

**Hochauflösende
Transmissionselektronenmikroskopie
an $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleitern**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

ZÜRICH

vorgelegt von

Helge Heinrich

Dipl. Phys. (TU Braunschweig)

geboren am 30. Oktober 1964

von Deutschland

angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. G. Kostorz, Referent

Prof. Dr. L. J. Gauckler, Korreferent

Ich danke

Meinem Doktorvater, Prof. Dr. G. Kosterz für die Ermöglichung dieser interessanten Arbeit und die vielen hilfreichen Hinweise;

Prof. Dr. L. J. Gauckler für seine kompetenten Ratschläge und die stete Unterstützung beim Fortgang Arbeit;

Dr. B. Heeb für die hervorragende Zusammenarbeit und für die Herstellung von schmelzprozessierten Proben sowie deren Röntgenbeugungsmessung;

Dr. R. Müller und Dr. T. Schweizer für ihre hilfreichen Diskussionen und die Herstellung von gesinterten Proben;

D. Buhl für die Röntgenbeugungsmessungen an Dickfilmen;

Dr. P. Schwander für die gründliche Einführung in die Geheimnisse der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie und der Kontrastsimulationen;

R. Wessicken, A. Sigg, Dr. M. Cantoni und P. Wägli für ihre stete Hilfsbereitschaft bei der Elektronenmikroskopie;

Dr. B. Schönfeld, A. Malik und H. Roelofs für die vielen Diskussionen über naheordnete Systeme;

R. Bänninger und S. Ritsch für die Unterstützung bei der Herstellung der Bilder;

P. Vyskocil für seine Programmierarbeit beim ersten Versuch der Interpretation von Röntgenbeugungsdiagrammen.

Dem Schweizerischen Nationalfonds danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Summary	3
1 Einleitung	5
1.1 Hochtemperatursupraleitung im Bi-Sr-Ca-Cu-O-System	5
1.2 Möglichkeiten der Transmissionselektronenmikroskopie bei der Untersuchung von Bi-Sr-Ca-Cu-O-Supraleitern	7
1.3 TEM-Probenpräparation und TEM-Untersuchungen	9
2 Die Struktur der $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$-Supraleiter	12
2.1 Nomenklatur	12
2.2 Die intrinsische und die fehlerhafte Struktur der 2212-Phase	14
2.3 Inkommensurable periodische Verzerrungen in der 2212-Phase	20
2.4 Beschreibung der Überstrukturen durch trigonometrische Funktionen	25
2.5 Berechnung von Strukturparametern	31
2.6 Anordnung des Sauerstoffs in der 2212-Phase	34
2.7 Sauerstofflücken und Kationenaustausch zwischen den Ebenen	37
2.8 Bleidotierte Supraleiter und ihre Überstrukturen	38
3 Der Einschichter	42
3.1 Die Einschichterproben	42
3.2 Inkommensurable periodische Verzerrungen in der 2201-Phase	43
4 Defekte und Korngrenzen in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$-Supraleitern	48
4.1 Schichten der fehlerhaften Struktur	48
4.2 Stapelvarianten, Stapelsequenzen und Stapelfehler	50
4.3 Zwillingskorngrenzen	55
4.4 Kleinwinkelkorngrenzen	57
4.5 Korngrenzen in $[ab0]$ -Richtung	58

5	Fremdphasen	61
5.1	Die 01 \bar{x} 1-Phase	61
5.2	Die 4805-Phase	62
5.3	Kupferoxid	63
5.4	Strontiumoxid	63
5.5	Die 361,51Al-Phase	65
5.6	Die Sr ₃ Ca ₂ Al _y O _x -Phase	66
5.7	Die Pb ₄ Sr ₅ Ca ₄ Cu ₃ O _x -Phase	66
5.8	Die 07724-Phase	67
5.9	Ca- und Cu-reiche Phasen	67
6	Eindimensionale Nahordnung in Schichtstrukturen	68
6.1	Strukturinformationen aus Röntgenbeugungsdiagrammen	68
6.2	Streutheorie von eindimensional nahgeordneten Schichtstrukturen . .	69
6.3	Simulation von Röntgenbeugung an Polykristallen	75
7	Ergebnisse	78
7.1	Bestimmung von Stapelvariantenanteilen mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie	78
7.2	Interpretation von Röntgenbeugungsdiagrammen von Dickfilmen . . .	84
7.3	Interpretation von Röntgenbeugungsdiagrammen bei Polykristallen .	85
8	Zusammenhänge zwischen Mikrostruktur und makroskopischen Eigenschaften	89
8.1	Das Gefüge von gesinterten und geschmolzenen Proben	89
8.2	Suprastrom über Korngrenzen	91
8.3	Flusslinienverankerung	94
8.4	Modell der Stapelfehlerbewegung	96
9	Ausblick	100
10	Literatur	104

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie sollte in dieser Arbeit die Mikrostruktur von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleitern mit den Herstellungsbedingungen und einigen makroskopischen Eigenschaften in Zusammenhang gebracht werden. Von besonderem Interesse war die Entstehung der supraleitenden Phasen bei Wärmebehandlungen, da gleichzeitig auch wichtige Parameter wie z. B. die Sprungtemperatur und die kritische Stromdichte eingestellt werden. Gesinterte und schmelzprozessierte massive Proben wurden dazu mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie („HRTEM“) untersucht.

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleiter sind aus Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung und Dicke aufgebaut. Die Zweischichterphase („2212“) enthält in jeder Schicht der Dicke einer halben Elementarzelle in *c*-Richtung zwei CuO_2 -Ebenen. In supraleitenden Körnern wurden mit HRTEM schichtartige Defekte beobachtet. In 2212-Körnern wurden sehr häufig eingebaute 2201-Schichten mit der Dicke einer halben Elementarzelle (1,23 nm) gefunden. Wesentlich seltener waren dagegen eingebaute 2223-Schichten. Der Einfluss von Wärmebehandlungen auf die Häufigkeit dieser verschiedenen Stapelvarianten wurde deshalb eingehend untersucht.

Nach dem Schmelzprozess von stöchiometrischen 2212-Proben gibt es perfekte 2201-Körner sowie 2212-Körner mit im Mittel 5% eingebauten 2201-Schichten. Durch eine Wärmebehandlung von 10 Stunden bei 850°C an Luft verschwinden die perfekten Einschichterkörner. Dafür sind neue 2212-Körner mit vielen eingebauten 2201-Schichten entstanden. Weitere Wärmebehandlungen reduzieren den Anteil von 2201-Schichten in den 2212-Körnern von im Mittel 20% auf 6%. Für diese Abnahme wird ein Modell der Stapelfehlerbewegung vorgeschlagen:

Stapelfehler sind linienhafte Defekte, die entlang einer [100]-Richtung zwei unterschiedliche Stapelsequenzen trennen. Es können z. B. eine 2201-Schicht und eine 2212-Schicht vertauscht sein. Eine Bewegung dieser Stapelfehler in [010]-Richtung bewirkt eine Bewegung von Stapelvarianten in [001]-Richtung. Damit können 2201-Schichten an die Oberfläche der Körner gelangen und dort mit Ca- und Cu-reichen Fremdphasen reagieren. Der Anteil von 2201-Schichten in den 2212-Körnern kann auch durch die Auflösung der 2201-Schichten an Kleinwinkelkorngrenzen beim Hineinwachsen von Nachbarkörnern reduziert werden. Das Modell der Stapelfehlerbewegung wird weiterhin dadurch unterstützt, dass ausgiebig wärmebehandelte Proben mit einer hohen Stapelvariantendichte relativ wenige Stapelfehler enthalten.

Neben der Bestimmung von Stapelvariantenanteilen mit HRTEM wurde untersucht, ob Informationen über Stapelvarianten auch aus Röntgenbeugungsdiagrammen gewonnen werden können. In 2212-Körner eingebaute 2201-Stapelvarianten führen zu asymmetrischen Linienverbreiterungen des 008- und des 0012-Reflexes des Zweischichters bei Röntgenbeugungsdiagrammen. Mit einem Modell der eindimensionalen Nahordnung von verschiedenen Schichten können Röntgenbeugungsintensitäten simuliert werden. Die Wechselwirkungen der Schichten untereinander sind wegen der aufeinanderfolgenden $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen, die einen grossen Abstand voneinander haben und die nur schwach gekoppelt sind, sehr gering. Daher reicht ein Warren-Cowley-Nahordnungsparameter für Schichten nächster Nachbarn zur Beschreibung der Körner aus. Tatsächlich konnte eine langreichweitige Ordnung der Stapelvarianten mit HRTEM nicht gefunden werden.

Da sich die massiven Proben auch nach langer Wärmebehandlung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, gibt es verschiedene Fremdphasen und Supraleiterkörner mit unterschiedlichen Stapelvariantenkonzentrationen und Nahordnungsparametern. Es wurde eine Methode entwickelt, mit der aus Röntgenbeugungsdiagrammen die Häufigkeiten von 2212-Körnern mit verschiedenen 2201-Stapelvariantenkonzentrationen und Nahordnungszuständen bestimmt werden können. Die daraus gewonnenen Daten stimmen mit HRTEM-Messungen der Stapelsequenzen gut überein. Eine ähnliche Auswertung wurde auch für bleidotierte Dreischichtproben vorgenommen. Besonders häufig sind hier 2212-Schichten in die 2223-Körner eingebaut. Sowohl HRTEM-Beobachtungen der Stapelsequenzen als auch die Auswertung von Röntgenbeugungsdiagrammen ergeben eine Reduzierung des Zweischichteranteils durch einen Sinterprozess. Das vorgeschlagene Modell der Stapelfehlerbewegung kann auch bei diesen Proben angewendet werden.

Für die makroskopische Stromtragfähigkeit ist die Korngrenzenstruktur entscheidend. Besonders wichtig sind kristalline Korngrenzen, die die CuO_2 -Ebenen in zwei Supraleiterkörnern direkt verbinden. Gesinterte Proben sind porös, und nur sehr selten treffen CuO_2 -Ebenen senkrecht auf eine $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebene an der Oberfläche eines anderen Kornes. Direkte Verbindungen von CuO_2 -Ebenen verschiedener Körner konnten dort nicht gefunden werden. Schmelzprozessierte Proben sind wesentlich dichter. An einigen Korngrenzen konnten direkte Verbindungen der CuO_2 -Ebenen festgestellt werden. Für einen intergranularen Suprastrom steht jedoch nicht die gesamte Fläche dieser Korngrenzen zur Verfügung. Die weitaus meisten Korngrenzen sind Kleinwinkelkorngrenzen, an denen eine $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebene an einer Kornoberfläche den Suprastrom zwischen den Körnern stark behindert.

Summary

In this work the microstructure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ superconductors was to be connected with the processing parameters and some macroscopic properties using transmission electron microscopy. The development of the superconducting phases in the course of the processing was of particular interest, since some important parameters like the transition temperature and the critical current density are established by heat treatments. Therefore sintered and melt-processed bulk material has been investigated using high resolution transmission electron microscopy ("HRTEM").

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ superconductors consist of layers with different thicknesses and chemical compositions. Each layer with half the thickness of a unit cell in *c*-direction in the two-layer compound ("2212") contains two CuO_2 sheets. In the superconducting grains layered defects have been found with HRTEM. In (2212) grains one frequently finds intergrowth of (2201) layers with half the thickness of a unit cell (1.23 nm), whereas (2223) layers are scarce. Therefore the influence of heat treatments on the incidence of these stacking variants has been investigated extensively.

After melt-processing of stoichiometric (2212) specimens one finds perfect (2201) grains and (2212) grains with a mean concentration of 5% of intergrown (2201) layers. The perfect (2201) grains disappear by a heat treatment of ten hours at 850°C in air. Instead, new (2212) grains appear with a high density of intergrowth of (2201) layers. Further heat treatments reduce the mean fraction of (2201) layers in the (2212) grains from 20% to 6%. For this decrease a model of the movement of stacking faults is proposed:

Stacking faults are one-dimensional defects along the [100] direction, which divide two different stacking sequences. For example by a stacking fault a (2201) layer and a (2212) layer are exchanged. The movement of these stacking faults in [010] direction results in a movement of stacking variants in [001] direction. In particular it is possible that (2201) layers reach the surface of the grains, where they can react with Ca- and Cu-rich phases. The dissolution of (2201) layers at small-angle grain boundaries by the ingrowth of a neighbouring grain can reduce the share of (2201) layers in (2212) grains, too. The model of the movement of stacking faults gets further support by the fact that long-term annealed specimens with a high density of stacking variants contain relatively few stacking faults.

