proben der Stöchiometrie $\text{Nd}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_4$, $\text{Nd}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_4$ und $\text{La}_{1,75}\text{Sr}_{0,25}\text{NiO}_4$ angewendet.

Nur die Probe $\text{La}_{1,75}\text{Sr}_{0,25}\text{NiO}_4$ war phasenrein. Die anderen Proben hatten viele Fremdphasen. Die gewünschte Struktur hatte sich nicht gebildet (siehe Abb.4.2).

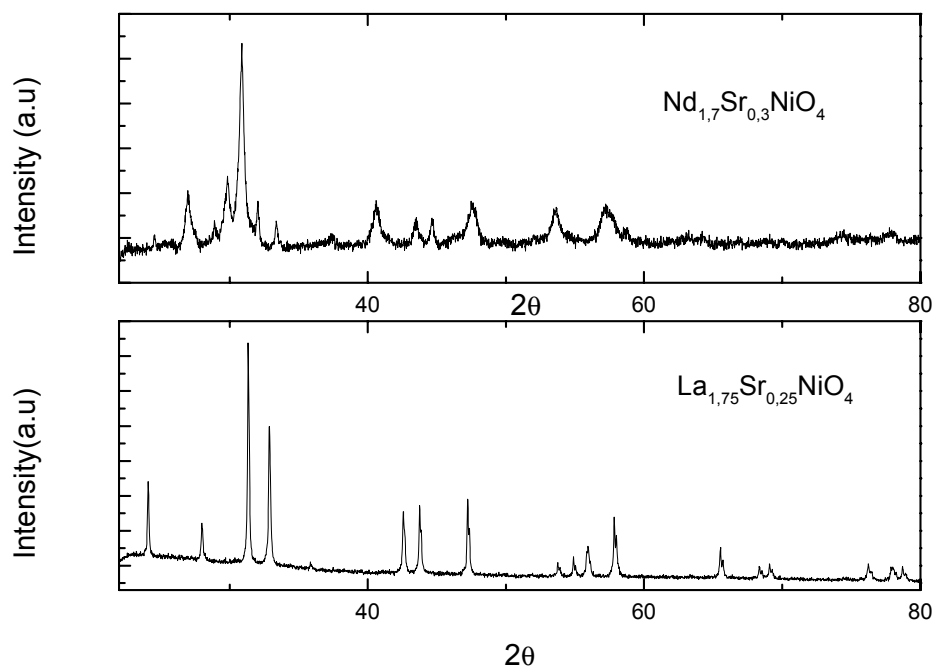


Abb.4.2 : Diffraktogramme der Proben $\text{Nd}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_4$ und $\text{La}_{1,75}\text{Sr}_{0,25}\text{NiO}_4$. Die Probe $\text{Nd}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_4$ enthält viele Fremdphasen.

Ich habe dann die Reaktionsparameter (Reaktionstemperaturen, -atmosphären und -zeiten) geändert. Zuerst habe ich die Reaktionstemperatur von 1200°C auf 1250°C bei den gleichen Stöchiometrien ($\text{Nd}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_4$ und $\text{Nd}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_4$) erhöht. Anhand von EDX-Messungen konnte man feststellen, dass die Proben teilweise geschmolzen waren. Nach mehreren Versuchen, habe ich dann die Verbindungen $(\text{Pr}_{1/6}\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/6})_2\text{NiO}_4$ und $\text{Nd}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_4$ hergestellt. Die Probe war $(\text{Pr}_{1/6}\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/6})_2\text{NiO}_4$ phasenrein und stöchiometrisch, die $\text{Nd}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_4$ -Probe aber nicht (siehe Abb. 4.3). Ich habe dafür folgende Reaktionsbedingungen benutzt:

Die stöchiometrisch eingewogenen Proben wurden zuerst bei 800°C während 9 Stunden an Luft kalziniert.

- Drei Vorreaktionen nach der Rampe:

$\uparrow 2\text{h} // 1220^\circ\text{C}$, $48\text{h} // \downarrow 8\text{h} // \text{RT}$

mit anschließender Homogenisierung nach jeder Vorreaktion für 20 min in der Kugelmühle.

- Pressen der Proben in Pellets

- vierte Vorreaktion nach der Rampe:

↑2h // 1220°C, 48h // ↓ 8h // RT

- Hauptreaktion nach der Rampe:

↑2h // 900°C, 36h // ↓ Quenchen an Luft.

Reaktionsatmosphäre 3%CO/97%CO₂.

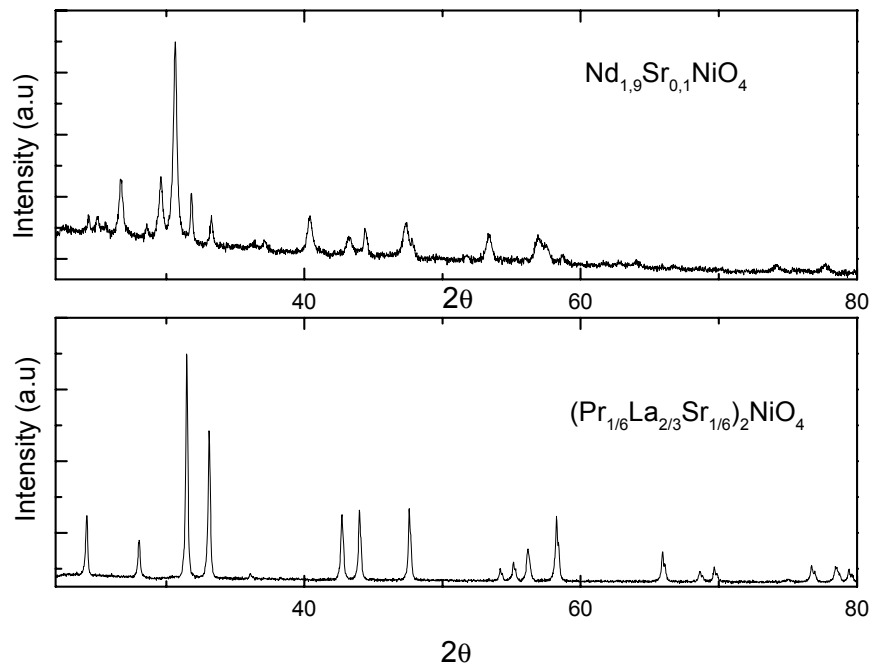


Abb. 4.3: Diffraktogramm von einer phasenreinen $(\text{Pr}_{1/6}\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/6})_2\text{NiO}_4$ -Probe und einer nicht phasenreinen $\text{Nd}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_4$ -Probe

Diese Reaktionsbedingungen habe ich an $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3$ und $0,35$) und $\text{Nd}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_4$ angewandt. Nur die $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ -Proben waren stöchiometrisch und phasenrein.

Nach mehreren Versuchen habe ich Präparationsparameter für $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ bestimmt. Ich habe die Vorreaktionsanzahl auf 5 und die Reaktionstemperatur auf 1230°C erhöht. Ich konnte stöchiometrisch phasenreine Proben herstellen. Abb.4.4 zeigt das Diffraktogramm einer phasenreinen Probe der Stöchiometrie $\text{Nd}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_4$.

Es gab nicht die Möglichkeit, den Sauerstoffgehalt zu bestimmen (TDA bzw. TGA). Nach der Literatur wussten wir aber, dass der Sauerstoffüberschuss sich durch eine tetragonale Struktur ausdrückt, während die reduzierten Proben durch eine orthorhombische Aufspaltung gekennzeichnet sind. Das wurde auch bestätigt, denn die „as-prepared“-Proben sind tetragonal und die reduzierten Proben orthorhombisch (Abb. 4.5).

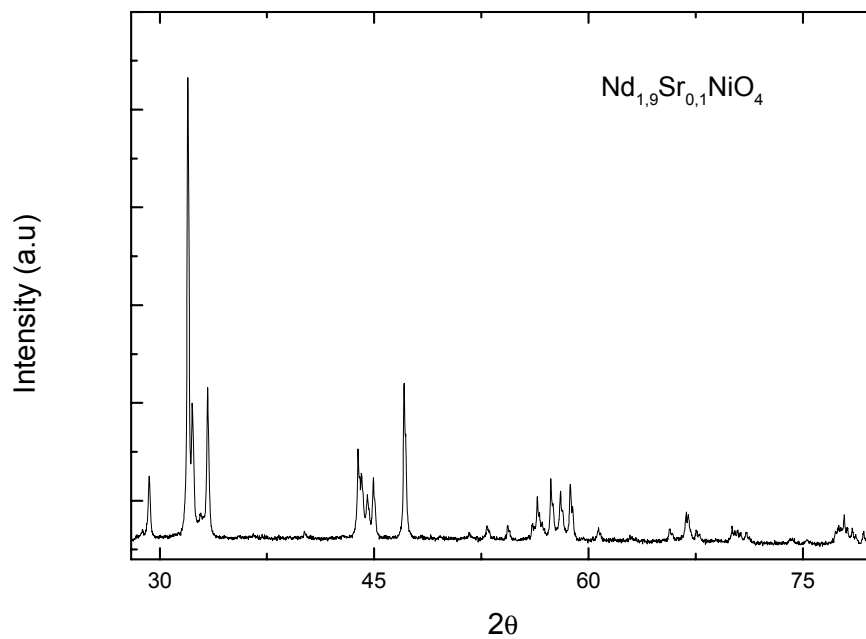


Abb. 4.4: Diffraktogramm einer phasenreinen Probe der Stöchiometrie $\text{Nd}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_4$.

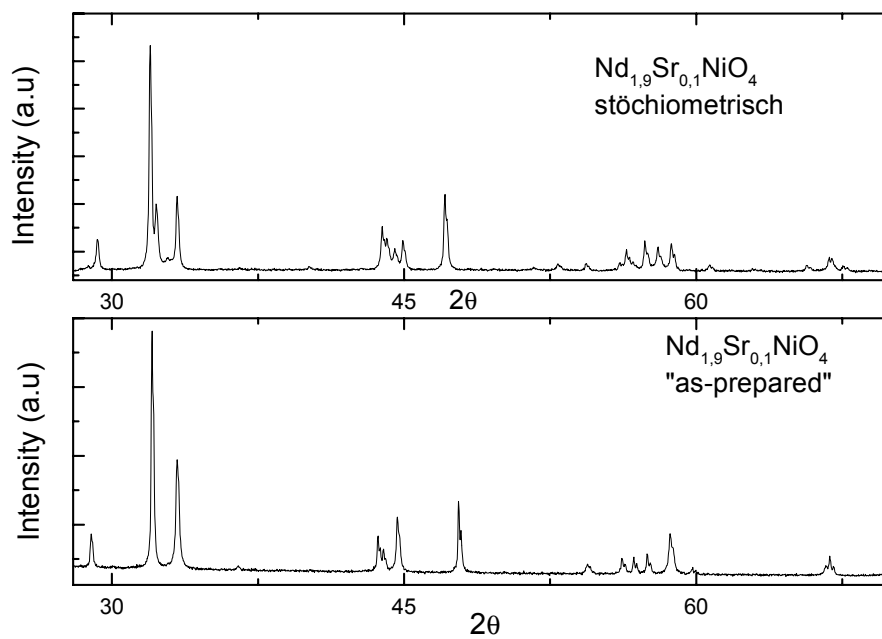


Abb.4.5: Diffraktogramm einer „as prepared“ Probe im Vergleich zu einer stöchiometrischen Probe

4.3 Einstellung des Sauerstoffgehalts

La_2NiO_4 neigt zu einer weitaus größeren Aufnahmefähigkeit im Gegensatz zu La_2CuO_4 , wo der Überschuss-Sauerstoff nur unter hohen Sauerstoffdrücken bei $T \sim 500^\circ\text{C}$ eingebaut werden kann [8,9]. Der Sauerstoffüberschuss versucht die intrinsischen Ladungstrennungen zwischen den elektropositiven La_2O_2 – Schichten und den elektronegativen NiO_2 – Ebenen abzubauen. Der Aniondefekt im Zentrum einer La_2O_2 -Schicht und die zusätzlich zur Ladungskompensation erzeugten Löchern in der Basalebene, können durch Reduktion der Ladungstrennung zu einer Stabilisation der Struktur führen. Die Elongation der NiO_6 -Oktaeder in der c-Richtung ist kürzer als die der CuO_6 -Oktaeder in isostrukturellen La_2CuO_4 . Dies hat zur Folge, dass die Interkalation des Sauerstoffs in den Nickelat – Gittern einfacher ist als in den Kupraten. Dies verändert auch die Struktur und verschiebt die Phasenübergänge. Die as-prepared Proben haben schon einen Sauerstoffgehalt zwischen 0,125 und 0,14 [10,11]. Mehrere Autoren berichten über eine strukturelle Änderung als Folge des Sauerstoff-Überschusses [13,12,20]. Ein Phasengemisch orthorhombisch-tetragonal mit einer Separation der Phasen ab 650K wird schon für einen Sauerstoffgehalt ab 0,03 abwärts beobachtet. Es wurden auch Überstrukturen als Folge der Sauerstoffordnung beobachtet [21,14,15]. Deshalb sind stöchiometrisch dotierte Proben notwendig, um den Einfluss der Dotierung mit den Ladungsträgern auf die Struktur zu untersuchen.

Da wir nicht die Möglichkeit hatten, TGA- bzw. DTA –Analyse durchzuführen, haben wir versucht den Sauerstoff-Gehalt mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie einzustellen. In diesen Sinn wurden die as-prepared Proben in der evakuierten Hoch-Temperatur-Kamera (P kleiner als 0,001mbar) auf verschiedene Temperaturen ausgeheizt und für mehrere Stunden getempert. Während des Temperns wurden die Proben mehrmals geröntgt. Anhand der Gitterkonstante c/a konnte man den Sauerstoffabbau in Abhängigkeit der Temperatur verfolgen (Abnahme des c/a Verhältnisses und der damit verbundenen Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Gitterkonstante a bzw. c). Die Verkleinerung von c erfolgt aus der sterischen Veränderung, die der Ausbau des Sauerstoffs nach sich zieht. Die Zunahme von a ist mit der Entweichung des Sauerstoff-Ions und der Verringerung der Ni-Valenz verbunden.

Aus den in situ Messungen konnte man feststellen, dass der Sauerstoff die Struktur spontan verlässt, wenn die Probe unter einem bestimmten Druck gehalten ist, und ab einer bestimmten Temperatur, die je nach Sr- Konzentration variiert. In La_2NiO_4 stimmt die Temperatur des Sauerstoffausbaus gut mit den in der Literatur anhand TGA und DTA bestimmten Werten unter unterschiedlicher Atmosphäre überein [20,16,17]. Somit konnte man feststellen, dass die in HTK unter Druck ausgeheizten Proben keinen Sauerstoff-Überschuss aufwiesen; das wurde auch vorher von M.T. Ferdinand Diaz et al. für Sr-freie Proben gezeigt [22]. Ausführliche Informationen über die Methode zur Einstellung des Sauerstoff-Gehalts mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie sind in [25] zu finden. Da wir aus der Literatur wissen, dass der Sauerstoffüberschuss sehr einfach in den Nickelate eingebaut wird (nach einer Stunde an Luft wird die Probe schon oxidiert [7]), haben wir alle Proben, die zur Strukturellen Untersuchung bestimmt waren, der hier oben beschriebene Behandlung unterzogen. Dadurch ist die Stöchiometrie der untersuchten Proben gewährleistet.

Die reduzierten Proben haben die gleiche Gitterkonstante wie die Proben, die wir im HTK ausgeheizt haben. Die Diffraktogramme wurden direkt aufgenommen, nachdem die Proben in reduzierter Atmosphäre nachgetempert wurden. Das ist ein Beweis dafür, dass die ermittelten Präparationsparameter optimal sind.

4.4 Einkristallzüchtung

Zwei Proben der Stöchiometrie $\text{Nd}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ und $\text{Pr}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ wurden in einem Spiegelofen der Universität de Paris Sud mit Hilfe von Herrn Dr. Hücker hergestellt. Die Pulverprobe wurde hier im Institut wie in Abschnitt 4.2 beschrieben von mir vorgefertigt. Das Pulver wurde dann in einem 8cm langen Zylinder mit einem Durchmesser von 8 mm kaltgepresst. Anschließend wurden die Barren für 48 Stunden bei 1230°C an Luft gesintert.

Die Kristallzüchtung wurde in einem Spiegelofen der Firma NEC Modell SC- N15HD durchgeführt. Das Prinzip des Spiegelofens besteht in der Lichtfokussierung einer intensiven Lichtquelle auf eine relativ kleine Region, wo sich die zu schmelzende Probe befindet. Die Lichtquellen sind dabei in einem Fokuspunkt. In einem Brennpunkt des Ellipsoids befindet sich die polykristalline Probe, wobei sich eine Schmelzzone bildet. Die beiden Barrenenden rotieren entgegengesetzt, um eine Homogenisierung der Schmelze und der Temperaturverteilung zu gewährleisten. Der Abwärtstranslation der Barren entspricht die Aufwärtsbewegung der Schmelze entlang der Barren und daraus resultiert der Züchtungsprozess. Die Geschwindigkeit des unteren Schaftes gibt die Kristallisationsrate vor. Eine wichtige Voraussetzung für das Gelingen der Einkristallzucht sind qualitativ hochwertige Barren. Die Barren sollten einen konstanten Durchmesser und eine homogene Dichte haben, damit der Materialnachschieb regelmäßig verläuft. So entsteht ein Kristall mit einer homogenen Konzentration. Die Barren sollen gerade sein, damit die Rotation im Spiegelofen ruhig verläuft. Die Dichte der Barren muss ausreichend hoch sein, damit ein Aufsteigen der Schmelze in den Barren während der Züchtung durch Kapillarkräfte vermieden wird. Es können dadurch Instabilitäten, Konzentration - Inhomogenitäten im wachsenden Kristall, sowie spontanes Abreißen der Schmelzzone erfolgen.

Wie für alle Methoden zur Kristallherstellung werden viele Parameter nur empirisch gefunden. Wichtige Parameter für die Zonenschmelzzüchtung sind:

- Druck und Art der Atmosphäre
- Rotationsrate der Barren
- Transversalgeschwindigkeit
- Kristallisationsrate
- Temperatur

Am Anfang der Einkristallzüchtung wurde die Temperatur innerhalb 30-40 Minuten hochgefahren und die Schmelzzone gebildet. Bei gegensinniger Rotation von oberem und unterem Schaft mit 20-30 Umdrehungen pro Minute erfolgte die Wanderung der Zone entlang des Barrens mit einer Kristallisationsrate von 4-5mm/h.

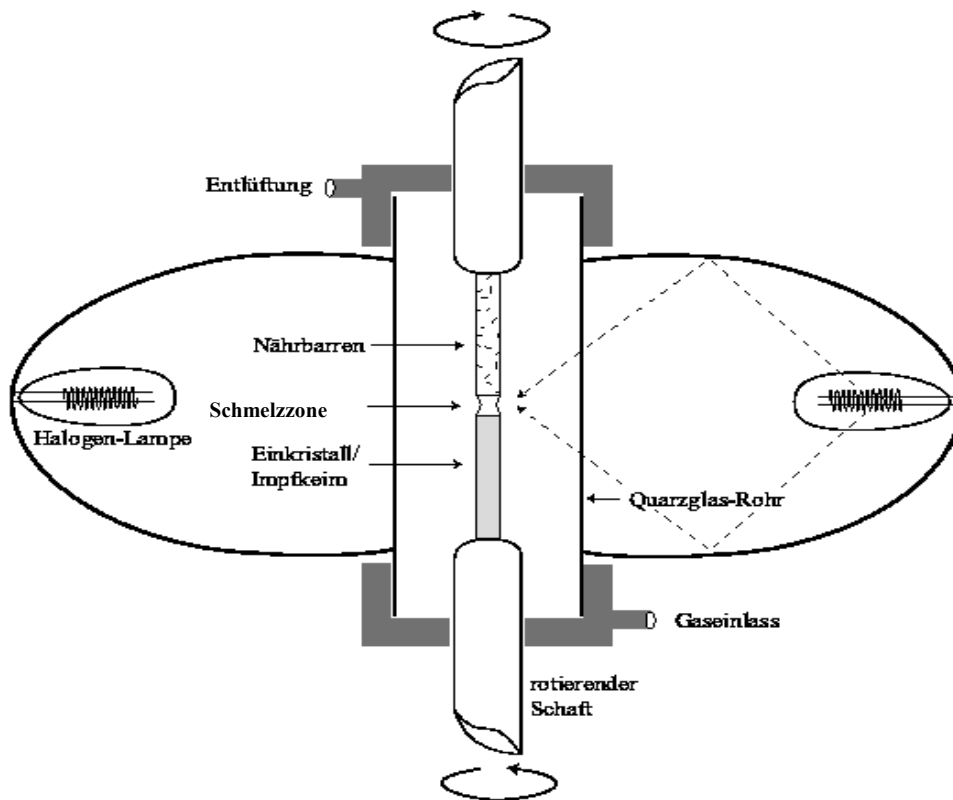


Abb. 4.6: Schematische Darstellung des Spiegelofens (aus [41]).

Mit diesen Parametern wurden hochwertige Einkristalle von 7,5 Zentimetern Länge und 7mm Durchmesser hergestellt (siehe Abb.4.7). Aus Röntgenpulverdiffraktogrammen könnte man feststellen, dass die gezüchteten Proben phasenrein sind. EDX-Messungen zeigten, dass die Proben homogen sind und die Stöchiometrie im Rahmen der Fehler (<1,5% für jedes Element) stimmt (Abb.4.8).

Die Abb.4.9 zeigt eine Laue-Aufnahme der Probe $\text{Pr}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$. Diese belegt, dass es sich bei der untersuchten Probe tatsächlich um einen Einkristall handelt. Für die Aufnahme ist der Kristall in der kristallographischen c-Achse orientiert. Man erkennt sehr scharfe Reflexe, die so angeordnet sind, wie man es für eine orthorhombische Struktur erwartet.

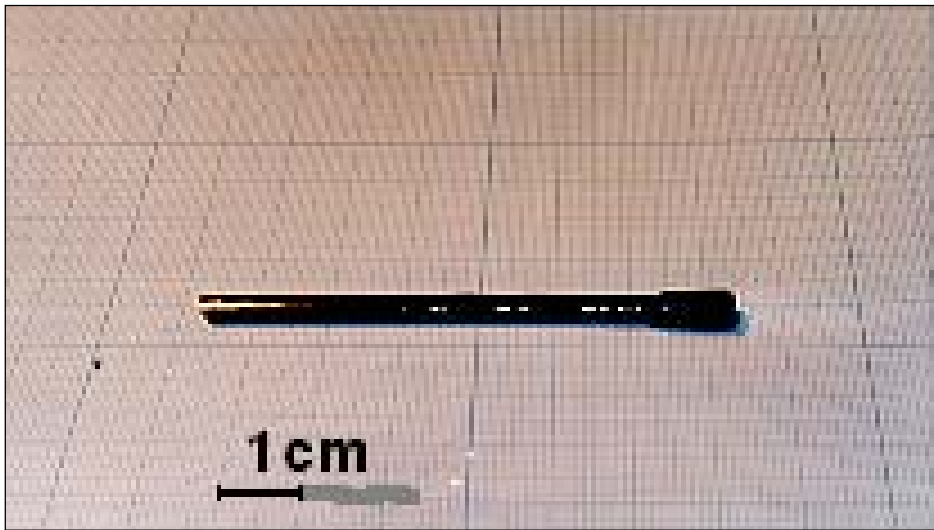


Abb. 4.7: Pr_{5/3}Sr_{1/3}NiO₄ Einkristall

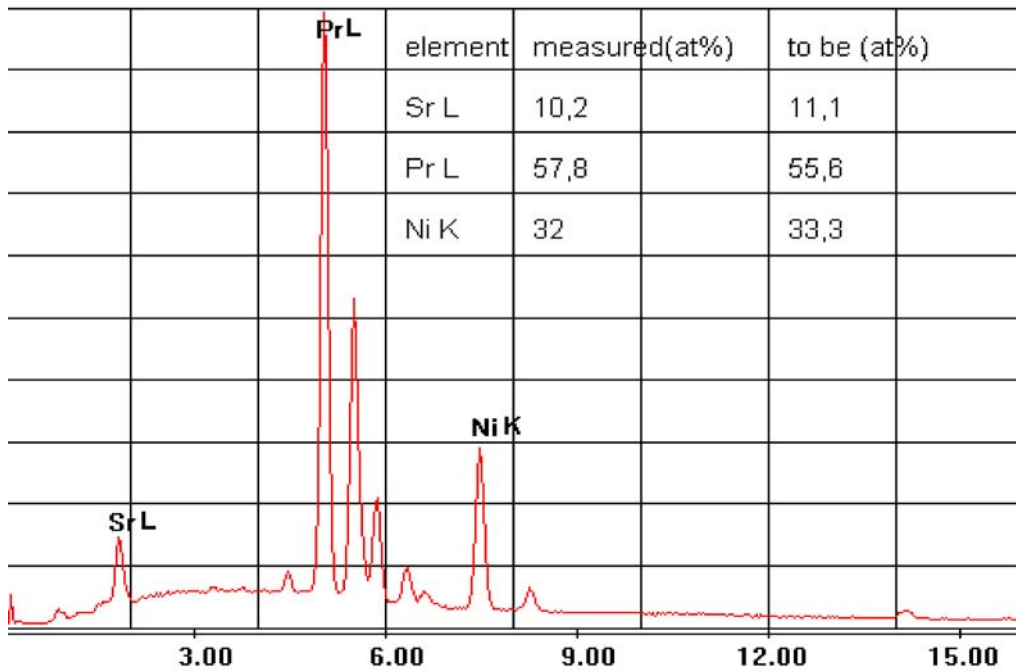


Abb.4.8: EDX- Spektrum eines Pr_{5/3}Sr_{1/3}NiO₄-Einkristalls. Aufgetragen ist die detektierte Intensität der Röntgenfluoreszenzstrahlung gegen die Energie

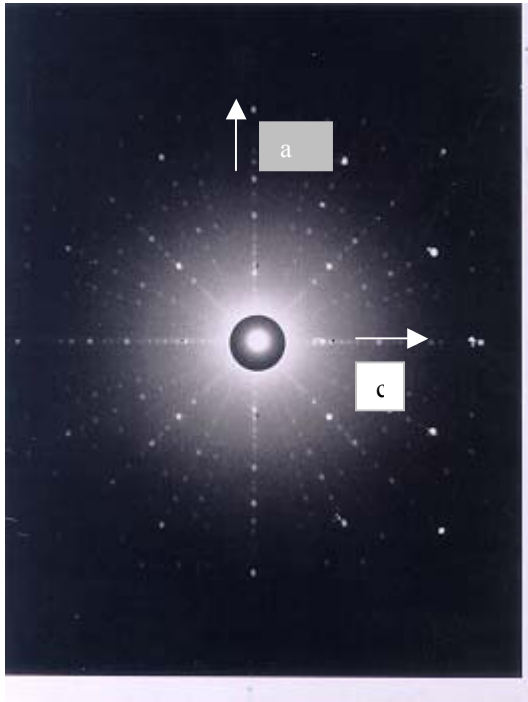


Abb.4.9: Laue-Aufnahme eines $\text{Pr}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ -Einkristalls. Der einfallende Strahl ist in der [001]-Richtung.

Kapitel 5

Messergebnisse und Diskussion

5.1. Die Änderung der Gitterkonstanten und des Volumens mit der Sr- Dotierung für $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ bei $T = 300\text{K}$

5.1.1 Änderung der Gitterkonstanten mit der Sr-Dotierung für $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ bei $T = 300\text{ K}$

Wie schon in den Kapitel 3 erwähnt, dient die Dotierung mit Strontium zur Stabilisierung der Struktur. Das Sr-Ion mit der Valenz +2 hat seine äußere Schale ($4p^6$) vollbesetzt und ist diamagnetisch. Das Sr^{2+} -Ion mit Koordinierungszahl VIII (Ionen Radius $1,25\text{Å}$) ist größer als Pr^{3+} (Ionen Radius $1,15\text{ Å}$). Durch die Substitution von Sr^{2+} durch Pr^{3+} wird der Gitterdruck abgesenkt, die Bindungslänge (Pr,Sr)-O wächst und somit auch der Toleranzfaktor (der nähert sich den Wert 1). Weiterhin wird durch die Substitution von Sr durch Pr das Ni-Ion oxidiert. Der Oxidationszahl von Ni geht von +II nach +III, damit die globale Ladung der Substanz neutral bleibt. Allancon [23] hat eine Ni-Valenz von 3,18 für $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ beobachtet. Formelle Ni-Valenzen höher als +III wurden auch von anderen Gruppen für $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ beobachtet [24,3].

Durch Sr^{2+} -Dotierung fällt der Sauerstoffüberschuss ab. Dies wurde von mehreren Gruppen belegt. Chen et al [5] und Allancon et al [23] haben aus TGA-Messungen festgestellt, dass der Sauerstoff-Gehalt von 0,22 zu 0,009 abnimmt für einen Sr-Gehalt zwischen 0 und 1. Für Sr-Gehalt unterhalb 0,4 liegt die Struktur in der LTO-Phase. Die Gitterkonstante a fällt stärker

mit x ($\Delta a/\Delta x = -0.55$) als die Gitterkonstante b ($\Delta b/\Delta x = -0.1$), so dass insgesamt die orthorhombische Aufspaltung mit x abnimmt. Die Gitterkonstante c wächst an, aber das Volumen fällt ab, obwohl das Sr^{2+} -Ion größer ist als das Pr^{3+} -Ion. Für Sr-Gehalt größer als 0,4 liegt die Struktur in der HTT-Phase (siehe Abb.5.1).

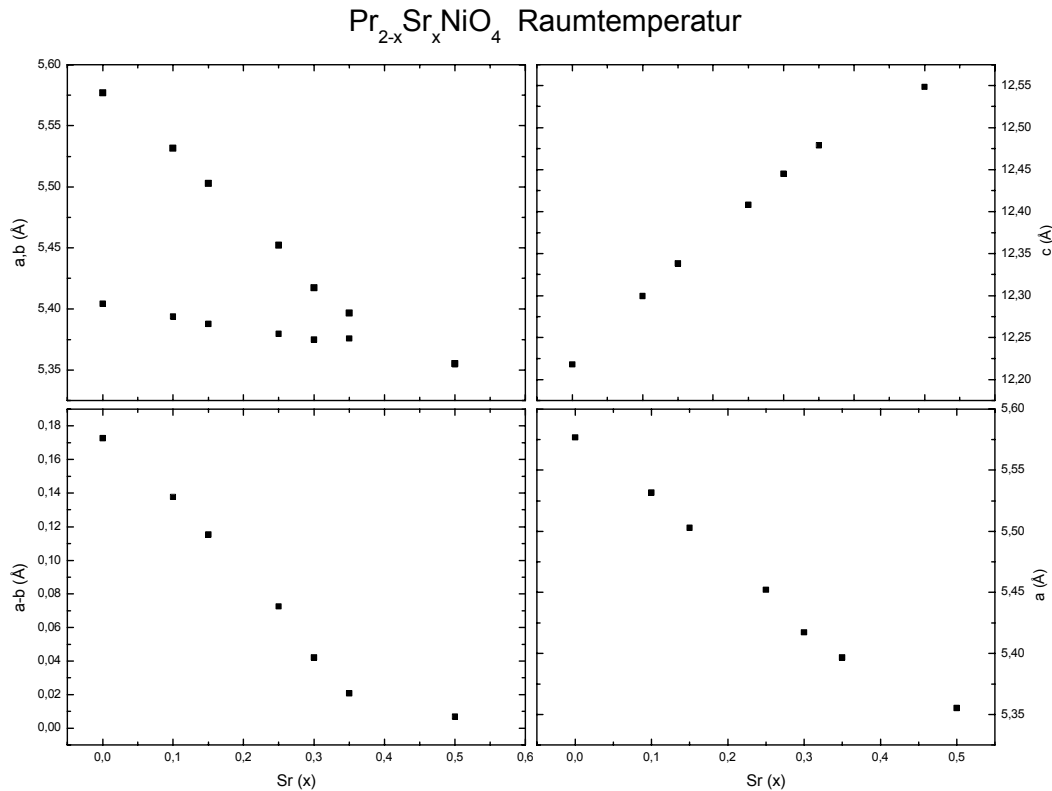


Abb. 5.1. Gitterkonstanten von $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ in Abhängigkeit des Sr-Gehalts.

Verantwortlich für dieses Verhalten ist die mit der Dotierung eingehender Verkürzung der unter Druck stehender CuO (1)- Bindung in der Basalfläche der Oktaeder, die das Volumen dominierende Abnahme der Grundfläche mit x ermöglicht. Die Gitterkonstante c dagegen wächst an, da das Sr^{2+} -Ion größer als das dadurch substituiert Pr^{3+} -Ion ist.

In Abb.5.2 ist die Orthorhombizität $2(a-b)/(a+b)$ gegen die Strontiumkonzentration aufgetragen. Aus diesen Daten würde man mit Hilfe eine Geradenanpassung, eine für das Verschwinden der orthorhombischen Aufspaltung kritische Konzentration von $x_{\text{pt}} = 0.4$ extrapolieren. Im Rahmen der Behandlung kritischer Phänomene kann man eine Beziehung ermitteln, welche die Abhängigkeit der orthorhombischen Aufspaltung mit der Konzentration x angibt [18]; ϵ ist proportional zu $(x_{\text{pt}}-x)^{2\nu}$. Um sowohl den kritischen Exponenten als auch die kritische Konzentration zu bestimmen, wurde ein Doppellogarithmische Auftragung von $(x_{\text{pt}}-x)$ gegen ϵ vorgenommen. Aus dem Maximum des Regressionskoeffizienten als einem Maß für die Güte der Fit, ließen sich x_{pt} und 2ν zu $x_{\text{pt}} = 0.397$ und $2\nu = 0,912$ bestimmen. Diese Werte lassen sich aus dem Inset der Abb.5.2 ablesen. Dieses Ergebnis stimmt gut mit der kritischen Konzentration aus der orthorhombischen (siehe Abb. 5.1) Aufspaltung überein. Durch Strontium-Dotierung wird die HTT-Phase stabilisiert. Allerdings ist die kritische Konzentration bei diesem System höher als bei $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x_{\text{pt}} = 0.128$) [25] und $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x_{\text{pt}} = 0.113$) [26].

Als Grund für das Verschwinden der Orthorhombizität wurde die Verkürzung der Cu-O Bindungslänge und die damit verbundene Verringerung des CuO_6 -Volumens verantwortlich

gemacht. Dies ermöglicht es den (La-O)-Bindungen sich weiter zu kontrahieren, ohne einen zusätzlichen Druck auf die CuO_6 -Oktaeder auszuüben, was die Reduzierung der Symmetrie bewirken würde. Das heißt, durch die Dotierung mit Löcher wird die Bindungslängenfehlanspassung reduziert. Dieses Phänomen wird auch bei $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ beobachtet. Man würde für die Stabilisierung der HT-Phase als Folge der zunehmenden Strontium-Dotierung ähnlich wie bei den La_2CuO_4 argumentieren. Der Toleranzfaktor von La_2CuO_4 beträgt 0,867, ist also größer als der von Pr_2NiO_4 (0,86); bei Pr_2NiO_4 erwartet man daher ein höheres x_{pt} und eine höhere Temperatur bei der die HT-Phase stabilisiert wird. Auch letzteres wurde beobachtet ($T_{\text{HT}}(\text{La}_2\text{CuO}_4) = 530 \text{ K}$ [27] und $T_{\text{HT}}(\text{Pr}_2\text{NiO}_4) = 1523 \text{ K}$ [28]). Hiermit kann die beobachtete strukturelle Änderung in $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ durch den Bindungslängenmismatch befriedigend erklärt werden.

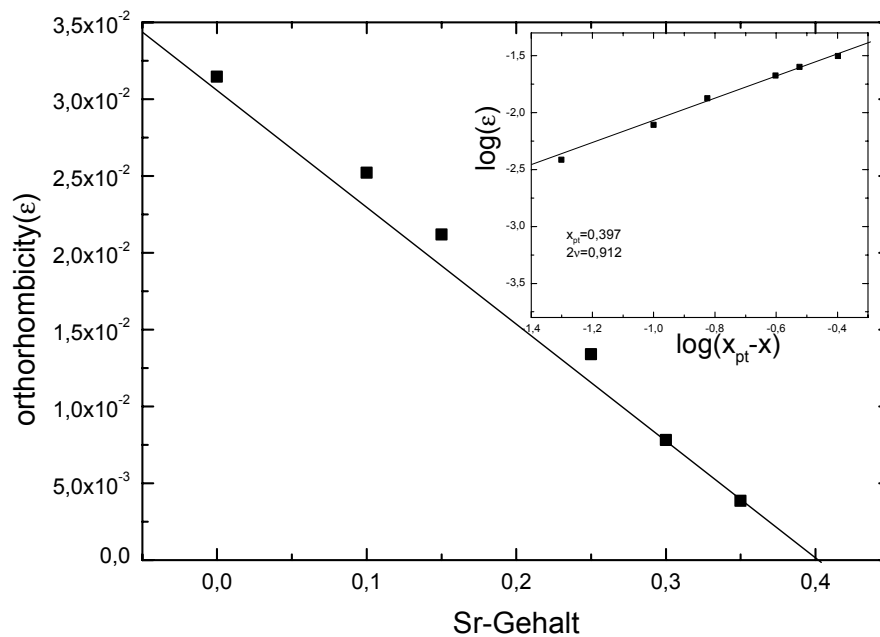


Abb.5.2: Die Orthorhombizität $\epsilon = 2(a-b)/(a+b)$ als Funktion des Strontium-Gehalts x . Im Inset ist $\log(\epsilon)$ gegen $\log(x_{\text{pt}}-x)$, für $x_{\text{pt}}=0,397$ abgebildet

5.1.2. Änderung des Volumens der Einheitszelle mit der Sr-Dotierung für $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ bei $T = 300 \text{ K}$

Die Gitterkonstante c wird hauptsächlich von dem Ionenradius des Strontiums bestimmt. Die Gitterkonstante c nimmt mit anwachsendem Sr-Gehalt in der Probe stetig zu; es gibt keinen Unterschied zwischen die HTT- und die LTO-Phase. Im Volumen und in der Grundfläche (ab) beobachtet man eine Anomalie bei dem Übergang von LTO- zu HTT-Phase. Die Abbildung 5.3 zeigt die Änderung der mittleren Gitterkonstanten und des Volumens mit dem Strontium-Gehalt.

Es ist zu erkennen, dass sich das Volumen insgesamt verringert. Man beobachtet einen unterschiedlichen relativen Verlauf der Volumen. Zunächst nimmt es nahezu linear mit

steigender Strontium-Konzentration x (Änderung von $-24.88(\text{Å}^\circ)^3$) ab; eine andere Änderung der Geradesteigung ($-10,6(\text{Å}^\circ)^3$) wird beobachtet ab einer Sr-Konzentration $x_c \approx 0,37$. x_c ist die Konzentration, wo die orthorhombische Aufspaltung verschwindet. Die Änderung des Volumens ist ab dieser Konzentration um mehr als die Hälfte geringer.

Aus der Änderung der mittleren Gitterkonstante $(ab)^{0,5}$ mit dem Sr-Gehalt erkennt man, dass das Verhalten des Volumens in HTT-Phase und LTO-Phase hauptsächlich durch die unterschiedliche Änderung der Grundfläche ($a \cdot b$) in den beiden Phasen entsteht. Die mittlere Gitterkonstante ändert sich mit $-0,304\text{Å}^\circ$ in der LTO-Phase stärker als in der HTT-Phase (Änderung $-0,193\text{Å}^\circ$). Somit erhält man in der LTO-Phase eine stärkere Kontraktion der Grundfläche als in der HTT-Phase.

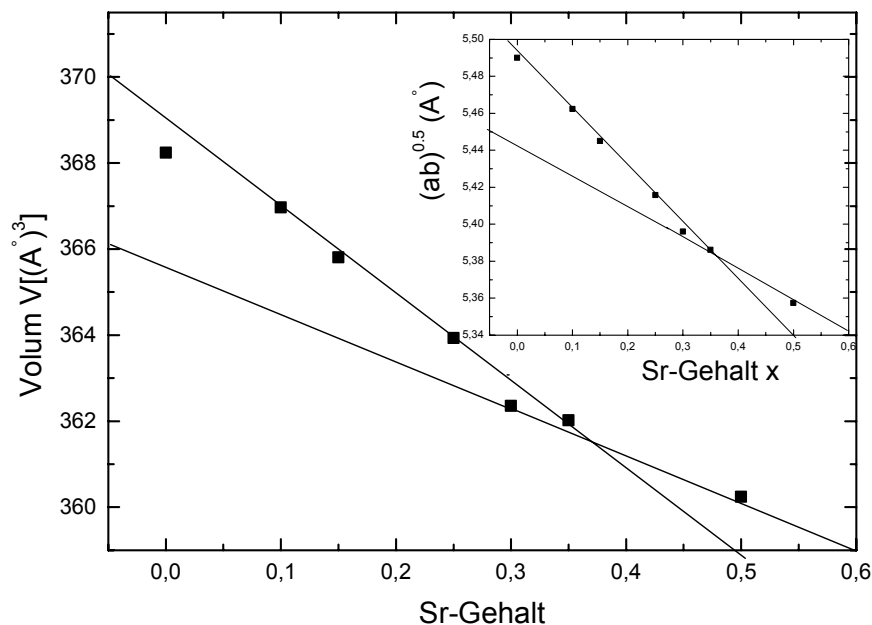


Abb.5.3: Das Volumen der Gitterzelle als Funktion der Sr-Konzentration x in $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. Das Inset zeigt $(ab)^{0,5}$ in Abhängigkeit von x

5.2. Änderung der Gitterkonstanten und des Volumens mit der Sr-Dotierung für $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ bei $T = 300\text{ K}$

Die Gitterkonstanten von $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ für $0 < x < 0,3$ wurden untersucht. Für diese Strontium-Konzentrationen liegt die Struktur in der LTO-Phase bei Raumtemperatur. Die Gitterkonstanten a und b , fallen mit zunehmendem Strontium Konzentration ab. Die Gitterkonstante c nimmt stetig zu mit zunehmender Strontium-Konzentration. Das ist weiterhin ein Beweis dass die Gitterkonstante c von dem Ionenradius von Strontium bestimmt wird. Das Volumen und die Grundfläche verringern sich. Es ist keine Anomalie in den Verlauf der verschiedenen Gitterkonstanten und Volumen zu erkennen. Das zeigt nur, dass die

Struktur bei diesen Stöchiometrien in einer einzigen Phase liegt. Die Gitterkonstanten und das Volumen sind auf der Abbildung 5.4. zu sehen.

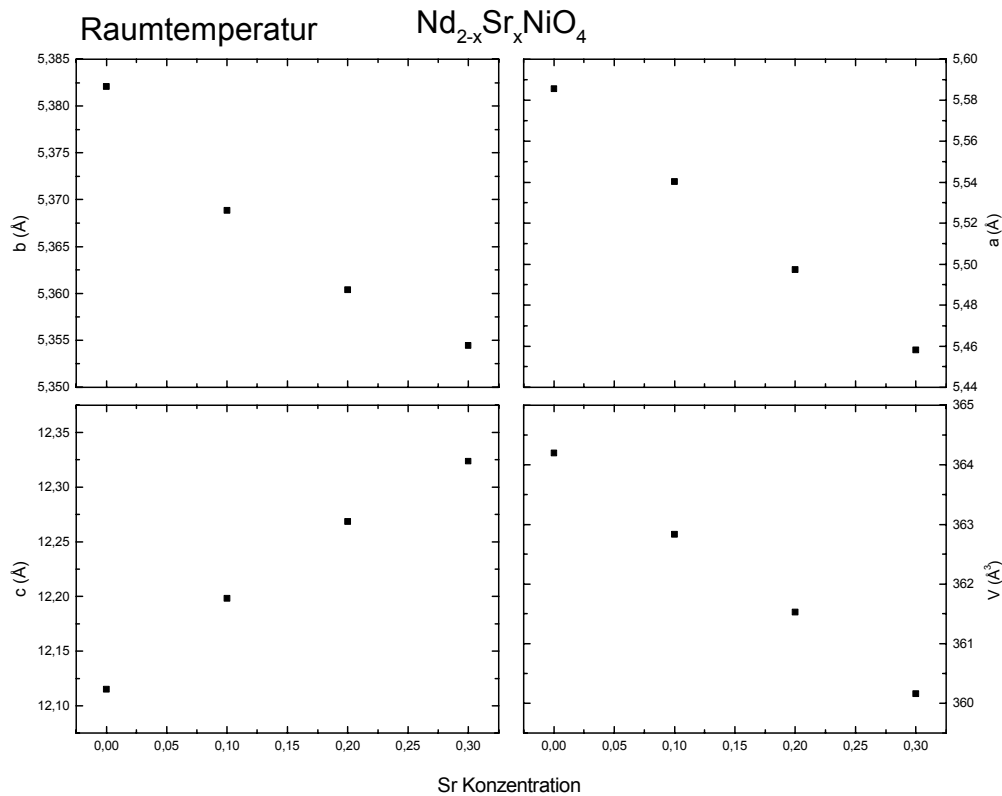


Abb.5.4. Gitterkonstanten a, b, c und Volumen der Einheitszelle von $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ bei Raumtemperatur

5.3. Änderung der Struktur mit der Temperatur

5.3.1. Strukturelle Änderungen am Hochtemperatur-Übergang

Ähnlich wie bei isostrukturellen La_2CuO_4 sind in der HTT-Phase die Ni- und O(1)- Atome koplanar. Alle Bindungswinkel betragen 90 Grad. In der orthorhombischen Phase befinden sich die O(1)- Atomen ober- bzw. unterhalb der von den Ni-Atomen gebildeten Ebenen. Die Auslenkungen der einzelnen Sauerstoffatomen sind gleich groß und alternieren entlang der HTT- Gitterkonstanten. Durch den HT-Phasenübergang entsteht eine Welligkeit der NiO_2 -Ebene [35]. Die Abb. 5.5 stellt die strukturellen Änderungen des HT-Übergangs dar. Der HT-Phasenübergang ist mit einer Verkippung der NiO_6 -Oktaeder verbunden. Die Drehachse verläuft entlang der Flächendiagonalen der HTT-Gitterzelle, also entlang einer Diagonalen der NiO_4 -Plaketten. Die Einheitszelle verdoppelt sich infolge der Auslenkungen der O-Atome, und die beiden Flächendiagonalen der HTT-Grundfläche entsprechen den Gitterkonstanten der orthorhombischen Phase. In der *Abma*-Notation verläuft die Gitterkonstante b parallel zur Rotationsachse der Oktaeder während a in die Kipprichtung der

Oktaeder weist. Die mit Rotation der Oktaeder einsetzende Verzerrung der Grundfläche führt zu unterschiedlichen Gitterkonstanten a und b ; a ist dabei größer als b . Die entstehende orthorhombische Aufspaltung ($a-b$) spiegelt weniger unterschiedliche Abstände der benachbarten Ni-Atome innerhalb der NiO_2 -Ebenen wieder, es verändert sich mit steigender Orthorhombizität die Winkel zwischen diesen Verbindungslinien. Die Gitterverzerrung die dabei entsteht, lässt sich als Scherung der HTT- Einheitszelle um die z -Richtung verstehen. Abb.5.6 stellt die Kippachsen der NiO_6 -Oktaeder dar.

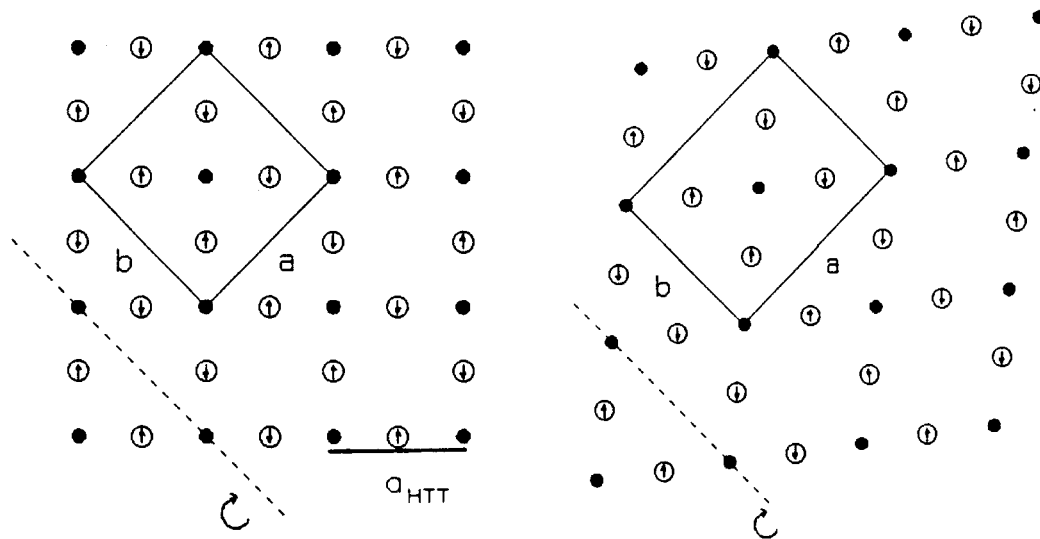


Abb.5.5: Schematische Darstellung der strukturellen Änderung der NiO_2 -Ebenen am HT - Phasenübergang.

Links: Die Auslenkungen der O(1)-Atome senkrecht zu den Ebenen sind durch Pfeile gekennzeichnet; eingezeichnet ist ebenfalls die um 45° gedrehte doppelt so große Gitterzelle.
Rechts: Orthorhombische Aufspaltung in der LTO- Phase. Entnommen aus Ref. [35].

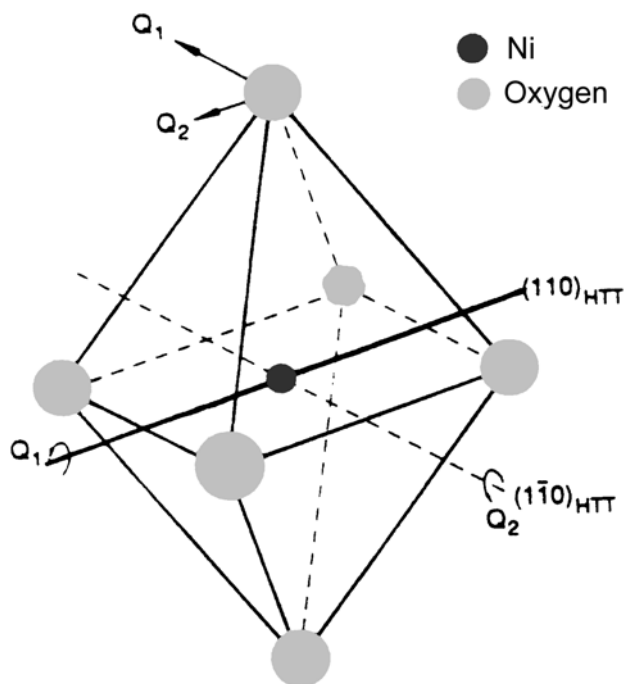


Abb.5.6: NiO_6 -Oktaeder mit den beiden in der HTT- Phase äquivalenten Kippachsen (aus [35]).

Der HT-Übergang hat eine Wirkung auf die Bindungen in der c -Richtung. Unterhalb der HT-Temperatur werden die O(2)- und die Selten Erd-Atome auf unterschiedlicher Weise ausgelenkt. Beide erfolgen entlang der a -Achse, der orthorhombische Aufspaltung und somit lassen sich die Auslenkungen der O(2)-Atomen wiederum als Folge einer Rotation der NiO_6 -Oktaeder mit einer Kippachse entlang der $[010]$ -Richtung verstehen. Die Auslenkung der O(2)-Atome ist mit einer Verringerung der Abstände in Richtung der c -Achse verbunden [35]. Aus rein geometrischen Beobachtungen ergibt sich eine Verkürzung von c in der LTO-Phase, die proportional zu $\cos(\psi_{O(2)})$ ist (Vergleich [18,25]). Abb.5.7 stellt die Auslenkungen der Atome dar.

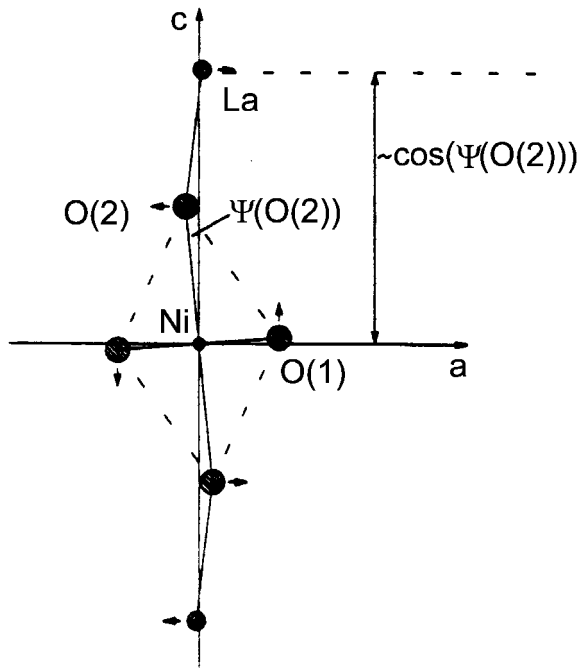


Abb.5.7: Auslenkungen der Atome in einer Projektion in die a,c- Ebene (\perp zur Drehachse der Oktaeder aus [35])

5.3.2 Ordnungsparameter und Landau-Theorie des Phasenübergangs

Wie schon oben erwähnt, tritt beim Phasenübergang eine Verzerrung des Gitters auf. Die damit verbundenen Auslenkungen der Atomen können durch die Entwicklung nach Eigenmoden dargestellt werden. Wenn man sich auf die Moden, für die Symmetriereduktion des Phasenübergangs relevant sind beschränkt, kann man das komplizierte Verzerrungsschemas mit einer geringer Anzahl von Parameters vollständig beschreiben. Die Amplituden dieser Eigenmoden bilden die Ordnungsparameter des Phasenübergangs. Dieser Ordnungsparameter kann mehrere Komponenten aufweisen. Im Falle des $\text{SE}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ handelt es sich (ähnlich wie bei der $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$) bei diesen Phononenmoden um die Kippschwingungen des NiO_6 -Oktaeders um die beiden Diagonalen der HTT- Einheitszelle. Der Ordnungsparameter besitzt entsprechend dieser beiden Rotationsachsen zwei Komponenten Q_1 und Q_2 . Mit Annäherung an die Temperatur der Phasenübergang in der HTT-Phase wird die Energie der beteiligten zweifach entarteten Eigenmoden geringer. Die Besetzungszahl der Schwingung erhöht sich deutlich. Diesem „Weichwerden“ des Gitters schließt sich der strukturelle Phasenübergang bei T_{HT} an. Anschließend wird die Entartung aufgehoben. Unterhalb von T_{HT} bilden sich zwei Äste dieser Moden aus, wobei die Frequenz desjenigen Astes, welcher der statischen Verkipfung entspricht, mit fallender Temperatur zunimmt, während der zweiten Ast weich wird. Dieser zweite Ast kondensiert bei T_{LT} erneut und deutet auf eine strukturelle Instabilität bei tiefer Temperatur hin. Dieses Verhalten führt zu der Bezeichnung „soft phonon“-Übergänge für die strukturellen Phasenübergänge und wurde im Falle von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ durch inelastische Neutronenstreuung nachgewiesen[55]. Die Landau-Theorie ermöglicht durch die Entwicklung der freien Energie F in der Nähe des Phasenübergangs nach Potenzen des Ordnungsparameters, eine phänomenologische Beschreibung des strukturellen Phasenübergangs. Der Phasenübergang in den Lanthan

Kuprate wurde von mehrere Autoren [55,56] mit Hilfe der Landau-Theorie beschrieben. Da die dort auftretende Symmetrie ähnlich wie die, in Selten-Erd-Nickelaten ist, kann man die Landau-Theorie für den Fall der Kuprate auf die Selten-Erd-Nickelate übertragen.

Um die HTT-, LTO-, LTT- und Pccn-Phase zu beschreiben benötigt man eine Entwicklung der freien Energie bis zu achter Potenz. Für den Beitrag der Verkippungen zur freien Energie erhält man

$$\Delta F = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + a_3 I_1^3 + a_4 I_1^4 + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + c_1 I_1 I_2 + c_2 I_1^2 I_2 \quad (5.1)$$

Mit

$$I_1 = Q_1^2 + Q_2^2 = Q^2 \quad (5.2)$$

Und

$$I_2 = [Q_1^2 - Q_2^2]^2 - 4 Q_1^2 Q_2^2 = Q^4 \cos(4\theta) \quad (5.3)$$

Anstelle von Q_1 und Q_2 sind hier zwei neue Variablen Q und θ eingeführt, die den Betrag der Verkippung und die Lage der Kippachse angeben:

$$Q^2 \equiv Q_1^2 + Q_2^2; \theta = \arccos(Q_1/Q) = \arcsin(Q_2/Q) \quad (5.4)$$

Man erhält je nach Wahl der Koeffizienten (a_i , b_i , c_i) vier Phasen:

- a- die HTT-Phase mit der trivialen Lösung $Q_1 = Q_2 = 0$ ($Q = 0$, $\theta = 0$)
- b- die LTO-Phase mit $Q_1 = 0$ und $Q_2 \neq 0$ oder $Q_2 = 0$ und $Q_1 \neq 0$ ($Q \neq 0$, $\theta = 0$)
- c- die LTT-Phase mit $Q_1^2 = Q_2^2$ ($Q \neq 0$, $\theta = \pi/4$)
- d- die Pccn-Phase mit $Q_1 \neq 0$ und $Q_2 \neq 0$, wobei $Q_1 \neq Q_2$ ist.

Im allgemeinen wird in der Landau-Theorie nur $a_1 = a_{(T-T_{HT})}$ als temperaturabhängig angenommen. Für eine Beschreibung des HT-Phasenübergangs reicht eine Entwicklung bis zur vierten Ordnung in (Q_1, Q_2) aus. Man erhält für $a_2 < 0$ einen kontinuierlichen Phasenübergang von der LTO in die LTT-Phase. Bei einer Entwicklung bis zur sechsten Potenz kann man die Übergänge $HTT \leftrightarrow LTO \leftrightarrow LTT$ ohne die Annahme eines zweiten temperaturabhängigen Koeffizienten beschreiben. Um zusätzlich einen kontinuierlichen Phasenübergang $LTO \leftrightarrow Pccn \leftrightarrow LTT$ zu erhalten ist es notwendig eine Entwicklung bis zu achten Potenz zu machen.

Die Ordnungsparameter lassen sich durch die Gitterkonstanten ausdrücken [35]. Man erhält:

$$\frac{\sqrt{a \cdot b} - a_{tet}}{a_{tet}} \propto (Q_1^2 + Q_2^2) \quad (5.5)$$

$$\frac{c - c_{tet}}{c_{tet}} \propto (Q_1^2 + Q_2^2) \quad (5.6)$$

$$\frac{a-b}{2 \cdot a_{tet}} \propto (Q_1^2 - Q_2^2) \quad (5.7)$$

5.3.3. Auswirkungen auf der Gitterkonstanten

Da sich hauptsächlich die Struktur des Sauerstoffuntergitters ändert, ist es nicht möglich der Ordnungsparameter der HT-Umwandlung anhand der Röntgenpulverdiffraktometrie direkt zu bestimmen. Man kann aber die Gitterverzerrungen bestimmen. Wir werden in den folgenden Abschnitten die mit den HT-Umwandlungen verbundene Änderung der Gitterkonstanten diskutieren.

a) Die orthorhombische Aufspaltung

Abbildung 5.8 zeigt die Gitterkonstanten a , b der Stöchiometrien $\text{Pr}_{1,75}\text{Sr}_{0,25}\text{NiO}_4$, $\text{Pr}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_4$ und $\text{Pr}_{1,65}\text{Sr}_{0,35}\text{NiO}_4$ für ein Temperaturbereich zwischen 300 K bis zu 1000 K. Man erkennt sehr deutlich der Einfluss des kontinuierlichen HT-Phasenübergangs.

Für $\text{Pr}_{1,65}\text{Sr}_{0,35}\text{NiO}_4$ erkennt man, dass mit fallender Temperatur die orthorhombische Aufspaltung sich vergrößert als Folge der gleichzeitigen Zunahme der Gitterkonstante a und Abnahme der Gitterkonstante b unterhalb der Phasenübergangstemperatur. Die Kontraktion der a -Achse ist geringer als die Elongation der b -Achse.

Für Sr-Dotierungen $x < 0,35$ beobachtet man eine Vergrößerung der orthorhombischen Aufspaltung als Folge der gleichzeitigen Zunahme der Gitterkonstanten b und Abnahme der Gitterkonstanten a unterhalb der Phasenübergangstemperatur. Die Kontraktion der b -Achse ist geringer als die Elongation der a -Achse.

Durch zunehmende Sr-Dotierung nimmt die Phasenübergangstemperatur ab. Die Differenz $(a-b)$ verringert sich mit zunehmender Sr-Konzentration.

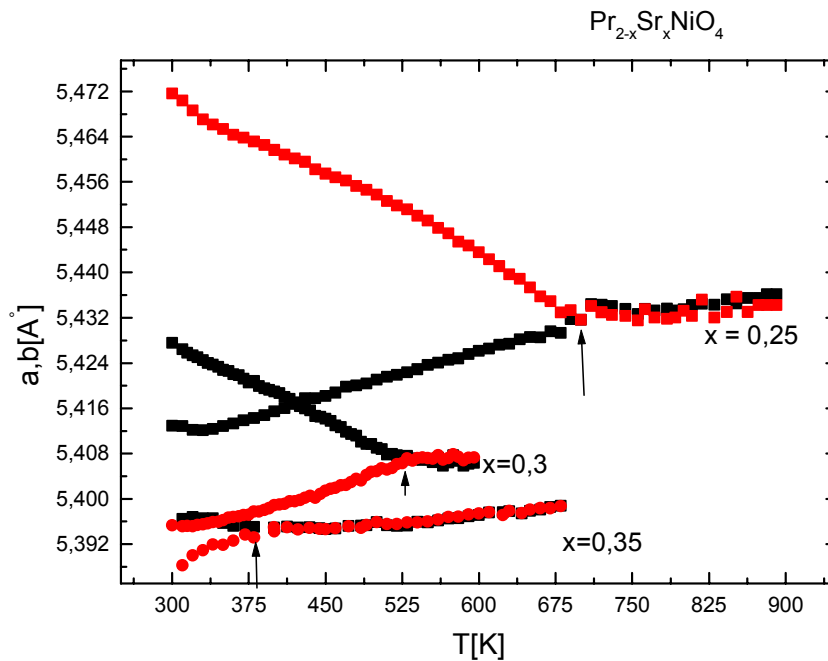


Abb. 5.8: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten a , b von $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ am Beispiel $x = 0,25$; $x = 0,3$ und $x = 0,35$

Die orthorhombische Aufspaltung ($a-b$) gehorcht die in einem ausgedehnten Bereich einem exponentiellen Zusammenhang $(T_{\text{HT}}-T)^{2\beta}$ daraus wird T_{HT} bestimmt. Abbildung 5.9 zeigt diese Bestimmung von β exemplarisch an einer Probe der Zusammensetzung $\text{Pr}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_4$. Der linke Teil der Abbildung zeigt die Aufspaltung die mit festgehaltenen Linienbreite bestimmt wurde. Das Breitenverhältnis wurde bei 300K festgelegt. Bei dieser Temperatur spaltet die Hochtemperatur Kamera die Linien maximal. Man schätzt T_{HT} ab. Mit diesem Schätzwert macht man eine Doppellogarithmische Auftragung von $\ln[2\theta((0.2.0)) - (2\theta((2.0.0)))]$ gegen $\ln(T_{\text{HT}}-T)$. Daraus lässt sich ein Schätzwert für 2β gewinnen, und danach in einer Auftragung von $(2\theta((0.2.0)) - 2\theta((2.0.0)))^{1/2\beta}$ gegen die Temperatur ein verbesserter Wert für T_{HT} und damit für 2β ablesen. Für die Probe $\text{Pr}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_4$ erhält man $2\beta=0,68$.

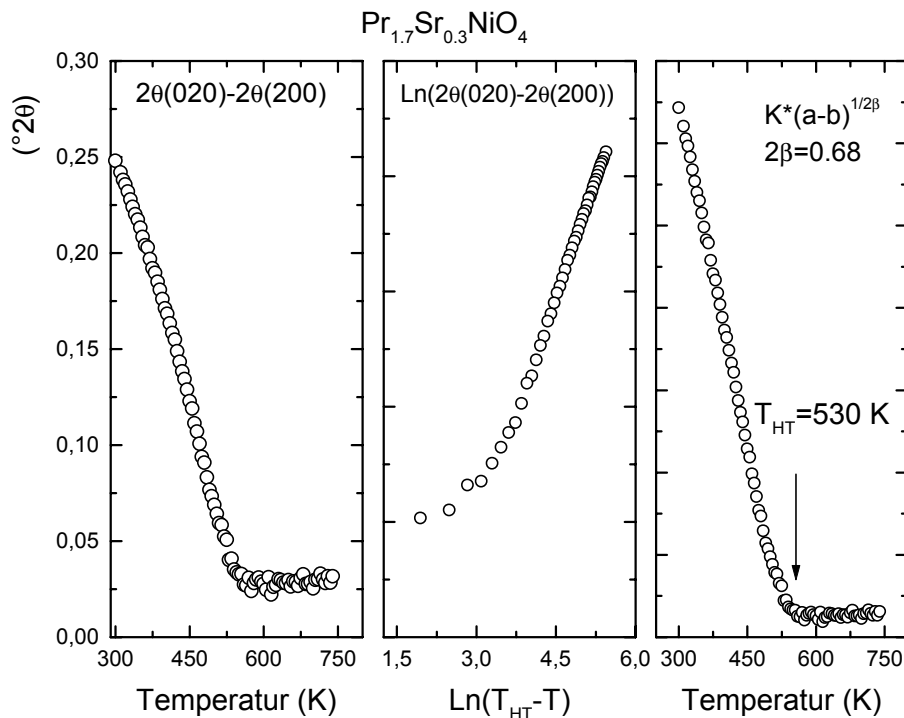


Abb.5.9: Aufspaltung $2\theta(020)-2\theta(200)$ (links), Doppellogarithmische Auftragung $\ln[2\theta(020)-2\theta(200)]$ gegen $\ln(T_{\text{HT}}-T)$ (Mitte) und $(2\theta(020)-2\theta(200))^{1/2\beta}$ gegen die Temperatur (Rechts) in $\text{Pr}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_4$

b) Die Grundfläche ab

Abbildung 5.10 zeigt die Temperaturabhängigkeit der mittleren Gitterkonstante von $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ für $x = 0,25$; $x = 0,3$ und $x = 0,35$. Der HT-Phasenübergang bewirkt einen deutlichen Knick in der mittleren Gitterkonstante bei T_{HT} .

Für $x = 0,35$ ist die thermische Ausdehnung in der HTT-Phase deutlich größer als in der LTO-Phase. Aus der Geradepassung an die Daten bekommt man in der LTO-Phase ein Wert von etwa $0,66 \times 10^{-5}$ während man in der HTT-Phase ein Wert von etwa $1,45 \times 10^{-5}$ erhält. Dieses Verhalten unterscheidet sich nicht von dem in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ oder Lanthan Kupraten. In diesen Verbindungen ist die Kontraktion in der HTT-Phase stärker als in der LTO-Phase. Das wurde von mehreren Autoren belegt (siehe z.B. [35,48,49]) und wurde als charakteristisches Merkmal des HT-Übergangs definiert [36]. Verschiedene Autoren haben belegt, dass die Differenz zwischen der mittleren Gitterkonstanten $(ab)^{0,5}$ in der LTO-Phase und der extrapolierten Gitterkonstanten a_{tet} der HTT-Phase mit dem Quadrat des Kippwinkels Φ skaliert (siehe z.B. [35]). Das bedeutet, dass die bei T_{HT} einsetzende Verkippung der Oktaeder mit einer deutlichen Ausdehnung der a, b -Grundfläche in bezug auf die extrapolierten Gitterkonstanten der HTT-Phase verbunden ist.

Für $x < 0,35$ hat man das umgekehrte Verhalten. Die mittlere Gitterkonstante nimmt zu mit abfallender Temperatur in der LTO-Phase. Das ist ein Anzeichen dafür, dass die Kontraktion

in der HTT –Phase schwächer als in der LTO- Phase ist. Was bisher nicht bei isostrukturellem $\text{La}_{2-x}\text{Sx}_x\text{CuO}_4$ beobachtet wurde.

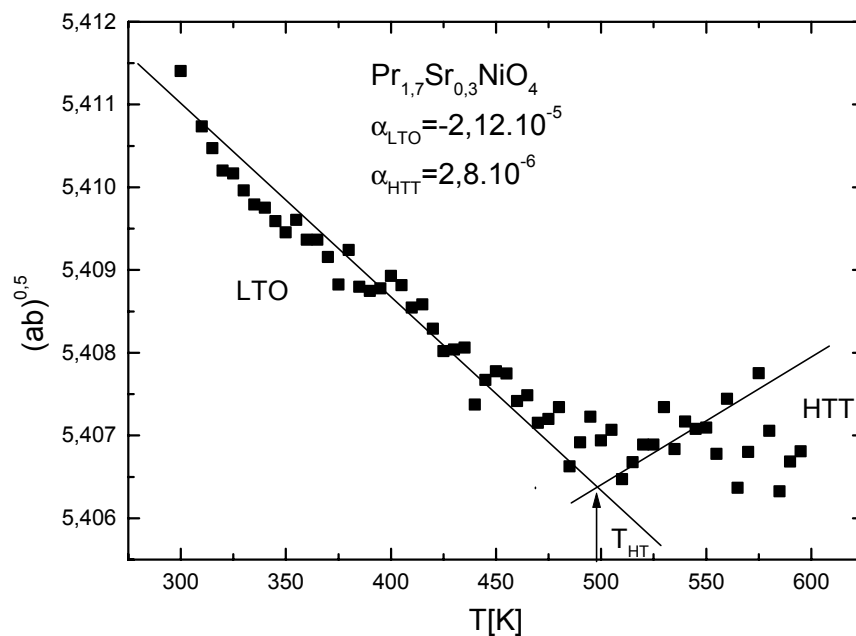
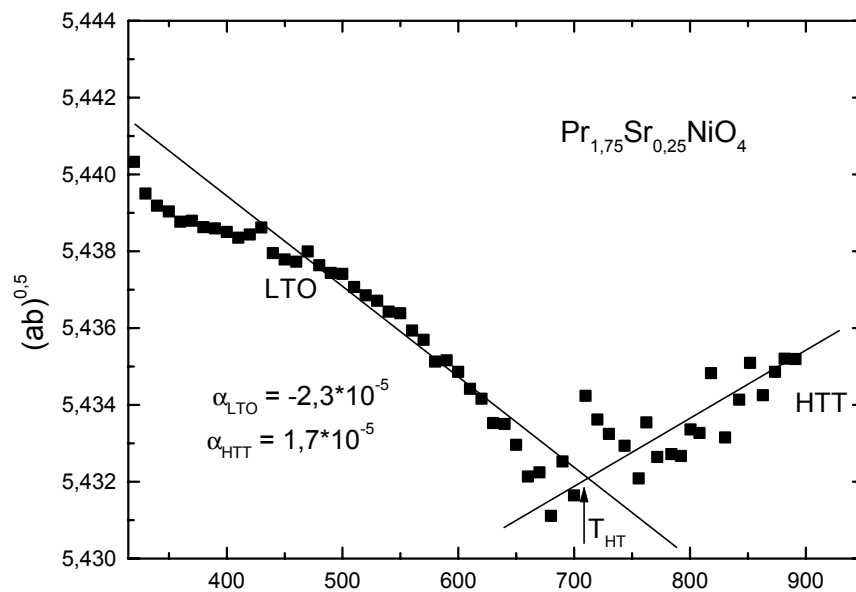


Abb.5.10: b) Mittlere Gitterkonstante für $\text{Pr}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$ in Abhängigkeit der Temperatur

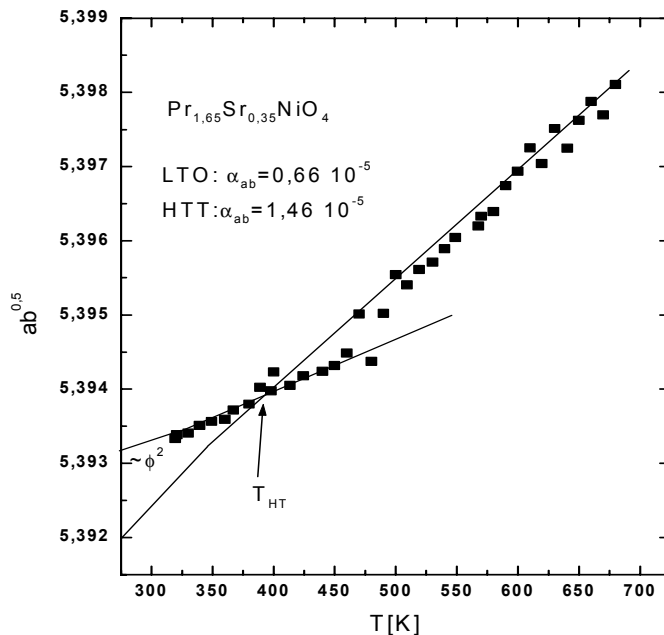


Abb. 5.10 c): Mittlere Gitterkonstante $(ab)^{0,5}$ für $\text{Pr}_{1,65}\text{Sr}_{0,35}\text{NiO}_4$ in Abhängigkeit der Temperatur

Das Verhalten ist wahrscheinlich auf die Hybridisierung der Sauerstoff-Orbitale mit dem Praseodym-4f - Orbital zuzuschreiben. Aus Untersuchungen der elektronischer Struktur des Pr123 durch Fehrenbacher und T.M. Rice [79] weißt man , dass in diesem System sich die CuO_2 -Ebenen isolierend verhalten. Der Kupfer hat dabei den Oxidationszustand +2 und Praseodym zu gleichen Anteil den Oxidationszustand +3 und +4. Die Unterdrückung der Supraleitung in dieser Verbindung soll durch die größere Stabilität des Pr^{4+} -Zustandes erklärt werden, hervorgerufen durch die Hybridisierung der $\text{O-}2p_x$ -Orbitale mit dem vergleichsweise ausgedehnten $\text{Pr-}4f_{z(x^2-y^2)}$ - Orbital. Dadurch werden die Ladungsträger in den CuO_2 -Schichten lokalisiert und somit die Supraleitung mangels beweglicher Löcher verhindert. Diese Hybridisierung der Pr-Ionen mit dem Sauerstoff hat weiterhin ein Einfluss auf alle Zwischengitterabstände in Vergleich mit den 123-Verbindung der anderen Selten-Erden [63]. Michael Cramm hat in seiner Dissertation die Selten-Erd dotierten $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ untersucht. Er fand für Pr-Dotierung eine stärkere Kontraktion - stärker als für die restlichen Lanthanide - der $\text{CuO}(1)$ - Bindung auch in der LTO- Phase mit fallenden Temperaturen. Offensichtlich erhöht der Pr-Einbau die Kompressibilität der $\text{CuO}(1)$ -Bindung. Das Verhalten lässt sich hier bei den Pr-Nickelate für $x < 0,35$ erkennen, da, wie wir wissen, die $\text{NiO}(1)$ -Bindung in Korrelation zu der mittleren Gitterkonstante steht. Dass wir eine kritische Konzentration haben, wo die Proben sich unterschiedlich zu den „normalen“ HTT/LTO Phasenübergang verhalten, könnte auch an der Sauerstoffordnung in den Substanzen liegen. Wir wissen aus dem Kapitel 3, dass ab $x = 0,35$ die Verbindungen nicht mehr sensitiv gegen Sauerstoff – Überschuss sind. Es könnte sein, dass, wie bei $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ [52] für $x < x_c$ die Fluktuation des Sauerstoffgehalts die Kristallstruktur nicht qualitativ stört, während für $x > x_c$ der Sauerstoff versucht sich zu ordnen. Dies führt zu einer schwachen Zunahme der Lochdichte, was sich in den mittleren Gitterkonstanten widerspiegelt.

c) Die Gitterkonstante c

Aus Messungen an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ weiß man, dass ähnlich wie bei dem isostrukturellen Lanthan Kupraten die Bindungslänge ($\text{Ni-O}(1)$) mit $(a-b)$ skaliert. Die ($\text{Ni-O}(1)$)- Bindungslängen sind die treibenden Kräfte der Phasenumwandlungen. Die Verzerrung und Verkippung der

Oktaeder ist ein Teilaspekt für den HT-Phasenübergang [35,25]. Die (Ni-O(1))-Bindungslänge geht einher mit einer größeren Grundfläche a.b. Die Ni-O(1) Bindungslänge konnten wir nicht bestimmen, weil Daten aus Neutronenstreuung für die Bestimmung des Kippwinkel fehlen.