Besides the evaluation of the densities of stacking variants with HRTEM it was

investigated, whether any information about stacking variants can be extracted from X-ray diffraction. Intergrowth of (2201) stacking variants in (2212) grains broadens the 008 and the 0012 reflections of the two-layer phase asymmetrically. Applying a model of one-dimensional short-range order of the different layers X-ray diffraction intensities are simulated. Owing to the large distance between neighbouring $\text{BiO}_{1.5}$ layers and their weak coupling, the interactions of successive layers are very weak. Therefore one Warren-Cowley short-range order parameter for nearest neighbours is sufficient for the description of the grains. In fact, no long-range order of stacking variants was found with HRTEM.

Even after long-term annealing bulk samples have not reached the thermodynamic equilibrium. Therefore different non-superconducting phases and superconducting grains with different concentrations of stacking variants and short-range order parameters exist. A method was developed to determine the frequency of (2212) grains with different (2201) layer concentrations and short-range order parameters from X-ray diffraction patterns. The resulting data are in accordance with the HRTEM measurements of stacking sequences. A similar evaluation has been made for (2223) specimens doped with lead. Here intergrowth of (2212) layers in (2223) grains can be found frequently. Both the HRTEM measurements of stacking sequences and the evaluation of X-ray data result in a reduction of the fraction of (2212) layers during sintering. The proposed model of the movement of stacking faults can be applied for these specimens, too.

The structure of the grain boundaries is crucial for a high macroscopic supercurrent in the material. Crystalline grain boundaries with directly connected CuO_2 planes in two grains are of special importance. Sintered specimens are porous, therefore only few connections between mutually perpendicular CuO_2 planes and $\text{BiO}_{1.5}$ planes at the surface of another grain can be found. Direct connections between CuO_2 planes of different grain have not been observed. Melt processed specimens are much denser. At some grain boundaries direct connections between CuO_2 planes were found. However for an intergrain supercurrent not the whole area of these grain boundaries is available. Most of the grain boundaries are small-angle grain boundaries with a $\text{BiO}_{1.5}$ plane at the surface of one grain hindering an intergrain supercurrent.

1 Einleitung

1.1 Hochtemperatursupraleitung im Bi-Sr-Ca-Cu-O-System

Für die Anwendung konventioneller Supraleiter ist ein erheblicher technischer Aufwand notwendig, da die Sprungtemperaturen von maximal 23 K bei Nb_3Ge den Einsatz von flüssigem Helium zur Kühlung erfordern. Schon kurz nach der Entdeckung von Supraleitung bei 35 K in $\text{La}_{1,85}\text{Ba}_{0,15}\text{CuO}_4$ durch Bednorz und Müller [1] wurden weitere Materialien mit Perowskitstruktur gefunden, die schon oberhalb des Siedepunkts von flüssigem Stickstoff supraleitend sind. Im Jahre 1987 wurde in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ eine Sprungtemperatur von 93 K erreicht [2]. Im Jahre 1988 folgten $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ mit T_c -Werten bis zu 110 K [3, 4], $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ mit T_c -Werten bis zu 125 K [5] und $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ mit T_c -Werten bis zu 120 K [6]. Die beiden letztgenannten Oxidssysteme haben wie das $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ [7] mit $T_c=134$ K wegen ihrer teilweise giftigen Komponenten bisher nur eine sehr geringe technische Relevanz. In einigen neuen Arbeiten wird über T_c -Werte von 117 K im C-Ag-Ba-Ca-Cu-O-System berichtet [8, 9].

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und die verwandten Oxide aus diesem System weisen eine gute Flussverankerung auf, aber die hohe intragranulare Stromdichte lässt sich wegen des ausgeprägten „weak link“-Verhaltens (vgl. [10]) nicht auf grosse Bauteile übertragen. Ein Anwendungspotential für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ liegt dagegen bei der Dünnschichttechnologie von elektronischen Bauteilen.

Neben den $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ -Supraleitern mit $T_c=95$ K gibt es auch $(\text{Bi}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Supraleiter mit $T_c=110$ K. Der Vorteil einer höheren Sprungtemperatur gegenüber $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ wird aber durch die schwächere Kopplung der Körner wieder relativiert. In $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ -Proben gibt es keine Hinweise auf das Vorhandensein von „weak links“ [11]. Deshalb und wegen der Möglichkeit der leichten Formgebung erscheint dieses Material für Anwendungen von Massivbauteilen, Dickfilmen und Drähten am besten geeignet.

Der grosse Nachteil der $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ -Supraleiter ist die schlechte Verankerung der Flusslinien. Sie liegt in der starken Anisotropie des Materials begründet. Die $\text{BiO}_{1,5}$ -Doppelebenen wirken als Isolator zwischen den supraleitenden Cu_2CaO_4 -Schichten. Dadurch sind die supraleitenden Gebiete isoliert. Die magnetischen Eigenschaften sind wegen der Anisotropie stark von der Orientierung des Magnetfeldes zu den Schichten abhängig. Sind die Magnetfeldlinien parallel zu den Schichten an-

geordnet, so befindet sich der in das Material eingedrungene magnetische Fluss in den nichtsupraleitenden $\text{BiO}_{1,5}$ -Doppelebenen. Anders ist es, wenn die Magnetfeldlinien senkrecht zu den Schichten verlaufen. Das Magnetfeld kann sich über eine ganze nichtsupraleitende $\text{BiO}_{1,5}$ -Doppelebene verteilen. In den supraleitenden Bereichen zwischen den $\text{BiO}_{1,5}$ -Doppelebenen ist nach dem Modell vom Clem [12] der Fluss dagegen in Flussliniensegmenten, sogenannten „pancake vortices“, eingeschlossen. Diese Segmente sind durch die nichtsupraleitenden $\text{BiO}_{1,5}$ -Doppelebenen untereinander nicht oder nur sehr schwach zu Flusslinien gekoppelt.

Im gemischten Zustand eines Typ-II-Supraleiters übt ein elektrischer Strom eine elektromagnetische Kraft auf Flusslinien aus. Es kommt zu elektrischen Verlusten, wenn die Flussschläuche nicht durch Defekte an der Bewegung gehindert werden. Nach dem Hagen-Griessen-Modell [13] gibt es in Typ-II-Supraleitern verschieden starke Verankerungszentren. Bei hohen Temperaturen sind nur Verankerungszentren mit einer hohen Aktivierungsenergie zur Flusslinienentankerung effektiv, während bei kleinen Temperaturen auch schwache Verankerungszentren wirksam sind. Bei $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleitern ist die Flussverankerung sehr schwach, da das Volumen der Flussliniensegmente sehr klein ist. Jiang et al. [14] berichten über Kohärenzlängen von 0,1 nm (in *c*-Richtung). Damit ist die Kohärenzlänge sehr viel kleiner als der Abstand der supraleitenden Cu_2CaO_4 -Schichten. Ein Defekt, der ein Flussliniensegment in einer Schicht festhält, hat nur einen äusserst schwachen Einfluss auf die Flussliniensegmente in den Nachbarschichten. Für eine effektive Verankerung wären daher in allen CuO_2 -Ebenen viele kleine Defekte in der Grössenordnung der Kohärenzlänge notwendig. In der *a-b*-Ebene beträgt die Kohärenzlänge ca. 3 nm bei 0 K [15]. Die Flusslinienverankerung ist sehr schwach, da die Aktivierungsenergie zum Losreissen eines Flussliniensegments proportional zu seinem Volumen ist.

Das Losreissen von Flusslinien kann thermisch aktiviert und durch einen Strom geschehen. Im Magnetfeld-Temperatur-Diagramm heisst der Übergang zwischen verankerten und nicht verankerten Flusslinien Irreversibilitätslinie. Entsprechend wird auch eine Temperatur T_{irr} festgelegt, bei der dieser Übergang bei $B = 0$ stattfindet. Die Irreversibilitätstemperatur T_{irr} ist neben der Sprungtemperatur T_c ein weiterer wichtiger Parameter zur Beschreibung der Qualität eines Supraleiters. Die Fähigkeit eines Supraleiters, Ladungen verlustfrei bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff zu transportieren, ist abhängig davon, ob $T_{\text{irr}} > 77$ K ist.

Gesinterte Proben von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleitern weisen eine hohe Porosität auf [16]. Für einen Suprastrom durch das Material stehen daher nur kleine

Kontaktflächen an den Korngrenzen zur Verfügung, und die kritische Stromdichte ist gering. Zusätzlich wurde festgestellt, dass $T_{\text{irr}} < 77 \text{ K}$ ist [16]. Schmelzprozessen ermöglicht es, Material mit praktisch 100% theoretischer Dichte herzustellen. Dadurch konnten die Kontaktflächen an den Korngrenzen erheblich vergrößert werden [16]. Das Schmelzen des Materials führt zur Entstehung eines mehrphasigen Gefüges, das nicht supraleitend ist. Lange Wärmebehandlungen erlauben es aber, die Irreversibilitätstemperatur auf über 77 K zu erhöhen. Durch Zonenschmelzen konnte das Material texturiert werden und die Irreversibilitätstemperatur auf mehr als 90 K gesteigert werden [11].

1.2 Möglichkeiten der Transmissionselektronenmikroskopie bei der Untersuchung von Bi-Sr-Ca-Cu-O-Supraleitern

Die Untersuchung von Materialien mit der Transmissionselektronenmikroskopie („TEM“) liefert sehr lokale Informationen auf einer Skala von wenigen Mikrometern bis hinunter in den Ångströmbereich. Das untersuchte Volumen ist daher sehr klein im Vergleich zur gesamten Probe; es muss also von diesem kleinen Volumen auf den grossen Rest des Materials geschlossen werden. Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie wird eingesetzt, um die atomare Struktur abzubilden. Defekte wie Verzerrungen, Versetzungen, Stapelfehler und kohärente Ausscheidungen lassen sich feststellen und identifizieren. Es ist aber nicht möglich, einzelne Atome oder einzelne atomare Fehlstellen abzubilden, da in Durchstrahlung mehrere Atome als Atomsäule in Projektion abgebildet werden. Ein weiterer Nachteil der Transmissionselektronenmikroskopie ist die Tatsache, dass man mit ihr keine Informationen über die Wechselwirkungen der Atome erhält, die die makroskopischen Eigenschaften wie z. B. die Sprungtemperatur beeinflussen. Andererseits bietet die Transmissionselektronenmikroskopie die Möglichkeit der lokalen chemischen Analyse durch Untersuchung der charakteristischen Röntgenstrahlung (EDX) oder der charakteristischen Elektronenenergieverluste (EELS) im Material mit einer Ortsauflösung von einigen 10 nm.¹

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleiter sollen in dieser Arbeit mit konventioneller Transmissionselektronenmikroskopie, Elektronenbeugung (ED), HRTEM, EDX und EELS untersucht werden, um die Zusammenhänge zwischen der Mikrostruktur, den Herstellungsbedingungen und einigen makroskopischen Eigenschaften wie z. B. der

¹Mit einer Feldemissionskathode kann die Ortsauflösung durch die weitaus grössere Strahlintensität, die zu einer höheren Zählrate bei EDX und bei EELS führt, auf ca. 2 nm gesteigert werden.

kritischen Stromdichte aufzuklären. Gelänge die Abbildung möglicher Verankerungszentren, so könnte dies mit der kritischen Stromdichte korreliert werden. Man findet zu den Verankerungszentren in der Literatur verschiedene Vorstellungen, von atomaren Defekten wie z. B. Sauerstoffleerstellen in den CuO_2 -Ebenen [17, 18] über Korngrenzen [19] bis zu ganzen Schichten mit veränderter Struktur [20].

Für die makroskopische Stromtragfähigkeit spielen Korngrenzen eine bedeutende Rolle, deshalb soll die Untersuchung von Korngrenzen einen Schwerpunkt dieser Arbeit bilden. Es stellt sich die Frage, ob es nichtsupraleitende Schichten zwischen den Körnern gibt, die einen Suprastrom über die Korngrenzen hinweg behindern. Wichtig sind in diesem Zusammenhang auch die Orientierungsbeziehungen zwischen den Körnern. Ausserdem soll die Frage untersucht werden, welche Bedeutung solche Defekte wie die von Eibl [21] beschriebenen Stapelvarianten und Stapelfehler für das Material haben. Für einen Suprastrom über Korngrenzen hinweg gibt es zwei Modelle: Im „brick wall“-Modell [22] wird ein Suprastrom senkrecht zu den Schichten in den Körnern angenommen. Zwillingskorngrenzen wirken in diesem Modell als Korngrenzen, über die einen Suprastrom hauptsächlich von Korn zu Korn gelangt. Im „railway switch“-Modell [23] werden dagegen Verzweigungen der supraleitenden CuO_2 -Ebenen an Korngrenzen angenommen. In diesem Modell kann ein Suprastrom senkrecht zu den Schichten vernachlässigt werden. Eine transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung von Korngrenzen kann hier Aufschluss liefern, ob CuO_2 -Ebenen verschiedener Körner direkt miteinander verbunden sind.