In Abb. 5.11 ist die Gitterkonstante c für $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{NiO}_4$ in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Über den gesamten Temperaturbereich ist eine Zunahme von c mit der Temperatur zu erkennen. Da der HT-Phasenübergang bei Temperaturen über 1000 K auftritt, kann man keine Aussage über die Auswirkung auf der Gitterkonstante c machen. Für die Proben mit Sr-Dotierung höher als 0,15 wurden nur die Reflexe (020) und (200) aufgenommen, daraus kann man nicht die Gitterkonstante c bestimmen, und keine Aussage über die Änderung des Volumens bei dem HT – Phasenübergang machen.

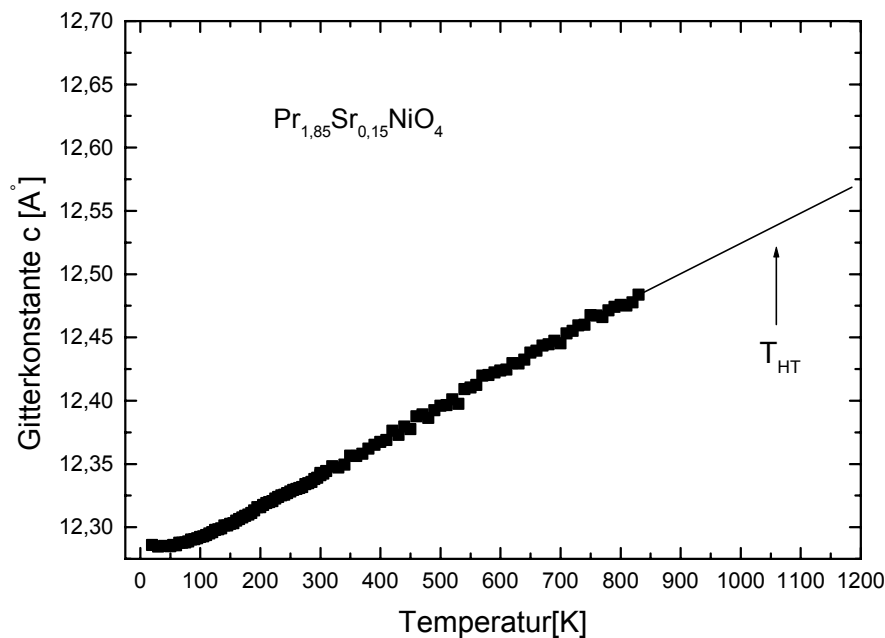


Abb.5.11: Gitterkonstante c in Abhängigkeit der Temperatur für $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{NiO}_4$

$\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$

Die HT-Phasenübergangstemperatur wurde durch Extrapolation der Messungen bei höheren Temperaturen bestimmt. Da es keine Messungen aufgeführt werden können für Temperaturen über 1000K kann man anhand Messungen keine Aussage über das Verhalten der Proben in der Hochtemperatur Bereich machen.

Schlussfolgerungen

In den vorigen Abschnitten haben wir die strukturellen Änderungen, die mit den Hochtemperatur-Phasenumwandlungen verbunden sind, an Hand der Vorzeichen Änderung der thermischen Ausdehnungen der Gitterkonstanten in der HT-Phase aufgezeigt. Bei $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, nimmt die Grundfläche in der LTO – Phase gegenüber der extrapolierten HTT – Grundfläche für $0 < x < 0,35$ zu. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich ein Ladungstransfer. Die Sauerstoffatome rücken an die Stelle der Pr-Atome und das spiegelt sich in den a- und b-Gitterkonstanten wieder. Das wird durch die Hybridisierung der Pr-Ionen mit dem Sauerstoff begünstigt. Für $x \geq 0,35$ nimmt die Grundfläche in der LTO- Phase gegenüber der extrapolierten HTT- Grundfläche ab, wie beim $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Das ist ein typisches Charakteristikum für das Auftreten der HT-Umwandlung in Systemen mit einer geschichteten Perowskit - Struktur [35,25,18].

Die Ursache für das Auftreten der HT-Umwandlung ist die Bindungslängenfehlانpassung. Eine direkte Bestimmung der einzelnen Bindungslängen ist nicht (allein) aus Daten der Röntgendiffraktometrie möglich. Der temperaturabhängige Verlauf der Grundfläche (*ab*) weist auf eine mit der Stabilisierung der LTO-Phase verbundene Reduktion der Bindungslängenfehlانpassung hin. So erlaubt die geringere thermische Ausdehnung von (*ab*) in der LTO-Phase einen Abbau des auf die (Ni-O(1))-Bindungen wirkenden Drucks.

Die Ni-O(1)-Bindungslänge selbst konnten wir nicht bestimmen da es Daten aus Neutronen Struktur Untersuchungen an dotierten Pr_2NiO_4 fehlen.

5.3.4. Konzentrationsabhängigkeit von T_{HT}

In dem vorigen Abschnitt haben wir schon in Abb. 5.8 festgestellt, dass die Temperatur der Hochtemperatur-Phase mit zunehmender Sr-Konzentration abnimmt. In Abb.5.12 ist die Konzentrationsabhängigkeit von T_{HT} dargestellt. Man erkennt eine lineare Abnahme von T_{HT} mit steigender Sr-Konzentration. Aus der Steigung der eingezeichneten Gerade erhält man eine Reduktion von T_{HT} um ca. $\Delta T_{\text{HT}}/\Delta x = -340\text{K}/0.1$. Im Vergleich dazu beträgt die Abnahme von T_{HT} in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ca. $-320\text{K}/0.1$ [25], das heißt im Falle von $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ führt der Einsatz von kleineren Selten-Erd in den Nickelaten zu einer stärkerer Abnahme von T_{HT} . Dies wird auch für den Fall der kleinere Selten-Erd Neodym in Abb.5.12 gezeigt. Die Abnahme ist mit etwa $-290\text{K}/0.1$ größer als die von $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. Die deutlich höhere Phasenübergangstemperatur für Nd_2NiO_4 von 2000K im Vergleich zum $T_{\text{HT}} = 1640\text{K}$ für Pr_2NiO_4 zeigt, dass eine umso größere Strontium –Konzentration notwendig ist je kleiner die eingesetzten Selten-Erd-Atome sind um die LTO-Phase bei Raumtemperatur zu stabilisieren. Aus der im Abb.5.12 an die Daten angepassten Geraden extrapoliert man hierfür als kritischen Strontium – Gehalt $x_c = 0,38(9)$ (für $T = 300\text{K}$) für $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, was konsistent ist mit den Ergebnissen aus Abschnitt 5.1 . Für $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ hat man bei Raumtemperatur einen kritischen Sr-Gehalt von 0,55(5).Eine generelle Unterdrückung der LTO- Phase bei $T = \text{OK}$, würde man nach der Extrapolation des linearen Zusammenhangs für $x_c = 0,46(8)$ für $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ und $x_c = 0,67(7)$ für $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ bekommen. Die Ursache des Abfalls von T_{HT} mit steigender Strontium-Dotierung kann als eine Möglichkeit für das System, den mit fallender Temperatur anwachsenden Bindungslängenmismatch und damit verbundene Spannungen und Drücke abzubauen, angesehen werden. Eine Dotierung mit Sr führt zu einer Anhebung der Nickelvalenz, was schon von mehreren Autoren bewiesen wurde. Das würde bedeuten, dass die Löcher in der NiO_2 -Ebene zu einer Verkürzung der (NiO)-Bindungen führen. Die Selten-Erd-Oxid-Bindungen haben einen anderen Bindungscharakter als die (NiO)-Bindungen, als Folge dessen haben sie auch eine größere thermische Ausdehnung; Sie können

sich bis zum tiefen Temperaturen kontrahieren, ohne dass der auf die NiO_6 -Oktaeder ausgeübte Druck zu einer Symmetriereduzierung führt. Der Hochtemperatur- Phasenübergang folgt aus den sterischen Eigenschaften des Gitters in Form von Bindungslängen-Fehlanpassung .

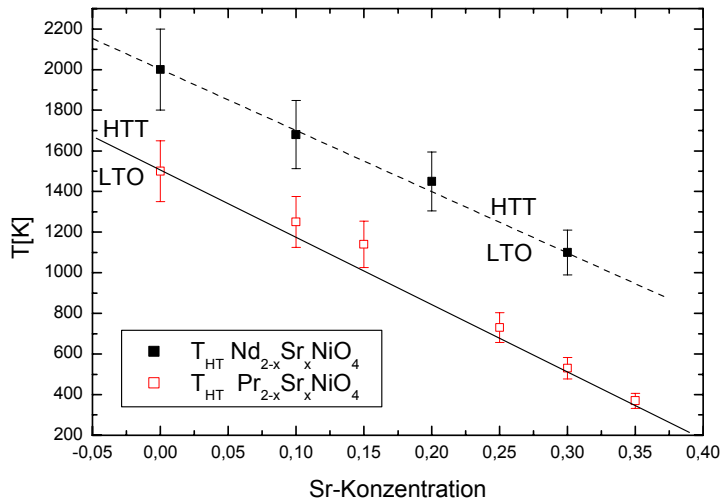


Abb.5.12: T_{HT} als Funktion der Sr-Konzentration in $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ und in $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. Die gestrichelten Linien trennen die Phasen bei $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. Die ausgezogenen Linien trennen die Phasen bei $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. Alle Linien dienen als „guide for eye“.

5.4. Der Tieftemperatur -(LT)-Phasenübergang

Der LT-Phasenübergang ist ähnlich wie die Hochtemperatur-Phasenumwandlung nur mit sehr geringen strukturellen Änderungen verbunden. In der Röntgendiffraktometrie charakterisiert man das Verschwinden der orthorhombische Aufspaltung bei tiefen Temperaturen als Tieftemperaturphase. In der Tieftemperaturphase sind die NiO_6 -Oktaeder Verkippt. Das wurde von mehrere Autoren bewiesen (siehe z.b. [18,35,51]). In der LTT-Phase verläuft die Verkipfung parallel zu einer (NiO)-Bindung. Eine Hälfte der Sauerstoffatome ist koplanar zu Ni-Atomen, die in Richtung der Kippachse liegen, die andere Hälfte der O(1)-Atome ist in der c-Richtung abgelenkt. Bei gleichem Absolutwert der Kippwinkel ergibt sich geometrisch aus der Änderung der Kippachse eine Vergrößerung der Auslenkung dieser Atome um ein Faktor $\sqrt{2}$. Die Kippachse der LTT-Phase verläuft entlang der [110]LTO- bzw. [100]HTT-Richtung. Daher sind die beiden (Ni-Ni)-Abstände in [100]LTO- und [010]LTO- Richtung äquivalent und somit sind die Gitterkonstanten a und b gleich groß; die orthorhombische Aufspaltung verschwindet. Die Kippachsen in benachbarten NiO_2 -Ebenen sind gegeneinander um 90 Grad verdreht; es entsteht eine tetragonale Einheitszelle, wobei die a- und b-Richtungen die gleichen sind, wie die in der HTT- Phase. Das Volumen der primitiven Einheitszelle in der LTT- Phase ist jedoch viermal größer als in der HTT- Phase. Die

Raumgruppe dieser Struktur ist $P42/nm$. Abb. 5.13 zeigt die NiO_6 -Oktaeder mit den Kippwinkeln in der LTO- und LTT-Phase.

Die Reflexe in der LTT-Phase unterscheiden sich von denen in der HTT-Phase durch ihre Breite. Sie sind breiter und es existiert ein Gemisch von zwei Phasen LTO/LTT, die in einem Temperaturbereich von etwa 45 K bei La_2NiO_4 beobachtet wurde [51]. Das ist ein Charakteristikum des Phasenüberganges LTO/LTT. Somit wird die Untersuchung des Phasenüberganges erschwert. Man redet von einer fast tetragonalen Phase. Diese Struktur wird als $Pccn$ -Phase beschrieben.

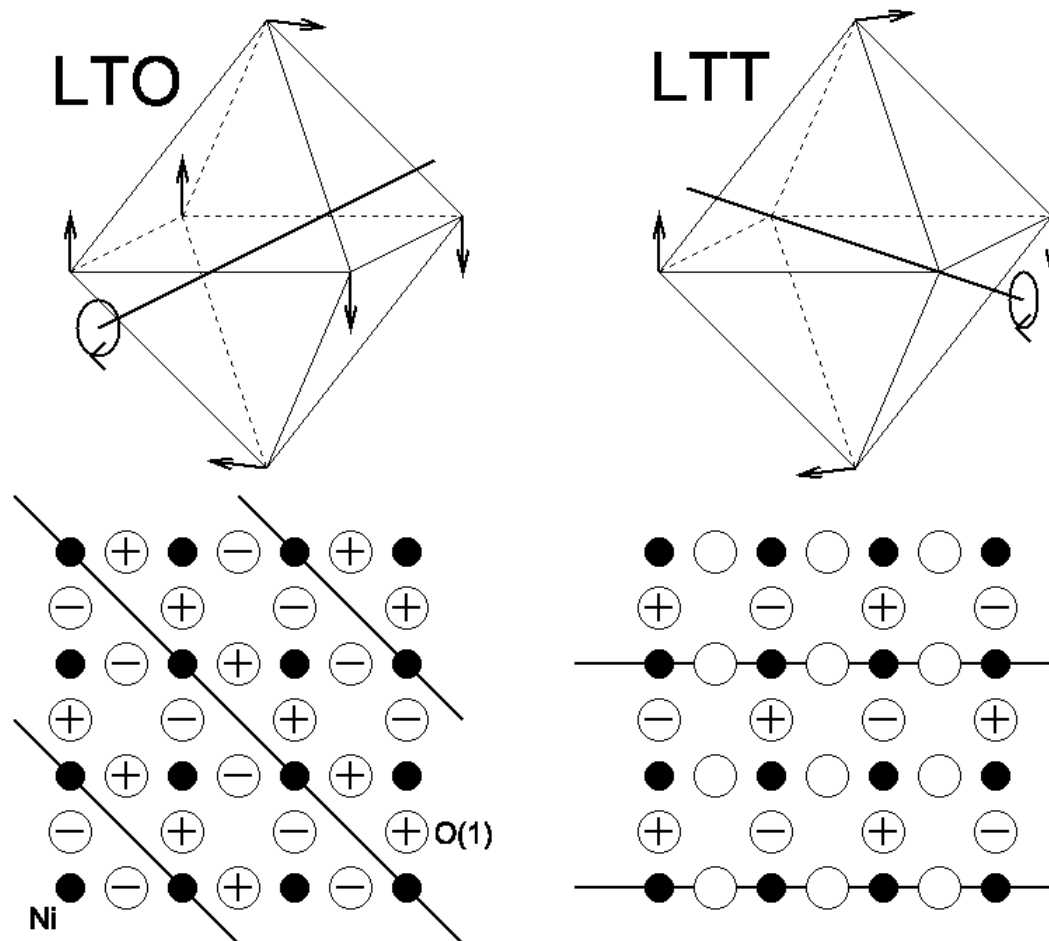


Abb.5.13: Oben : Oktaeder –Verkippungen in der LTO- und LTT- Phase. In der LTO – Phase ist die Kippachse durch die $[010]_{LTO}$ –Richtung repräsentiert, während sie in der LTT- Phase entlang der $[110]_{LTO}$ - Richtung verläuft.

Unten: Auswirkungen der unterschiedlichen Oktaeder- Verkippungen auf die NiO_2 -Ebenen. Die Auslenkungen der Sauerstoffe senkrecht zu den Ebenen sind durch + und – symbolisiert(entnommen aus [25])

5.4.1 Koexistenz zweier Phasen

In Abb.5.14 sind die (113)-, (200)- und (020)- Reflexe in $\text{Nd}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_4$ für Temperaturen nahe der Phasenumwandlung gezeigt. Die orthorhombische Aufspaltung wird kontinuierlich kleiner. Im Bereich des Phasenüberganges existieren zwei Phasen: die orthorhombische Phase mit unveränderten (a-b) und die Tieftemperaturenphase. Mit weiterer Abkühlung der Probe

wächst ein neuer Reflexe in der Mitte von den Reflexen (020) und (200) an, während die beiden Reflexe (200)/(020) schrumpfen. Die Phasenübergangstemperatur wird für $\text{Nd}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_4$ auf 130K gesetzt. Bei dieser Temperatur ist die Koexistenz beider Phasen 50%.

Oberhalb von T_{LT} beobachtete man, bei Abkühlung der Probe, in der Nähe des Phasenübergangs eine zunehmende strukturlose Intensität zwischen den beiden Reflexen. Es bleibt aber noch ein zwar geringer Anteil an LTO- Phase erhalten, sodass die Reflexe nicht so scharf sind. Bis Temperaturen von 120K ist noch ein Gemisch aus 20% LTO – und 80%

LTT- Phase zu beobachten. In Abb.5.14 ist der LTT/LTO- Phasenanteil als Funktion der Temperatur für $\text{Nd}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_4$ dargestellt.

In Abb.5.15 ist der LTT/LTO- Phasenanteil in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Man erkennt auch bei tieferen Temperaturen einen Restanteil von der LTO-Phase bei beiden Proben. Anders als bei $\text{Nd}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_4$, wo die LTO – Phase geringer als 40% wird, ist für zunehmende Strontium-Dotierung noch bis tieferen Temperaturen ein LTO- Phaseanteil von über 40% vorhanden. Das bedeutet, dass bis zu tiefen Temperaturen man noch ein Gemisch von den beiden Phasen hat.

Die Koexistenz der beiden Phasen mit unterschiedlicher Orthorhombizität ist ein typisches Verhalten für Phasenübergänge erster Ordnung von einer orthorhombische Phase der *Abma*-Gruppe zu einer noch orthorhombischeren LT-Phase die zur *Pccn*-Gruppe zugeordnet werden kann. Es handelt sich um eine diskontinuierliche Phasenumwandlung. Da der Phasenübergang mit einer großen Änderung der orthorhombische Aufspaltung verbunden ist, kann der LT-Übergang in Teilen der Probe zu einem Druck auf die verbleibenden, noch nicht transformierten Bereiche führen.

Die Form der zentralen Reflexe bei tiefen Temperaturen kann als Summe von zwei scharfe aufgespalteten Peaks beschrieben werden. Für Temperaturen in der Nähe des Phasenübergangs sind die freien Energien der LTT- und der LTO- Phase vergleichbar. Die Verspannungen könnten hier eine Mischung dieser beiden Phasen stabilisieren. Mit fallender Temperatur wird die orthorhombische Phase ungünstiger, und es kann in Teilen der Proben Bereiche geben, wo man neue Minima der Freie Energie für Kippachsen hat, somit entsteht eine *Pccn* – Struktur. Es resultiert eine breite Verteilung lokaler Verspannungen. Es werden unterschiedlicher orthorhombische Aufspaltungen stabilisiert, die insgesamt zu einer deutlichen Verbreiterung der (khl)-Reflexe (mit h ungleich k) führen.

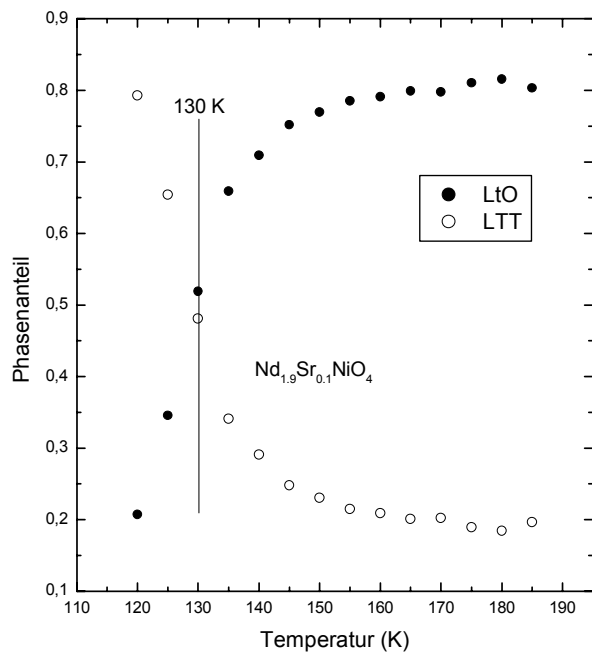
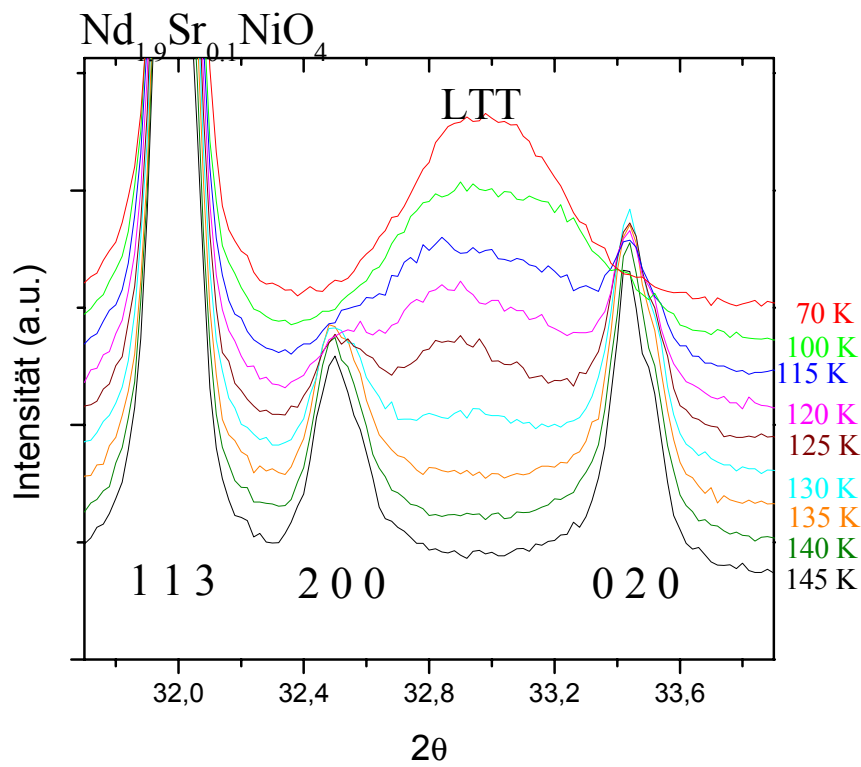


Abb.5.14: Oben: LT-Phasenübergang für $\text{Nd}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_4$
Unten: LTT/LTO – Phasenanteil für $\text{Nd}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_4$

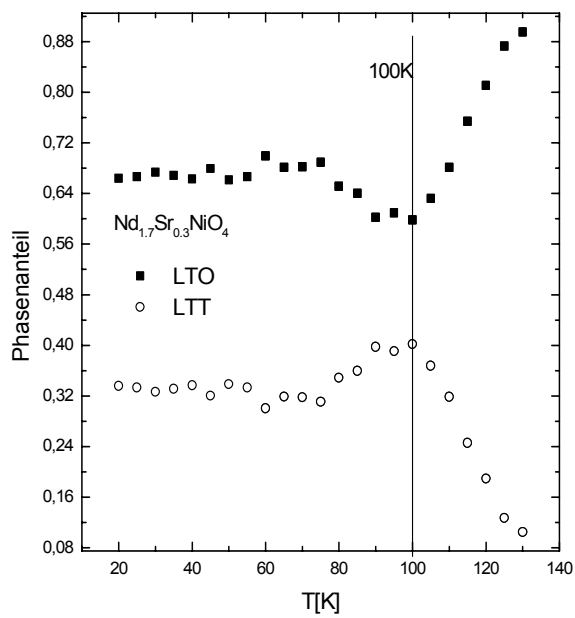
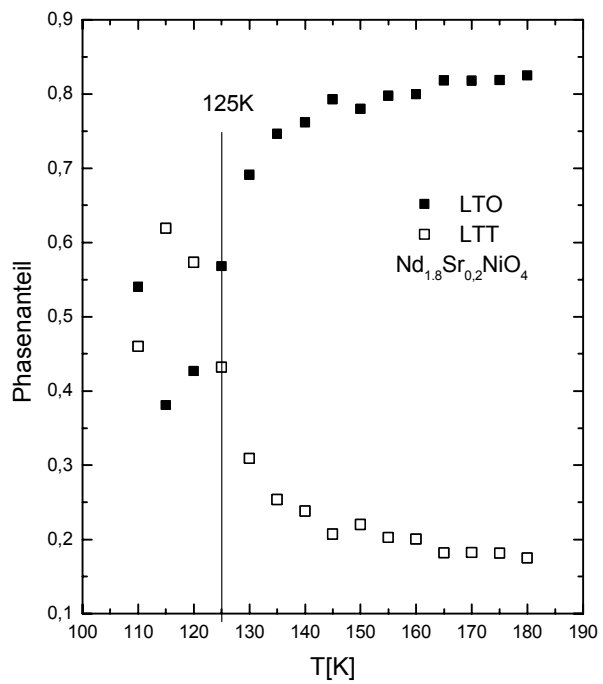


Abb. 5.15: Phasenteil in Abhängigkeit der Temperatur für $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$ und $\text{Nd}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$

5.4.2 Orthorhombische Aufspaltung und Gitterkonstanten

In Abb. 5.16 ist die Differenz (a-b) (was ein Maß für die orthorhombische Aufspaltung ist) in Abhängigkeit von der Temperatur für $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3$) dargestellt. Für alle Proben erkennt man eine Abnahme der Orthorhombizität mit abnehmender Temperatur. Weiterhin sieht man, dass bei fester Temperatur, die Orthorhombizität mit zunehmender Strontium-Dotierung abnimmt. Bei tiefen Temperaturen, kann man aus der orthorhombischen Aufspaltung den Betrag der Kippwinkel und die Lage der Kippachse bestimmen. Aus der Landau Theorie weißt man, dass

$$\varepsilon \propto (a-b) \propto (Q_1^2 - Q_2^2) = Q^2(1-2 \sin^2(\Theta)) \text{ ist;}$$

wobei Θ der Kippwinkel entspricht [35]. Im Gegensatz zum HT- Phasenübergang, ist (a-b) bzw. ε kein direktes Maß für die Oktaeder-Verkippung in Tieftemperaturphasen.

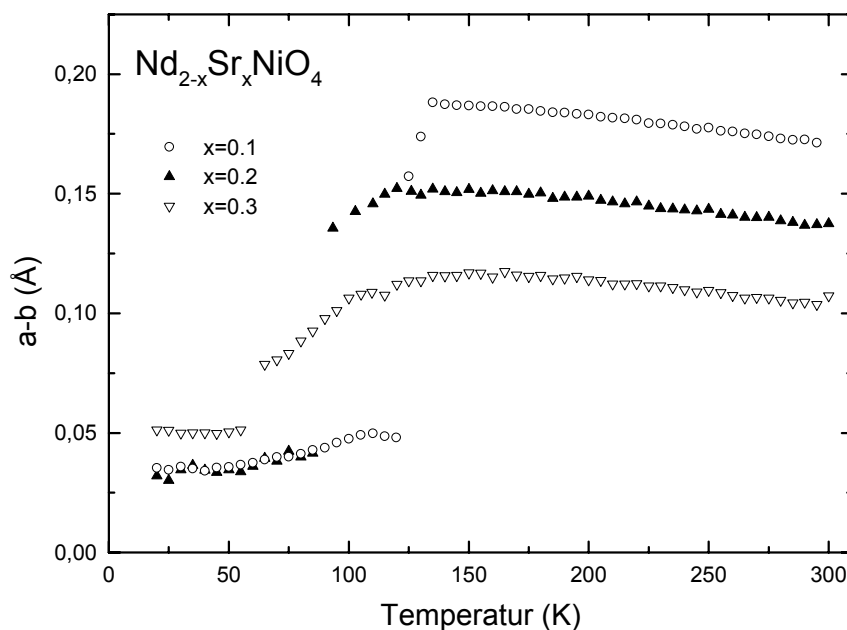


Abb.5.16: (a-b) als Funktion der Temperatur für $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$

In Abb. 5.17 sind die Gitterkonstanten a und b zwischen 900 K und 4 K gezeigt. Man erkennt einen diskontinuierlichen Übergang für die LT-Phasenumwandlung. Er ist durch einen Sprung in dem Verlauf der Kurven gekennzeichnet. Die Phasenübergangstemperaturen nehmen mit zunehmendem Sr-Gehalt ab. Dagegen ist eine Anomalie in dem Volumenverlauf und für die Gitterkonstante c nicht zu erkennen. Das Volumen und die Gitterkonstante c sättigen zwar im Tieftemperatur Bereich, aber dieses Verhalten korreliert nicht mit den Temperaturen bei dem der Phasenübergang stattfindet (Abb.5.18). An den mittleren Gitterkonstanten $(ab)^{0.5}$ erkennt man eine Anomalie beim Tieftemperaturübergang. Dies ist exemplarisch an $\text{Nd}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_4$ gezeigt (Abb.5.19).

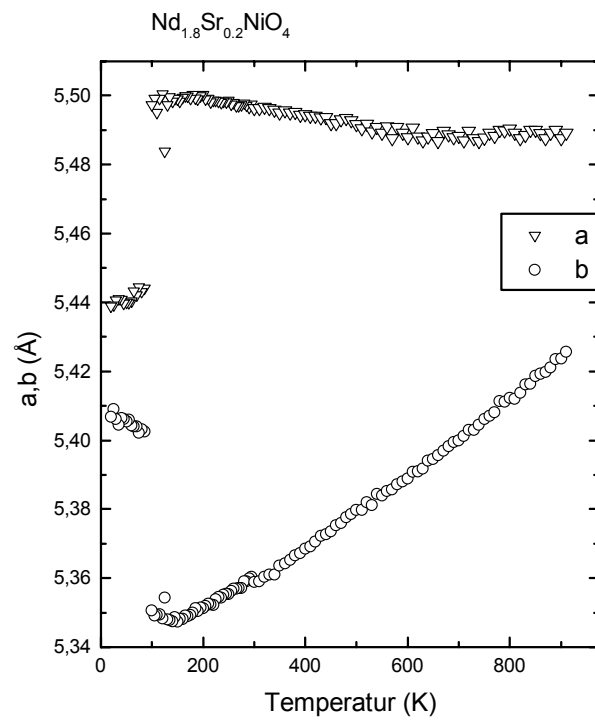
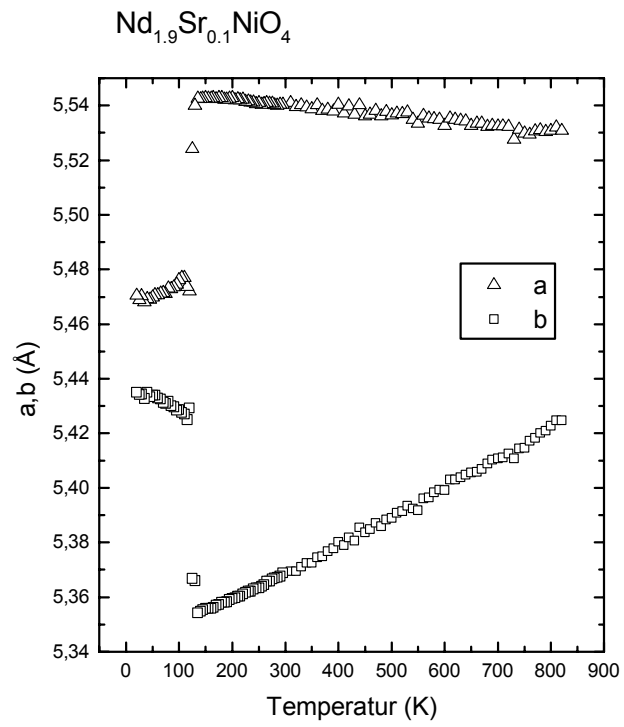


Abb.5.17. Gitterkonstanten a und b für $\text{Nd}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_4$ und $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$

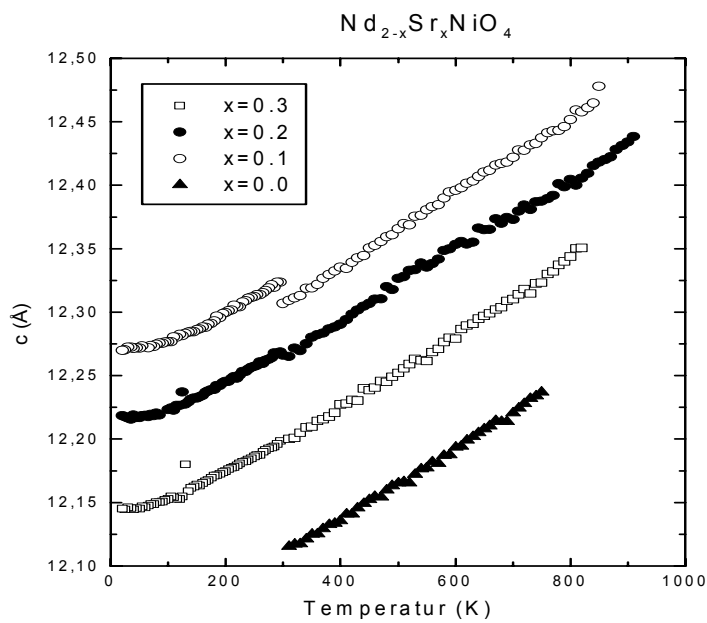
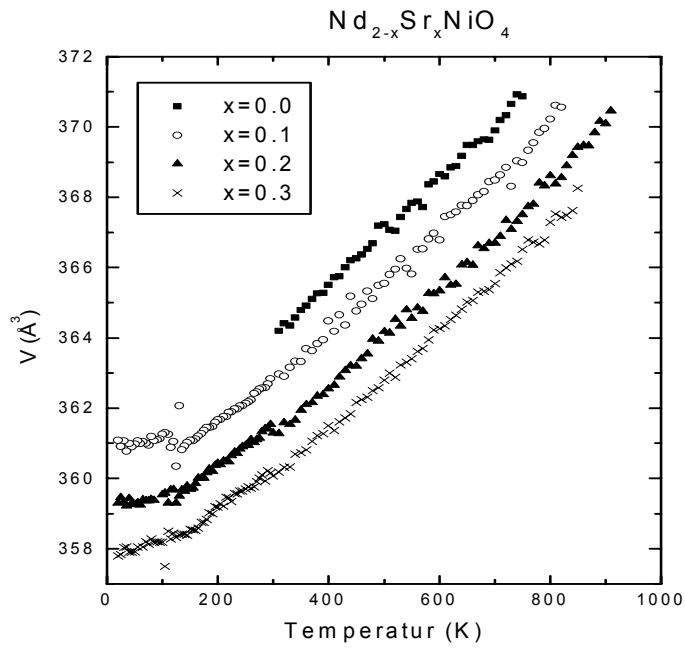


Abb. 5.18 Volumen- und c-Gitterkonstantenänderung für $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($0,3 \geq x \geq 0$) mit der Temperatur

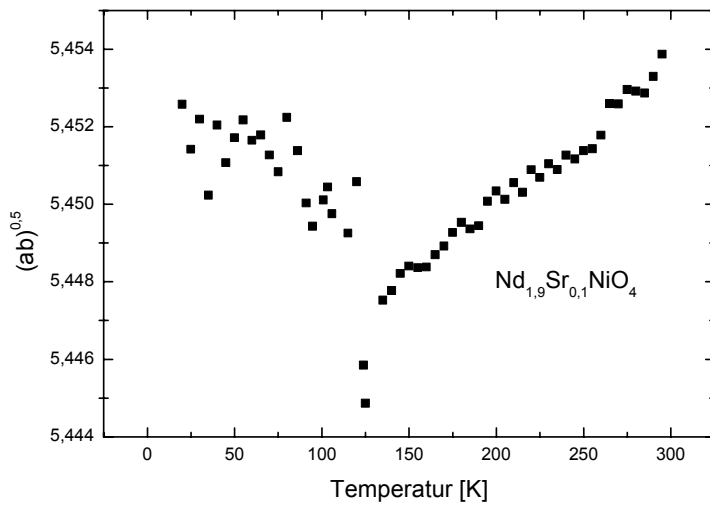


Abb.5.19 Änderung der mittlere Gitterkonstante $\sqrt{a \cdot b}$ für $\text{Nd}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_4$ mit der Temperatur

Die Daten der Röntgendiffraktometrie für den LT-Übergang von $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ helfen uns eine Aussage über die Reduzierung der Orthorhombizität zu machen. Würde man eine Anomalie in den Verlauf der Gitterkonstante c beobachten, könnte man auf eine sprunghafte Zunahme der Kippwinkel (wie es von M. Couzi [55] im Rahmen der Landau-Theorie gezeigt wurde) schließen. Als Folge dessen würde eine Verringerung der Bindungslängenmismatch auftreten. Es wurde aber keine deutliche Anomalie in den Verlauf der Gitterkonstante c beobachtet. Stattdessen haben wir eine deutliche Anomalie in den Verlauf von $(ab)^{0.5}$ beobachtet. Das bedeutet, dass die Spannungen und Drücke, die als Folge der Abkühlung der Probe entstehen, können nicht mehr durch die Verkippungen der Oktaeder kompensiert werden. Es muss eine Zunahme der Kippwinkel erfolgen, damit eine weitere Reduzierung der Bindungslängenmismatch an dem System erlaubt wird. So kann der LT-Übergang an $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ erklärt werden.