Ein weiterer Punkt ist die Identifizierung und die chemische Analyse von Fremdphasen. Die Häufigkeiten von verschiedenen Fremdphasen bestimmen die chemische Zusammensetzung der supraleitenden Körner mit, indem sie einen gewissen Teil der bei der Herstellung eingewogenen Elemente aufnehmen. Fremdatome wie Aluminium, Silber und Blei können mit EDX analysiert werden. Es soll untersucht werden, in welche Phasen diese Fremdatome eingebaut werden.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit soll den Zusammenhängen zwischen Mikrostruktur und Herstellungsbedingungen gewidmet sein. Insbesondere soll geklärt werden, wie die $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ -Phase beim Sintern, beim Schmelzprozessieren und bei nachfolgenden Wärmebehandlungen entsteht. Zum Vergleich soll die Entstehung der $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ -Phase in Abhängigkeit von der Dauer eines Sinterprozesses mit der Transmissionselektronenmikroskopie untersucht werden. Ebenso soll versucht werden, die Entstehung des Dreischichters, der $(\text{Bi}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Phase, bei einem Sinterprozess zu verstehen.

Ein weiterer Prozessparameter ist die chemische Ausgangszusammensetzung der Proben, die auch Auswirkungen auf die Mikrostruktur haben sollte. Insbesondere stellt sich hier die Frage nach der Art und Häufigkeit von Defekten und Fremdphasen. Auch die inkommensurable periodische Überstruktur der $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleiter [24] könnte durch die chemische Zusammensetzung beeinflusst sein. Von besonderem Interesse ist dabei die Anordnung des Sauerstoffs in den verschiedenen Kationenschichten. Es soll geprüft werden, welche Aussagen man über Sauerstofflückenstellen mit der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie gewinnen kann.

1.3 TEM-Probenpräparation und TEM-Untersuchungen

Für die Transmissionselektronenmikroskopie wurde Probenmaterial verwendet, das an der Professur für Nichtmetallische Werkstoffe der ETH Zürich von R. Müller [25], T. Schweizer [26] und B. Heeb [11] hergestellt wurde. Durch einen Schmelzprozess hergestellte Proben wurden mit einer Diamantsäge in ca. 1 mm dicke Scheiben geschnitten. Diese Scheiben oder bei gesintertem Material die 2 mm dicken Tabletten wurden in Wasser mit Schleifpapier auf ca. 200 μm gedünnt. Aus diesen Scheiben konnten mit einem Ultraschallschneider (*Gatan* Model 601) TEM-Proben mit 3 mm Durchmesser geschnitten werden. Ein „Dimple-Grinder“ (*Gatan* Model 656) ermöglichte ein weiteres schalenförmiges Abdünnen bis auf eine Dicke von ungefähr 30 μm in der Probenmitte. Die Proben wurden dazu mit Wachs auf einem Träger aufgeklebt. Als Schleifmaterial wurde Diamantpaste (*Diapat* S 3 μm) in wasserfreiem Diamantscheidöl (*Dialub* SO)¹ verwendet. Das Wachs wurde nach diesem Präparationsschritt durch Alkohol entfernt. Die weitere Probenpräparation erfolgte in einem Ionenstrahl dünner (*Gatan* Dual Ion Mill Model 600) durch beidseitige Bestrahlung mit Ar-Ionen (4 kV Beschleunigungsspannung) unter einem Winkel von 13° bei mit flüssigem Stickstoff gekühlter rotierender Probe. Am Rand des entstandenen Loches gab es viele Gebiete, die für die Transmissionselektronenmikroskopie dünn genug waren.

Das Zermahlen der Proben und das anschließende Aufbringen des Pulvers auf eine Kohlenstoffolie hat sich nicht als geeignet erwiesen. Die Körner sind plättchenförmig mit einer [001]-Oberflächennormalen und liegen flach auf der Folie. Daher konnte nur die [001]-Richtung als Einstrahlrichtung für HRTEM genutzt werden. Natürlich war eine Untersuchung von Korngrenzen und von Stapelsequenzen an sol-

¹beides von Jean Wirtz, Düsseldorf

chen Proben unmöglich.

Ein Elektronenmikroskop CM-30 ST von *Philips* (Eindhoven), ausgestattet mit einer LaB₆-Kathode, wurde für die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV verwendet. In der Konfiguration mit einer Super-Twin-Linse ($C_s = 1,0$ mm, $C_c = 1,4$ mm) hat das Gerät im Scherzerfokus eine Punktauflösung von ca. 0,19 nm. Die Informationsgrenze liegt bei 1,4 Å. Ein Doppelkipphalter ermöglicht eine Probenkipfung von jeweils $\pm 25^\circ$ um zwei zueinander senkrechte Achsen. Ein TV-System mit einem Bildverstärker *Gatan* 622-YAG wurde zur Feinjustierung der HRTEM-Aufnahmen verwendet. Als Photomaterial dienen *Scientia* Filme (Format 6,5 cm \times 9 cm) von *Agfa*, die mit *Strukturix G27* entwickelt wurden.

Zur lokalen chemischen Analyse mit der Elektronenenergieverlustspektroskopie stand ein PEELS-Detektor (*Gatan* Model 666) am Elektronenmikroskop zur Verfügung. Wegen der starken Kohlenstoffkontamination durch die Präparation und durch den Kontakt der Probe mit Luft war eine Analyse mit dieser Methode unmöglich. Ein EDX-Ge-Detektor (*Gatan*) erlaubte eine lokale quantitative Analyse der Kationen bei einer minimalen Strahlgrösse von 34 nm. Zur Eichung wurde einphasiges Pulver mit der idealen 2212-Zusammensetzung¹ verwendet. Absorptionskorrekturen wurden aus den Intensitätsverhältnissen der Bi-L _{α} - und der Bi-M _{α} -Linie sowie der Sr-K _{α} - und der Sr-L _{α} -Linie berechnet. Eine quantitative Analyse des Sauerstoff-, des Kohlenstoff- und des Aluminium-Peaks war wegen der starken Absorption dieser Linien nicht möglich.

Verschiedene Fremdphasen konnten im Transmissionselektronenmikroskop identifiziert werden. Die Fremdphasenkörner sind nicht plättchenförmig. Daher können sie leicht von Supraleiterkörnern, bei denen die *c*-Achse senkrecht zur Einstrahlrichtung liegt, unterschieden werden. Anhand der Reflexe im Beugungsbild kann dann ein Korn als Supraleiterkorn oder als Fremdphase identifiziert werden. Die Unterscheidung zwischen 2201-Korn, 2212-Korn und 2223-Korn ist erst mit HRTEM oder durch Ausmessung der Reflexanordnung im Negativ des Beugungsbildes möglich. Eine weitere Möglichkeit der Unterscheidung bietet die quantitative EDX-Analyse der Kationenzusammensetzung.

Die Identifizierung von Fremdphasen ist dagegen oftmals sehr zeitaufwendig. Eine eindeutige Zuordnung ist nur durch die Aufnahme von Beugungsbildern zusammen mit einer quantitativen EDX-Analyse der Kationenzusammensetzung möglich.

¹ *Hoechst High Chem*, Frankfurt

Die Genauigkeit bei der Bestimmung der Netzebenenabstände ist etwas besser als 1%. Die Netzebenenabstände werden anschliessend mit den Literaturangaben über Gitterkonstanten wie z. B. in [25] verglichen. In einzelnen Proben wurden bis zu neun verschiedene Phasen gefunden.

Die Aufnahmen mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie wurden mit Bildkontrastsimulationen verglichen, um Strukturmodelle von Phasen zu überprüfen. Ausserdem wurden damit verschiedene Abbildungsbedingungen zur Bestimmung von Probendicken und Defokuswerten getestet. Von verschiedenen Autoren (z. B. [24, 27, 28, 29, 30]) wurden die strukturellen Daten der supraleitenden Phasen übernommen und für Bildkontrastsimulationen verwendet. Dazu wurden aus den Daten mit eigenen Programmen die Strukturen erzeugt. Die HTREM-Bildkontrastsimulationen dieser Strukturen im sog. „supercell“-Format wurden mit der EMS-Software [31] durchgeführt. Die HTREM-Abbildungen und die Kontrastsimulationen in den folgenden Kapiteln wurden für 300 kV Beschleunigungsspannung und für einem Halbwinkel der Strahlkonvergenz von 1,18 nm durchgeführt. Zur Kontrastsimulation wurde eine Fokusschärfe von 8 nm und eine für alle Atome gleiche Absorptionskorrektur mit $\text{Im}(f_i) = 0,1 \cdot \text{Re}(f_i)$ angenommen [32]. Bei den Simulationen wurde mit einer Objektivapertur von 12 nm^{-1} gerechnet, während die Probendicke und der Defokuswert jeweils an das entsprechende HRTEM-Bild angepasst wurden.

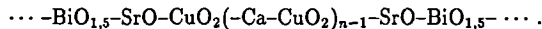
2 Die Struktur der $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ -Supraleiter

Wie bereits in Kap. 1.3 beschrieben, wurden zur Kontrastsimulation von HRTEM-Abbildungen strukturelle Daten aus der Literatur verwendet. Für diese Simulationen ist eine genaue Kenntnis der unverzerrten Strukturen notwendig. Besonders wichtig sind aber daneben sowohl die Verschiebungen der Atome aus ihren mittleren Positionen durch die inkommensurablen periodischen Überstrukturen als auch die unterschiedlichen Besetzungswahrscheinlichkeiten der Atompositionen. Diese beiden Effekte wirken sich teilweise stark auf den Bildkontrast aus. Bei der in Kap. 6 beschriebenen Simulation der Röntgenbeugung an $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleitern sind die inkommensurablen periodischen Überstrukturen ebenfalls berücksichtigt worden. Deshalb werden in den folgenden Kapiteln die Symmetrieeigenschaften der $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleiter einschliesslich der inkommensurablen periodischen Überstrukturen ausführlich behandelt.

Vorher müssen jedoch noch einige Worte zur Namensgebung der verschiedenen Phasen gesagt werden. Wie bei den Y-Ba-Cu-O-Supraleitern, bei denen die supraleitende Phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ oft mit dem Namen „123-Phase“ bezeichnet wird, hatte sich schon bald eine abkürzende Beschreibung der Phasen mit Hilfe ganzzahliger Kationenindizes eingebürgert.

2.1 Nomenklatur

Die Struktur der Bi-Sr-Ca-Cu-O-Supraleiter besteht aus einer Folge von Ebenen, die durch ihre jeweiligen chemischen Hauptkomponenten in $\text{BiO}_{1,5}$, SrO , Ca- und CuO_2 -Ebenen eingeteilt werden. Die Abfolge der Ebenen ist mit $n \in \mathbb{N}$

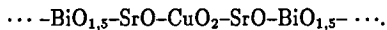


Dieser Teil der Stapelsequenz, aufgebaut aus $(3+2n)$ -Ebenen, entspricht der halben Höhe einer Einheitszelle in c -Richtung, wie man in Abb. 2.1 erkennen kann. Da das mittlere Gitter c -zentriert ist, ergibt sich für eine halbe Elementarzelle die Zusammensetzung von $2 \cdot (\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{5+2n})$. Die $(3+2n)$ -Ebenen mit der Dicke einer halben Elementarzelle werden hier als $22n-1n$ -Schicht bezeichnet. Eine partielle Substitution von Kationen in diesen Ebenen kann die Stöchiometrie verändern. Der wirkliche Sauerstoffgehalt ist durch Leerstellen wesentlich kleiner als $5+2n$.

Für $n = 1$ spricht man entsprechend der Kationenindizes $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_0\text{Cu}_1\text{O}_x$ auch von der 2201-Phase, wobei die erste Ziffer für den Bi-Index, die zweite Ziffer für den Sr-Index, die dritte Ziffer für den Ca-Index und die letzte Ziffer für den Cu-Index steht. Entsprechend erhält man für die Phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ die Bezeichnung 2212.

Eine andere Art der Bezeichnung ergibt sich aus der vierten Ziffer, die die Anzahl der CuO_2 -Ebenen in einer halben Elementarzelle beschreibt. Man spricht vom Einschichter für die 2201-Struktur, vom Zweischichter für die 2212-Struktur und vom Dreischichter für die 2223-Struktur. Die Angabe der Anzahl der CuO_2 -Ebenen in einer halben Elementarzelle ist ausreichend, um die Phase zu definieren, weil der Bi- und der Sr-Index immer jeweils 2 ist und der Ca-Index immer um eins kleiner als der Cu-Index ist.

Da beim Einschichter ein Überschuss von Bi und ein Defizit von Sr festgestellt werden kann [33, 34], wird statt der Bezeichnung $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$ häufig die Bezeichnung $\text{Bi}_{11}\text{Sr}_9\text{Ca}_0\text{Cu}_5\text{O}_y$ (11905-Phase) verwendet [35]. In der 11905-Phase gibt es allerdings nicht fünf CuO_2 -Ebenen pro halber Elementarzelle, die Bezeichnung 11905-Phase wurde dagegen so gewählt, dass sich für jeden Index eine ganze Zahl ergibt. Einige Autoren sprechen auch von $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_y$ [36, 37]. Im allgemeinen wird zwischen der stöchiometrischen $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$ und der 11905-Phase unterschieden. Der Einschichter (11905-Phase) ist bis ca. 10 K supraleitend [33, 36]¹ und hat entsprechend Abb. 2.1 eine Schichtstruktur mit der Ebenenfolge



Die $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$ -Phase hat dieselbe Ebenenfolge, aber die Schichten sind in Abständen von jeweils 2,20 nm in [010]-Richtung unterbrochen („collapsed“) [33, 34, 39]. Diese Phase wird auch als 171607-Phase bezeichnet [40]. Im weiteren wird die $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_y$ -Phase als 2201-Phase bezeichnet, wobei jeder Index die jeweilige Anzahl von Schichten in einer halben Elementarzelle beschreibt. Ebenso werden einzelne Schichten mit der Ebenenfolge $\text{BiO}_{1,5}-\text{SrO}-\text{CuO}_2-\text{SrO}-\text{BiO}_{1,5}$ als 2201-Schichten bezeichnet.

Für viele weitere Phasen im fünfkomponentigen Bi-Sr-Ca-Cu-O-System werden ebenfalls Bezeichnungen entsprechend der vier Kationenindizes verwendet, obwohl

¹Durch partielle Substitution von Sr durch La kann ein T_c von bis zu 26 K erreicht werden [38].

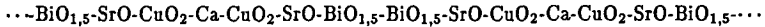
sie keine Schichtstruktur haben, wie z. B. 4805 für $\text{Bi}_4\text{Sr}_8\text{Cu}_5\text{O}_y$. Es gibt auch häufig Bezeichnungen wie $01x1$, die eine partielle Substitution beschreiben, in diesem Fall von Sr gegen Ca in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_y$.

2.2 Die intrinsische und die fehlerhafte Struktur der 2212-Phase

Die Gitterkonstante der 2212-Phase wurde in [28] mit $a = 0,5395$ nm, $b = 0,5393$ nm, $c = 3,0628$ nm angegeben. Im weiteren werden die Atomkoordinaten immer in Einheiten (x, y, z) der Gitterkonstanten angegeben. Damit lässt sich jede Atomposition \vec{r} mit den orthogonalen Vektoren $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ bezüglich eines Koordinatenursprungs $(0,0,0)$ auf einer Ecke einer Einheitszelle beschreiben:

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (2.1)$$

Die 2212-Phase hat eine orthorhombische Struktur mit Ebenen, die in c -Richtung gestapelt sind. In c -Richtung ist die Ebenenfolge der 2212-Phase entsprechend Abb. 2.1



für eine Elementarzelle. Eine Elementarzelle besteht also aus zwei Teilen mit gleicher Ebenenfolge. Jede einzelne Ebene ist c -zentriert, wobei die Kationen in den jeweils benachbarten Ebenen um $\frac{a}{2}$ gegeneinander verschoben sind. Ähnliche Verschiebungen treten auch bei kubisch flächenzentrierten Gittern auf, wenn man dort (002)-Ebenen betrachtet. Im Fall der Bi-2212-Phase existieren aber aufgrund unterschiedlicher Zusammensetzungen der Ebenen verschiedene Ebenenabstände.

Auf die Überstruktur durch periodische Verzerrungen wird im nächsten Kapitel eingegangen. Hier dagegen soll erst einmal die unverzerrte Grundstruktur beschrieben werden. Die reine Grundstruktur kann bei den Tl-Ba-Ca-Cu-O-Phasen gefunden werden [41], aber nicht bei $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$. Dort ist der Grundstruktur immer eine Überstruktur überlagert. Mit x_0, y_0, z_0 werden die relativen Atompositionen der unverzerrten Grundstruktur bezeichnet, während die relativen Atompositionen der verzerrten Struktur mit x, y, z bezeichnet werden.

Die unverzerrte Grundstruktur wird durch Anwendung von Symmetrioperationen $\{\mathbf{R}|\vec{s}\}$ auf einen Satz von Atomen an den Positionen (x'_0, y'_0, z'_0) erzeugt. Die Symmetrioperationen enthalten einen Drehsymmetrieanteil \mathbf{R} und einen translatorischen Anteil \vec{s} . Die Angabe der Raumgruppe und der Atompositionen (x'_0, y'_0, z'_0) reicht aus, um eine Einheitszelle der unverzerrten Struktur zu beschreiben. Das gesamte Gitter kann durch Verschiebungen der Einheitszelle um ganzzahlige Vielfache (m, n, o) von $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ erzeugt werden. Damit sind alle äquivalenten Positionen in jeder Einheitszelle eines Kristalls gegeben durch:

$$(x_0, y_0, z_0) = \{\mathbf{R}|\vec{s}\} \cdot (x'_0, y'_0, z'_0) + (m\vec{a}, n\vec{b}, o\vec{c}). \quad (2.2)$$

Selbst die unverzerrte Grundstruktur der 2212-Phase enthält statische Verschiebungen von Atomen in a -Richtung aus den symmetrischen Positionen x_s , die durch die c -Zentrierung beschrieben werden, in asymmetrische Positionen x_0 [42]. Besonders ausgeprägt sind diese Verschiebungen bei den Bi-Atomen (Abb. 2.2). In a -Richtung sind die Bi-Atome um ca. $\frac{1}{8}$ Å aus den symmetrischen Positionen verschoben. Dabei wechseln sich in a -Richtung immer positive und negative Vorzeichen für die Verschiebung ab. Das Vorzeichen der Verschiebung ist für Bi-Atome mit gleicher x -Koordinate in den benachbarten $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen immer gleich (Abb. 2.2). Diese $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenenpaare sind durch SrO -, Ca - und CuO_2 -Ebenen voneinander getrennt. Es gibt nun noch zwei Möglichkeiten, wie die Vorzeichen der Verschiebung bei gleicher x -Koordinate für Bi-Atome in benachbarten $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenenpaaren sind: Die Verschiebungen benachbarter $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenenpaare können gleiches oder entgegengesetztes Vorzeichen haben.

Der erste Fall ist sehr selten und wird daher als fehlerhafte Struktur bezeichnet, während der letzte Fall als intrinsische Struktur den Normalfall bei Bi-2212 darstellt. Die intrinsische Struktur ist b -zentriert, da die Atompositionen x'_0, y'_0, z'_0 und $1/2 + x'_0, y'_0, 1/2 + z'_0$ äquivalent sind. Im Gegensatz zur intrinsischen Struktur ist die fehlerhafte Struktur a -zentriert, und somit sind die Positionen x'_0, y'_0, z'_0 und $x'_0, 1/2 + y'_0, 1/2 + z'_0$ äquivalent.

Die Raumgruppe der intrinsischen Struktur ist Bbmb [24, 29]¹, und die Raumgruppe der fehlerhaften Struktur ist Abmm [42]. Die beiden Strukturen wären

¹Im Gegensatz dazu haben Petricek et al. [43] sowie Kan und Moss [44] die intrinsische Struktur mit der Raumgruppe Bb2b beschrieben. Die Raumgruppen Bbmb und Bb2b unterscheiden sich nur für die Sauerstoffatome in der Perowskit-Ebene. Für die Überstruktur gibt es allerdings bei der Raumgruppe $\text{N}_{111}^{\text{Bb2b}}$ weniger Einschränkungen bei den Fourierkoeffizienten (vgl. Tab. 2.5).

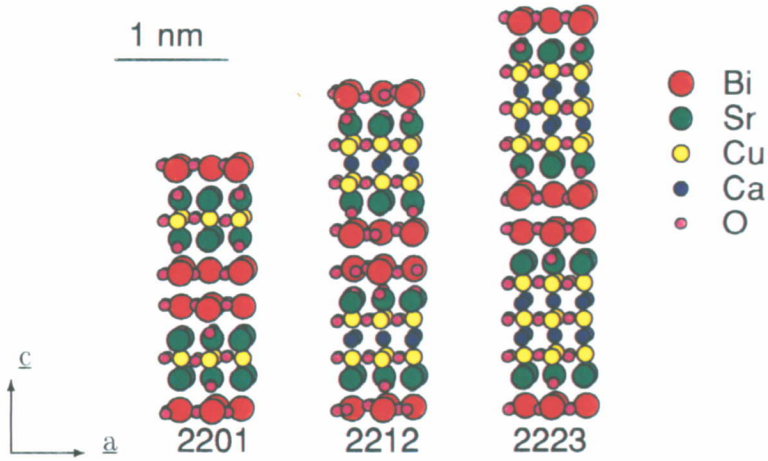


Abbildung 2.1:

Schematisches Bild der unverzerrten Strukturen der 2201-, der 2212- und der 2223-Phase.

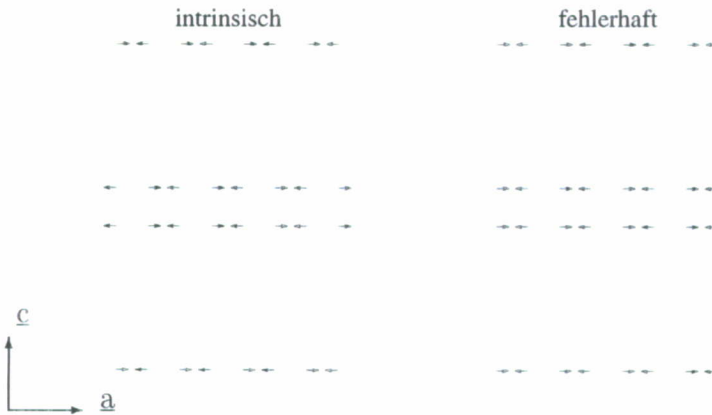


Abbildung 2.2:

Schematisches Bild der Verschiebungen der Bi-Atome aus den symmetrischen Positionen in die asymmetrischen Positionen bei der intrinsischen (links) und der fehlerhaften Struktur (rechts).

ununterscheidbar, falls für alle Positionen $x'_0 = x'_s$ wäre².

Bei orthorhombischen Strukturen kann eine Gruppe durch vier repräsentative Symmetrieoperationen beschrieben werden. Bei der Raumgruppe Bbmb beschreibt der erste Index B die *b*-Zentrierung und der dritte Index m eine Spiegelung an einer (010)-Ebene. In diesem Fall ist es die Ebene mit $y = 0$. Man beschreibt diese Operation $\{\sigma_y|000\}$ durch eine Drehmatrix σ_y und einen Translationsvektor $\{000\}$:

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

intrinsische Struktur (Bbmb)				fehlerhafte Struktur (Abmm)			
Element	x_0	y_0	z_0	x_0	y_0	z_0	Element
$\{E 0,0,0\}$	x'_0	y'_0	z'_0	x'_0	y'_0	z'_0	$\{E 0,0,0\}$
$\{\sigma_y 0,0,0\}$	x'_0	$-y'_0$	z'_0	x'_0	$-y'_0$	z'_0	$\{\sigma_y 0,0,0\}$
$\{C_{2z} 0,\frac{1}{2},0\}$	$-x'_0$	$1/2 - y'_0$	z'_0	$-x'_0$	$1/2 - y'_0$	z'_0	$\{C_{2z} 0,\frac{1}{2},0\}$
$\{\sigma_x 0,\frac{1}{2},0\}$	$-x'_0$	$1/2 + y'_0$	z'_0	$-x'_0$	$1/2 + y'_0$	z'_0	$\{\sigma_x 0,\frac{1}{2},0\}$
$\{C_{2y} \frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\}$	$1/2 - x'_0$	y'_0	$1/2 - z'_0$	x'_0	y'_0	$1/2 - z'_0$	$\{\sigma_z 0,0,\frac{1}{2}\}$
$\{I \frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\}$	$1/2 - x'_0$	$-y'_0$	$1/2 - z'_0$	x'_0	$-y'_0$	$1/2 - z'_0$	$\{C_{2x} 0,0,\frac{1}{2}\}$
$\{C_{2x} \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\}$	$1/2 + x'_0$	$1/2 - y'_0$	$1/2 - z'_0$	$-x'_0$	$1/2 - y'_0$	$1/2 - z'_0$	$\{I 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\}$
$\{\sigma_z \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\}$	$1/2 + x'_0$	$1/2 + y'_0$	$1/2 - z'_0$	$-x'_0$	$1/2 + y'_0$	$1/2 - z'_0$	$\{C_{2y} 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\}$
$\{E \frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\}$	$1/2 + x'_0$	y'_0	$1/2 + z'_0$	$-x'_0$	y'_0	$1/2 + z'_0$	$\{\sigma_x 0,0,\frac{1}{2}\}$
$\{\sigma_y \frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\}$	$1/2 + x'_0$	$-y'_0$	$1/2 + z'_0$	$-x'_0$	$-y'_0$	$1/2 + z'_0$	$\{C_{2z} 0,0,\frac{1}{2}\}$
$\{C_{2z} \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\}$	$1/2 - x'_0$	$1/2 - y'_0$	$1/2 + z'_0$	x'_0	$1/2 - y'_0$	$1/2 + z'_0$	$\{\sigma_z 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\}$
$\{\sigma_x \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\}$	$1/2 - x'_0$	$1/2 + y'_0$	$1/2 + z'_0$	x'_0	$1/2 + y'_0$	$1/2 + z'_0$	$\{E 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\}$
$\{C_{2y} 0,0,0\}$	$-x'_0$	y'_0	$-z'_0$	$-x'_0$	y'_0	$-z'_0$	$\{C_{2y} 0,0,0\}$
$\{I 0,0,0\}$	$-x'_0$	$-y'_0$	$-z'_0$	$-x'_0$	$-y'_0$	$-z'_0$	$\{I 0,0,0\}$
$\{C_{2x} 0,\frac{1}{2},0\}$	x'_0	$1/2 - y'_0$	$-z'_0$	x'_0	$1/2 - y'_0$	$-z'_0$	$\{C_{2x} 0,\frac{1}{2},0\}$
$\{\sigma_z 0,\frac{1}{2},0\}$	x'_0	$1/2 + y'_0$	$-z'_0$	x'_0	$1/2 + y'_0$	$-z'_0$	$\{\sigma_z 0,\frac{1}{2},0\}$

Tabelle 2.1:

Die äquivalenten Positionen und die Symmetrieelemente der intrinsischen Struktur mit der Raumgruppe Bbmb (Nr. 66 in [46]) und der fehlerhaften Struktur mit der Raumgruppe Abmm (Nr. 67 in [46]).

Der zweite Index *b* in Bbmb bezeichnet eine Gleitspiegelung an einer (100)-Ebene mit einer Verschiebung um $b/2$. Die Drehmatrix in $\{\sigma_x|0\frac{1}{2}0\}$ ist damit:

²Bei $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ -Supraleitern sind alle Atome auf symmetrischen Positionen [45]. Damit sind die Einheitszellen tetragonal (I4/mmm) und es gibt auch keine periodischen Überstrukturen.

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Durch die Anwendung dieser Operation wird eine Position x, y, z in eine Position $(-x, \frac{1}{2} + y, z)$ überführt. Der vierte Index b in $Bbmb$ bezeichnet entsprechend eine Gleitspiegelung $\{\sigma_z|0\frac{1}{2}0\}$ an einer (001) -Ebene mit einer Verschiebung um $b/2$.

Durch sukzessives Anwenden dieser drei Symmetrieoperationen sowie der Translationsoperation $\{E|\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\}$ um $[\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}]$ (Index B) entsteht die Gruppe. Es gibt damit insgesamt 16 Gruppenelemente (Symmetrieoperationen), wie in Tab. 2.1 zu sehen ist.

Die fehlerhafte Struktur mit der Raumgruppe $Abmm$ kann durch die vier Gruppenelemente $\{E|0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}$, $\{\sigma_x|0\frac{1}{2}0\}$, $\{\sigma_y|000\}$ und $\{\sigma_z|00\frac{1}{2}\}$ erzeugt werden. Bei dem letzten Gruppenelement $\{\sigma_z|00\frac{1}{2}\}$ handelt es sich um eine Spiegelung an einer (001) -Ebene (letzter Index m in $Abmm$). Allerdings ist die Spiegelebene entsprechend der Raumgruppe Nr. 67 in [46] nicht bei $z = 0$ sondern bei $z = \frac{1}{4}$.

Atom	x'_0	y'_0	z'_0	x'_s	Wyckoff Position Bbmb	Wyckoff Position Abmm	Besetzungs- zahl	B in nm ²
Bi	0,273	0	0,0522	1/4	l	m	1,0	0,0153
Sr	0,750	0	0,1408	3/4	l	m	1,0	0,0042
Cu	0,250	0	0,1966	1/4	l	m	1,0	0,0061
Ca	1/4	1/2	1/4	1/4	e	g	Ca _{0,5} Sr _{0,5}	0,0079
O(1)	0	1/4	0,196	0	g	j	1,0	0,008
O(2)	1/2	1/4	0,198	1/2	g	k	1,0	0,008
O(3)	1/4	0	0,123	1/4	l	m	1,0	0,026
O(4)	0	1/4	0,043	0	g	j	1,0	0,053
O(5)	1/2	1/4	0,043	1/2	g	k	0,2	0,053

Tabelle 2.2:

Relative Atompositionen der unverzerrten Struktur (x'_0, y'_0, z'_0) , symmetrische Positionen x'_s und Besetzungszahlen der 2212-Phase aus von Schnering et al. [28]. Aus der letzten Spalte ergeben sich die Debye-Waller-Faktoren durch $e^{-\frac{B|\vec{Q}|^2}{4}}$ mit dem Streuvektor \vec{Q} .

Die Struktur des Zweischichters wurde mit Neutronen- und Röntgenbeugung von verschiedenen Gruppen untersucht [27, 28, 29, 44, 47, 48, 49, 50, 51]. Die Daten für die unverzerrte Struktur aus von Schnering et al. [28] sind in Tabelle 2.2 und aus Ya-

mamoto et al. [29] in Tabelle 2.3 wiedergegeben. Die Wyckoff-Positionen bezeichnen spezielle Positionen, die durch Anwendung von zwei oder vier Symmetrieeoperationen nicht verändert werden. Die Wyckoff-Positionen l in der Raumgruppe Bbmb werden durch die Symmetrieeoperationen $\{E|0,0,0\}$ und $\{\sigma_y|0,0,0\}$ erzeugt: Die Anwendung der Identitätsoperation und von $\{\sigma_y|0,0,0\}$ lässt die Position $(x, 0, z)$ unverändert. Bei der Wyckoff-Position e kommen zusätzlich noch $\{C_{2y}|\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\}$ und $\{I|\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\}$ hinzu.

Atom	x'_0	y'_0	z'_0	x'_s	Wyckoff Position		Besetzungs- zahl	B in nm ²
					Bbmb	Abmm		
Bi	0,2273(14)	1/2	0,0520(1)	1/4	l	m	1,00	0,0152(17)
Sr	0,2500(30)	0	0,1401(2)	1/4	l	m	$Sr_{0,50}Bi_{0,15}Ca_{0,35}$	0,0139(33)
Cu	0,2477(29)	1/2	0,1955(3)	1/4	l	m	1,00	0,0042(21)
Ca	1/4	0	1/4	1/4	e	g	$Ca_{0,60}Sr_{0,40}$	0,0024(41)
O(1)	0	1/4	0,1964(9)	0	g	j	1,00	0,0081(61)
O(2)	1/2	1/4	0,1979(8)	1/2	g	k	1,00	-0,0020(54)
O(3)	0,2131(60)	1/2	0,1166(6)	1/4	l	m	1,00	0,0075(54)
O(4)	0,1612(140)	0	0,0517(35)	1/4	l	m	0,48(3)	-0,0119(72)
O(5)	1/2	1/4	0,0603(66)	1/2	g	k	0,52(3)	0,0659(169)
O(6)	0	1/4	0,0462(65)	0	g	j	0,52(3)	0,0659(169)

Tabelle 2.3:

Relative Atompositionen der unverzerrten Struktur (x'_0, y'_0, z'_0) , symmetrische Positionen x'_s und Besetzungszahlen der 2212-Phase aus Yamamoto et al. [29]. Aus der letzten Spalte ergeben sich die Debye-Waller-Faktoren durch $e^{-\frac{2\pi^2}{\lambda^2} \vec{Q} \cdot \vec{Q}}$ mit dem Streuvektor \vec{Q} .

Durch die Verschiebungen in x -Richtung kann zwischen der intrinsischen und der fehlerhaften Struktur unterschieden werden. Die asymmetrischen Positionen der Bi-, Sr- und Cu-Atome werden bei der intrinsischen Struktur mit der speziellen Position l und bei der fehlerhaften Struktur mit m bezeichnet.

Die bedeutendsten Diskrepanzen zwischen den Daten von Yamamoto et al. [29] und von Schnering et al. [28] gibt es bei den x_0 -Positionen der Bi-Atome und deren verschiedenen Sauerstoffumgebungen. Auf die unterschiedlichen Modelle zur Anordnung der Sauerstoffatome in den $BiO_{1,5}$ -Ebenen wird in Kapitel 2.6 eingegangen.

2.3 Inkommensurable periodische Verzerrungen in der 2212-Phase

Periodische Überstrukturen sind schon bald nach der Entdeckung von Supraleitung im Bi-Sr-Ca-Cu-O-System bei der Bi-2212-Phase mit Elektronenbeugung [52] und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) beobachtet worden [53, 54]. Eine erste Analyse der Verzerrungsamplituden wurde von Gao et al. [27] mit Röntgenbeugung durchgeführt. In vielen weiteren Arbeiten wurden die Atompositionen, Besetzungszahlen und Verzerrungsamplituden mit Röntgen- oder Neutronenbeugungsmethoden bestimmt [43, 44, 55, 56]. Eibl [24] hat die Amplituden mit HRTEM abgeschätzt.

Bei der 2212-Struktur können alle Beugungsmaxima im reziproken Raum durch vier ganzzahlige Indizes beschrieben werden. Daher lässt sich die durch die inkommensurable periodische Überstruktur verzerrte 2212-Struktur durch eine vierdimensionale Raumgruppe nach der Theorie von de Wolff et al. [57] darstellen. Der Wellenvektor \vec{q} der Überstruktur kann in einen inkommensurablen Anteil \vec{q}_i und einen dazu senkrechten kommensurablen Anteil \vec{q}_r aufgeteilt werden:

$$\vec{q} = \vec{q}_i + \vec{q}_r \quad (2.3)$$

Beugungsreflexe im reziproken Raum findet man bei $h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + m\vec{q}_i$ mit $h, k, l, m \in \mathbb{Z}$. Bezeichnet man mit \vec{n}^* einen Vektor des reziproken dreidimensionalen Gitters, so gilt nach [58]:

$$\epsilon\vec{q} - \mathbf{R}\vec{q} = \vec{n}^* \quad \text{und} \quad \epsilon\vec{q}_i - \mathbf{R}\vec{q}_i = 0. \quad (2.4)$$

Dabei ist $\epsilon = \pm 1$. Mit diesen Gleichungen lassen sich aus der Angabe der vierdimensionalen Raumgruppe die Symmetrieeigenschaften der Überstruktur bestimmen. Die vierdimensionale Raumgruppe von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ ist N_{111}^{Bbmb} [29]. Bbmb ist die Raumgruppe der unverzerrten Struktur. Durch N wird ausgedrückt, dass $\vec{q}_r = (0, 0, 1)^*$ ist. Für $\vec{q}_r = (1, 0, 0)^*$ wird die Bezeichnung L und für $\vec{q}_r = (0, 1, 0)^*$ die Bezeichnung M verwendet [57]. Der Wert für ϵ kann für alle Symmetrieeoperationen aus Gl. 2.4 bestimmt werden. Ist für eine der drei erzeugenden Symmetrieeoperationen (bezeichnet mit bmb) $\epsilon = -1$, so ist der entsprechende Index in der unteren Zeile der vierdimensionalen Raumgruppe $\bar{1}$. Für $\epsilon = 1$ gibt es mehrere Möglichkeiten, die von einem weiteren Parameter abhängen:

$$\tau = \delta - \vec{q}_r \cdot \vec{s}. \quad (2.5)$$

τ	0	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{3}$	$\pm\frac{1}{4}$	$\pm\frac{1}{6}$
Symbol	1	s	t	q	h

Tabelle 2.4:

Symbole der vierdimensionalen Raumgruppen für $\epsilon = 1$ [57].