5.4.3 Tieftemperaturphasenübergang für $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$

Sr-freie Proben

Bei Strontium-freien Pr-Nickelaten wurde bei tiefen Temperaturen ein diskontinuierlicher Phasenübergang beobachtet. Die orthorhombische Aufspaltung verringert sich diskontinuierlich (siehe Abb.5.20). Der Phasenübergang ist mit einem Sprung im Verlauf der Kurve gekennzeichnet. Die Abbildung der LTT/LTO-Phasenanteile gegen die Temperatur zeigt, eine stetige Verringerung des LTO-Anteils mit fallender Temperatur. Bei 115K hat man ein 50% LTO-Phasenanteil und bei etwa 90K hat man nur noch eine tetragonale Struktur (Abb.5.20). Dieses wird auch deutlich durch die Anomalien der mittleren $(a \cdot b)^{0.5}$ und der c -Gitterkonstante belegt. Messungen der thermischen Ausdehnung von W. Schnelle et al. [53] zeigen eine drastische relativ Änderung des Zellvolumens, der mittleren Gitterkonstanten

und der c-Gitterkonstante von ca. 10^{-3} am Tieftemperaturenphasenübergang. In unseren Messungen haben wir zwar auch eine Anomalie bei dem Phasenübergang beobachtet aber sie ist von der Größenordnung von 10^{-4} bzw. 10^{-5} für die c-Gitterkonstante und die mittlere Gitterkonstante (siehe Abb.5.21). Die sprunghaften Änderungen wird auf eine sprunghafte Zunahme des Kippwinkels zurückgeführt. Medarde et al. [52] haben ähnliche Beobachtungen an La_2NiO_4 gemacht. Zur Beschreibung des LT-Phasenübergangs hat Couzi et al.[55] anhand der Landau-Theorie gezeigt, dass solche ein Verhalten ein Hinweis dafür, dass die LT-Umwandlung als Folge der Stapelung von La_2O_2 -Schichten und NiO_2 -Ebene und der sich daraus ergebenden Bindungslängenfehlanspassung resultiert.

Sr- dotierte Proben

x ≤ 0,15

Für Strontium Konzentrationen kleiner als 0,15 beobachtet man am Phasenübergang eine Mischung von LTO/LTT- Phasenanteil. Bis zu tiefen Temperaturen bleibt noch ein gewisser Anteil an LTO- Phase vorhanden. Die sprunghafte Abnahme der Differenz zwischen den Reflexen (200)/(020) (Abb.5.20 b) im Bereich des Phasenübergangs belegt einen diskontinuierlichen Phasenübergang. Es kommt nicht zur Entstehung eines einzigen Peaks. Die typische Temperaturabhängigkeit der Diffaktogramme für $T > T_{LT}$, die darin besteht, dass sich ein zusätzlicher strukturloser Untergrund zwischen dem aufgespalteten Peak ausbildet, tritt in diesen Proben auf. In diesen Bereich fällt die Phasenübergangstemperatur mit zunehmendem Strontium-Gehalt ab. Ähnlich wie Medarde et al. [52], die bei $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ eine kritische Konzentration bei $x = 0,135$ fanden, scheint bei uns $x = 0,15$ die kritische Konzentration zu sein. Dabei sieht man auch wie Medarde et al. [52] für Temperaturen $T < T_{LT}$ eine Struktur, die lokal orthorhombisch ist mit den Raumgruppe *Pccn*. Wenn man sich die Orthorhombizität anschaut, sieht man, dass ϵ mit zunehmender Sr-Dotierung abnimmt. Das wurde als eine Konsequenz aus dem Spannungsabbau zwischen NiO_2 -Ebene und $(\text{Pr}/\text{Sr})_2\text{O}_2$ -Schichten, wenn ein Teil von Pr^{3+} durch Sr^{2+} substituiert wird, interpretiert. Abb. 5.20 (a) zeigt die Abhängigkeit der Orthorhombizität von $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,1$) mit der Temperatur.

x > 0,15

Für die Sr- dotierten Proben mit $x > 0,15$ erkennt man auch bei tiefen Temperaturen noch eine deutliche orthorhombische Aufspaltung des (020)/(200)- Reflexpaares. Die stetige Abnahme von (a-b) und die endliche Aufspaltung belegen eine kontinuierliche Phasenumwandlung von der LTO- in die *Pccn* – Phase. Ob die Kippachse der Oktaeder sich ändert, ist anhand Röntgendiffraktogramme nicht zu ermitteln. Es sollen in Zukunft noch Neutronenmessungen gemacht werden, um dies zu untersuchen. Abb.5.20 (c) zeigt die Differenz der Gitterkonstanten a und b gegen die Temperatur.

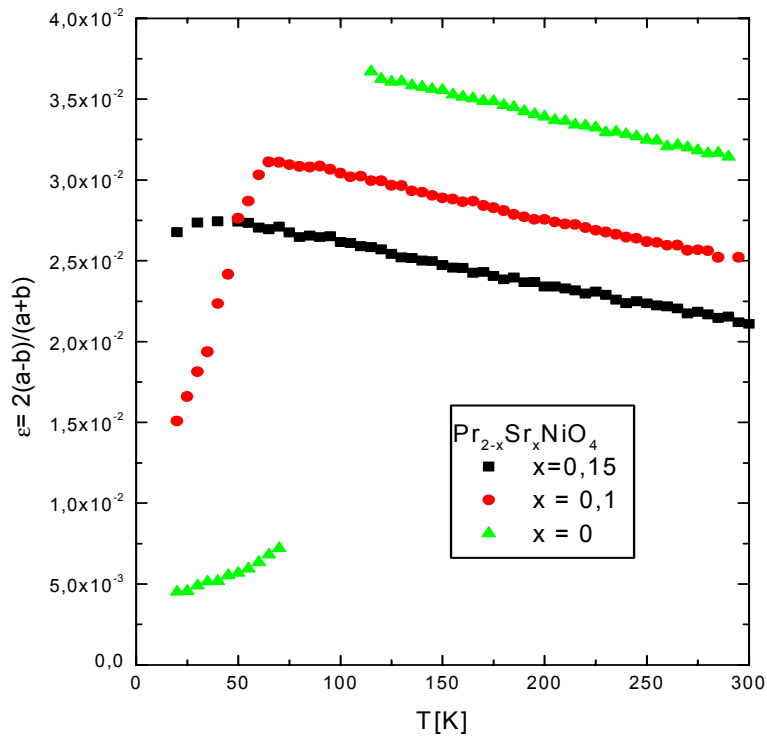


Abb5.20(a)
 Temperaturabhängigkeit
 der Orthorhombizität
 für Pr_2NiO_4 ,
 $\text{Pr}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_4$ und
 $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{NiO}_4$

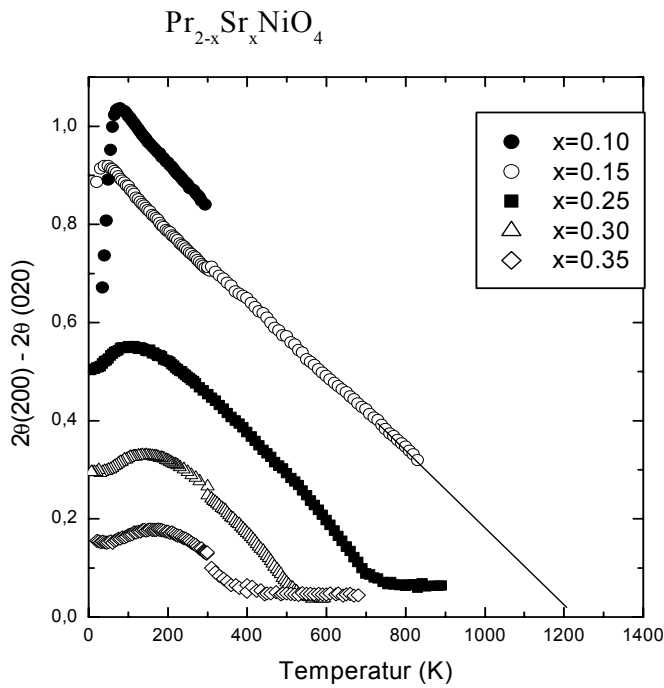


Abb5.20(b)
 Temperaturabhängigkeit
 der Differenz der
 (200)/(020)-Reflexpaar
 für $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$.

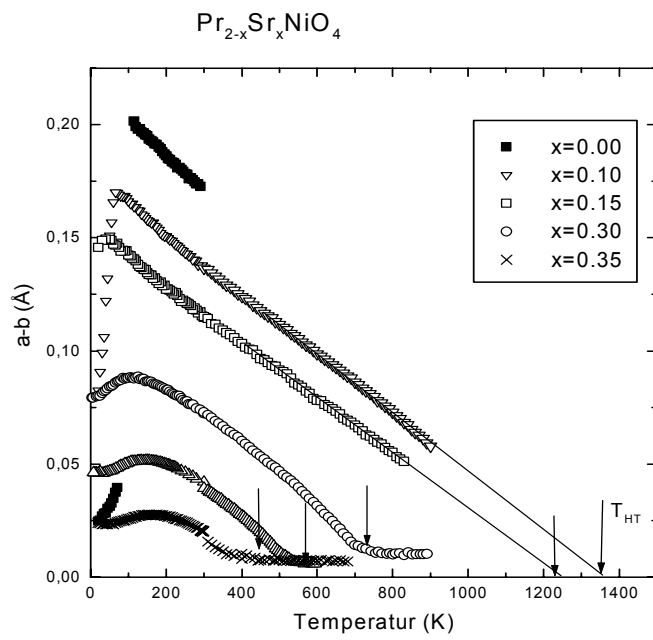


Abb.5.20(c)
 Temperaturabhängigkeit der
 Differenz der a,b-
 Gitterkonstanten für $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$.

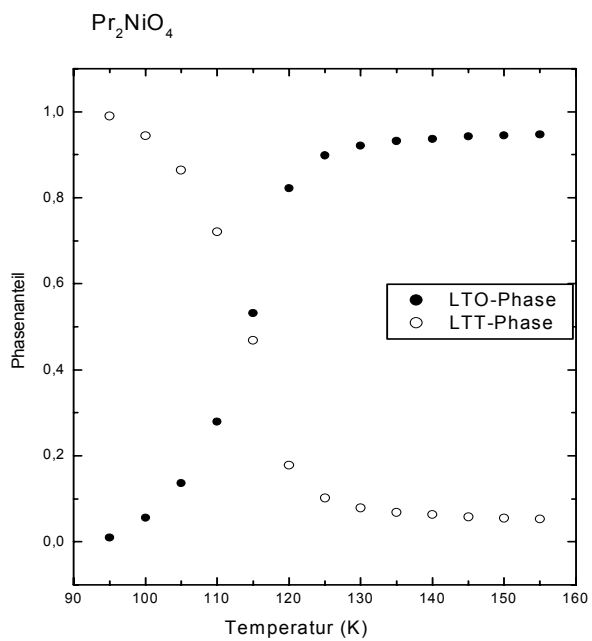


Abb.5.20 (d):
 LTT/LTO- Phasenanteil für
 Pr_2NiO_4

5.4.4 Konzentrationsabhängigkeit des Tieftemperaturphasenübergangs

Auf der Abbildung 5.21 ist die Übergangstemperatur T_{LT} der LT- Umwandlung als Funktion des Strontium-Gehalts x in $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ und $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ dargestellt. Hierbei wurde T_{LT} aus der stärksten Änderung des LTO- Phasenanteils bestimmt. Der Phasenanteil wurde an Hand eines Fits an das (020)/(200)- Reflexpaar ermittelt. Bei $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ hat man ein Verhalten, ähnlich wie bei $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. Es ist eine Abnahme der Tieftemperaturphasenübergang mit zunehmender Sr-Dotierung zu erkennen

Bei $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ist wie schon in den vorigen Abschnitt erwähnt eine Anomalie bei der Dotierung $x = 0,15$ zu sehen. Unterhalb von $0,15$ fällt der Tieftemperaturübergang mit zunehmendem Sr-Gehalt ab. Für $x > 0,15$ hat man eine Zunahme der Tieftemperaturübergang mit zunehmender Dotierung. Dieses merkwürdige Verhalten schient im Verbindung mit dem Einsatz von Pr zu sein.

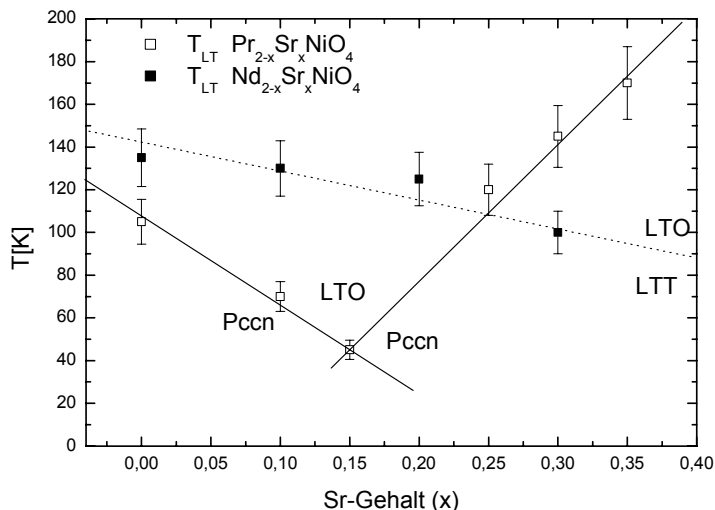


Abb.5.21. Tieftemperaturverhalten von $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ und $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ in Abhängigkeit des Sr-Gehalts. Die gestrichelten Linien trennen die Phasen bei $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. Die ausgezogenen Linien trennen die Phasen bei $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. Alle Linien dienen als „guide for eye“.

5.4.5. Strukturelles Phasendiagramm

In der folgenden Abbildung 5.22 sind abschließend die Ergebnisse der in diesem Kapitel vorgestellten temperaturabhängigen Messungen an der Dotierungsreihe $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) und $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,35$) zusammengefasst.

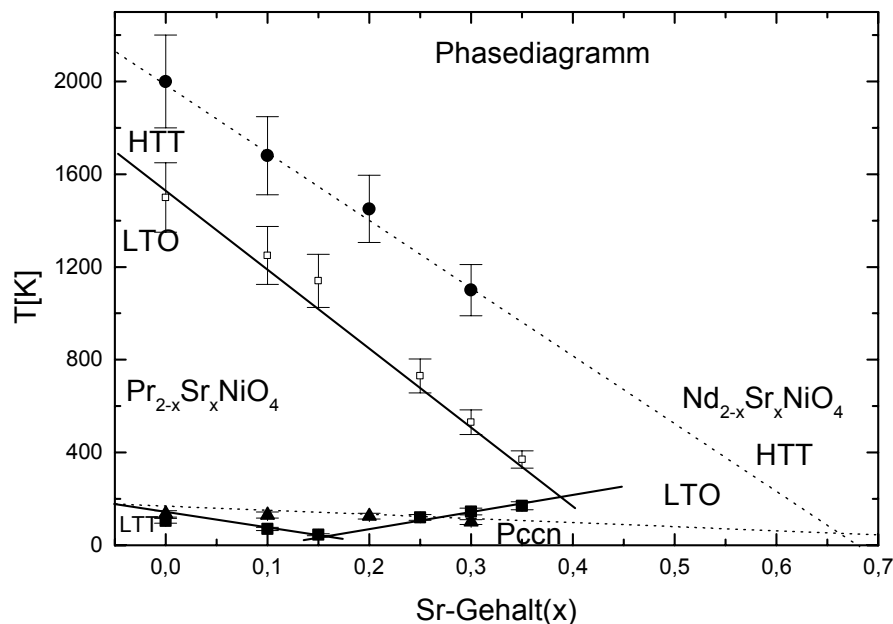


Abb.5.22: (x,T)-Phasendiagramm von $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ und $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. Die gestrichelten Linien trennen die Phasen bei $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. Die ausgezogenen Linien trennen die Phasen bei $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. Alle Linien dienen als „guide for eye“.

5.5. Widerstandsmessungen und Diskussion

5.5.1. Messungen an $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ und $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$

In Abbildung 5.23 (a) ist die logarithmische Auftragung des spezifischen elektrischen Widerstandes als Funktion der Temperatur für $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$) gezeigt. $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ hat über den gesamten betrachteten Temperaturbereich eine halbleitende Widerstandscharakteristik. Eine Anomalie im Widerstand ist bei der Temperatur von 244 K für einen Strontium-Gehalt von $x = 0,3$ zu erkennen. Der spezifische Widerstand dieser Probe steigt bei abnehmender Temperatur unterhalb von 244 K sehr stark an. Nach dem deutlichen Anstieg ist der spezifische Widerstand der Probe im Temperaturbereich unterhalb von 230K der höchste der vorliegenden Messungen.

In Abb.5.23 (b) ist die logarithmische Auftragung des spezifischen Widerstandes als Funktion der Temperatur für $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$) gezeigt. Man erkennt über den gesamten betrachtenden Temperaturbereich eine halbleitende Widerstandscharakteristik. Es ist eine Anomalie des Widerstandes für die Probe $x = 0,3$ bei einer Temperatur von 228K zu erkennen.

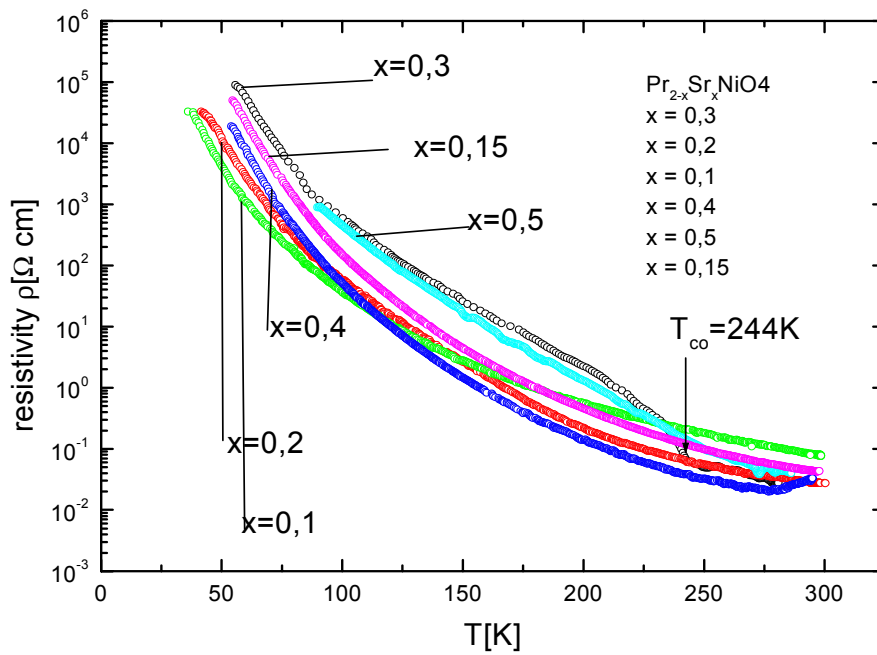


Abb.5.23.a): Widerstandsmessungen von $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ in Abhängigkeit der Temperatur

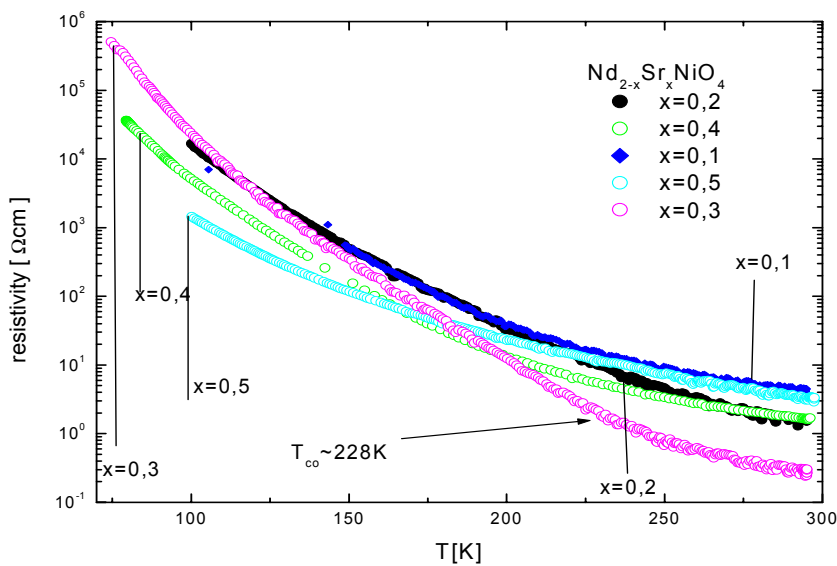


Abb.5.23.b): Widerstandsmessungen von $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ in Abhängigkeit der Temperatur

Anscheinend führt der Einsatz von kleinem Seltener-Erd-Oxid zur Stabilisierung der Ladungsordnung.

Alle Proben, die hier gezeigt sind, sind Polykristalle. Die as-prepared Proben sind die Proben mit dem Sr-Gehalt $x = 0,4$ und $x = 0,5$. Alle andere Proben sind in einer CO/CO_2 -Atmosphäre bei 900°C reduziert worden.

5.5.2. Messungen an $\text{SE}_{1,67}\text{Sr}_{0,33}\text{NiO}_4$ (SE = La, Pr, Nd)

Auf der Abb. 5.24 ist der logarithmische Auftragung des spezifischen Widerstandes als Funktion der Temperatur für $\text{SE}_{1,67}\text{Sr}_{0,33}\text{NiO}_4$ (SE = La, Nd, Pr) gezeigt. Die Probe mit $\text{La}_{1,67}\text{Sr}_{0,33}\text{NiO}_4$ wurde von D. Cassel hier im Institut gemessen. Alle drei Proben zeigen eine halbleitende Widerstandscharakteristik. Eine Anomalie des Widerstandes bei der Ordnungstemperatur T_c ist bei alle Proben zu erkennen.

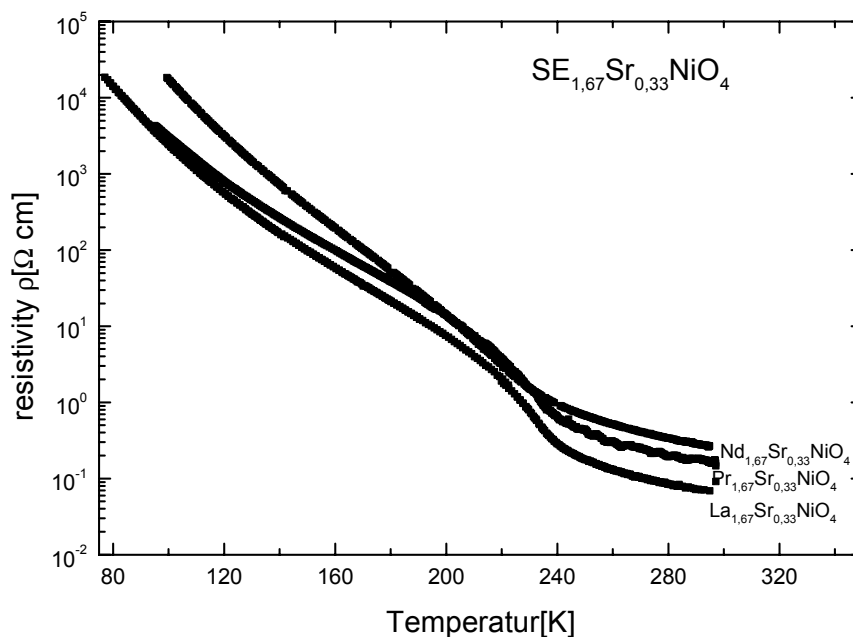


Abb.5.24: Widerstandsmessungen von $\text{SE}_{1,67}\text{Sr}_{0,33}\text{NiO}_4$ (SE = La, Pr, Nd) in Abhängigkeit der Temperatur.

5.5.3 Diskussion der Messungen

Es gibt verschiedene Modelle zur Beschreibung eines aktivierten, halbleitenden Verlaufs des elektrischen Widerstands. Das bekannteste Modell ist das des typischen Halbleiters mit exponentieller Temperaturabhängigkeit, bei dem durch thermische Aktivierung eine Energielücke E_G überwunden werden muss:

$$\rho(T) \propto e^{\frac{E_G}{2k_B T}} \quad (5.8)$$

wobei T die absolute Temperatur und k_B die Boltzmann - Konstante ist. Ein weiteres Modell beschreibt die elektrische Leitung durch das Hüpfen von Polaronen.

Unter Polaronen versteht man Elektronen die Aufgrund ihrer Ladung das umgebende Gitter durch elektronische Wechselwirkung deformieren. Die Elektronen müssen sich beim

Ladungsfluss samt ihrer Polarisationswolke bewegen [78,45]. Die Temperaturabhängigkeit bei diesen Art von Leitung schreibt sich gemäß

$$\rho(T) \propto T e^{\frac{E_G}{2k_B T}} \quad (5.9)$$

Wenn die Temperatur weit abgesenkt wird, kann ein Hüpfen zwischen zwei benachbarten Gitterplätzen verboten sein, weil Phononen die passende Energie für diesen Vorgang fehlt. Daher besteht eine Wahrscheinlichkeit, dass die Ladungsträger zu einem weiter entfernten Platz hüpfen, wenn ihre Energie niedriger ist als die des näheren Nachbarplatzes. Dies ist der sogenannte „Variable Range Hopping“ („Hüpfen mit veränderlicher Reichweite“) [75,45]. Für den Widerstand ergibt sich bei diesem Transportprozess:

$$\rho(T) \propto e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/d+1}} \quad (5.10)$$

mit

$$T_0 \propto \frac{1}{D(E)k_B\alpha^3} \quad (5.11)$$

hierbei steht $D(E)$ für die Zustandsdichte an der Fermi-Kante und α ist ein Maß für die Lokalisation des Zustandes. Der Proportionalitätsfaktor in Gleichung (5.10) hängt von der Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung ab. Als Reichweite R des Hüpfens erhält man [45,74]:

$$R \propto (\alpha k_B T D(E))^{-1/d+1} \quad (5.12)$$

Hierbei ist d der Dimension des Systems.

Für das Modell der Variable Range Hopping nimmt man an, dass die Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus konstant ist. In der Tat wird durch die Elektron – Elektron-Wechselwirkung die Zustandsdichte nahe der Fermi-Niveau verringert. Unter Berücksichtigung der Coulomb- Abstoßung erhält man:

$$\rho(T) \propto e^{\left(\frac{T_1}{T}\right)^{1/2}} \quad (5.13)$$

mit $T_1 = e^2/\epsilon a$. Hierbei ist e die Elementarladung, ϵ die Dielektrizitätskonstante und a die Lokalisationslänge. Dies ist unter dem Namen Efros- Shoklovskii- Hüpfen bekannt[45,73].

Zur Überprüfung dieser Modelle werden wir die gemessenen Widerstände in geeigneter Auftragungen zeigen. Wenn die Messwerte auf eine Gerade liegen, bedeutet dies dass das gewählte Modell zur Beschreibung der gewählte Probe geeignet ist.

Die Interpretation dieses Graphen ist ziemlich problematisch. Bei klein gewählten Temperaturbereichen sind alle Kurven näherungsweise linear. Bei groß gewählten Temperaturbereichen ist es möglich, dass man Phasenübergänge bekommt, von denen man vermutet, dass sie den Transportvorgang beeinflussen. Daher ist es unklar ob man als wahrer Transportprozess derjenige auswählt, bei denen man einen linearen Verlauf in dem ganzen Temperaturbereich hat, oder der, bei den man einen linear Verlauf stückweise hat (vor und nach dem Phasenübergang).

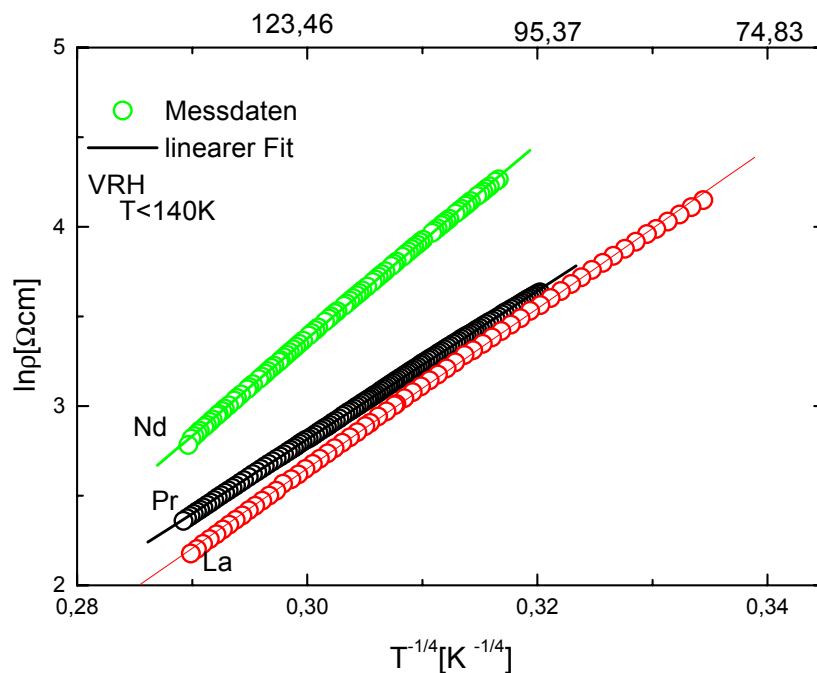


Abb.5.25 a) Vergleich der Widerstandsmessdaten von $\text{SE}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ (SE = La, Pr, Nd) mit dem Modell des Variable Range Hopping

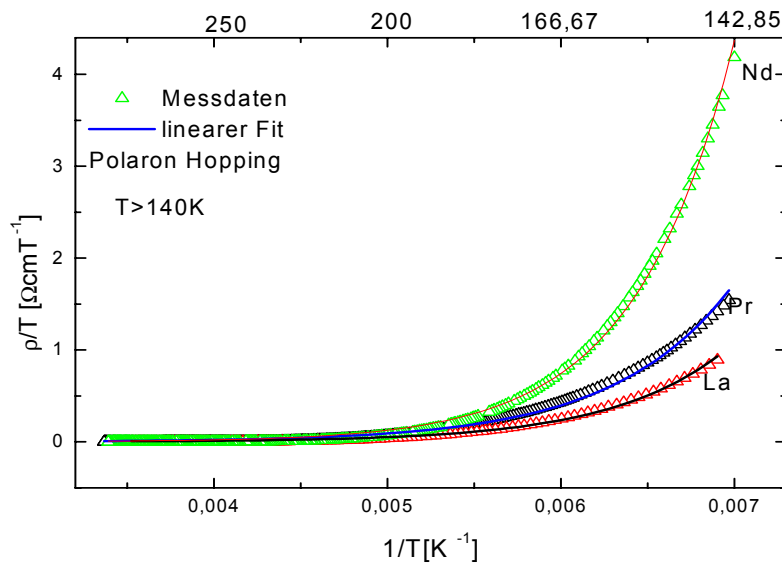


Abb. 5.25 b: Vergleich der Widerstandmessdaten von $\text{SE}_{1,67}\text{Sr}_{0,33}\text{NiO}_4$ mit dem Modell der Polaron Hopping¹

$\text{SE}_{1,67}\text{Sr}_{0,33}\text{NiO}_4$

Die Widerstandsmessdaten von $\text{SE}_{1,67}\text{Sr}_{0,33}\text{NiO}_4$ wurden mit verschiedenen Modellen dargestellt. Die Abbildung 5.25 zeigt, dass der Widerstand mit zwei verschiedene Modelle beschrieben werden kann. Die Daten gehorchen dem Modell des dreidimensionalen Variable Range Hopping für den Temperaturbereich $T < 140 \text{ K}$ am Besten. Der Widerstand in dem Variable Range Hopping – Modell lässt sich mit der folgenden Gleichung beschreiben:

$$\rho(T) = \frac{1}{A} \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^\nu \quad (5.14)$$

mit $\nu = 1/4$ für 3 Dimension. Wie der gefittete Bereich zeigt, passt das Modell des 3 dimensionalen Variable Range Hopping in dem Bereich $T < 140 \text{ K}$ am besten (Abb.5.25a)

Für $T > 140 \text{ K}$ ist der Widerstand mit dem Modell des Polaron Hopping zu beschreiben. Das aktivierende Verhalten des Widerstands für Polaron Hopping lässt sich mit der folgenden Formel beschreiben:

$$\rho(T) = \frac{1}{A} T \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right) \quad (5.15)$$

mit $A = ne\mu_0$, n ist die Anzahl der Elektronen, μ_0 beschreibt die Beweglichkeit der Ladungen und W ist die Aktivierungsenergie.

Aus der Gleichung (5.15) folgt:

¹ Alle Messdaten für die Sr-Konzentration 1/3 passen in den ganzen Temperaturbereich auf verschiedene Modelle.

$$\rho/T = \frac{1}{A} \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right)$$

Das bedeutet einen exponentiellen Anstieg von ρ/T mit zunehmendem $1/T$. Die Parameter A und W können wir durch Anfitzen der Funktion ρ/T gegen $1/T$ bekommen. Dies ist auf der Abbildung 5.25b zu sehen. Die gefittete Kurve passt recht gut mit den Messdaten oberhalb und unterhalb des Bereichs, wo eine Ladungsordnung ansetzt.

Der plötzliche Zuwachs des elektrischen Widerstands bei T_c und das „Variable Range Hopping“ Verhalten der Kurve vor T_c (d.h. bei $T < 140\text{K}$) zeigen, dass die Polaronen nicht zur Leitung beitragen, weil sie in dem geordneten Zustand unterhalb T_c eingefroren sind. Dies wurde auch von S.H. Han et al. für $\text{La}_{1,67}\text{M}_{0,33}\text{NiO}_4$ ($M = \text{Sr, Ca, Ba}$) beobachtet [2].

$\text{SE}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (SE = Pr, Nd)

Auf der Abb.5.26 ist der Widerstand in dem Modell des 3 dimensionalen „Variable Range Hopping“ für $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0,1;0,15;0,4;0,5$) bzw. $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0,1;0,2;0,4,0,5$) aufgetragen. Man erkennt eine gute Beschreibung der aktivierende Transport Prozess in den ganzen Temperaturbereich für alle Proben außer für die Proben mit Sr-Gehalt $x = 0,2$ und $x = 0,4$, die eine Anomalie im Bereich des Phasenüberganges zeigen.

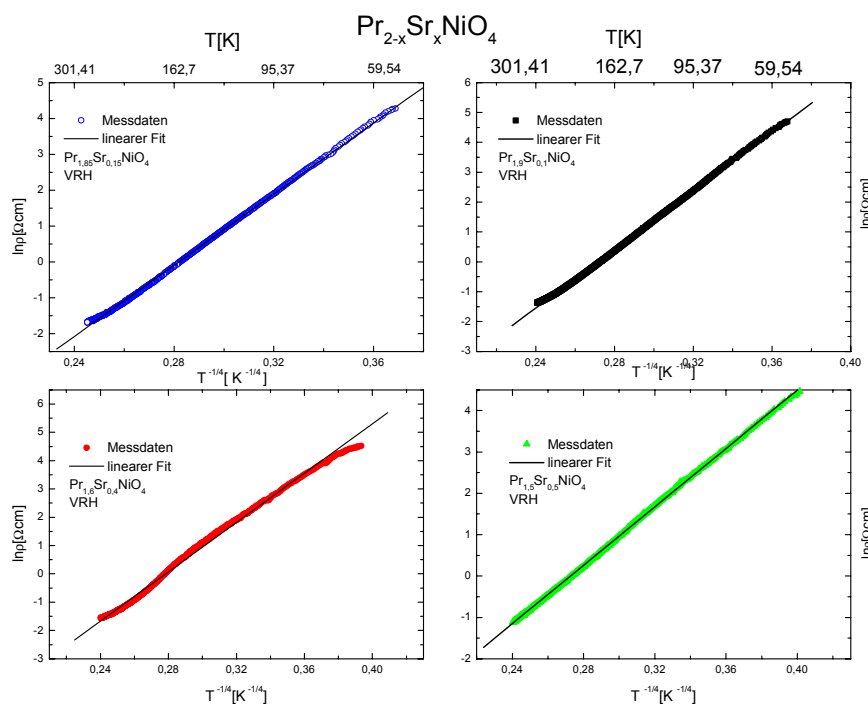


Abb.5.26 a): Darstellung der Widerstand im drei-dimensionalen „Variable Range Hopping“-Modell für $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$

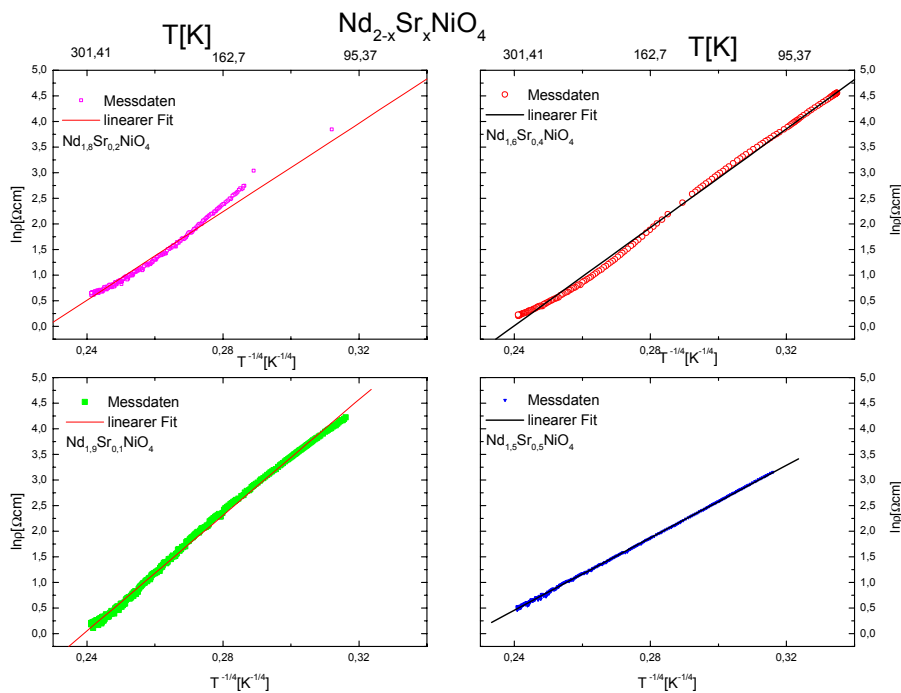


Abb.5.26 b): Darstellung des Widerstandes im drei-dimensionalen „Variable Range Hopping“-Modell für $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$

Zur Bestimmung des Lokalisationsradius $r_{10c} = \alpha^{-1}$ mittels Gleichung (5.11) benötigt man, neben der charakteristischen Temperatur, die man aus dem Verlauf des Widerstands bei tiefen Temperaturen ermitteln kann, die Zustandsdichte $D(E)$. Diese Größe ist für $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ und $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ in der Literatur nicht zu finden.

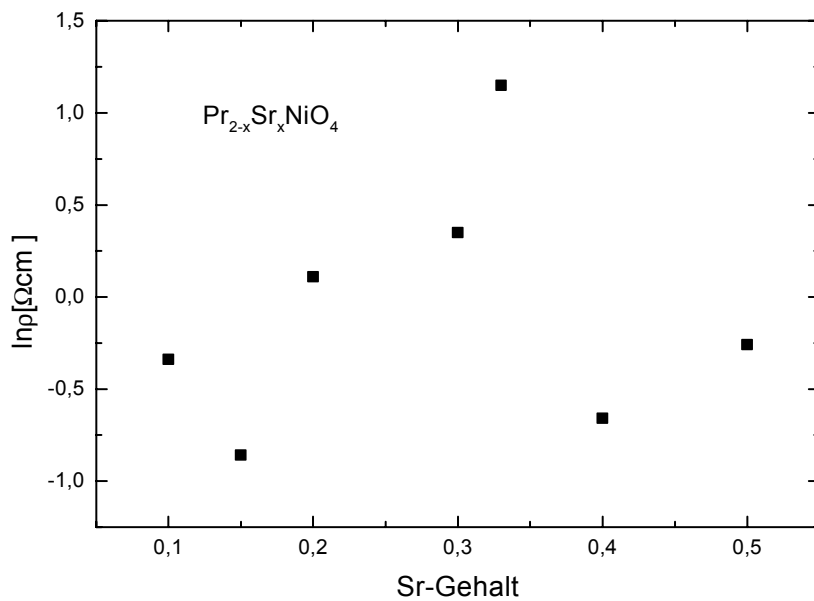


Abb. 5.27: Logarithmischer spezifischer Widerstand bei 200 K gegen die Sr-Konzentration für $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ aufgetragen.

Ähnlich wie bei $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ [1] hat man für $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ für $\rho(200\text{K})$ ein lokales Maximum für $x = 0,33$ (siehe abb.5.27). Weiterhin wird eine Anomalie in dem Verlauf von $\rho(T)$ bei circa 230K bei einer Sr-Dotierung von $x = 0,33$ unabhängig von den eingesetzten Selten-Erden (Pr, Nd oder La) beobachtet. Die plötzliche Änderung des Verlaufs von $\rho(T)$ scheint mit einem Phasenübergang zweiter Ordnung verbunden zu sein (siehe Abb.5.24). Die Phasenübergangstemperatur liegt bei 244K, 242K und 234K für den Selten-Erd La, Pr und Nd. Dies zeigt eine Korrelation mit der Größe der Selten-Erden und den Ordnungstemperaturen. T_c steigt mit zunehmender Selten-Erd Radius. Das bedeutet ,dass durch zunehmenden Innendruck die Ordnungstemperatur steigt. Han et al [2] haben festgestellt, dass durch zunehmenden Druck von außen die Ordnungstemperatur für $\text{La}_{1,67}\text{Sr}_{0,33}\text{NiO}_4$ fällt. Das steht im Einklang mit unserem Ergebnis.

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen für $\text{SE}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ sind ähnlich wie die von Fe_3O_4 . Das betrifft den sogenannten Verwey Übergang [80]. Die Widerstandsmessungen von Fe_3O_4 zeigen ein breites Maximum bei 350K begleitet mit einem schwachen Anstieg bei Temperaturen höher als 350K. Eine starke Steigung der Kurve bei Temperaturen unter 350K und ein diskontinuierlicher Sprung bei dem Verwey Übergang ($T=125\text{K}$), mit einer Änderung der Widerstand um ein Faktor 100, wurde auch beobachtet. Ihle und Lorenz [82] zeigen, dass die elektrische Leitung von Fe_3O_4 eine Superposition von „kleinen Polaronen“ -Hopping und „Variable Range Hopping“ von „kleinen Polaronen“ ist. Das wurde auch von Degeorgi und Wachter bestätigt [81]. Das die Ladungsordnung in $(\text{La},\text{Sr})_2\text{NiO}_4$ aus dem Hüpfen von „kleinen Polaronen“ resultiert, wurde schon theoretisch und experimentell mehrfach belegt [83,84]. Der Widerstand in $(\text{SE},\text{Sr})_2\text{NiO}_4$ ($\text{SE} = \text{Pr},\text{Nd}$) verläuft ähnlich wie der von $(\text{La},\text{Sr})_2\text{NiO}_4$; Er wird kleiner mit hohen Temperaturen und bei tiefen Temperaturen hat man einen starken halbleiterähnlichen Anstieg. Die elektrische Leitung wird dann durch Hüpfen von „kleinen Polaronen“ bei hohen Temperaturen ($T \sim 200\text{K}$) und „Variable Range Hopping“ von „kleinen Polaronen“ bei tiefen Temperaturen ($T < 160\text{K}$) verursacht. Dies bedeutet, dass bei tiefen Temperaturen das Elektron durch thermisch angeregten Springen von Platz zu Platz sich bewegt und bei hohen Temperaturen das Elektron langsam durch den Kristall tunnelt.

Streifen und Widerstand in $\text{SE}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (SE = Pr, Nd)

Abbildungen 5.23 und 5.24 zeigen die temperaturabhängigen Widerstandsmessdaten der polykristallinen $\text{SE}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ -Proben ($\text{SE} = \text{Pr}, \text{Nd}$) im Temperaturbereich 70 bis 300K.

Es ist an allen Daten auffällig, dass der Widerstand bei den untersuchten Substanzen sich halbleiterartig mit fallenden Temperaturen ansteigt. Für die Sr-Konzentration 1/3 ist eine deutliche Signatur der Ladungsordnung in Form eines starken Anstiegs der Widerstandskurve bei der Ladungsordnungstemperatur sichtbar. Dies wurde von verschiedenen Gruppen bei $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ beobachtet [1,135].

Experimenten der Neutronendiffraktometrie an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ weisen für eine Sr-Konzentration $0,2 \leq x \leq 0,5$ eine streifenförmige Ladungs- und Spinordnung nach [136]. Die Analyse der Widerstandsdaten kann Anhaltspunkten für Ladungsordnung auch für $x \neq 1/3$ liefern. Abbildungen 5.28 und 5.29 stellen die logarithmische Widerstandssteigung (mit ρ_0 als Normierungsfaktor) gegen die Temperatur dar. Es wird ein scharfes Maximum bei $x = 1/3$ und bei Sr-Konzentrationen $x = 0,3$ und $0,4$ eine deutliche schwache Anomalie beobachtet, die auf Ladungsordnungsübergang hindeutet. Im Fall $x = 0,2$ liegt eine sehr schwache

Anomalie vor. Für $x = 0,5$ werden keine solche Anzeichen von Ladungsordnung festgestellt. C. Hess hat in seiner Dissertation, die Widerstandsdaten von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ im Hinblick auf Ladungsordnungstemperaturen analysiert [137]. Er stellte fest, dass die Ladungsordnungstemperaturen, die man aus der Anomalie der Steigung der logarithmische Widerstand gewinnen könnte, in dem Temperaturbereich, wo man aus Neutronenstreuexperimente Ladungsordnung beobachtet hat, liegen.

Analog dazu, deuten wir die in den Abbildungen 5.28 und 5.29 beobachtete Signaturen, als Hinweis auf Ladungsordnung. Man kann daraus ausgehen, dass in den Proben der $\text{SE}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (SE = Pr, Nd) eine streifengeordnete Phase vorliegt.

Bei den Proben mit einem Sr-Gehalt $x = 1/3$ bzw. $x = 0,3$ ist die Anomalie ausgeprägter als bei den anderen Sr-Konzentration. Dies drückt sich zusätzlich zu einer Anomalie bei T_{CO} auch mit einem Anstieg des Widerstands um etwa eine Größenordnung in der ladungsgeordneten Phase aus. Dies ist eine Hinweis auf eine besonders isolierende Form der Streifenordnung bei diesen Dotierungen.

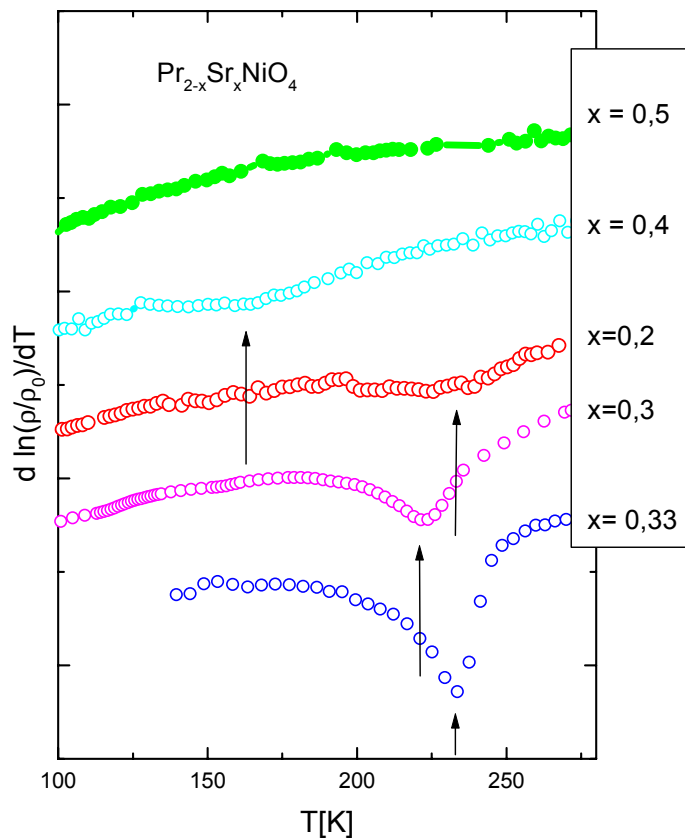


Abbildung 5.28: Steigungen der logarithmischen Widerstände von $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ -Polykristallen mit $x = 0,2, 0,3, 1/3, 0,4$ und $0,5$ in beliebigen Einheiten. Offene Kreise stehen für die jeweils aus den Widerstandsdaten nach Glättung der Daten gewonnenen Ableitungen. Um die Übersichtlichkeit zu verbessern, sind die Kurven vertikal verschoben worden. Pfeile markieren die geschätzten Ladungsordnungstemperaturen.

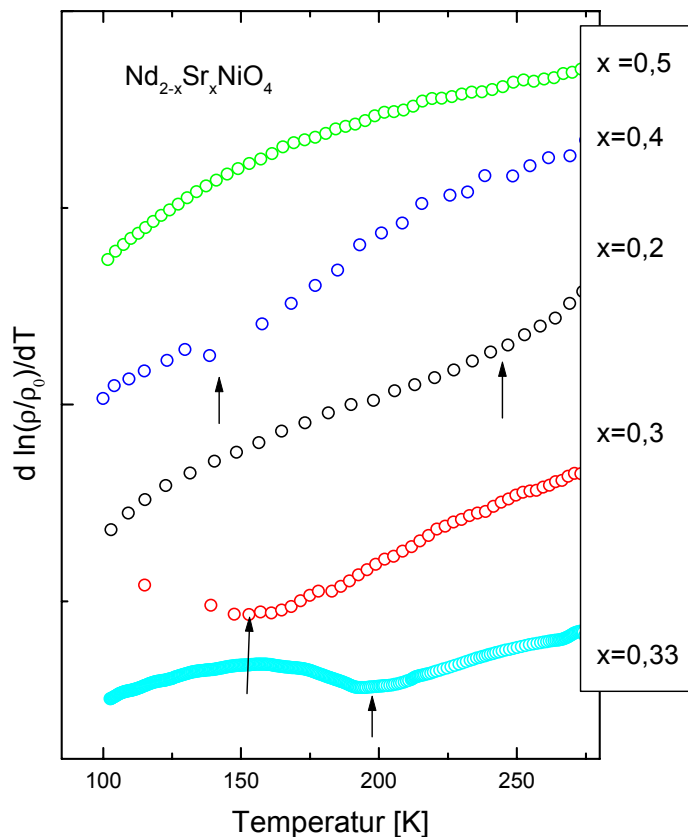


Abbildung 5.29: Steigungen der logarithmischen Widerstände von $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ -Polykristallen mit $x = 0.2, 0.3, 1/3, 0.4$ und 0.5 in beliebigen Einheiten. Offene Kreise stehen für die jeweils aus den Widerstandsdaten nach Glättung der Daten gewonnenen Ableitungen. Um die Übersichtlichkeit zu verbessern, sind die Kurven vertikal verschoben worden. Pfeile markieren die geschätzten Ladungsordnungstemperaturen.

5.6. Einkristall-Röntgenuntersuchungen an $\text{SE}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ (SE = Pr, Nd)

Ein Ziel meiner Arbeit ist die Untersuchung der Streifenordnung in von mir hergestellten Proben. Die Streifenordnung kann anhand von Neutronen- (Spin- und Ladungsordnung), Elektronen- und Röntgenstreuexperimenten (Ladungsordnung) nachgewiesen werden.

Dr. M. Hücker et al. haben die Ladungsordnung an $\text{SE}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ -Einkristallen (SE = Pr, Nd) anhand von Röntgenstreuexperimenten untersucht. Der $\text{Pr}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ -Einkristall ist „as-prepared“, während der $\text{Nd}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ -Einkristall in Argon bei 900°C 12 stundenlang ausgeheizt wurde. Die Proben wurden am NSLS (National Synchrotron Light Source) in Brookhaven und am HASYLAB (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor) in Hamburg vermessen. Am NSLS konnte man die Proben in einem Energiebereich von 10 keV (Eindringtiefe $10\text{keV} < 10\mu\text{m}$) messen. Das sind oberflächensensitive Messungen. Am HASYLAB wurden die Proben in einem Energiebereich von 100 keV gemessen; das sind „Bulk“-Messungen. Die hochenergetischen Photonen sind besser geeignet um sehr schwache Strukturen zu untersuchen.

Zu Beginn der Messungen hat man die Proben in verschiedene Richtungen orientiert, so dass man das (hkl) -reziproke Gitter überprüfen konnte. Man hat zwei Überstrukturreflexe beobachtet, wobei der stärkste im Position $(0, 4 \pm 2\varepsilon, 3)$, bei einen Scan in k -Richtung, zu finden ist. Diese Reflexe sind in Abb. 5.30 dargestellt.

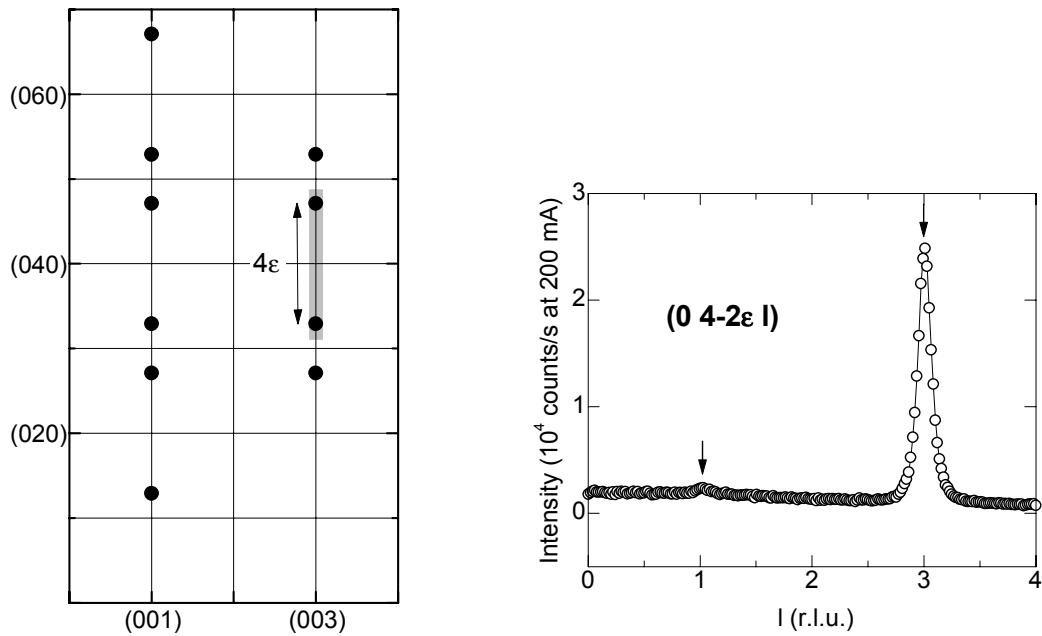


Abb. 5.30: Links: Diagramm der (hkl) -Zone des reziproken Gitters.

Rechts: Überstrukturreflexe in $\text{Pr}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ in einem Scan entlang der k -Richtung

Die beobachtete Überstrukturreflexe bei $(0, 4 - 2\varepsilon, 3)$ zeigen ein Aufspaltung in der k -Richtung um $\varepsilon = 1/3$ in r.l.u (relativ lange unity) (siehe Abb. 5.31). Diese Reflexe wurden bei verschiedene Temperaturen gemessen. Ein Beweis dafür, dass eine Streifenstruktur mit einer Ordnung der Ladungsträger vorhanden ist, liegt vor.

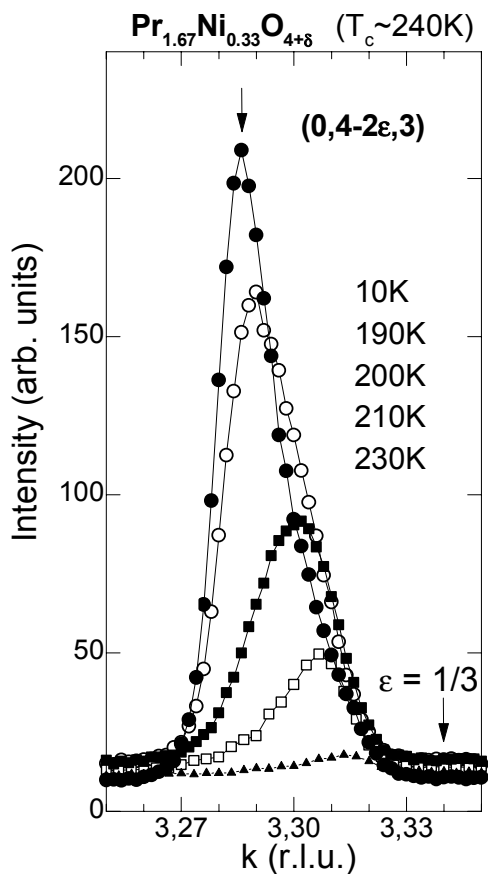


Abb. 5.31: Spektren von $\text{Pr}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ bei verschiedenen Temperaturen. Daraus lässt sich der Wert von ε ablesen. ($\varepsilon = 1/3$).

Messungen an $\text{Pr}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ bei Energien von $E = 8,4$ keV und $94,84$ keV zeigen Streifen, die dicht aneinander liegen mit unterschiedlichem Abstand. Das ist aus den Positionen der Maxima der Peaks 1 und 2 bei verschiedenen Temperaturen abzulesen. Die beiden Peaks sind nach rechts oder nach Links versetzt. Im Streifenbild ist es als ein Hinweis auf inhomogene Ladungsverteilung in den Proben zu verstehen. Das interpretiert man wird als einen unterschiedlichen Streifenabstand. Die $\text{Nd}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ -Proben zeigen jedoch eine homogene Ladungsverteilung. Da die $\text{Pr}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ -Probe „as-prepared“ ist, kann man die beobachteten unterschiedlichen Streifenabstände als eine Folge des Sauerstoffüberschusses interpretieren. Diese Messungen sind in Abb. 5.32 dargestellt.

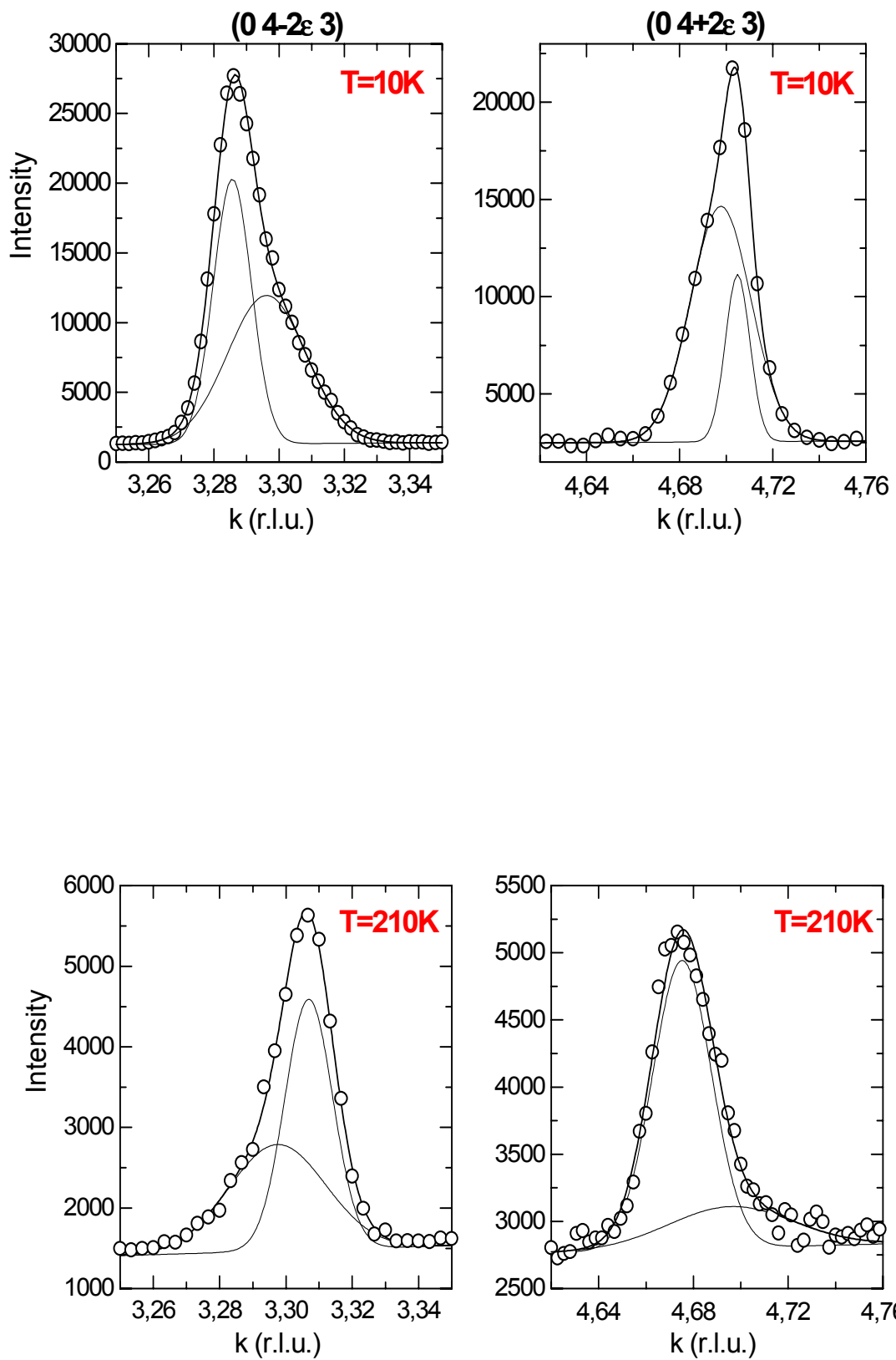


Abb. 5.32 : Spektren von $\text{Pr}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ gemessen bei $T = 10\text{K}$ und $T = 210\text{K}$; $E = 8.1\text{keV}$

Das Temperaturverhalten der integrale Intensitäten der Überstrukturen Reflexe ist in Abb. 5.33 zu sehen. Die Intensität der h Scan der $(4 \pm \epsilon 0 3)$ Reflexe der $\text{SE}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ -Proben (SE = Pr,Nd) verschwindet abrupt bei $T_c \sim 240$ K. Die vollen Halbwertsbreiten der Überstrukturen (Abb. 5.34) zeigen eine Zunahme in einem Temperaturbereich von 25K. Das ist ein Hinweis auf einen kontinuierlichen strukturellen Phasenübergang.

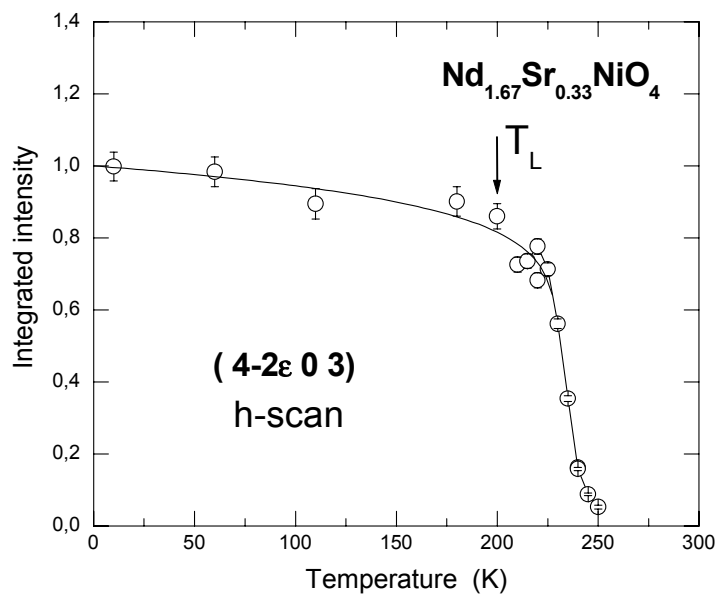
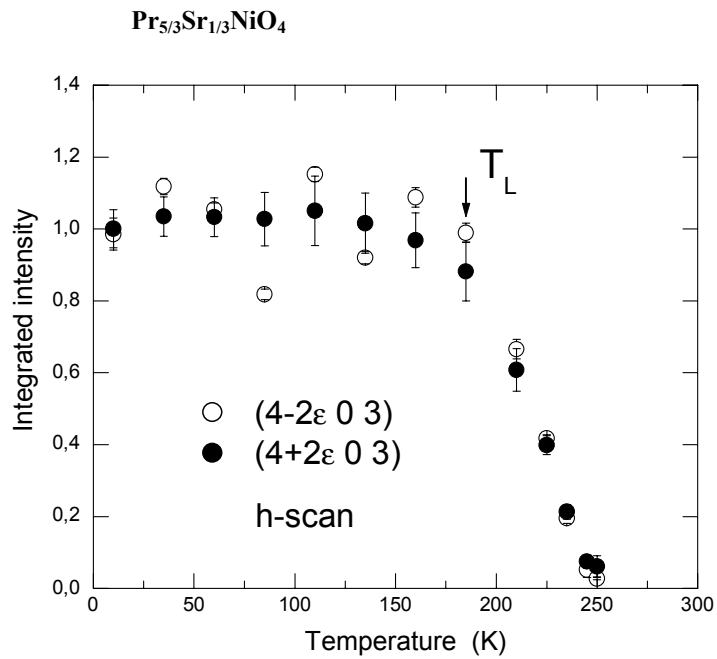


Abb. 5.33: Intensität von Überstrukturenreflexen $(4 \pm \epsilon 0 3)$ in Abhängigkeit der Temperatur im $\text{Pr}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ und $\text{Nd}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$.

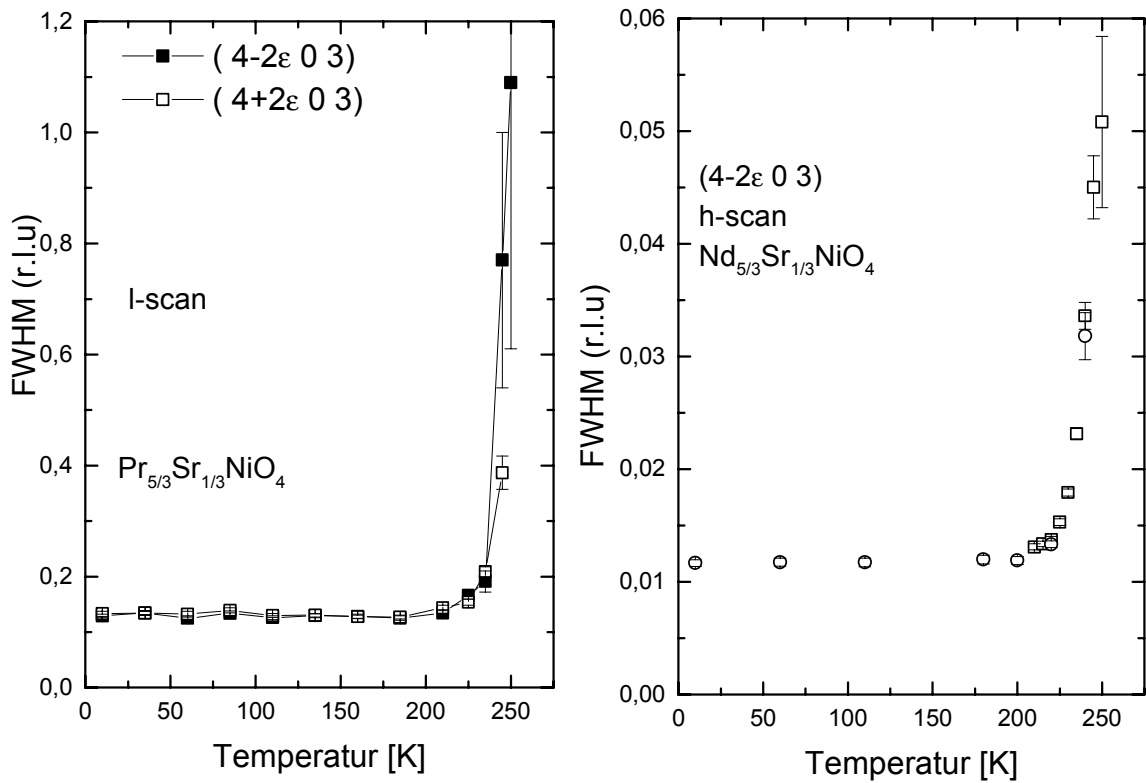


Abb.5.34: Auftragung der Halbwertbreite der $\text{SE}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ -Proben (SE = Pr,Nd) gegen die Temperatur.

Aus den Messungen an Pulver-Proben wissen wir, dass man einen Phasenübergang LTO/HTT bei $T \sim 370\text{K}$ beobachtet. Das ist in Abb. 5.35 zu sehen. Abb. 5.35 zeigt den Intensitätsverlauf des (032)-Reflexes in Abhängigkeit der Temperatur. Es wird eine kontinuierliche Abnahme der Intensität in einem Temperaturbereich von $\sim 100\text{K}$ beobachtet. Die Intensität wird bei $T \sim 370\text{K}$ völlig unterdrückt. Dies entspricht der Temperatur des Phasenübergangs LTO/HTT.