δ ist dabei eine ganze Zahl, so dass τ nur die in Tab. 2.4 aufgeführten Werte $0, \frac{1}{2}, \pm\frac{1}{3}, \pm\frac{1}{4}$ und $\pm\frac{1}{6}$ annehmen kann. Die Verzerrungen an der Position μ sind gegeben durch:

$$\vec{u}(\mu) = \sum_n \left(\mathbf{R}\vec{U}_n^{\mu C} \cos(2\pi nt) + \mathbf{R}\vec{U}_n^{\mu S} \sin(2\pi nt) \right). \quad (2.6)$$

In dieser Gleichung bezeichnet t einen Phasenfaktor, der von der Wahl des Koordinatenursprungs und von der Atomposition abhängt. Wenn für eine Atomposition der Verschiebungsvektor bekannt ist, so kann er für alle äquivalenten Positionen berechnet werden, indem durch Symmetrieoperationen (Tab. 2.1) die unverzerrte Struktur generiert wird und gleichzeitig der Phasenfaktor modifiziert wird. Budin [59] hat den Phasenfaktor angegeben mit:

$$t = \vec{q}_i \cdot \vec{r} + \epsilon(\vec{q}_i \cdot \vec{s} + \vec{q}_i \cdot \vec{r}_l - \delta) \quad (2.7)$$

Dabei ist $\vec{r} = (x'_0, y'_0, z'_0)$ und $\vec{r}_l = (m\vec{a} + n\vec{b} + o\vec{c})$ ein Gittervektor¹. Wählt man einen beliebigen Koordinatenursprung, so muss noch eine zusätzliche Phasenverschiebung $t = \epsilon t'$ berücksichtigt werden [58]. Für die Angabe der vierdimensionalen Raumgruppe in [42] wurde eine Transformation des Wellenvektors der Überstruktur vorgenommen [59] von $\vec{q} = (0, q_i, 1)$ zu $\vec{q}_i = (0, q_i, 0)$. Daher kann man Gl. 2.7 umschreiben in:

$$t = \epsilon(t' + \vec{q} \cdot \vec{s} + \vec{q} \cdot \vec{r}_l + \epsilon\vec{q}_i \cdot \vec{r} - \delta) \quad (2.8)$$

Mit dieser Gleichung und Gl. 2.6 können die Verschiebungen der Atome durch das periodische Verzerrungsfeld bestimmt werden. Der zweite Index b in Bbmb

¹Der Index von \vec{q}_i ist bei Budin [59] zwar ein Laufindex, der Vektor \vec{q}_i ist dort aber tatsächlich der inkommensurable Anteil des Wellenvektors.

bezeichnet die Symmetrieoperation $\{\sigma_x|0\frac{1}{2}0\}$. Durch den ersten unteren Index 1 in N_{111}^{Bbmb} wird festgelegt, dass $\tau = 0$ und $\epsilon = 1$ ist. Setzt man $\epsilon = 1$ in Gl. 2.4 ein, so findet man, dass es keine inkommensurable x^* -Komponente des Überstrukturwellenvektors geben kann. Ausserdem ist $\tau = 0$, da $\vec{q}_r \cdot \vec{s} = 0$ ist. Der Index m beschreibt die Symmetrieoperation $\{\sigma_y|000\}$. In diesem Fall ist $\epsilon = -1$, und es folgt aus $\sigma_y \vec{q}_i = -\vec{q}_i$, dass die inkommensurable Komponente des Wellenvektors die y^* -Komponente ist.

Als weiteres Beispiel soll noch die fehlerhafte Struktur erwähnt werden: Mit dem letzten Symbol m in Abmm für die Symmetrieoperation $\{\sigma_x|00\frac{1}{2}\}$ liefert Gl. 2.4 $\epsilon = 1$ und für $\delta = 0$ ergibt Gl. 2.5 $\tau = \frac{1}{2}$. Aus Tab. 2.4 folgt also, dass der letzte Index für die vierdimensionale Raumgruppe s sein muss. Für die fehlerhafte Struktur wird als vierdimensionale Raumgruppe N_{s1s}^{Abmm} angegeben [42]. Diese Angabe steht im Widerspruch zu den in [57] aufgeführten erlaubten vierdimensionalen Raumgruppen 67a.14.1 (N_{111}^{Abmm}) und 67a.14.2 (N_{11s}^{Abmm}). Es muss also noch überprüft werden, welches Ergebnis die Symmetrieoperation $\{\sigma_x|0\frac{1}{2}0\}$ liefert, die durch den zweiten Index b in Abmm beschrieben wird: Gl. 2.4 liefert $\epsilon = 1$ und Gl. 2.5 ergibt $\tau = 0$. Die vierdimensionale Raumgruppe der fehlerhaften Struktur muss also mit N_{11s}^{Abmm} beschrieben werden. Sowohl für die intrinsische als auch für die fehlerhafte Struktur ist der Parameter δ bei allen Symmetrieoperationen 0.

Neben den statischen Verzerrungen können auch periodische Schwankungen in den Besetzungswahrscheinlichkeiten der Positionen bei vierdimensionalen Raumgruppen auftreten. Die Abweichungen $p(\mu)$ vom Mittelwert der Besetzungswahrscheinlichkeit werden für eine Position μ beschrieben [57] durch

$$p(\mu) = \sum_n \left(P_n^{\mu G} \cos(2\pi n t) + P_n^{\mu S} \sin(2\pi n t) \right), \quad (2.9)$$

da eine Drehoperation \mathbf{R} keinen Einfluss auf P^μ hat¹.

Als nächstes stellt sich die Frage, ob alle Sinus- und Kosinusterme des Verzerrungsfeldes und der Besetzungsschwankungen tatsächlich vorkommen. Das Problem kann dadurch gelöst werden, indem geprüft wird, ob die Verzerrungen und die Besetzungsschwankungen unverändert bleiben, wenn es spezielle Symmetrieoperationen gibt, die die Atompositionen der unverzerrten Struktur auf sich selbst abbilden. Dazu müssen die in [46] beschriebenen speziellen Symmetrieoperationen für die

¹Es können auch periodische Variationen für den Debye-Waller-Faktor auftreten. Für den Faktor B im Exponenten des Debye-Waller-Faktors (vgl. Tab. 2.3) kann Gl. 2.9 ebenfalls angewendet werden.

Wyckoff-Positionen in Gl. 2.6 und in Gl. 2.9 eingesetzt werden.

Identische Wyckoff-Positionen können, wie oben gezeigt wurde, durch mindestens zwei Symmetrieoperationen erzeugt werden, eine davon ist die Identität. Für die l-Position in Bbmb müssen die Verzerrungen am Ort $(x'_0, 0, z'_0)$ unabhängig davon sein, ob man die Symmetrieoperation $\{E|0, 0, 0\}$ oder $\{\sigma_y|0, 0, 0\}$ benutzt. Wählt man einen beliebigen Koordinatenursprung für das Verzerrungsfeld, so folgt durch Einsetzen von Gl. 2.8 in Gl. 2.6 und in Gl. 2.9 für $\{E|0, 0, 0\}$:

$$\begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \\ p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{x,n}^C \\ U_{y,n}^C \\ U_{z,n}^C \\ P_n^C \end{pmatrix} \cos(+2\pi nt') + \begin{pmatrix} U_{x,n}^S \\ U_{y,n}^S \\ U_{z,n}^S \\ P_n^S \end{pmatrix} \sin(+2\pi nt')$$

und für $\{\sigma_y|0, 0, 0\}$ mit $\epsilon = -1$:

$$\begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \\ p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{x,n}^C \\ -U_{y,n}^C \\ U_{z,n}^C \\ P_n^C \end{pmatrix} \cos(-2\pi nt') + \begin{pmatrix} U_{x,n}^S \\ -U_{y,n}^S \\ U_{z,n}^S \\ P_n^S \end{pmatrix} \sin(-2\pi nt').$$

Ein Vergleich zeigt, dass $U_{y,n}^C, U_{x,n}^S, U_{z,n}^S$ und P_n^S für die l-Positionen Null sein müssen. Bei den e-Positionen $(\frac{1}{4}0\frac{1}{4})$ führen zusätzlich z. B. die beiden Symmetrieoperationen $\{C_{2x}|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}$ und $\{C_{2z}|0, \frac{1}{2}, 0\}$ zur gleichen Position. Das Vergleichen dieser Symmetrieoperationen zeigt, dass $U_{y,n}^S, U_{y,n}^C, P_n^C$ und P_n^S für alle geraden n in Gl. 2.6 und in Gl. 2.9 Null sein müssen. Die erlaubten Fourier-Komponenten des Verzerrungsfeldes und der Besetzungswahrscheinlichkeiten lassen sich für die intrinsische und die fehlerhafte Struktur für jede Wyckoff-Position aus den Symmetrieoperationen berechnen, die eine Position auf sich selbst abbilden.

Die in Tab. 2.5 aufgelisteten Ergebnisse für die intrinsische Struktur stimmen mit den Resultaten von Yamamoto et al. [29] überein. Im Gegensatz dazu stehen allerdings die Angaben von Eibl [60], der ebendort auch einen Formalismus zur Bestimmung der Verzerrungen angegeben hatte. Bei Anwendung seiner Gleichungen ergibt sich allerdings, dass für die g-Positionen sowohl Kosinus- als auch Sinusterme möglich sind. In einer späteren Veröffentlichung zusammen mit Budin [42] hat er dann aber die gleichen Symmetrieeigenschaften wie Yamamoto et al. [29] beschrieben, ohne zu erklären, wie er die erlaubten Verzerrungskomponenten nun bestimmt hat. In [42] finden sich auch Angaben über die möglichen Verzerrungsterme bei der fehlerhaften Struktur. Hier stellt sich aber die Frage, warum in der

$N_{111}^{E_{bmb}}$				$N_{11s}^{A_{bmm}}$			
Wyckoff- Position	Koor- dinate	erlaubte Fourier- Komponenten		erlaubte Fourier- Komponenten		Koor- dinate	Wyckoff- Position
		n ungerade	n gerade	n ungerade	n gerade		
l	x	cos	cos	cos	cos	x	m
	y	sin	sin	sin	sin	y	
	z	cos	cos	cos	cos	z	
	p	cos	cos	cos	cos	p	
g	x	sin	sin	sin	sin	x	j,k
	y	sin	sin	sin	sin	y	
	z	cos	cos	cos	cos	z	
	p	cos	cos	cos	cos	p	
e	x	cos	-	-	cos	x	g
	y	-	sin	-	sin	y	
	z	cos	-	cos	-	z	
	p	-	cos	-	cos	p	

Tabelle 2.5:

Die erlaubten Fourier-Komponenten der Überstrukturen der intrinsischen und der fehlerhaften Struktur. Bei den e-Positionen sind die erlaubten Fourierkoeffizienten abhängig davon, ob n (Gl. 2.6) gerade oder ungerade ist [59].

g-Position mit einem Ca-Atom auf $(1/4, 0, 1/4)$ ein Sinusterm bei der x -Komponente des Verzerrungsfeldes auftreten sollte. Die g-Position ist nämlich ein Spezialfall der m-Position, in der ein Sinusterm bei der x -Komponente verboten ist (vgl. Tab. 2.5). Bei den j- und den k-Positionen sind die hier erhaltenen Ergebnisse vollständig anders als die Ergebnisse bei Budin et al. [42]. Die Symmetrieoperation, die für diese Positionen verwendet werden muss, ist dieselbe wie für die g-Positionen in der intrinsischen Struktur: $\{C_{2z}[0, \frac{1}{2}, 0]\}$. Deshalb müssen auch die Verzerrungskomponenten dieselben wie bei der intrinsischen Struktur sein (Tab. 2.5).

Die 2223-Phase und die 2234-Phase haben dieselben Symmetrieeigenschaften wie die 2212-Phase. Der inkommensurable Anteil des Überstrukturwellenvektors ist wie bei der 2212-Phase etwa $q_i \approx 0, 212$. In der Literatur findet man keine Daten über die Positionen der Atome in der 2223-Phase, da sich die 2223-Phase ohne Bleidotierung nicht einphasig herstellen lässt. Allerdings gibt es für bleidotierte 2223-Phasen Daten über die mittleren Atompositionen [61, 62]. Der Wellenvektor der Modulation ist in allen Fällen $\vec{q} = (0, \beta, 1)$ mit $\beta \approx 0, 21$. Es konnten bei den verschiedenen

Zweischichtproben auch keine bedeutenden Variationen von β festgestellt werden. Die Werte aus den TEM-Beugungsbildern für die inkommensurable Komponente β des Wellenvektors schwankten nur zwischen 0,208 und 0,217. Eine systematische Veränderung des Wellenvektors mit der Kationenzusammensetzung des Probenmaterials oder des jeweiligen Kornmaterials konnte nicht festgestellt werden.