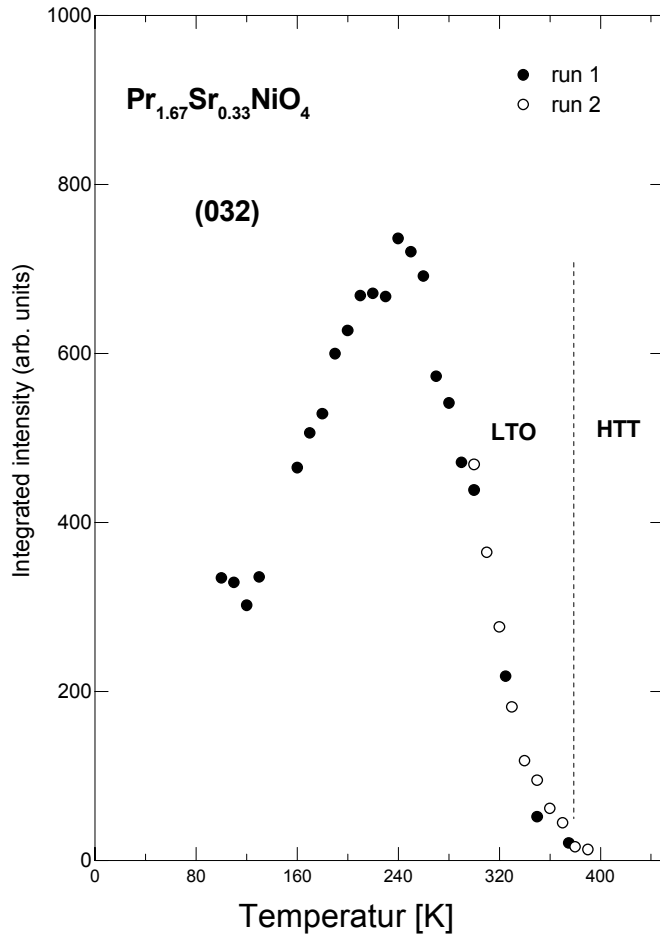


Abb. 5.35: Darstellung der integralen Intensität des (032)-Reflexes gegen die Temperatur. Die gestrichelte Linie zeigt die Phasengrenze zwischen LTO und HTT.

Abb.5.36 zeigt wie sich der Aufspaltungsfaktor ϵ mit der Temperatur für die $\text{Pr}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ - und $\text{Nd}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ -Proben verhält. Das Verhalten von $\epsilon(T)$ korreliert stark mit dem Intensität der Ladungsordnung. Sowohl bei den oberflächensensitiven- als auch bei den „Bulk“-Messungen sieht man, dass der Aufspaltungsfaktor in der Nähe von $T_c \sim 240$ K den Wert $\epsilon \sim 1/3$ annimmt. Es tritt eine Anomalie beim Verlauf von $\epsilon(T)$ ab eine Temperatur T_L , Temperatur unter der eine Sättigung der Ladungsordnungstemperatur auftritt, ein.

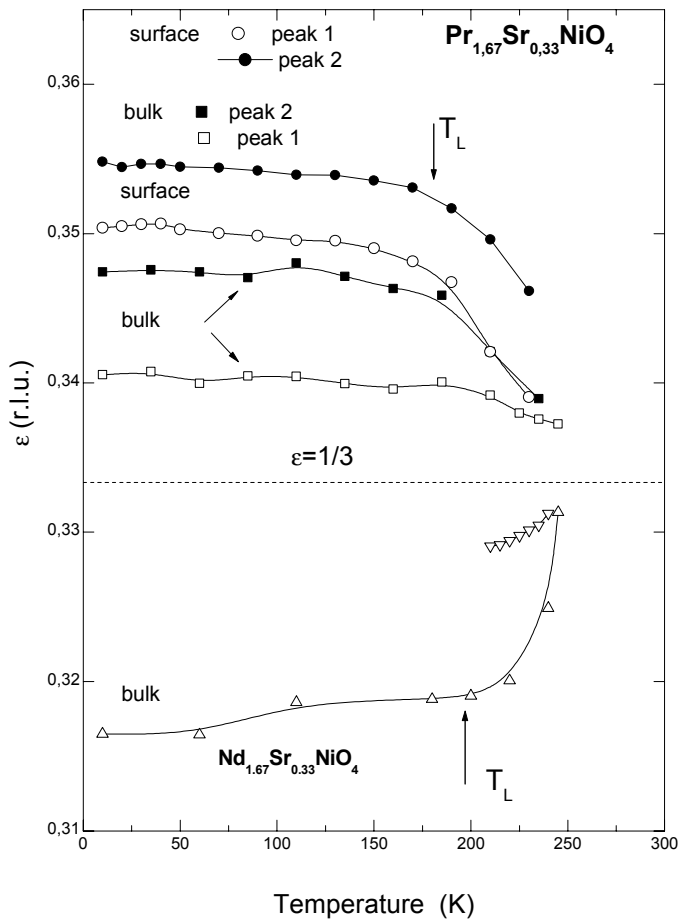


Abb. 5.36: Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung ϵ für $\text{Pr}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ und $\text{Nd}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$.

Aus allen diesen Messungen kann man schließen, dass bei $\text{SE}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ ($\text{SE} = \text{Pr}, \text{Nd}$) eine Ladungsordnung existiert, die unabhängig von der Art des Seltene-Erd-Elements bei $T_c \sim 240\text{K}$ eintritt. Dass die Ladungsverteilung in $\text{Pr}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ inhomogen ist, liegt wahrscheinlich an dem Sauerstoff-Gehalt der Probe (es ist ein Sauerstoff-Überschuss vorhanden). Bei $\text{SE}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ ($\text{SE} = \text{Pr}, \text{Nd}$) nimmt der Aufspaltungsfaktor ϵ den Wert $1/3$ in der Nähe von T_c an. Das wurde auch von Kajimoto et al. [155] in $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ beobachtet. Das bedeutet, dass unabhängig von der Struktur (HTT für $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ und LTO für $\text{SE}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ ($\text{SE} = \text{Pr}, \text{Nd}$)) eine diagonale Ladungsordnung - bei $T \sim 240\text{K}$ - vorhanden ist. Ob der Abstand zwischen den Streifen derselbe ist muss noch untersucht werden. Diese Messungen bestätigen, dass die Anomalien die bei $R(T)$ -Messungen beobachtet wurden (siehe Abb. 5.24, 5.28, 5.29) eine Ladungsordnung darstellen.

III. PRÄPARATION UND CHARAKTERISIERUNG VON
Gd-DOTIERTEN $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ HOCHTEMPERATUR-
SUPRALEITERN

Kapitel 6

Eigenschaften von elektronendotierten

Hochtemperatursupraleitern

6.1. Kristallstruktur und Phasendiagramm

Die $(SE, Ce)_2CuO_4$ (SE = Pr, Nd, Eu, Sm und Gd) kristallisieren wie in der Abb.6.1 dargestellt, in der tetragonalen T' - Struktur der mit den Gitterparametern $a = 3,95\text{\AA}$ und $c = 12,07\text{\AA}$ z.B. für Nd_2CuO_4 . Benachbarte CuO_2 -Ebenen sind um $(a/2, a/2, c/2)$ gegeneinander verschoben und durch eine (SE, Ce)-, eine Sauerstoff- sowie eine weitere (SE, Ce)- Schicht von einander getrennt. Es gibt keinen Apex-Sauerstoff. Die O(1)- Atome der CuO_2 -Ebenen und die O(2)- Atome der Sauerstoff-Zwischenlagen sind direkt übereinander geordnet. Das Cu-Atom ist bei $(0, 0, 0)$ von (Gd, Ce)- Atomen an den Positionen $(\pm a/2, \pm a/2, \pm 0,1484c)$ umgeben [65]. Die T' - Struktur ist eng mit der T-Struktur verwandt. Der Unterschied besteht darin, dass in der T- Struktur Apex-Sauerstoff-Ionen vorhanden sind. Dies bedeutet, dass in den beiden Strukturen nur die O(2)-Atome ein unterschiedlicher Platz einnehmen.

Die T' - Struktur ist nur in einem relativ kleinen Bereich (zwischen Pr_2CuO_4 und Gd_2CuO_4) stabil. Für leichtere Selten Erd Atome und für Y ist die T' – Phase nur unter hohen Druck herstellbar. Neutronendiffraktometrie-Daten an Gd_2CuO_4 -Einkristall zeigen Überstrukturen, die sich als Verzerrung der T' - Phase ($Acam$ -Raumgruppe) interpretieren lassen [128]. Aus Pulverdiffraktometrie-Daten an $(Nd,Gd)_2CuO_4$ wurde eine Stabilitätsgrenze für die T' - Phase ermittelt: Ab Gd-Konzentration größer als 0,6 setzt ein struktureller Phasen-Übergang ein, der sich durch eine leichte Drehung der CuO_4 –Plaketten um die zentralen Kupfer-Ionen [128,129] äußert, wie in Abbildung 6.2 dargestellt ist. Die Raum-Gruppe ändert sich dabei von tetragonal $I4/mmm$ zu pseudo- tetragonal $Acam$.

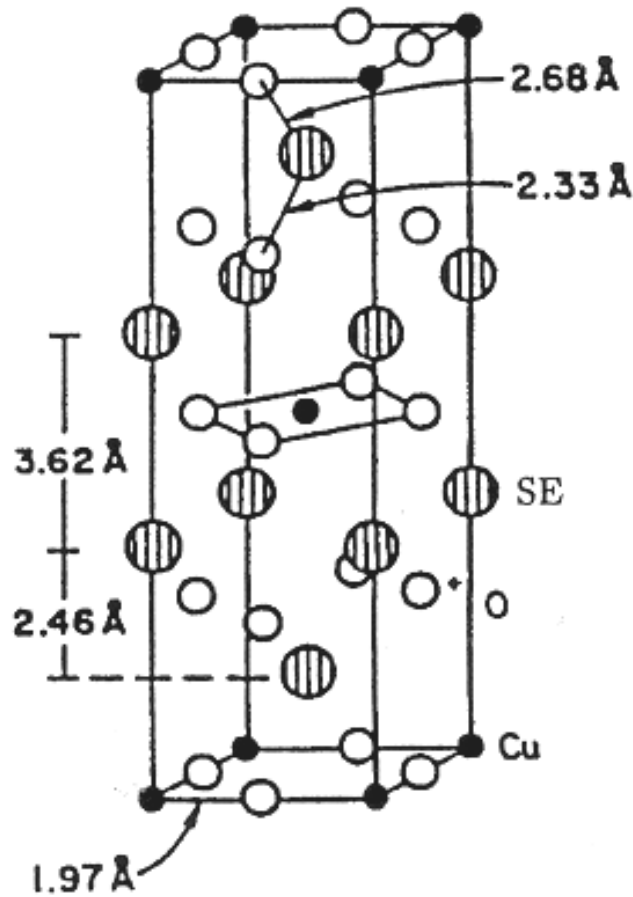


Abb.6.1: Struktur von $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ in der T' -Phase (aus [39])

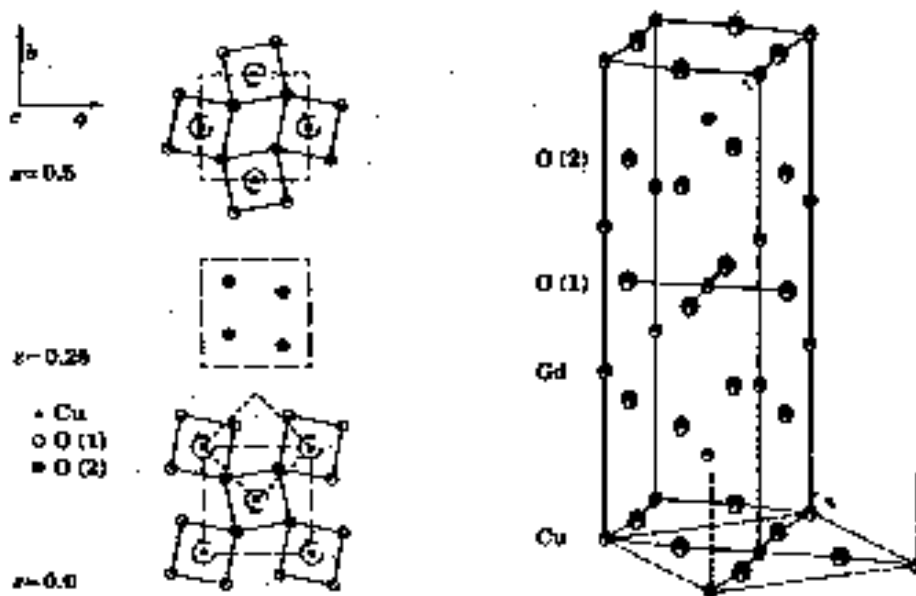


Abb.6.2: Links: Darstellung (schematisch) der Stapelfolge der verzerrten CuO_2 -Ebenen in Gd_2CuO_4 .

Rechts: Darstellung der verzerrten T' -Struktur in der *Acam*-Phase (gestrichelte Linien) (aus [128])

Durch Dotierung mit Cer werden die T'-Verbindungen (mit der Ausnahme von Gd_2CuO_4) supraleitend mit einem maximalen T_c von 25K [66,67]. Interessant bei diesen Verbindungen ist, dass die Ce^{4+} -Ionen die Verbindungen mit Elektronen dotiert. Alle übrigen HTSL sind lochdotiert.

In der Abbildung 6.3 sind die (x, T)-Phasendiagramme der zwei strukturell eng verwandten $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (LSCO) und $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ (NCCO) dargestellt. Bei den beiden Systemen tritt der Antiferromagnetismus, der Metall-Isolator-Übergang und die Supraleitung auf. Die undotierten 214-Verbindungen sind Isolatoren mit einer antiferromagnetischen Ordnung der Cu^{2+} Momente zwischen 250-300K. Durch Dotierung der CuO_2 -Ebenen mit Ladungsträgern wird der Antiferromagnetismus unterdrückt, die beide Systeme werden metallisch und supraleitend mit einer maximalen kritischen Temperatur von 38 K bzw. 25 K bei Konzentrationen von $x = 0,15$.

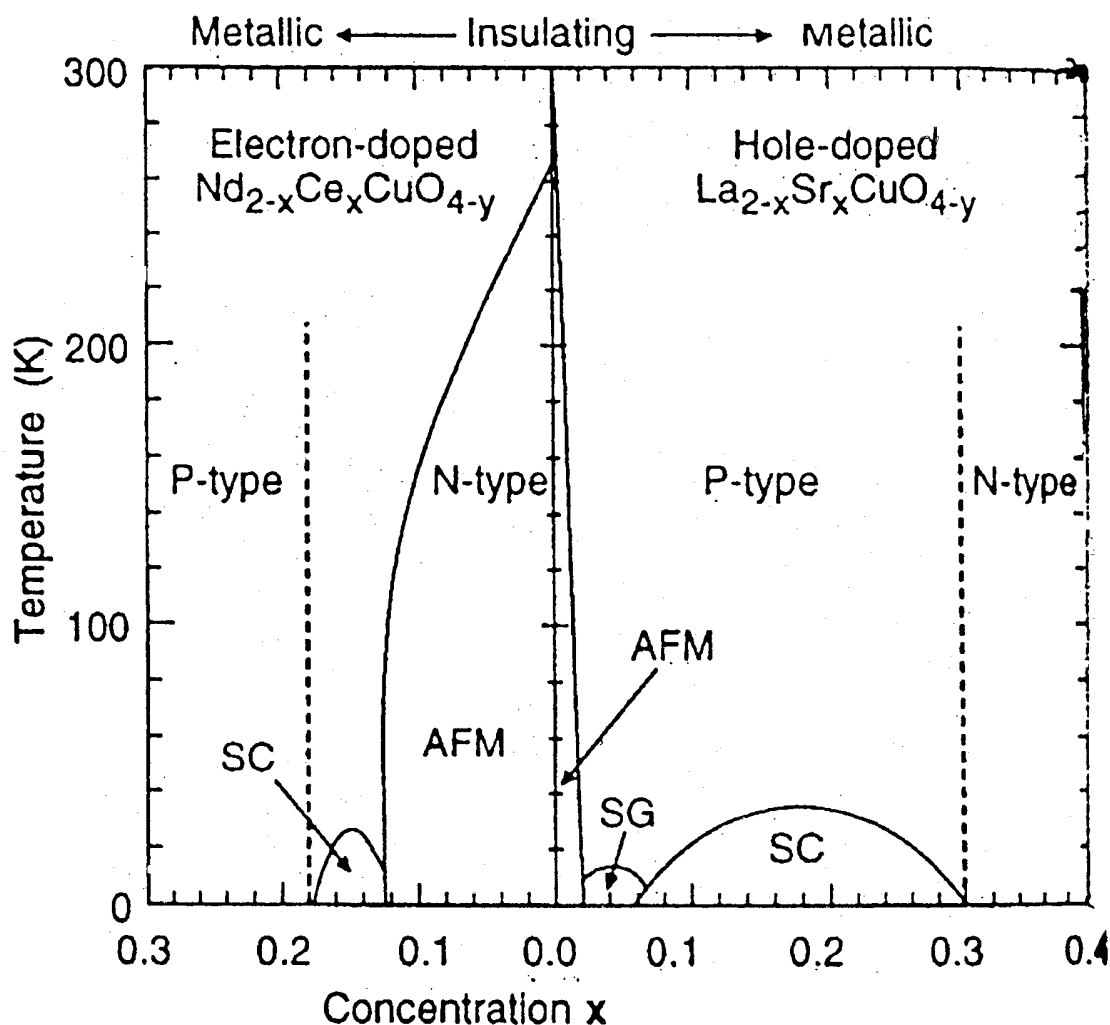


Abb6.3: Elektronisches (x,T)-Phasendiagramm von $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ und $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (aus [39])

Bei den elektronendotierten HTSL tritt die Supraleitung in einem schmalen Bereich im Vergleich zu den lochdotierte HTSL. Bei NCCO ist eine antiferromagnetische Ordnung der Cu-Momente bis zu $x = 0,14$ vorhanden im Gegensatz dazu ist die antiferromagnetische Ordnung bei LSCO ab 0,03 verschwunden. Der Zusammenbruch der antiferromagnetischen

Ordnung im NCCO geht direkt mit dem Eintritt der Supraleitung einher aber im LSCO hat man zuerst eine Spinglas-Phase, bevor die Supraleitung eintritt. Diesen Unterschied ist dem verschiedenartigen Einfluss von Löchern zuzuschreiben. Durch Dotierung der NCCO werden Elektronen mit überwiegend Cu-3d-Charakter zur Verfügung gestellt dadurch wird einen Teil der magnetischen Cu^{2+} -Ionen zu unmagnetischen Cu^{1+} reduziert. Das Spinsystem innerhalb der CuO_2 -Ebenen wird verdünnt, was den antiferromagnetischen Phasenübergang mit steigender Dotierungskonzentration langsam zu tieferen Temperaturen verschiebt. Die Löcher in den LSCO besitzen hingegen einen O 2p-Charakter. Der Spin des Lochs führt bei benachbarten Cu^{2+} -Ionen zu Spinfrustration. Das erklärt, weshalb man nur bei den lochdotierte HTSL eine Spinglas-Phase findet. Oberhalb des supraleitenden Bereichs liegen die beiden Systeme als paramagnetische Metalle vor [68,69,70,71,72].

Die Supraleitung hängt sowohl von der Dotierung mit Ladungsträgern in den CuO_2 -Ebenen, als auch von der Dotierung des Selten-Erd-Platzes ab. Zunehmende Dotierung von $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ mit Gadolinium führt zunächst zur Unterdrückung der Supraleitung. Die Supraleitung verschwindet bei einer Substitution von $\sim 60\%$ völlig. Dies ist dem Phasendiagramm (Abb.6.4) zu entnehmen. Das Phasendiagramm wurde mithilfe von Untersuchungen an Polykristallen aufgestellt [38,39,130,131].

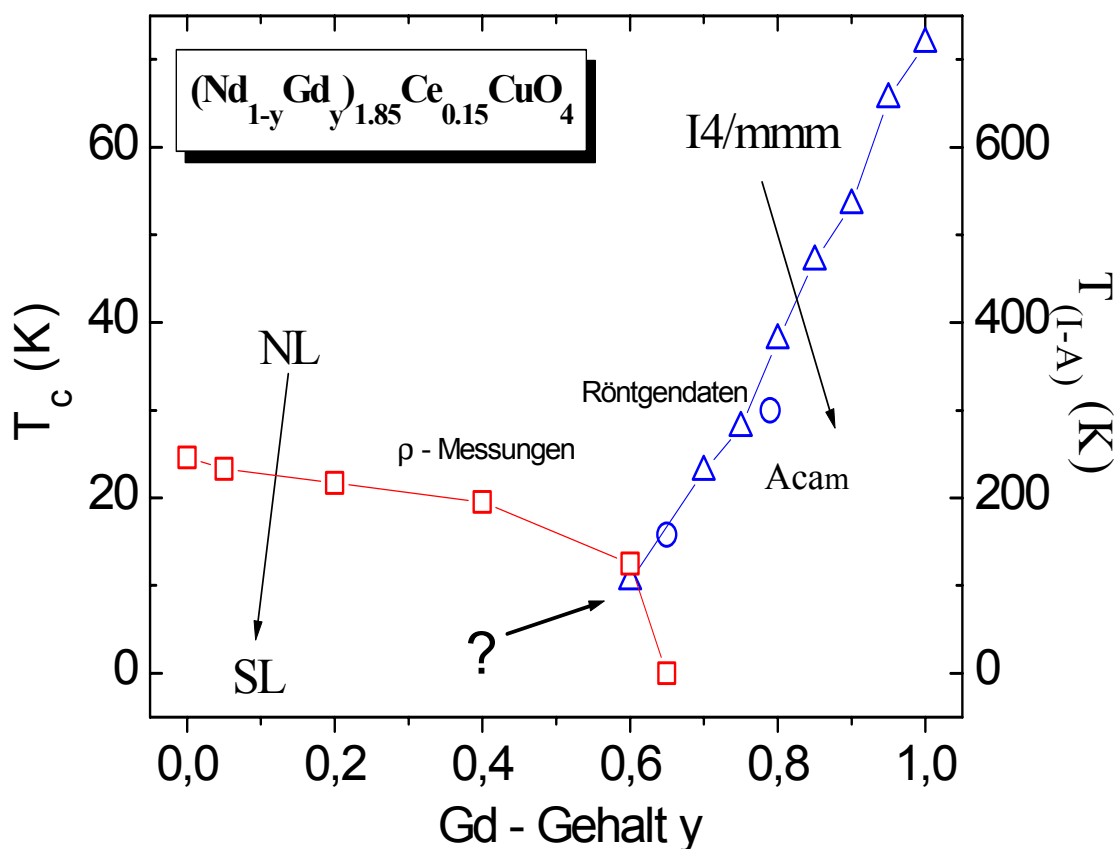


Abb.6.4: Strukturelles und elektronisches Phasendiagramm von $(\text{Nd}_{1-y}\text{Gd}_y)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ (aus [130]). Zwei unterschiedliche Temperaturskalen sind in den Ordinaten rechts und links gekennzeichnet.

6.2. Magnetische Eigenschaften von Verbindungen der T'-Phase

Alle SE_2CuO_4 ($SE = Nd, Pr, Sm, Eu, Gd$) die in der T'-Phase kristallisieren, werden durch die Dotierung mit dem vierwertigen Ce-Ion supraleitend mit der Ausnahme von Gd_2CuO_4 . Die Frage die sich stellt ist: Was ist an Gadolinium besonders? Die supraleitenden Eigenschaften der Hochtemperatursupraleiter sind von CuO_2 -Ebenen geprägt und hängen von den interatomaren Abständen, speziell dem Abstand zwischen den Kupfer und den Sauerstoffatomen ab [122]. Dies wurde von Koinuma et al. [123] belegt. Er hatte eine Verbindung, deren Gitterkonstanten denen von $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$ vergleichbar ist, hergestellt. Dadurch hatte er die CuO -Abstände bei $Gd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$ ausgedehnt in dem er Gd durch das größere La-Ion substituiert hat. Die neu entstandene Verbindung $(Gd_{1/3}La_{2/3})_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$ zeigte eine Sprungtemperatur von 15,7 K.

Als dominante Ursache für das Verschwinden der Supraleitung wird oft der Magnetismus verantwortlich gemacht [124]. Es wurde eine starke anisotrope magnetische Kopplung zwischen den Gadolinium-Momenten und den Kupfer-Momenten, die im Hochtemperaturbereich zu einer schwach ferromagnetischen Struktur der Cu-Spins ($T_N(Cu) \approx 162K$) in der ab-Ebene, und im Tieftemperaturbereich zu einer antiferromagnetischen Ordnung der Cu- und Gd-Momente ($T_N(Cu) \approx 14K$, $T_N(Gd) \approx 3,2K$) führen [125,126].

Festzuhalten also ist, dass es ein Wechselspiel zwischen Supraleitung und Magnetismus bzw. Supraleitung und Struktur existiert. Eine hervorragende Möglichkeit dieses Zusammenspiel zu untersuchen bietet das $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ -System. Die Dotierung mit Ce^{4+} -Ionen führt zur Erhöhung des Ladungsträgergehaltes und zur Verdünnung sowohl des magnetischen Untergitters der CuO_2 -Ebenen durch Abgabe der Elektronen, als auch des magnetischen Nd-Untergitters, denn Nd^{3+} selber nicht einen verschwindenden Gesamt-Spin und damit ein magnetisches Moment besitzt. Durch eine zusätzliche Substitution von Nd^{3+} durch Pr^{3+} ($S = 0$), wird das magnetische Nd-Untergitter weiter verdünnt, ohne dass das magnetische System oder der Ladungsträgergehalt der Kupferoxidebenen verändert wird. Wenn man statt mit Pr^{3+} , mit Gd^{3+} die Nd^{3+} -Ionen substituiert, dann wird der Magnetismus innerhalb des Nd-Untergitters verstärkt, und die Struktur wird wegen der relativ geringen Größe des Gd^{3+} -Ions im Vergleich zum Nd^{3+} -Ion destabilisiert.

Die magnetischen Eigenschaften der T'-Phase von SE_2CuO_4 sind unterschiedlich je nach eingesetzten Seltenen Erden. Die Größe und der Magnetismus der Selten Erden spielen dabei eine nicht zu vernachlässigen Rolle.

6.2.1. Magnetische Struktur von SE_2CuO_4 ($SE = Nd, Pr$)

Die Abbildung 6.5 zeigt die magnetische Struktur von SE_2CuO_4 ($SE = Nd, Pr$) aus [127]. Nd_2CuO_4 zeigt 3 verschiedene magnetische Strukturen, die von der Temperatur abhängig sind. Im Gegensatz dazu hat man beim unmagnetischen Pr nur eine Struktur.

Für den Temperaturbereich $75K < T < T_N = 255 K$ ordnen die Cu^{2+} Momente ähnlich wie bei La_2NiO_4 mit dem Wellenvektor und der Spinvektor parallel zur $[100]$ -Richtung. Ab $T = 75K$ findet eine Spinreorientierung der Cu^{2+} Momente (ähnlich wie bei La_2CuO_4) senkrecht zur $[100]$ -Richtung statt. Die Reorientierung der Cu^{2+} -Spins ist nicht mit einem strukturellen Phasenübergang verbunden. Ab $T = 30K$ beobachtet man eine Spinreorientierung der Cu^{2+} Momente parallel zur $[100]$ -Richtung. Zusätzlich ordnen die Nd^{3+} -Ionen antiferromagnetisch.

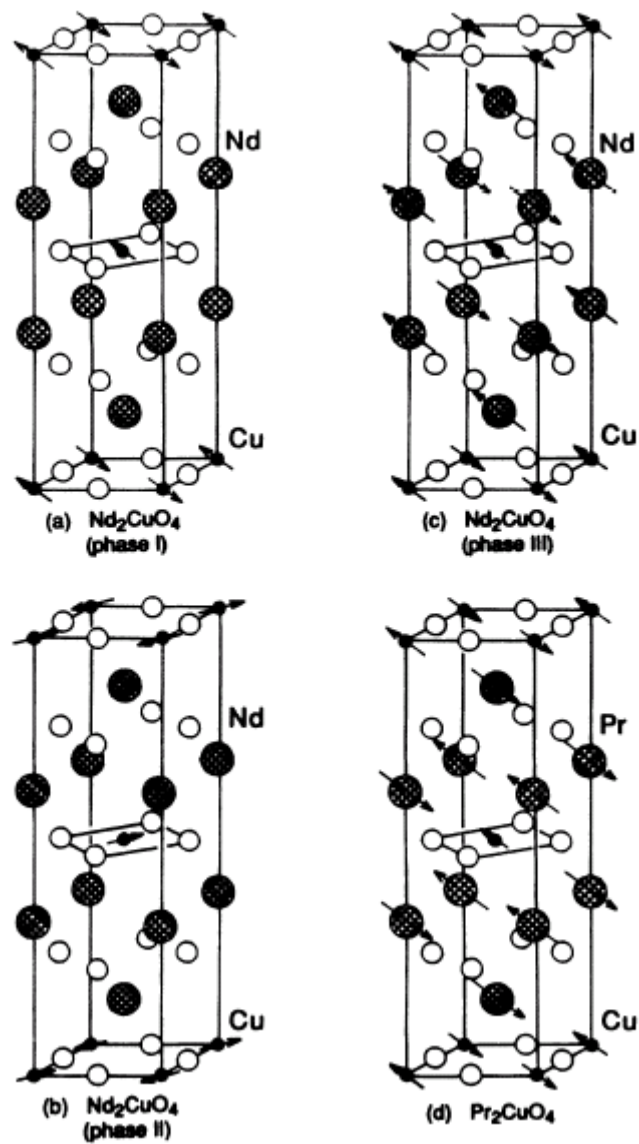


Abb.6.5: Die 3D magnetische Strukturen: (a) Nd_2CuO_4 ($75 < T < T_N$), (b) Nd_2CuO_4 ($30 < T < 75\text{K}$), (c) Nd_2CuO_4 ($T < 30\text{K}$), und Pr_2CuO_4 (aus [127]).

Diese Ordnung der Nd^{3+} -Momente verbleibt bis zu Temperaturen $T \sim 3\text{K}$, wo eine Wechselwirkung der Nd-Nd Spins eintritt.

Die magnetische Struktur der Pr_2CuO_4 ist in Unterschied zu den Nd_2CuO_4 weniger kompliziert. Es wird eine (La_2NiO_4 -Typ) antiferromagnetische Ordnung der Cu^{2+} Momente von $T_N = 255\text{ K}$ bis $0,4\text{ K}$ beobachtet zusätzlich zu der 3 dimensionalen Ordnung der Pr^{3+} Momente.

6.2.2. Magnetische Eigenschaften von dotierten Gd_2CuO_4

Aus Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen an Gd_2CuO_4 weißt man, dass die Cu-Momente antiferromagnetisch bei 260 K ordnen. Zusätzlich entsteht zu dem Antiferromagnetismus eine „out of plan“ schwache ferromagnetische Komponente der Cu-Momente. Diese Ordnung ist mit einer strukturellen Verzerrung verbunden. Die Verzerrung bewirkt aufgrund einer Dzyaloshinski – Morija -Wechselwirkung eine Verkantung des Cu^{2+} -Spins. Aus dieser Verkantung der Cu – Spins resultiert unterhalb der Néel – Temperatur für jede CuO_2 – Ebene ein schwaches ferromagnetisches Moment innerhalb der Ebene. Unter 20 K dominieren Gd-Gd Wechselwirkungen und somit wird der schwache Ferromagnetismus der Cu - Spins unterdrückt [132].

Durch Dotierung mit Ce sinkt die Néel – Temperatur ($\sim 162\text{ K}$ für 15%-Cer-Gehalt) [133]. Für einige Ce – freie $\text{Ln}_{2-y}\text{Ln}'_y\text{CuO}_4$ (Ln bzw. Ln' steht hier für Lanthanid Ionen)-Verbindungen, bei denen das Volumen der entstandene Zelle etwa gleich oder kleiner als das der Gd_2CuO_4 - Zelle ist, tritt ein schwaches ferromagnetische Ordnung des Cu-Spins [134].

Das ist ein Hinweis dafür, dass es eine Korrelation zwischen dem Magnetismus, der Größe der Einheitszelle und der Supraleitung in den Gd-dotierten- $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -System gibt.

Kapitel 7

Züchtung von Gd-dotierten $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$

Für eine erfolgreiche Einkristallzüchtung spielen verschiedene Parameter eine Rolle: die Reaktionstemperatur, die Abkühlrampen und das ausgewählte Flussmittel. Eine große Hilfe zur Einstellung dieser Parameter liefert die Kenntnis der Phasendiagramme. Entscheidend für die Präparation von Einkristallen ist auch die Wahl des Tiegelmaterials oder sogar dessen Form.

7.1. Diskussion des Phasendiagramms

Die Phasendiagramme von $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ und $\text{Pr}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ sind fast identisch [138]. Obwohl für Gd-dotiertes $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ eine weitere Komponente vorhanden ist und weil das Phasendiagramm für Gd-dotiertes $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ nicht bekannt ist, bin ich vom Phasendiagramm von $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ für meine Kristallzüchtung ausgegangen.

Abbildung 7.1 stellt das Phasendiagramm von $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ dar. Es lässt sich ablesen, dass CuO als Flussmittel geeignet ist. Die Auswahl von CuO als Flussmittel hat den Vorteil, dass es eine Schmelzpunktniedrigung bewirkt und die zu bildenden Einkristalle nicht mit Fremdstoffen verunreinigt.

Wenn man sich Abbildung 7.1. ansieht, stellt man fest, dass, wenn man eine Schmelze, die aus 80% at. CuO und 20% at. $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ besteht, von 1300°C abkühlt, sich unterhalb von etwa 1250°C eine Übersättigung der Lösung einstellt. Eine weitere Abkühlung bewirkt den Ausfall von stöchiometrischen $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ -Einkristallen. Die Schmelze wird an CuO weiter angereichert. Damit verschiebt sich der Schmelzpunkt zu niedrigeren Temperaturen. Dieser Vorgang setzt sich entlang der Liquiduskurve fort, solange, bis bei circa 1030°C die eutektische Temperatur erreicht wird. Es findet ein Phasenübergang statt, und die restliche Schmelze geht in $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ und CuO über.

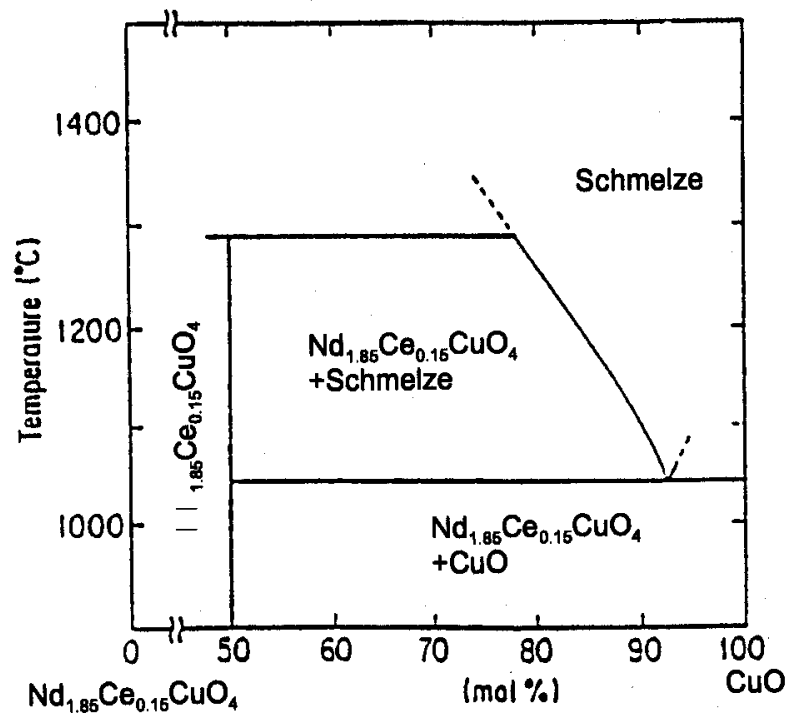


Abb.7.1: Pseudo binäres Phasendiagramm von $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ (nach [149])

Das Phasendiagramm wurde grob von Dr. H. Berg in seiner Dissertation überprüft. Er konnte die angegebenen Temperaturen bestätigen. Ich habe dann versucht, die Temperaturen an Gd-dotiertes $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ anzupassen. Dafür musste ich eigene Versuche mit verschiedenen Gehalten an Flussmitteln, 80% at., 85% at. und 90% at. unternehmen. Ich habe die Tiegel mit den entsprechenden Ansätzen in einem Kastenofen (RA/30 der Firma Nabaterm mit maximaler Temperatur 1300°C) langsam geheizt und durch ein Fenster im Ofen beobachtet. Ab 1160°C wurde in 5°C -Schritten die Ofenklappe geöffnet und der Tiegel geschüttelt, um feststellen zu können, ob die Verbindung homogen geschmolzen ist. Es war zu erkennen, dass mit zunehmendem Gehalt an Flussmittel die Schmelztemperatur erniedrigt wird. Erst beim Erreichen der Liquidustemperatur hat die Schmelze eine Viskosität ähnlich wie Wasser. Die Schmelztemperaturen lagen $\sim 20^\circ\text{C}$ niedriger als die von $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$.