2.4 Beschreibung der Überstrukturen durch trigonometrische Funktionen

Neben der Beschreibung der Überstrukturen durch vierdimensionale Raumgruppen lassen sich Symmetrien der Überstrukturen auch durch Sinus- und Kosinusfunktionen darstellen. Diese Beschreibung erlaubt es, direkt aus den Atomkoordinaten die Vorzeichen der Verschiebungen abzulesen. Es ist also nicht notwendig, die Verschiebungsrichtungen für die Atome mit Hilfe von Symmetrieoperationen zu bestimmen. Der Nachteil dieses Vorgehens ist allerdings, dass man nicht feststellen kann, welche die erlaubten und welche die verbotenen Sinus- und Kosinuskomponenten des Verzerrungsfeldes sind.

Zuerst sollte aber einmal das kommensurable Verzerrungsfeld bestimmt werden: Durch trigonometrische Funktionen können die Atompositionen x_0 der unverzerrten Struktur aus den symmetrischen Atompositionen x_s berechnet werden. Dabei müssen die Symmetrieeigenschaften der Struktur berücksichtigt werden. Bei der fehlerhaften Struktur ist das sehr einfach, da das Vorzeichen der Verschiebung in x -Richtung nur von der x_s -Koordinate des jeweiligen Atoms abhängt. Die Atome mit $x_s = 1/4$ sind nach von Schnering et al. [28] zu größeren x -Werten, die Atome mit $x_s = 3/4$ zu kleineren x -Werten verschoben. Damit ist bei der fehlerhaften Struktur die Atomkoordinate x_0 von der Verschiebungsamplitude C_{fx} der jeweiligen Art der äquivalenten Positionen¹ abhängig:

$$x_0 = x_s + C_{fx} \sin(2\pi x_s). \quad (2.10)$$

Bei der intrinsischen Struktur muss bei dem jeweiligen Verschiebungsvorzeichen noch die z_0 -Koordinate berücksichtigt werden. Es tritt hier jeweils ein Vorzeichenwechsel bei $z_0 = 0,25$ und $z_0 = 0,75$ auf (Abb. 4.1). Damit wird Gleichung 2.10 bei der intrinsischen Struktur zu:

¹Die Verschiebungsamplitude ist nicht für eine Atomsorte spezifisch, weil äquivalente Positionen mit verschiedenen Atomen besetzt sein können.

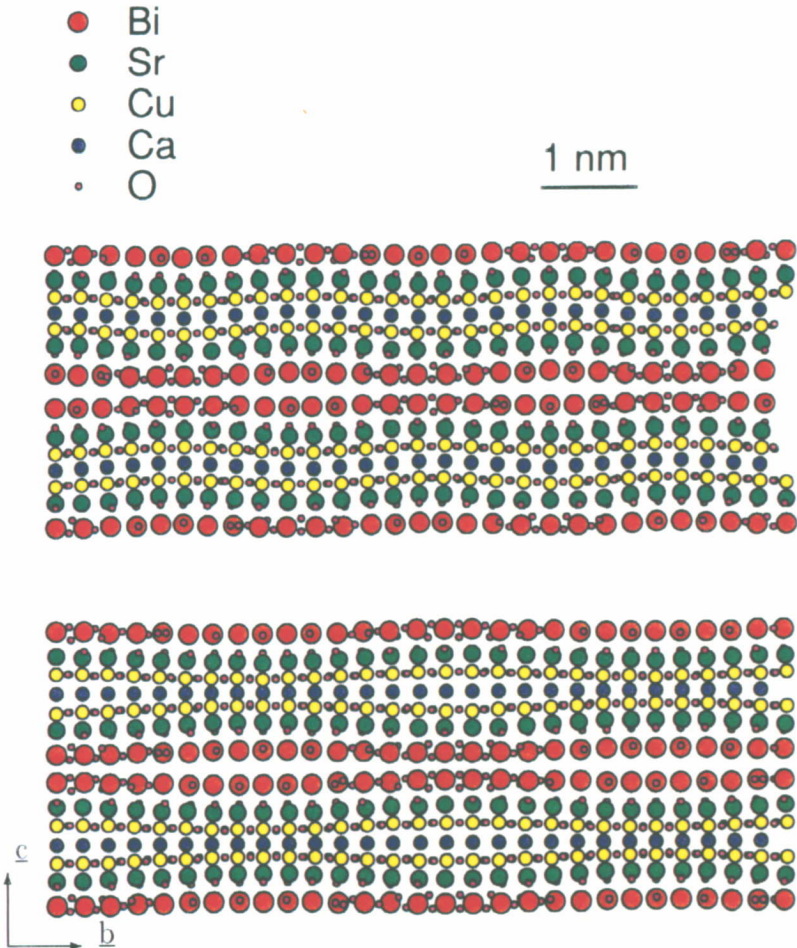


Abbildung 2.3:

Oben: Schematisches Bild der 2212-Phase in [100]-Projektion.

Unten: Pb-Modulation (Kap. 2.8) des Zweischichters in [100]-Projektion.

$$x_0 = x_s + C_{ix} \sin(2\pi x_s) \cos(2\pi z_0). \quad (2.11)$$

C_{ix} ergibt sich aus der Verschiebungsamplitude C_{ix} durch $C_{ix} = (x'_s - x'_0) = C_{ix} \cos(2\pi z'_0)$. Die Amplitude C_{ix} und die Verschiebungsamplitude A_{ix} sind bei der intrinsischen Struktur also nicht identisch.

Hier wird nun das inkommensurable Verzerrungsfeld für $n = 1$ (vgl. Gl. 2.6) durch trigonometrische Funktionen beschrieben: Eibl [24] hat die charakteristischen Eigenschaften des inkommensurablen periodischen Verzerrungsfelds bei der 2212-Phase wie folgt charakterisiert:

- Das Verzerrungsfeld hat von Null verschiedene Amplituden parallel zur b - und zur c -Richtung.
- In einer (001)-Ebene sind die Verzerrungen parallel zur b -Richtung um $\pi/2$ bzw. $3\pi/2$ gegenüber dem Verzerrungsfeld parallel zur c -Richtung phasenverschoben.
- Verschiebungsvektoren von zwei Gitterpunkten (Atomen), die in der unverzerrten Struktur um $c/2$ auseinanderliegen, haben eine Phasenverschiebung von π .
- Bei den Ca-Positionen sind aus Symmetriegründen die Verschiebungen in b -Richtung Null.
- Das Verzerrungsfeld der Bi-Positionen in benachbarten $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen ist in $[010]$ -Richtung in Phase und in $[001]$ -Richtung gegenphasig.

Eine Beschreibung des Verzerrungsfelds mit trigonometrischen Funktionen muss diese Punkte berücksichtigen. Der Wellenvektor \vec{q} des Verzerrungsfelds hat nur Komponenten in b^* - und in c^* -Richtung: $\vec{q} = (0, \beta, \gamma)$. Dabei sind β und γ in reziproken Gittereinheiten b^* und c^* der unverzerrten Struktur angegeben. Im Gegensatz zu der 2201-Phase ist γ bei der 2212-Phase und der 2223-Phase immer 1. Das Verzerrungsfeld in c -Richtung hat für die äquivalenten Positionen x'_0, y'_0, z'_0 und $1/2 + x'_0, y'_0, 1 - z'_0$ eine Phasenverschiebung von π . Für Positionen mit $z_0 = 0, 1/2, 1, \dots$ findet jeweils ein Vorzeichenwechsel beim Verzerrungsfeld statt. Zusätzlich muss noch ein in $[010]$ -Richtung beliebiger Koordinatenursprung für das Verzerrungsfeld gewählt werden. Man kann daher die z -Atompositionen der verzerrten Struktur aus den Atompositionen (x_0, y_0, z_0) der unverzerrten Struktur berechnen:

$$z = z_0 - A_z \cos(2\pi\beta y_0) \sin(2\pi z_0). \quad (2.12)$$

Die maximale Amplitude B_z der Verschiebungen ist damit:

$$B_z = A_z \sin(2\pi z_0'). \quad (2.13)$$

Genauso lässt sich das Verzerrungsfeld in b -Richtung bestimmen. Das Vorzeichen der Verschiebungen wechselt in der Ebene der Ca-Positionen bei $z_0 = \frac{1}{4}$, und das Verzerrungsfeld ist gegenüber dem in c -Richtung um $\pi/2$ phasenverschoben:

$$y = y_0 + A_y \sin(2\pi\beta y_0) \cos(2\pi z_0). \quad (2.14)$$

Die maximale Amplitude B_y der Verschiebungen ist damit:

$$B_y = A_y \cos(2\pi z_0'). \quad (2.15)$$

Atom- position	A_x	B_y	A_y	B_z	A_z
Bi	-0,010(4)	0,075(2)	0,079(2)	0,0052(2)	0,0162(7)
Sr	0,016(7)	0,037(4)	0,058(6)	0,0091(5)	0,0118(7)
Cu	0,014(6)	0,009(4)	0,029(11)	0,0102(4)	0,0108(4)
Ca	0,014(10)*	0,000	0,000	0,0099(8)	0,0099(8)
O(4)	0,020(20)	0,128(11)	0,135(11)	0,0103(45)	0,032(14)
O(5)	-0,162(18)	-0,031(17)	-0,034(18)	0,0311(83)	0,084(23)
O(6)	-0,132(18)	0,234(21)	0,244(21)	-0,0281(92)	-0,098(32)
O(3)	-0,055(10)	0,095(8)	0,127(11)	0,0058(11)	0,0087(17)
O(1)	0,004(7)	-0,020(8)	-0,061(24)	0,0074(18)	0,0078(19)
O(2)	0,022(6)	0,017(7)	0,053(21)	0,0097(15)	0,0102(16)

Tabelle 2.6:

Amplituden des Verzerrungsfeldes der intrinsischen $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ -Struktur aus [29] in relativen Gittereinheiten. Gitterkonstanten: $a = 0,543957(3)$ nm, $b = 0,53971(3)$ nm, $c = 3,0649$ nm. Die mit einem Stern gekennzeichnete Verschiebung in x -Richtung ist aus Symmetriegründen für die fehlerhafte Struktur Null.

Atomposition	B_y	A_y	B_z	A_z	Phase
Bi	0,07	0,08	0,003	0,010	2212
Sr	0,04	0,06	0,000	0,000	
Cu	0,02	0,06	0,000	0,000	
Ca	0,00	0,00	0,000	0,000	
Bi	0,13	0,14	0,008	0,020	2201
Sr	0,04	0,09	0,000	0,000	
Cu	0,00	0,00	0,000	0,000	

Tabelle 2.7:

Amplituden des Verzerrungsfeldes der intrinsichen $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ -Struktur aus [24] in relativen Gittereinheiten.

Die periodisch variierenden Verzerrungen in [100]-Richtung sind mit HRTEM nicht abbildbar: Um eine spezielle Komponente eines Verzerrungsfeldes in Projektion abzubilden, muss der Elektronenstrahl sowohl senkrecht zum Verschiebungsvektor als auch senkrecht zum Überstrukturwellenvektor verlaufen. In Kap. 2.3 wurde aber gezeigt, dass der Wellenvektor des Verzerrungsfeldes für die 2212-Phase $\vec{q} = (0, \beta, 1)$ ist. Daher konnte Eibl [24] keine Verzerrungsamplituden in [100]-Richtung angeben. Aus Röntgen- oder Neutronenbeugungsmessungen sind diese Amplituden jedoch bestimmbar.

Ein Einsetzen von Symmetrieeoperationen in Gl. 2.6 und in Gl. 2.8 ergibt, dass die Beschreibung der Verzerrungen mit trigonometrischen Funktionen äquivalent zur Beschreibung durch vierdimensionale Raumgruppen ist. Insbesondere erhält man für die Verschiebungen in [100]-Richtung bei der intrinsichen Struktur¹:

$$x = x_0 + A_x \{ \sin(2\pi x_s) \cos(2\pi \beta y_0) + \cos(2\pi x_s) \sin(2\pi \beta y_0) \}. \quad (2.16)$$

Dieser Gleichung wie auch den anderen Gleichungen, die die Verschiebungen oder Variationen der Besetzungszahlen beschreiben, kann man direkt die Ortsabhängigkeiten und die Symmetrieeigenschaften der Modifikation ansehen. Mit vierdimensionalen Symmetrieeoperationen und mit trigonometrischen Funktionen werden dieselben Verzerrungsfelder erhalten. Die Verschiebungen, die Besetzungsvariationen und die Variationen der Debye-Waller-Faktoren sind in beiden Fällen gleich.