7.2. Einstellung der Parameter zur Einkristallzüchtung

7.2.1. Reaktionstemperatur

Eine erfolgreiche Kristallzüchtung liegt vor, wenn die hergestellten Proben homogen sind und ein maximales T_c erreicht wird. Unglücklicherweise neigt das Material dazu, Ce bereichsweise anzureichern: Mit Hilfe von Neutronenstreuung konnte in T^2 -Kuprat-Kristallen

Clusterbildung nachgewiesen werden [139]. Ein gravierendes Problem bei der Präparation ist die Tendenz zur Ausbildung eines Ce-Gradienten entlang der c-Achse [140,141]. Die Einkristalle wachsen durch Abkühlung in der Schmelze. Mit sinkender Temperatur sinkt die Aufnahmefähigkeit des Materials für Ce, und die Kristalle verarmen so im Laufe ihres Wachstums daran[138].

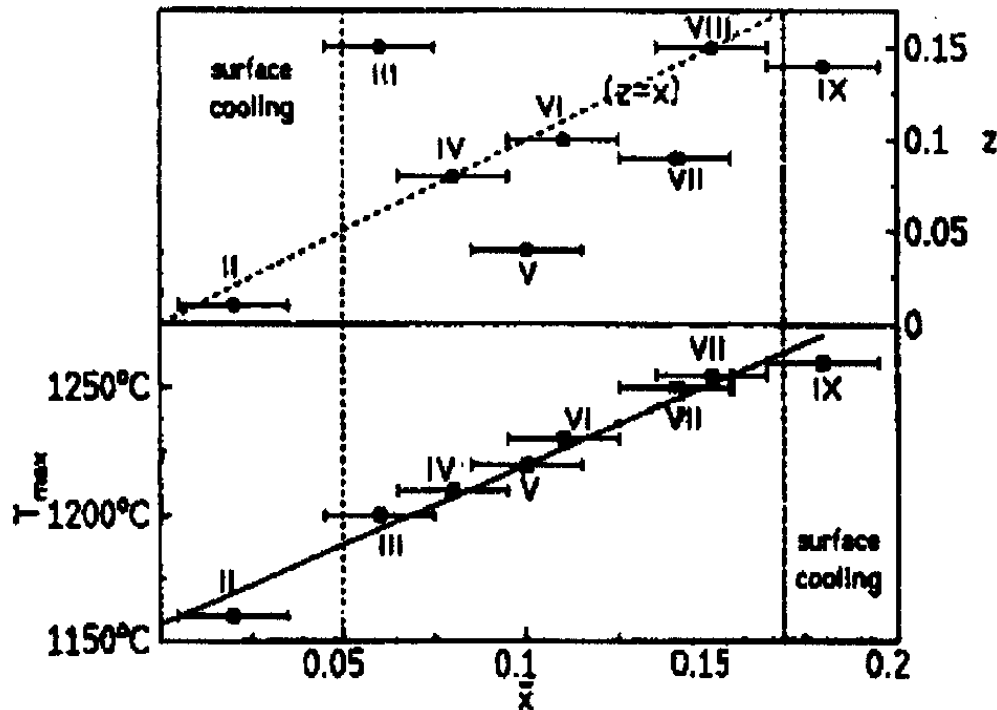


Abb.7.2: Abhängigkeit der mittleren Ce-Konzentration \bar{x} verschiedener Kristallzüchtungs-Experimente von Ce-Konzentration z in der Schmelze (•) und der Maximaltemperatur bei der Einkristallzüchtung(■) (aus [141]).

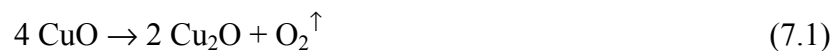
Aus Untersuchungen von M. Brinkmann weiß man, dass die Maximaltemperatur bei der Kristallzüchtung den Ce-Gehalt in den enthaltenen Kristallen bestimmt [141]. Dies bedeutet, dass eine Temperaturabhängigkeit der Ce-Diffusion vorliegt. Diese Ergebnisse sind in der Abbildung 7.2 aufgeführt. Wegen der nahezu identischen Phasendiagramme von $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ und $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ sind diese Befunde auf dotiertes $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ übertragbar. Die in Abbildung 7.2 aufgeführten römischen Zahlen bezeichnen verschiedene Kristallzüchtungsversuche bzw. -Ansätze. Bei dem Ansatz III wurde ein Ce-Gehalt von 0,15 eingewogen, die ausgewählte Maximaltemperatur betrug 1200°C, der gezüchtete Kristall hatte einen durchschnittlichen Ce-Gehalt von 0,08.

Es existiert also eine Korrelation zwischen der ausgewählten Temperatur und dem Ce-Gehalt in den präparierten Proben, ungeachtet des eingewogenen Ce-Anteils. Wenn die Maximaltemperatur niedriger gewählt ist, läuft man die Gefahr eine Probe mit einer niedrigeren Ce-Konzentration als die eingewogene zu bekommen.

7.2.2. Abkühlgeschwindigkeit

Neben der ausgewählten Temperatur spielt die Abkühlrate eine wichtige Rolle für das Gelingen der Kristallzüchtung von elektronendotiertem SE_2CuO_4 . Verschiedene Autoren berichten über eine Abkühlrate zwischen $2^\circ\text{C}/\text{Std.}$ und $10^\circ\text{C}/\text{Std.}$ [141,142,143,145]. Bei zu langsamer Abkühlrate ($< 2^\circ\text{C}/\text{Std.}$) bekommt man keine Kristalle. Das Flussmittel Kupferoxid entweicht durch die Kapillarkräfte aus dem keramischen Tiegel, so dass man nur noch einen polykristallinen Rest im Tiegel hat. Eine zu schnelle Abkühlrate ($> 10^\circ\text{C}/\text{Std.}$) führt nur zur Bildung von winzigen Kristalliten.

Um Kristalle, die nicht durch CuO-Flussmittel überdeckt sind, zu bekommen, ist es wichtig, genügend Gas in der Schmelze einzuschließen, um die Bildung von sogenannten Drüsen zu fördern [141,143]. Das Gas wird eingeschlossen, wenn die Züchtung in einer oxidierenden Atmosphäre verläuft. Bei Temperaturen um 1190°C findet ein Kupfer-Reduktionsprozess nach der Reaktion:



statt.

Die Sauerstoffproduktionsrate nimmt mit zunehmender Temperatur zu. 10% des gesamten eingewogenen Kupferoxids wird bei der Temperatur reduziert [141]. Es bildet sich eine dünne Schicht an der Oberfläche der Schmelze aus, die das Entweichen des Sauerstoffs (aus der CuO-Reduktion) verhindert. Bei zu kleiner Abkühlrate entweicht das ganze Gas und es können sich keine Drüsen bilden. In den Drüsen befinden sich freistehende Kristalle, die am Ende der Züchtung leicht separiert werden können. Um größere Drüsen zu bilden, ist es notwendig, einen Temperaturgradienten im Tiegel zu erzeugen. Die Gasblasen in den Schmelzen wandern zur heißen Seite des Tiegels hin. Ein fünf-Zonenofen der Firma LINN mit einem horizontalen Temperaturgradienten stand für die Einkristallzüchtung zur Verfügung.

Bei einer Abkühlrate zwischen $6^\circ\text{C}/\text{Std.}$ und $8^\circ\text{C}/\text{Std.}$ (abhängig von der erwünschten Stöchiometrie) wurden die größten Einkristalle gezüchtet.

7.2.3. Auswahl des Tiegels

Es muss vermieden werden, dass die Schmelze bei der Flussmittelzüchtung mit dem Tiegelmateriale kontaminiert wird. Ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl des Tiegels ist, dass auch bei hohen Temperaturen der Tiegel gegenüber der Schmelze inert und mechanisch stabil bleibt. Die keramischen Korundtiegel (Al_2O_3) eignen sich am besten zur Erfüllung dieser Ansprüche. Aus Untersuchungen von H.Berg in seiner Dissertation weiß man, dass die gezüchteten Kristalle kein Al enthalten [39].

Die Tiegelform hat auch eine große Bedeutung für das Gelingen der Einkristallzüchtung. Ein zylindrischer Tiegel mit großem Querschnitt ist nicht geeignet zur Züchtung von elektronendotierten Einkristallen. Es können sich keine Drüsen bilden. Günstiger ist es, konische Tiegel zu benutzen. Es können sich größere Gasbläschen und damit auch für die Kristallzüchtung wichtige Drüsen bilden [141,39].

7.2.4. Reduktion der Einkristalle

Die gezüchteten Kristalle sind nicht supraleitend. Damit Supraleitung eintritt, müssen die Kristalle einer Reduktion unterzogen werden. Dies ist möglich, indem man die Kristalle in

einer reduzierenden Atmosphäre ausheizt. Während meiner Diplomarbeit hatte ich Gd-dotierte $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Polykristalle präpariert. Die Supraleitung trat ein, indem ich die Proben im Argon, bei 900°C (12 Stunden) ausgeheizt hatte. Von den Einkristallen der elektronendotierten Hochtemperatursupraleiter ist bekannt, dass sich darin ein Sauerstoffgradient entlang der c-Achse bildet [144]. Die Kristalle werden dadurch in Hinsicht der elektronischen Eigenschaften inhomogen. Weiterhin wurde von verschiedenen Autoren belegt, dass die Dicke der Einkristalle eine Rolle bei der Reduktion spielt. Aus den Kristallen, die dicker als $30\ \mu\text{m}$ sind, kann man nicht mehr den zum Eintritt der Supraleitung gewünschten Sauerstoff entziehen, egal wie lange die Probe ausgeheizt wird [144,145]. Ein weiteres Problem ist, dass als Folge der Kupfer-Abdampfung die Oberfläche der Kristallen nicht mehr glatt, ist und deshalb keine weiteren Messungen an solchen Proben gemacht werden können [39].

Brinkmann et al. haben eine Methode entwickelt, die hilft, die Oberfläche der Kristalle zu schönen und den Sauerstoffausbau gleichmäßig zu erzielen [141]. Die Einkristalle werden während des Ausheizens zwischen zwei polykristallinen Pellets der gleichen Stöchiometrie wie der des Kristalls ausgeheizt. Als Atmosphäre wurde, wie für die Reduktion der Polykristalle [38], Argon verwendet .

7.2.5. Ablauf der Einkristallzüchtung

Unter Verwendung der in Tabelle 7.1 angegebene Chemikalien wurden alle Ansätze $(\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4 + 85\% \text{CuO}$ mit einer Masse von maximal 50g stöchiometrisch eingewogen und etwa eine Stunde lang in einer Porzellanschale homogenisiert.

Chemikalie	Reinheit [%]	Hersteller
Nd_2O_3	>99,9	STREM Chemicals
Gd_2O_3	>99,9	STREM Chemicals
CeO_2	>99,9	STEM Chemicals
CuO	>99,5	MERCK

Tabelle7.1: Auflistung der verwendeten Chemikalien für die $(\text{Nd},\text{Gd})_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ -Einkristallzüchtung

Das homogenisierte Pulver wurde in einen Korund-Tiegel gefüllt, für 36 Stunden bei 950°C kalziniert und anschließend $40\ \text{min}$ in einer Kugelmühle gemahlen. Die letzten beiden Schritte wurden dreimal wiederholt, damit man für die Züchtung ein möglichst homogenes Ausgangsmaterial zur Verfügung hat.

Für die Kristallzüchtung wurde der Tiegel mit dem gemahlene vorreagierten Pulver in einen Ofen gestellt. Der Tiegel wurde dem in Abbildung 7.3 gezeigten Temperaturgang unterworfen.

Nach Abkühlung der Schmelze wurde der Tiegel aufgebrochen und die Kristalle mit einer Pinzette heraus präpariert. Zum Entzug von Sauerstoff mussten die Einkristalle zusätzlich noch in Argon (900°C, 12 bis 14 Stunden je nach Gd-Gehalt) getempert werden.

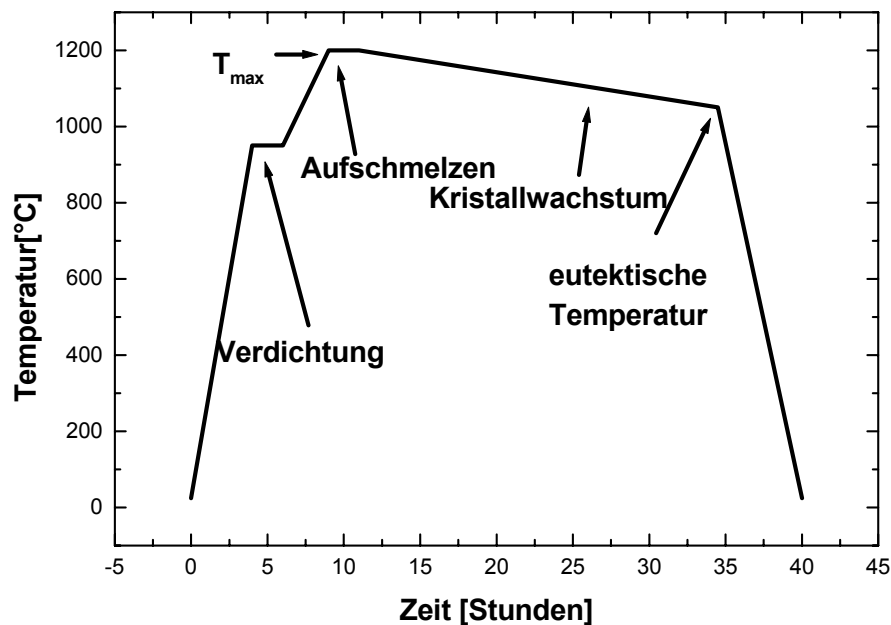


Abb.7.3: Temperaturgang zur Einkristallzüchtung von Gd-dotiertem $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$

7.3. Strukturelle Charakterisierung

Die strukturelle Charakterisierung wurde anhand der Pulver-Röntgendiffraktometrie und EDX-Messungen durchgeführt.

Die Phasenreinheit der Kristalle jedes Ansatzes wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie überprüft. Hierfür wurden die kleinsten Kristalle gemörsert. Es wurde mit minimalen Materialmengen gearbeitet, weil es nicht wünschenswert ist, dass die mühsam gezüchteten Kristalle sofort pulverisiert werden. Man muss deshalb einen größeren Untergrund in den erhaltenen Diffraktogrammen in Kauf nehmen. Abbildung 7.4 zeigt ein Röntgendiffraktogramm eines $(Nd_{0,4}Gd_{0,6})_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$ -Ansatzes. Es lassen sich alle auftretenden Reflexe der T'-Phase zuordnen. Es tritt keine Fremdphase auf. Die Einkristalle sind phasenrein.

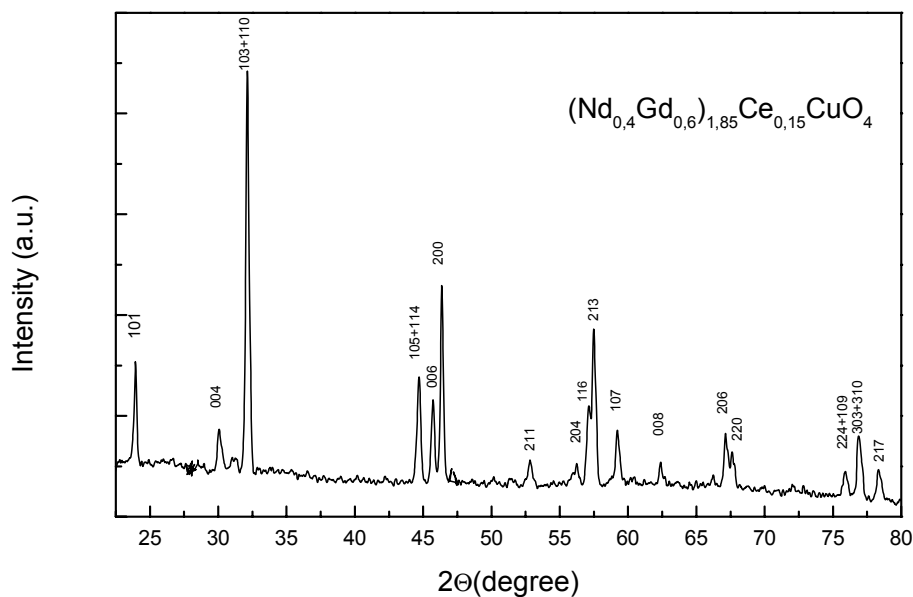


Abb. 7.4: Pulverdiffraktogramm von $(\text{Nd}_{0.4}\text{Gd}_{0.6})_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ -Einkristallen mit indizierten Reflexen

Anhand der EDX-Analyse kann man die Stöchiometrie der Einkristalle bestimmen. Abbildung 7.5 zeigt das EDX-Spektrum einer $(\text{Nd}_{0.4}\text{Gd}_{0.6})_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ - Probe.

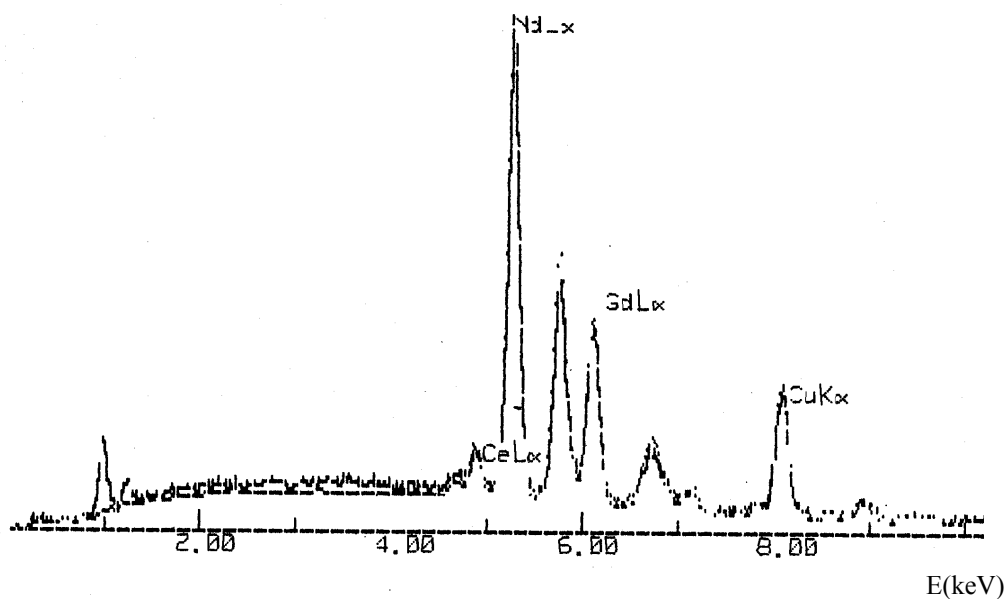


Abb.7.5: EDX-Spektrum eines $(\text{Nd}_{0.4}\text{Gd}_{0.6})_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ -Einkristalls. Aufgetragen ist die detektierte Intensität der Röntgenfluoreszenzstrahlung gegen die Energie.

Die Mittelung der EDX-Ergebnisse von verschiedenen Positionen auf dem Einkristall zeigt, dass man eine gute Übereinstimmung (versehen mit einem statistischen Fehler von 3%) der ermittelten mit der von der Einwaage her erwünschten Stöchiometrie bekommt.

Wie schon in Abschnitt 7.2.1 besprochen, wird der Ce-Gehalt in den Einkristallen von der Maximaltemperatur bei der Einkristallzüchtung bestimmt. Die gute Übereinstimmung der „soll“ und „ist“ Stöchiometrien der Einkristalle zeigt, dass die Parameter für die Einkristallzüchtung richtig gewählt wurden.

7.4. Widerstandsmessung

Neben dem Verschwinden des elektrischen Widerstandes beim Übergang in den supraleitenden Zustand kann man aus dem Verlauf des Widerstandes im normalleitenden Bereich weitere Informationen über die Qualität der hergestellten Proben gewinnen.

Abbildung 7.6 zeigt den temperaturabhängigen spezifischen Widerstand verschiedener Gd-dotierter Einkristalle. Die Messungen wurden innerhalb der *ab*-Ebene gemacht. Dargestellt sind die temperaturabhängigen Widerstände, normiert auf den Widerstand bei der Temperatur $T = 280\text{ K}$.

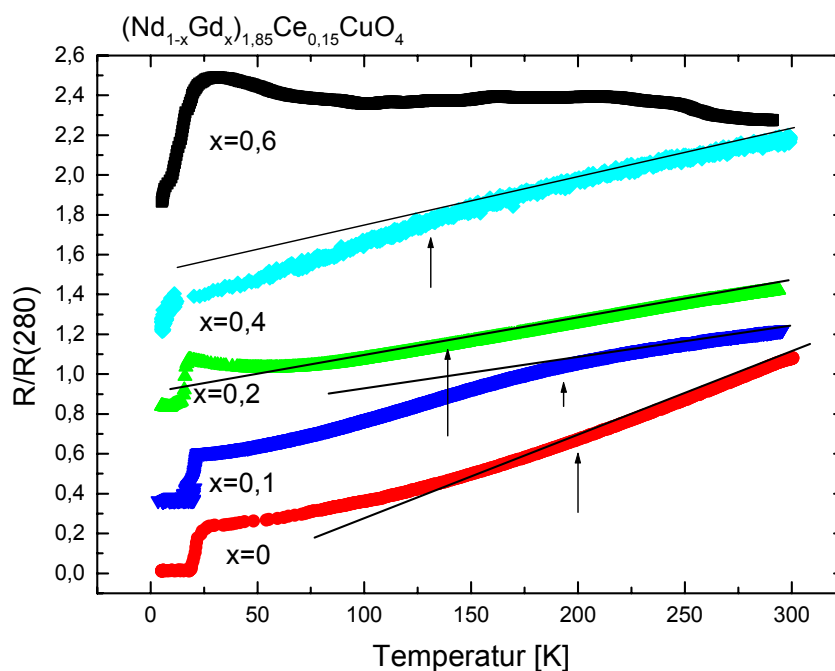


Abb.7.6: Temperaturabhängigkeit des auf $T = 280\text{ K}$ normierten Widerstands $R/R(280)$ von $(\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ -Einkristallen mit $x = 0,0,1,0,2,0,4$ und $0,6$. Um die Übersichtlichkeit zu verbessern, sind die Kurven vertikal verschoben worden. Die Pfeile stellen die T_x dar.

Im normalleitenden Bereich zeigen die Proben eine metallische Leitung mit einem fast linearen Verlauf des elektrischen Widerstandes für $T > 100\text{ K}$. Ab $T \sim 50\text{ K}$ bis zum $T_{c\text{ onset}}$ wird die Kurve flacher.

Mehrere Autoren haben über den In-plane Widerstand von elektronendotierten Hochtemperatur-Supraleitern berichtet [146,147]. Es konnte eine quadratische

Temperaturabhängigkeit des Widerstands über weite Bereiche nachgewiesen werden. Als Erklärung hierfür, wurde eine starke Elektron-Elektron-Streuung postuliert. Aus der Theorie der Fermi-Flüssigkeit weiß man, dass eine quadratische Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands eine Konsequenz der Energie- und Impulserhaltung ist. Es ist auch eine Konsequenz des Pauli-Prinzips in einem drei-dimensionalen System aus Quasi-Teilchen ([146]). Dies ist im Widerspruch zur zweidimensionalen Natur von elektronendotierten Supraleitern. Der Widerspruch wird dadurch aufgelöst, dass man bei höheren Temperaturen eine Abweichung zu dem T^2 -Verlauf beobachtet. Die Relaxationsrate $1/\tau_{ee}$ der Quasiteilchen eines 2D-Systems freier Elektronen kann geschrieben werden als:

$$\frac{1}{\tau_{ee}} = \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \ln\left(\frac{T_F}{T}\right) \quad (7.2)$$

Hierbei bezeichnet $T_F = \varepsilon_B / k_B$ die Fermi-Temperatur. Gleichung (7.2) geht in den Widerstand ein. Der Widerstand lässt sich abschnittsweise beschreiben als:

$$\rho(T) = \rho_0 + A_{ee} T^2 \quad \text{für } T < T_x \quad (7.3)$$

$$\rho(T) = \rho_0 + K \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \ln\left(\frac{T_F}{T}\right) \quad \text{für } T > T_x \quad (7.4)$$

$$\text{wobei } K = A_{ee} T_F^2 \left[\ln\left(\frac{T_F}{T_x}\right) \right]^{-1}$$

A_{ee} ist die Amplitude der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, und T_x ist die Temperatur des Übergangs vom 3D- zum 2D- Verhalten.

Es ist ersichtlich, dass die von mir hergestellten Proben diesem Ansatz gehorchen (siehe Abbildungen 7.7 und 7.8).

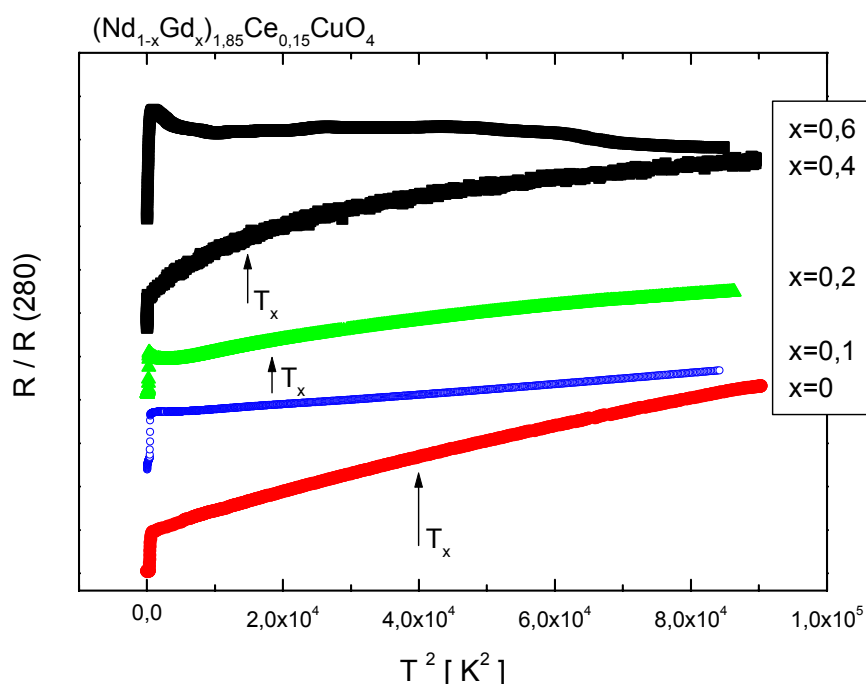


Abb 7.7: Quadratische Temperaturabhängigkeit des auf $T = 280$ K normierten Widerstands $R/R(280)$ von $(\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ -Einkristallen mit $x = 0,0,0,1,0,2,0,4$ und $0,6$. Um die Übersichtlichkeit zu verbessern, sind die Kurven verschoben worden.

In Abbildung 7.7 ist der auf $T = 280$ K normierte Widerstand gegen das Quadrat der Temperatur aufgetragen. Mit zunehmender Gd-Dotierung fällt die Temperatur T_x , oberhalb derer man eine quadratische Temperaturabhängigkeit beobachtet, ab (siehe Tabelle 7.2). Die Probe mit einer Gd-Konzentration von $x = 0,6$ gehorcht diesem Ansatz nicht. Bei einer Temperatur $T \sim 100$ K beobachtet man eine Anomalie an der $R(T)$ -Kurve. Diese Temperatur stimmt mit der Temperatur überein, bei der man einen strukturellen Phasenübergang von tetragonal zu pseudo-tetragonal beobachtet hat (siehe 6.2).

ρ_0 [Ω cm]	Gd-Gehalt	T_x [K]	T_F [K]	A_{ee} [$\Omega\text{cm}/\text{K}^2$]
$2,2 \times 10^{-4}$	0%	200	3400	$1,07 \times 10^{-5}$
$5,3 \times 10^{-4}$	10%	192	4585	$3,6 \times 10^{-6}$
$8,24 \times 10^{-4}$	20%	140	2500	$5,26 \times 10^{-6}$
$2,2 \times 10^{-2}$	40%	130	4000	9×10^{-6}

Tabelle 7.2: Anpassung des gemessenen Widerstands an eine quadratisch bzw. logarithmisch korrigierte Temperaturabhängigkeit.

Abbildung 7.8 stellt den Widerstand in einer Darstellung nach Gleichung (7.4) dar. Mit zunehmendem Gd-Gehalt passt der lineare Fit der Kurven nicht mehr für den Temperaturbereich oberhalb von T_c . Wir beobachten eine gute Übereinstimmung der Kurve mit der logarithmischen Korrektur oberhalb von T_x . Die ermittelten Fermi-Temperaturen an unserer Probe unterscheiden sich von dem in [147] bestimmten Wert $T_F = 3000$ K.

Im Vergleich zu Fermi-Temperaturen von Alkali- und Edelmetallen ($T_F \geq 10^4$ K) erscheinen diese Ergebnisse sehr niedrig, sie sind aber im Hinblick auf die für Kupratsupraleiter typischen geringen Ladungsträgerdichten ($n \approx 10^{21} / \text{cm}^3$) durchaus gerechtfertigt.

Wir haben nun für die (niedrig-)Gd-dotierten Proben ($x \leq 0,2$) eine gute Übereinstimmung der Widerstandskurven mit der $T^2 \ln T$ -Beschreibung über den gesamten Temperaturbereich von 300 K bis 30 K (durchgezogene Linien in Abbildung 7.8) erzielt. Dies steht im Anklang mit der 2D-Natur des Transports in Kupraten für alle Temperaturen. Für hochdotierte Proben (Gd-Gehalt $> 0,2$) steht vermutlich die Abweichung des 2D-Transports für Temperaturen unterhalb 100K in Zusammenhang mit dem Magnetismus des Gadoliniums.

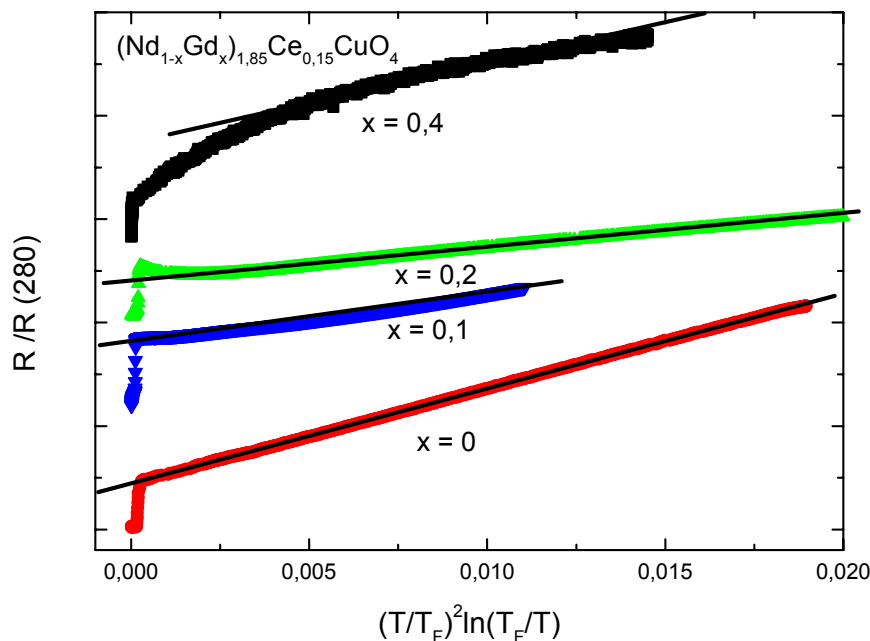


Abb 7.8. :Auftragung des auf $T = 280$ K normierten Widerstands $R/R(280)$ von $(\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ -Einkristallen mit $x = 0,0,1,0,2$ und $0,4$ gegen $(T/T_F)^2 \ln(T_F/T)$. Um die Übersichtlichkeit zu verbessern, sind die Kurven verschoben worden.

7.5. Magnetische Suszeptibilität

Um die supraleitenden Eigenschaften der gezüchteten Einkristalle beurteilen zu können, sind Messungen des Meissner-Effekts notwendig, um das supraleitende Volumen zu bestimmen. Der Flussausstoß in der Meissner-Phase kann nie 100% betragen. Als Folge von z.B. Defekten in den Proben werden beim Einkühlen im Feld Flussschläuche an energetisch bevorzugte Plätze „gepinnt“. Erfahrungsgemäss ist es ratsam, Felder so klein wie möglich zu wählen, damit man weniger Flußquanten hat und somit auch ein schwaches „pinning“. Dadurch wird das wahre supraleitende Volumen des Kristalls abgeschätzt. Das kleinste

mögliche Feld, das erreicht werden konnte bei dem zur Verfügung stehenden SQUID-Magnetometer, betrug 5 Gauss. Wie man in Abbildung 7.9 b) sieht, kann man aus dem „field cooled“ -Signal von der Gd-freien Probe nicht auf Volumen-Supraleitung schließen. Dieselbe Gd-freie Probe wurde bei Feldern von 0,1 und 0,01 Oe gemessen (siehe Abb 7.9a)). Es konnte ein fc-Signal, das einen supraleitenden Volumen-Anteil von 40% und 60% nachwies, ermittelt werden. Ein Messgerät, das die Messungen mit solchen kleinen Feldern ermöglicht, stand mir nicht zur Verfügung. Die SQUID-Messungen an Gd-dotierten Proben zeigen wie für die Gd-freien Proben kein fc-Signal bei Feldern von 8 Gauss, jedoch ein großes zfc-Signal. Das absolute zfc-Signal beinhaltet wegen der winzigen Größe der Kristalle $\sim (0,5 \times 0,6 \times 0,06) \text{ mm}^3$ einen nicht zu vermeidenden Fehler. Da das zfc-Signal groß ist ($> 100\%$ ohne Korrektur für Demagnetisierung), denken wir, dass die untersuchten Proben Volumen-Supraleitern sind¹ [150]. Die Breite des Übergangs, die zwischen 2,5 und 3,5 K liegt, ist ein Hinweis darauf, dass die gezüchteten Einkristalle sehr gute Qualität haben. Die magnetische Suszeptibilitätsmessung der Probe mit einem Gd-Gehalt von 60% zeigt, dass in dieser Probe keine Supraleitung vorhanden ist. Eine schwache Anomalie - charakterisiert durch eine Abweichung des linearen Verlaufs von $1/\chi$ mit der Temperatur - ist ab $T \sim 156 \text{ K}$ vorhanden (siehe Abbildung 7.10). Dies ist ein Hinweis auf eine schwache ferromagnetische Komponente der Cu^{2+} -Momente, hervorgerufen durch die Gd-Momente [125,126,132].

¹ J.M. Tranquada und seine Mitarbeiter haben an $\text{La}_{1,6-x}\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ -Einkristallen gezeigt, dass wenn man einen Schielding-Effekt ($>100\%$ ohne Demagnetisierungskorrektur) misst, man daraus schließen kann, dass man „bulk Superconductivity“ hat.

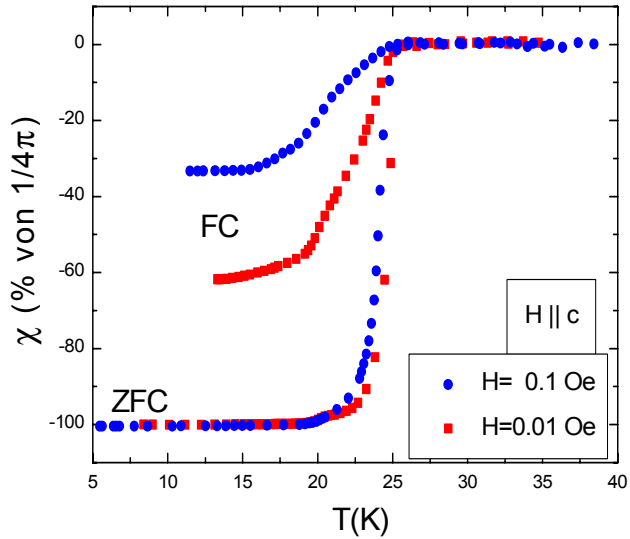


Abb. 7.9:
a) ZFC- und FC-Suszeptibilitäten eines $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ -Einkristalls in kleinen Feldern (aus [39]).

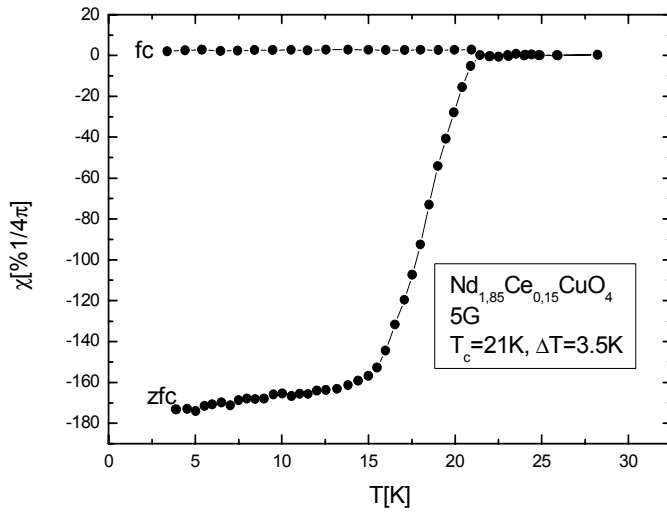


Abb. 7.9:
b) ZFC- und FC-Suszeptibilitäten eines $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ -Einkristalls in einem Feld vom 5 Gauss

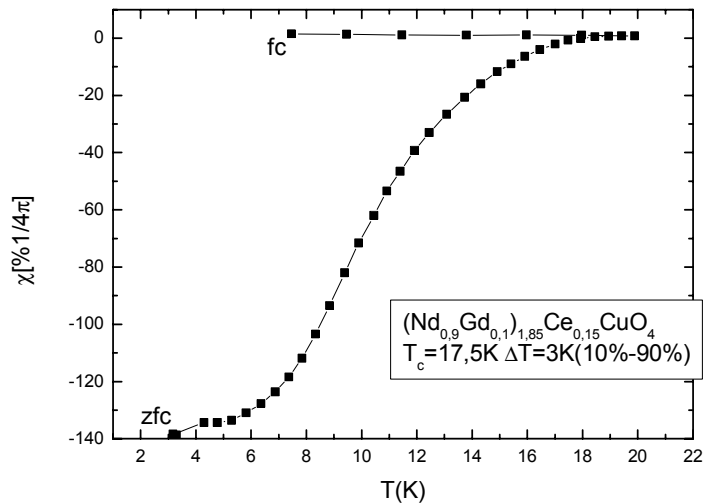


Abb. 7.9:
c) ZFC- und FC-Suszeptibilitäten eines $(\text{Nd}_{0,9}\text{Gd}_{0,1})_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ -Einkristalls in einem Feld vom 8 Gauss

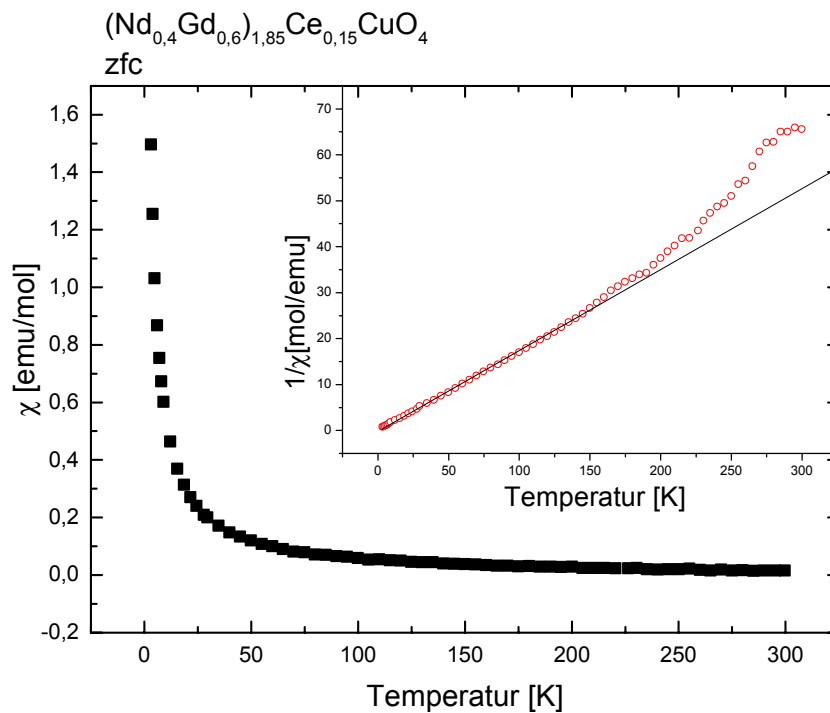


Abb.7.10: ZFC-Suszeptibilität des $(\text{Nd}_{0,4}\text{Gd}_{0,6})_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ -Einkristalls. Das Inset zeigt die temperaturabhängige inverse Suszeptibilität.

Diskussion:

Das Gelingen der Einkristallzüchtung im Gd-dotierten $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ -System ist von verschiedenen präparativen Parametern abhängig. Die Reaktionstemperatur bei der Züchtung spielt eine wichtige Rolle. Eine Abweichung um $\pm 5^\circ\text{C}$ von der idealen Temperatur führt zur Züchtung von Kristallen, die fest am Flussmittel sitzen und nicht separiert werden können, oder führt zur vollständigen Verdampfung des CuO Flussmittels aus dem Tiegel, so dass nur noch ein polykristalliner Rest im Tiegel bleibt. Die gleiche Wirkung hat auch eine zu langsame oder zu schnelle Abkühlrate für die Präparation. Die Form des Tiegels ist auch nicht zu vernachlässigen. Die Abstimmung aller dieser voneinander abhängigen Parameter stellt eine Herausforderung dar.

Aus Messungen des elektrischen Widerstands und der Suszeptibilität ist bestätigt, dass die gezüchteten Proben phasenreine Einkristalle sind mit einem relativ großen supraleitenden Volumenanteil. Der Sauerstoffgehalt, der die physikalischen Eigenschaften des Systems stark beeinflusst, wurde nach dem beschriebenen Verfahren ziemlich gut eingestellt. Mehrere Autoren haben festgestellt, dass $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ dann supraleitend ist, wenn der Sauerstoff-Defizit zwischen 0,008 und 0,02 liegt [152,153].

Es ist mir gelungen, $(\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ -Einkristalle bis zu einem Gehalt von $x = 0,6$ zu züchten. Hierdurch ist es erstmals möglich, Phasenseparation in diesem System zu studieren [148].

Kapitel 8

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Proben (Polykristalle und Einkristalle) der Verbindung $SE_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($SE = Pr, Nd$) hergestellt und unter strukturellen und elektronischen Fragestellungen charakterisiert. Einen weiteren Schwerpunkt bilden die ungewöhnlichen Eigenschaften der elektronendotierten Hochtemperatursupraleiter $(Nd_{1-x}Gd_x)_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$, die von einem subtilen Wechselspiel der magnetischen, strukturellen und elektronischen Freiheitsgrade entscheidend geprägt werden.

Die Untersuchung des Systems $SE_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($SE = Pr, Nd$) ist besonders interessant, weil man dadurch eine Aufklärung über den Zusammenhang zwischen der Streifenordnung und die Struktur erzielen kann. Dabei ist es wichtig, phasenreine und homogene Proben zu präparieren. Ähnlich wie bei der Darstellung polykristalliner Kuprat-Hochtemperatursupraleiter basiert auch die Synthese der Nickelate auf einer Standard-Pulverreaktion. Es wurden Reaktionsparameter ermittelt, die dazu führen, dass man phasenreine Proben in einem weiten Strontium-Konzentrationsbereich bis $x \approx 0,7$ erhält. Die Darstellung von $SE_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($SE = Pr, Nd$) ist nicht unproblematisch. Die Nickelate neigen stark dazu, Sauerstoffdefekte auszubilden. Es können sowohl Sauerstofffehlstellen entstehen als auch zusätzlicher Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen in die Struktur eingebaut werden. Die Sauerstoffdefekte beeinflussen den Ladungsträgergehalt der Proben. Überschusssauerstoff wird hauptsächlich bei Proben mit einer Sr-Konzentration $x < 0,4$ festgestellt. Bei diesen Proben wurde der Sauerstoffgehalt mittels röntgendiffraktometrischer Untersuchungen kontrolliert. Anhand von *in-situ*-Messungen der Gitterkonstanten konnte der Sauerstoffabbau in den Proben überwacht und verfolgt werden. Die erfolgreiche Reduktion der Proben wurde in einer sehr stark reduzierenden Atmosphäre, die aus einem Gas-Gemisch von CO/CO_2 besteht, erreicht. Es konnten dadurch stöchiometrische Proben hergestellt werden.

Anhand der Röntgendiffraktometrie-Daten wurde festgestellt, dass die Proben phasenrein sind. Die Linienbreite entspricht nahezu der experimentelle Auflösung, was ein Indiz für eine homogene Kationenverteilung ist. Durch Widerstandsmessungen wurde die hohe Homogenität der Ladungsträgerdotierung im Spezialfall der Strontium-Dotierung $x = 1/3$ bestätigt. Es zeigen sich deutliche Auswirkungen der Streifenordnung, die bei dieser speziellen Dotierung zu besonders ausgeprägter Anomalien makroskopischer Eigenschaften führen. Bei geringerer ($x = 0,3$ bzw. $0,2$) Dotierung im $Pr_{2-x}Sr_xNiO_4$ bzw. $Nd_{2-x}Sr_xNiO_4$ ergaben sich auch aus Widerstandsmessdaten Belege von Phasenübergänge. Dies zeigt, dass die kleineren Selten-Erden (Pr, Nd) zur Stabilisierung der Ladungsordnung führen.

Das Studium der Struktur von $SE_{2-x}Sr_xNiO_4$ als Funktion der Konzentration und der Temperatur zeigt, dass die tetragonale K_2NiF_4 - Struktur bei Raumtemperatur nur einen für Sr-

Gehalt von $x_{pt} \geq 0,397$ für Praesodym bzw. $x > 0,6$ für Neodym vorliegt. Für niedrigere Konzentrationen als 0,397 bzw. 0,6 liegt $SE_{2-x}Sr_xNiO_4$ bei Raumtemperatur in einer orthorhombisch verzerrten Struktur vor. Die wesentlichsten strukturellen Änderungen bei der kontinuierlichen Hochtemperatur-Phasenumwandlung zwischen der tetragonalen und der orthorhombischen Phase drücken sich durch ein Verkippen der NiO_6 -Oktaeder aus. Die Verkippung der Oktaeder führt zu Änderungen der thermischen Ausdehnung der Gitterkonstanten a und b. Der Phasenübergang wird durch Bindungslängenfehlanspassung zwischen dem (SE-O)- und dem (Ni-O)- Untergitter verursacht. Das (SE-O)-Untergitter übt auf (Ni-O)-Bindungen Druck aus. Da der Gitterdruck mit fallender Temperatur verstärkt wird, kommt es zum Übergang in die orthorhombische Phase. Durch die Dotierung der NiO_2 -Ebenen mit Löcher wird eine verbesserte Anpassung der (Ni-O)-Bindung an die Struktur erreicht. Die formale Nickel Valenz wird erreicht. Mit anwachsender Ladungsträgerdotierung wird die tetragonale Phase stabilisiert. Das äußert sich durch eine Verringerung der Übergangstemperatur der HT-Umwandlung mit steigender Strontium-Konzentration.

Neben dem Hochtemperaturübergang tritt in $Nd_{2-x}Sr_xNiO_4$ noch ein diskontinuierlicher Übergang in eine Tieftemperatur-Phase auf. In $Pr_{2-x}Sr_xNiO_4$ tritt ein dieser Phasenübergang in der Tieftemperatur-Phase bis zu einem Dotierungsgrad $x \sim 0,15$ auf. Für $x > 0,15$ wird ein kontinuierlicher Phasenübergang beobachtet. Anders als bei $Nd_{2-x}Sr_xNiO_4$ und $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ steigt die Temperatur der Phasenübergang mit anwachsender Strontium-Konzentration bei $Pr_{2-x}Sr_xNiO_4$ für $x > 0,15$. Die Ursache des merkwürdigen Verhaltens in $Pr_{2-x}Sr_xNiO_4$ kann die Hybridisierung der 4f-Orbitale des Pr-Ions mit den 2p-Orbitale des O-Ions, die mit einer 4+ Valenz des Pr-Ions verbunden ist, zugeschrieben werden.

Aus Widerstandsmessungen könnte ein Hinweis von Ladungsordnung ermittelt werden. Aus Daten von $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ weiß man, dass aus der Auftragung der logarithmischen Steigung des spezifischen Widerstands gegen der Temperatur treten Anomalien auf, die mit (± 5 K) der ermittelten Werte der Ladungsordnung aus Neutronendiffraktometrie übereinstimmen. Für $0,2 \leq x \leq 0,5$ haben wir bei $SE_{2-x}Sr_xNiO_4$ (SE = Pr, Nd) Ladungsordnungen ermitteln können. Röntgenstreuexperimente² an $SE_{5/3}Sr_{1/3}NiO_4$ -Einkristallen (SE = Pr, Nd) bestätigen diese Werte.

Obwohl die von mir hergestellten Proben eine orthorhombische Struktur zeigen, sind Anomalien beobachtet worden, die einen Hinweis auf statische Streifenordnung geben. Das zeigt, dass die LTO-Phase nicht mit den dynamischen Streifen zusammenhängt, wie man aus Messungen an Lanthan-Kupraten und Lanthan-Nickelaten zuerst geschlossen hatte.

Das System $(SE, Ce)_2CuO_4$ bietet bei Gd-Dotierung einerseits die Möglichkeit, die Unterdrückung der Supraleitung beim Einsetzen einer Verzerrung der CuO_2 -Ebene zu studieren, und andererseits das Einsetzen der Spin- bzw. Ladungsordnungsmodulation zu untersuchen. Da es für ein umfassendes Verständnis notwendig ist, Einkristalle zu züchten, wurden die Präparations-Parameter für die Schmelzlösungszüchtung dieses Systems ermittelt. Die erfolgreiche Einkristallzüchtung hängt von einer Vielzahl von präparativen Parametern ab. Sie erwies sich als sehr aufwendig. Die maximale Temperatur bei der Kristallzüchtung und die Temperatur des Reduktionsvorgangs müssen praktisch individuell für jede Stöchiometrie eingestellt werden. Die hergestellten Einkristalle der Stöchiometrie $(Nd_{1-x}Gd_x)_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$ wurden Mithilfe der Röntgendiffraktometrie, EDX-Messung,

² Einkristalle der Stöchiometrie $Pr_{5/3}Sr_{1/3}NiO_4$ und $Nd_{5/3}Sr_{1/3}NiO_4$ wurden von mir und Dr. M. Huecker an der Universität de Paris-Sud hergestellt. Dr. M. Huecker führt Einkristallröntgendiffraktometrie an diesen Proben durch. Er konnte eine Ladungsordnungstemperatur nachweisen, die im Rahmen der Fehler mit der von mir anhand von Widerstandsmessungen ermittelten übereinstimmt.

Widerstands- und Suszeptibilitätsmessungen charakterisiert. Die Ergebnisse belegen eine Phasenreinheit, eine gute Homogenität und gute supraleitende Eigenschaften der gezüchteten Kristalle. Bei einem Gd-Gehalt von 60% konnte man anhand von Widerstandsmessungen eine Anomalie feststellen, die mit der Temperatur, bei der man einen Phasenübergang von tetragonal zu pseudo-tetragonal beobachtet hat, übereinstimmt.

Literatur:

- [1] S.W. Cheong et al., Physical Review B 49,7088 (1994)
- [2] S.H. Han, M.B. Maple, Z. Fisk, S.W. Cheong et al., Physical Review B 52, 1347 (1995)
- [3] Y. Takeda et al., Material Research Bulletin 25, 293(1990)
- [4] Gopalakrishnan et al., Journal of Solid State Chemistry 22, 145 (1977)
- [5] S. C. Chen et al., Journal of Solid State Chemistry 105, 444 (1993)
- [6] R.J. Cava et al., Physical Review B 43, 1229 (1991)
- [7] T. Strangfeld et al., Physica C 183, 1 (1991)
- [8] M. Kato et al., Journal of Physical Society of Japan 60, 1994 (1991)
- [9] J. Beille et al., Physica B 146,307 (1987)
- [10] D.J. Buttrey et al., Journal of Solid State Chemistry 74, 233 (1988)
- [11] D.E. Rice and D. J Buttrey, Journal of Solid State Chemistry 105,197 (1993)
- [12] N.J.Poirot et al., The European Physical Journal B 2, 469 (1998)
- [13] J. Rodriguez-Carjaval et al., Journal of Physics Condensed Matter 3, 3215 (1991)
- [14] J.M. Tranquada et al., Physical Review B 50, 6340 (1994)
- [15] J.M. Tranquada, D.J. Buttrey und E. Rice, Physical Review Letters 70,445 (1993)
- [16] H. Tamura et al., Physica C 216, 83 (1993)
- [17] T. Kajitani et al., Journal of Physical Society of Japan 58, 3616 (1989)
- [18] M. Braden Dissertation, Universität zu Köln 1992
- [19] J. D. Schirber et al., Physica C 152, 121 (1988)
- [20] J.D. Jorgensen et al., Physical Review B 40, 2187 (1989)
- [21] J.M. Tranquada et al., Nature 375, 561 (1995)
- [22] M.T. Fernandez-Diaz et al., Solid State Ionics 63-5 (sep 1993)
- [23] F.Allancon, PhD Thesis, Université d' Orleans 1995
- [24] Sreedhar et J.M Honig, J. Solid. State Chem. 111 (1994) 147-150

- [25] Oliver Fried, Diplomarbeit Universität zu Köln (1998)
- [26] Radaelli et al., Physical Review B 49,4163 (1994)
- [27] B.V. Grande et al., Zeitschrift für Anorganische und allgemeine Chemie 428, 120 (19779)
- [28] M.T. Fernandez, et al., Z. Phys. Condens. Matter. 82, 275 (1991)
- [29] C. N. Rao et al., J. Solid State Chemistry 72, (1988) 14
- [30] H. Tagaki et al., Physical Review B 40 (1989) 2254
- [31] G. Demazeau et al., J. Solid State Chemistry 18 (1976) 159
- [32] K. Ishikawa et al., Bull. Soc. Jpn. 59(1986) 703
- [33] L.F. Mattheiss , Physical Review Letters 58 (1987) 1028
- [34] G.Y. Guo and W. M. Temmerman, J. Phys. C 21 (1988) L803; *ibid.*, Phys. Rev. B 40 (1989) 285
- [35] B. Büchner, Dissertation Universität zu Köln (1994)
- [36] M. Cramm, Diplomarbeit Universität zu Köln (1991)
- [37] H. Schildknecht, Zonenschmelzen Verlag Chemie (1964)
- [38] S. Ananga , Diplomarbeit Universität zu Köln (1995)
- [39] H. Berg, Dissertation Universität zu Köln (1999)
- [40] C. Kriebel, Dissertation Universität zu Köln (1994)
- [41] U. Ammerahl, Dissertation Universität zu Köln (2000)
- [42] W. G. Pfann ,Trans. AIME 194, 747 (1952)
- [43] W. G. Pfann, Zone Melting, Wiley (1958)
- [44] C. N. R. Rao et al., J.Solid State Chem.51, 266 (1984)
- [45] S. Uhlenbruck, Dissertation Universität zu Köln (2000)
- [46] Ch. Mortimer, Chemie, 5. Aufl. Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987, S. 484 ff.
- [47] W. Koshibae et al., Physical Review B 50, 3767 (1994)
- [48]M. Braden et al., Physical Review B 47, 12288 (1993)
- [49] O. Hoffels, Diplomarbeit Universität zu Köln (1991)

- [50] M. Cramm, Dissertation Universität zu Köln (1999)
- [51] J. Rodriguez- Carjaval, M T Fernandez, J L Martinez, *J. Phys. Condens. Matter* 3 (1991) 3215-3234.
- [52] M. Medarde J. Rodriguez-Carjaval, *Zeitschrift für Physik B* 102, 307-315 (1997)
- [53] W. Schnelle et al., *Physical Review B* 54, 9970 (1996)
- [54] M. Kriener, Diplomarbeit Universität zu Köln (2001)
- [55] M. Couzi, *Journal de Physique I* 1 (1991) 743-758
- [56] R. J. Birgeneau et al., *Physical Review Letters* 59, 1329 (1987)
- [57] Freltoft et al., *Physical Review B* 44, 5046 (1991)
- [58] Metha and P.J. Heaney, *Physical Review B* 49 , 563 (1994)
- [59] K. Ishikawa et al., *Journal of Solid State chemistry* 131, 275-281 (1997)
- [60] Sreedhar et al., *Journal Solid State Chemistry* 110, 208 (1994)
- [61] Zhang und Greenblatt, *J. Solid State Chemistry* 117, 236 (1995)
- [62] K. K. Singh et al., *Journal Solid State Chemistry* 52, 254 (1984)
- [63] M. Guillaume et al., *Zeitschrift für Physik B* 90, 13-17 (1993)
- [64] H. Tamura et al., *Physica C* 216, 83 (1983)
- [65] Frank Gollnik, Dissertation Universität Tübingen (1997)
- [66] Y. Tokura et al., *Nature* 337, 345 (1989)
- [67] H. Takagi et al., *Physical Review Letters* 62, 1197 (1989)
- [68] M. Alexander et al., *Physical Review B* 43, 333 (1991)
- [69] J. M. Tranquada et al., *Nature* 337 720 (1989)
- [70] G. Liang et al., *Physical Review B* 51, 1258 (1995)
- [71] N. Kosugi et al., *Physical Review B* 41, 131 (1990)
- [72] E. Maiser, Dissertation Forschungszentrum Karlsruhe (1998)
- [73] A. L. Efros und B. I. Shklovskii, *J. Phys. C : Solid State Phys.* 8, L 49 (1975)
- [74] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor & Francis LTD, London, (1974) S. 35

- [75] E. Lai und R.J. Gooding, *Physical Review* B57,1498 (1998)
- [76] D. Bhattacharya, A. Chakarborty und H. S. Maiti, *J. Phys.: Condens. Matter* 11,5845 (1999)
- [77] G. Jakob, F. Martin, W. Westerburg und H. Adrian, *Physical Review B* 57, 10252 (1998)
- [78] N. W. Ahscroft und N.D. Mermin, *Solid State Physics, International Edition*, Saunders College Publishing, 1976, S.626
- [79] R. Fehrenbacher und T.M. Rice, *Physical Review Letters* 70, 22(1993) 3471
- [80] J.E. Verwey and P. W. Haayman, *Physica* 8, 979 (1941)
- [81] L. Degiorgi P.Wachter and D.Ihle, *Physical Review B* 35, 9259 (1987)
- [82] D. Ihle and Lorenz, *J. Phys. C* 18, L647 (1985); 19, 5239 (1986)
- [83] Xiang-Xin Bi and Peter C. Eklund, *Physical Review Letters* Vol.70 S.2625 (1993)
- [84] V. I. Anisimov and M .A. Korotin J. Zaanen ,O. K. Andersen, *Physical Review Letters* Vol.68 S. 345 (1992)
- [85] J.M. Tranquada published in *Neutron Scattering of copper oxide superconductors* edited by A. Furrer (Kluver, Dordrecht, the Netherlands)
- [86] B.V. Grande et al., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 428,120 (1977)
- [87] X. Battle et al., *Physical Review B* 45, 2830 (1992)
- [88] D. Axe et al., *Physical Review Letters* 62 , 2571 (1989)
- [89] X. Obradors et al., *Physical Review B* 43, 10451 (1991)
- [90] I. D. Brown, *Z. Kristallographie* 199 (1992) 255
- [91] Bruno Predel, *Heterogene Gleichgewichte*, Steinkopff, Darmstadt, 1982
- [92] Z. Hiroi et al., *Physical Review B* 41 (1990) 11665-11668
- [93] L.C. Otero-Diaz et al., *J. Solid State Chemistry* 97 (1992) 443-451
- [94] A. Demourgues et al., *J. Solid State Chem.* 106 (1993) 330-338
- [95] V. Sachan et al., *Physical Review B* 51 (18), 12742 (1995)
- [96] J.M, Tranquada et al., *Physical Review B* 52 (5), 3581 (1995)
- [97] F.Gervais et al., *Physical Review B* 37 (1988) 9364

- [98] C.H. Chen et al., Physical Review Letters 71, (1993) 2461-2464
- [99] Korneel Pijnenburg, a classical model for Stripe correlations in cuprate superconductors (1996)
- [100] W. O. Putika et al., Physical Review Letters 68, 538 (1992)
- [101] V. J. Emery and S.A. Kivelson , Physica C 209 , 597 (1993)
- [102] V. J. Emery and S.A. Kivelson , Physica C 235-240 , 189 (1994)
- [103] V. J. Emery and S.A. Kivelson and H. Q. Lin, Physical Review Letters 64, 475 (1990)
- [104] H.J. Schulz, J. Phys. 50, 2833 (1989)
- [105] J. Zaanen und Gunnarson, Physical Review B 40, 7391, (1989)
- [106] D.Poilblanc and T.M.Rice, Physical Review B 39 ,9749(1989)
- [107] M. Kato et al., J. Phys. Soc. Jpn. 59, 1047 (1990)
- [108] J.A. Verges et al., Physical Review B 43 ,6099(1991)
- [109] M.Innui et al., Physical Review B 44,4415 (1991)
- [110] S.M. Hayden et al., Physical Review Letters 68,1061 (1992)
- [111] K. Yamada et al., Physica C 221,355 (1994)
- [112] Chaillout et al., Physica C 158 (1989) 183
- [113] Chaillout et al., Physica C 170 (1990) 87
- [114]B.O. Wells et al., Z. Phys. B 100 (1996) 535
- [115] A. P. Ramirez et al., Physical Review Letters 76(3), 447 (1996)
- [116] Tranquada et al., Physical Review B 54 (17),12318 (1996)
- [117] Wochner et al., cond-mat /9706261 (1997)
- [118] Tranquada et al., Physical Review B 55(10), R6113 (1997)
- [119] Cheong et al., Physical Review Letters 67 (1991) 1791
- [120] J. M. Tranquada, preprint
- [121] B. Dabrowski et al., Physica C 162-164, 99 (1989)
- [122] Y. Tokura, Physica C 185-189, 174-179 (1991)

- [123] H. Koinuma, M. Yoshimoto, T. Hashimoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 184, 183-187 (1991)
- [124] Y. Nagata, T. Okamoto, N. Suzuki, *Physica C* 185-189, 1109-1110 (1991)
- [125] G.H. Hwang, J.H. Shieh, H.C. Ku, *Physica C* 85-189, 1163-1164 (1991)
- [126] Fuchs, Diplomarbeit Technische Hochschule Darmstadt, 1992
- [127] Matsuda et al., *Physical Review B* 42, 10098 (1990)
- [128] M. Braden et al., *Europhysics Letters*, 25, 625-630 (1994)
- [129] P. Adelman et al., *Physical Review B* 46, 3619 (1992)
- [130] Pelschenke, Diplomarbeit, Universität zu Köln (1997)
- [131] J. Pommers, Diplomarbeit, Universität zu Köln (1997)
- [132] J.D. Thompson, S-W. Cheong, S.E. Brown, Z. Fisk, *Physical Review B* 39, 6660(1989)
- [133] G. Lin, G. Lu, Z.-X. Liu, *Physica C* 194, 66 (1992)
- [134] H.D. Yang, T.H. Meen, Y.C. Chen, *Physical Review B* 48,7720 (1993)
- [135] Katsufuji et al., *Physical Review B* 60, 5097 (1999)
- [136] Yoshizawa et al., *Physical Review B* 61, 854 (2000)
- [137] C. P. Heß, Dissertation Universität zu Köln (2001)
- [138] M. Matsuda, Y. Endoh und Y. Hidaka, *Physica C* 179, 347 (1991)
- [139] W. Henggeler et al., *Physica B* 241-243, 631 (1998)
- [140] S. Pinol, J. Frontuberta, C. Miravittles and D. Mck. Paul, *Physica C* 165, 265 (1990)
- [141] M. Brinkmann, T. Rex, H. Bach and K. Westerholt, *J. Crystal Growth* 163, 369 (1996)
- [142] Y. Hidaka and M. Suzuki, *Nature* 338, 635 (1989)
- [143] J. M. Tarascon et al., *Physical Review B* 40, no.7, 4494 (1989)
- [144] Y. Dalichaouch, M.C. de Andrade und M. B. Maple, *Physica C* 218, 309-315 (1993)
- [145] J.L. Peng, Z.Y. Li and R. L. Greene, *Physica C* 177, 79-85 (1991)
- [146] C.C. Tsuei, A. Gupta and G. Koren, *Physica C* 161, 415 (1989)
- [147] C.C. Tsuei, *Physica A* 168, 238 (1990)
- [148] J. Geck, Dissertation RTWH Aachen, in Arbeit

- [149] K. Oka und H. Unoki, Jap J. Appl. Phys. 28, L937 (1989)
- [150] J.M. Tranquada et al., Physical Review Letters 78, 338 (1997)
- [151] N. Knauf, Diplomarbeit Universität zu Köln (1990)
- [152] Takayama et al., Physica C 159 ; 634-638 (1989)
- [153] E. Wang et al., Physica C 219; 389-394 (1994)
- [154] Yoshinari, P.C. Hammel and S.W. Cheong, cond-mat/9804219
- [155] R. Kajimoto et al., Physical Review B 64, 144432 (2001)

Kurzzusammenfassung

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Präparation hochwertiger $SE_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($SE = Pr, Nd$) Proben, um daran verschiedene physikalische Eigenschaften zu untersuchen. Die strukturellen und elektronischen Eigenschaften wurden erforscht, um einen Beitrag zur Erklärung des Mechanismus der Hochtemperatur-Supraleitung im isostrukturellen $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ zu leisten. Den zweiten Schwerpunkt bildet die Einkristallzucht von $(Nd_{1-x}Gd_x)_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$ -Proben, damit man das Wechselspiel zwischen Supraleitung und Magnetismus daran in Zukunft genauer untersuchen kann.

Phasenreine Proben der Zusammensetzung $SE_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($SE = Pr, Nd$) wurden präpariert. Strukturelle Untersuchungen haben zur Erstellung eines Phasendiagramms geführt. Anders als bei $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ und $Nd_{2-x}Sr_xNiO_4$ tritt bei $Pr_{2-x}Sr_xNiO_4$ eine Anomalie im LT-Phasenübergang auf, die wahrscheinlich auf der Hybridisierung der 4f-Orbitale des Pr-Ions mit den 2p-Orbitalen des O-Ions beruht. Die temperaturabhängigen Widerstandsmessungen haben bestätigt, dass die Proben, die hergestellt wurden, von sehr guter Qualität sind. Transport-Messungen haben einen Hinweis auf Ladungsordnung für einen Sr-Gehalt x zwischen 0,2 und 0,5 gegeben. Es wurden zwei Einkristalle der Stöchiometrie $Nd_{5/3}Sr_{1/3}NiO_4$ und $Pr_{5/3}Sr_{1/3}NiO_4$ gezüchtet. Anhand von Röntgenstreuexperimenten wurde Ladungsordnung bei $T \sim 240K$ nachgewiesen.

Qualitativ gute Einkristalle der Stöchiometrie $(Nd_{1-x}Gd_x)_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$ ($0 \leq x \leq 0,6$) wurden gezüchtet. Durch Widerstandsmessungen konnte man das zuvor erstellte Phasendiagramm überprüfen. Suszeptibilitätsmessungen haben die in den Widerstandsmessungen beobachtete Supraleitung bestätigt. Anhand von EDX-Messungen konnte eine gute Homogenität der Proben bestätigt werden. Röntgendiffraktometrie-Daten belegen die Phasenreinheit der Proben.

Abstract

One of the main topics of this thesis is to prepare $SE_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($SE = Pr, Nd$) samples with high quality in order to examine some of their physical properties. The structural and the electronic properties have been investigated, in order to contribute to the yet not well understood problem of high- T_c superconductivity in isostructural $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. The other main topic is the growth of single crystals of $(Nd_{1-x}Gd_x)_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$ in order to examine the relation between superconductivity and magnetic order in this system.

All prepared samples with the composition $SE_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($SE = Pr, Nd$) were single phases. A detailed investigation of the structural phase transitions enabled us to construct a phase diagram. We note an anomaly at the low temperature transition for $Pr_{2-x}Sr_xNiO_4$. It can be associated to the hybridisation of the 4f-orbitals in the Pr ion with the 2p-orbitals of the O ion. Resistivity measurements confirm that the samples have a good quality and give evidence for charge ordering in samples with a hole concentration of $0,2 < x < 0,5$. Two single crystals with the composition $Pr_{5/3}Sr_{1/3}NiO_4$ and $Nd_{5/3}Sr_{1/3}NiO_4$ were grown by the floating zone method and were cut for X-ray diffraction studies. Superstructure peaks were observed. We can conclude that static charge stripe order exists for both samples.

Single crystals of high quality with the composition $(Nd_{1-x}Gd_x)_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$ ($0 \leq x \leq 0,6$) were grown. We were able to verify the electronic phase diagram of these system. The DC-susceptibility confirms the T_c 's observed in the resistivity measurements. The EDX-analysis shows that the samples are homogenous. The X-Ray diffraction proves that the samples are in a single phase.

Danksagung

In erster Linie gebührt meinem Dank mein Doktorvater Herrn Prof. Dr. Hans Micklitz, der mir die Anfertigung dieser Arbeit ermöglicht hat.

Mein Dank gilt auch Prof. Dr. L. Bohatý für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Prof. Dr. Abd-Elmeguid sei für die Diskussionsbereitschaft, die ich immer motivierend empfand gedankt.

Ein herzlicher Dank sei den Physikalisch-Technischen Assistenten/innen Frau Simons und Herrn Borowski für die Anfertigung von EDX-Plots ausgesprochen.

Herrn Dr. Wartenberg und seinen Mitarbeitern danke ich für die Reparatur der Messrechner der R(T)-Apparatur.

Ich bedanke mich sehr bei Prof. Dr. Micklitz für seine nie ermüdende Diskussionsbereitschaft, die Freundlichkeit sich mit dieser Arbeit auseinander zu setzen und für die Korrektur. Er war mir eine große Hilfe bei der Wohnungssuche am Anfang meiner Arbeit.

Herrn Dr. Müller sei gedankt für die Korrektur (auch während des Karnevals) dieser Arbeit. Frau Neugebauer und Frau Schlappa danke ich auch dafür, dass sie einige Kapitel dieser Arbeit korrigiert haben.

Allen Institutsangehörigen danke ich für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Last but not least, danke ich meiner Familie für Ihre Unterstützung während diese Arbeit. Meine Eltern waren so nett, meine Kinder im ersten Jahr meiner Arbeit zu pflegen. Meinem Mann danke ich für seine liebe Bereitschaft, meine Erfolgs- und Frustrationserlebnisse mit mir zu teilen. Die Kinder haben Verständnis gezeigt in den gestressten Zeiten, die ich manchmal hatte; ich danke Ihnen sehr.

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. H. Micklitz betreut worden.

Lebenslauf

Name: Sylvie Noelle Bakehe geb. Ananga
Geburtsdatum/-ort: 16.12.1967 in Douala, Kamerun.
Staatsangehörigkeit: kamerunisch
Familienstand: verheiratet, ein Kind.

Schulbildung:

1973-1978 Grund- und Hauptschule in Yaoundé - Kamerun
1978-1984 Realschule in Yaoundé- Kamerun
Abschluß: Mittlere-Reife
1978-1987 Gymnasium in Ebolowa - Kamerun
Abschluß: Abitur

Deutschkurs:

Februar 1988 bis Juli 1988 Akademie Klausenhof Rhede - Deutschland

Studium:

WS 88/89- WS 94/95	Studium der Physik an der Universität zu Köln
02/91 SS 91- WS 93/94	Diplom-Vorprüfung in Physik Hauptstudium der Physik an der Universität zu Köln
27.03.1995	Diplom in der Physik an der Universität zu Köln; Thema:“ Präparation und Charakterisierung von elektronendotierten $(Nd_{1-y}Gd_y)_{2-x}Ce_xCuO_4$ -Polykristallen sowie Präparation von (SE,Pr)-123 Proben“ Preis der Deutsche Akademischer Austausch Dienst für die Erkennung der hervorragenden Leistungen im Studium und Examen
1995 – 1996	Fernstudium der Wirtschaftswissenschaft an der Fernuniversität Hagen
96-97 97-99	Erziehung von meinem Kind Stelle als „Assistant“ an der „Université de Douala“
04/99- 06/02	Promotion am Lehrstuhl für angewandte Physik der Universität zu Köln