¹In [63] ist die Gleichung für die Verzerrungen in x -Richtung falsch. Tatsächlich gibt es keinen Wechsel des Vorzeichens der Verschiebungen in [100]-Richtung zwischen den $\text{BiO}_{1,5}$ -Doppelebenen, wie das in [63] postuliert wurde. Die hier beschriebene Gleichung 2.16 ist hingegen korrekt (vgl. Abb. 2.4).

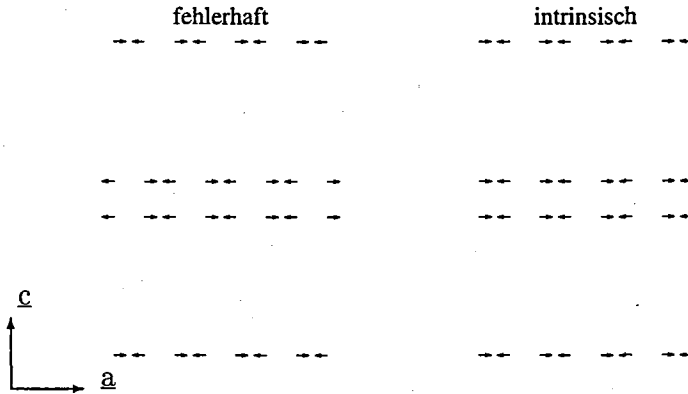


Abbildung 2.4:

Schematisches Bild der zusätzlich durch die inkommensurable Überstruktur verursachten Verschiebungen der Bi-Atome in [100]-Richtung bei der intrinsischen (links) und der fehlerhaften Struktur (rechts) für $y = 0$. Diese zusätzlichen Verschiebungen haben im Vergleich zu den Verschiebungen aus den symmetrischen Positionen (Abb. 2.2) genau vertauschte Symmetrieeigenschaften.

Bei der fehlerhaften Struktur tritt zusätzlich noch ein Vorzeichenwechsel bei $z_0 = 0,25$ und $z_0 = 0,75$ auf (vgl. Abb. 2.4). Dieser Vorzeichenwechsel bedeutet, dass es bei der fehlerhaften Struktur keine Verschiebungen von Ca-Atomen auf Wyckoff-Positionen g in [100]-Richtung gibt. Diese Aussage ergibt sich auch aus den Symmetrieüberlegungen zu den vierdimensionalen Raumgruppen im vorherigen Kapitel und ist in Tab. 2.5 für die Raumgruppe A_{2mm} wiedergegeben:

$$x = x_0 + A_x \cos(2\pi z_0) \{ \sin(2\pi x_s) \cos(2\pi \beta y_0) + \cos(2\pi x_s) \sin(2\pi \beta y_0) \}. \quad (2.17)$$

In Tab. 2.5 kann man ausserdem erkennen, dass es bei den Ca-Atomen sowohl in der intrinsischen als auch in der fehlerhaften Struktur keine periodischen Besetzungsvariationen gibt. Die Modifikationen der Besetzungswahrscheinlichkeiten haben also einen Vorzeichenwechsel bei $z_0 = 0,25$ und $z_0 = 0,75$. Die Modifikationen sind daher proportional zu $\cos(2\pi z_0)$, und man kann die Besetzungswahrscheinlichkeiten bestimmen mit¹:

¹Eine Gl. 2.18 entsprechende Gleichung kann auch zur Bestimmung der Debye-Waller-Faktoren herangezogen werden.

$$p = p_0 + P \cos(2\pi z_0) \cos(2\pi \beta y_0). \quad (2.18)$$

2.5 Berechnung von Strukturaktoren

Eine Methode zur kristallographischen Beschreibung der Struktur eines Materials muss es ermöglichen, aus Beugungsexperimenten die Struktur zu bestimmen. Mit einem geeigneten Modell der inkommensurablen periodischen Überstruktur können die Strukturaktoren und damit die Orte und Intensitäten von Reflexen berechnet werden. Bei $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ -Supraleitern hat Eibl [60] die Symmetrieeigenschaften der Überstruktur benutzt, um die Intensitäten kinematisch zu berechnen. Mit der hier dargestellten Methode zur Beschreibung der inkommensurablen Überstrukturen durch trigonometrische Funktionen ist es ebenso möglich, die Intensitäten von Beugungsreflexen kinematisch zu berechnen. Eine geeignete Art der Berechnung sollte einen Laue-Interferenzterm enthalten, der die Orte der möglichen Reflexe beschreibt, und unabhängig davon einen Intensitätsterm, der von den Atompositionen in einer unverzerrten Einheitszelle sowie den Amplituden und Phasen der Überstruktur abhängt.

Die Strukturaktoren können erhalten werden durch eine Summation über die atomaren Formfaktoren aller Atome j in einer Einheitszelle, multipliziert mit den von den Atompositionen abhängigen Phasenfaktoren, und eine Summation über alle Einheitszellen n in [100]-Richtung n_x , in [010]-Richtung n_y und in [001]-Richtung n_z . Für die 2212-Phase mit einem Überstrukturwellenvektor β in 010° -Richtung, mit dem Streuvektor hkl und mit dem Betrag des Streuvektors $Q = \sqrt{(\frac{h}{a})^2 + (\frac{k}{b})^2 + (\frac{l}{c})^2}$ erhält man den Strukturfaktor durch Einsetzen der Gleichungen 2.12, 2.14 und 2.16:

$$F(hkl) = \frac{1}{N} \sum_j \sum_n^N f_j(Q) \cdot e^{2\pi i h \{x_{0,j,n} + A_{x,j} [\sin(2\pi x_{s,j,n}) \cos(2\pi \beta y_{0,j,n}) + \cos(2\pi x_{s,j,n}) \sin(2\pi \beta y_{0,j,n})]\}} \cdot e^{2\pi i k \{y_{0,j,n} + A_{y,j} \sin(2\pi \beta y_{0,j,n}) \cos(2\pi z_{0,j,n})\}} \cdot e^{2\pi i l \{z_{0,j,n} - A_{z,j} \cos(2\pi \beta y_{0,j,n}) \sin(2\pi z_{0,j,n})\}} \quad (2.19)$$

Mit $\sin(2\pi \beta y_{0,j,n}) = \sin(2\pi \beta y_{0,j}) \cos(2\pi \beta n_y) + \cos(2\pi \beta y_{0,j}) \sin(2\pi \beta n_y)$ und mit $\cos(2\pi \beta y_{0,j,n}) = \cos(2\pi \beta y_{0,j}) \cos(2\pi \beta n_y) - \sin(2\pi \beta y_{0,j}) \sin(2\pi \beta n_y)$ können in Gl. 2.19 die Argumente der trigonometrischen Funktionen in einen Anteil, der die Position in einer Einheitszelle $(x_{0,j}, y_{0,j}, z_{0,j})$ beschreibt, und einen Anteil, der von der Nummer n_y der Einheitszelle abhängt, aufgeteilt werden. Weiterhin gilt $\cos(2\pi x_{s,j,n}) = \cos(2\pi x_{s,j})$ usw., da $x_{s,j,n} = x_{s,j} + n_x$ ist.

$$\begin{aligned}
F(hkl) = & \frac{1}{N} \sum_j \sum_n^N f_j(Q) e^{2\pi i(hx_{0,j} + ky_{0,j} + lz_{0,j})} \\
& \cdot e^{2\pi i h A_{x,j} \sin(2\pi x_{s,j}) \cos(2\pi \beta y_{0,j}) \cos(2\pi \beta n_y)} \\
& \cdot e^{2\pi i h A_{x,j} \cos(2\pi x_{s,j}) \sin(2\pi \beta y_{0,j}) \cos(2\pi \beta n_y)} \\
& \cdot e^{2\pi i k A_{y,j} \cos(2\pi z_{0,j}) \sin(2\pi \beta y_{0,j}) \cos(2\pi \beta n_y)} \\
& \cdot e^{2\pi i l A_{z,j} \sin(2\pi z_{0,j}) \cos(2\pi \beta y_{0,j}) \cos(2\pi \beta n_y)} \\
& \cdot e^{-2\pi i h A_{x,j} \sin(2\pi x_{s,j}) \sin(2\pi \beta y_{0,j}) \sin(2\pi \beta n_y)} \\
& \cdot e^{2\pi i h A_{x,j} \cos(2\pi x_{s,j}) \cos(2\pi \beta y_{0,j}) \sin(2\pi \beta n_y)} \\
& \cdot e^{2\pi i k A_{y,j} \cos(2\pi z_{0,j}) \cos(2\pi \beta y_{0,j}) \sin(2\pi \beta n_y)} \\
& \cdot e^{-2\pi i l A_{z,j} \sin(2\pi z_{0,j}) \sin(2\pi \beta y_{0,j}) \sin(2\pi \beta n_y)} \\
& \cdot e^{2\pi i(hn_x + kn_y + ln_z)}
\end{aligned} \tag{2.20}$$

Das sieht nicht auflösbar aus, aber man kann Gl. 2.20 mit Hilfe von Fourier-Entwicklungen von Besselfunktionen umschreiben:

$$\begin{aligned}
e^{i\sigma \sin(\zeta)} &= \sum_{q=-\infty}^{\infty} J_q(\sigma) e^{iq\zeta}, \\
e^{i\sigma \cos(\zeta)} &= \sum_{q=-\infty}^{\infty} i^q J_q(\sigma) e^{iq\zeta}.
\end{aligned}$$

Einsetzen dieser Gleichungen (siehe z. B. [64]) in Gl. 2.20 liefert:

$$\begin{aligned}
F(hkl) = & \sum_j f_j(Q) e^{2\pi i(hx_{0,j} + ky_{0,j} + lz_{0,j})} \sum_{p=-\infty}^{\infty} \sum_{q=-\infty}^{\infty} i^p J_q(\sigma_{s,j}) J_p(\sigma_{c,j}) \\
& \cdot \frac{1}{N} \sum_n^N e^{2\pi i(hn_x + kn_y + ln_z + (p+q)\beta n_y)}
\end{aligned} \tag{2.21}$$

mit:

$$\begin{aligned}
\sigma_{c,j} = & 2\pi h A_{x,j} \sin(2\pi x_{s,j}) \cos(2\pi \beta y_{0,j}) + 2\pi h A_{x,j} \cos(2\pi x_{s,j}) \sin(2\pi \beta y_{0,j}) + \\
& 2\pi k A_{y,j} \cos(2\pi z_{0,j}) \sin(2\pi \beta y_{0,j}) + 2\pi l A_{z,j} \sin(2\pi z_{0,j}) \cos(2\pi \beta y_{0,j})
\end{aligned}$$

und mit:

$$\begin{aligned}
\sigma_{s,j} = & -2\pi h A_{x,j} \sin(2\pi x_{s,j}) \sin(2\pi \beta y_{0,j}) + 2\pi h A_{x,j} \cos(2\pi x_{s,j}) \cos(2\pi \beta y_{0,j}) + \\
& 2\pi k A_{y,j} \cos(2\pi z_{0,j}) \cos(2\pi \beta y_{0,j}) - 2\pi l A_{z,j} \sin(2\pi z_{0,j}) \sin(2\pi \beta y_{0,j}).
\end{aligned}$$

Gl. 2.21 enthält jetzt in der ersten Zeile einen Ausdruck, der nur von den Atomen in einer Einheitszelle und den Verschiebungsamplituden abhängt. In der zweiten Zeile steht der Laue-Interferenzterm. Der Laue-Interferenzterm ist bei einem unendlich ausgedehnten Kristall nur dann 1, wenn h und l ganze Zahlen sind und wenn $k = K + m\beta$ ist mit $K, m \in \mathbb{Z}$, sonst ist er Null. Setzt man $p + q = -m$, so

ist der Wellenvektor für mögliche Reflexe: $\vec{Q} = h\vec{a} + (K + \beta m)\vec{b} + l\vec{c}$ mit $h, K, l, m \in \mathbb{Z}$. Die erste Zeile in Gl. 2.21 bestimmt die Amplituden dieser Reflexe. Ersetzt man q in Gl. 2.21, so erhält man für $h, K, l, m \in \mathbb{Z}$:

$$F(hkl) = \sum_j f_j(Q) e^{2\pi i(hx_{0,j} + ky_{0,j} + lz_{0,j})} \sum_{p=-\infty}^{\infty} i^p J_{-p-m}(\sigma_{s,j}) J_p(\sigma_{c,j}) \quad (2.22)$$

Berücksichtigt man, dass für $n \in \mathbb{N}$ gilt:

$$J_n(-t) = (-1)^n J_n(t) = J_{-n}(t),$$

so erhält man nach mehreren Schritten für $h, K, l, m \in \mathbb{Z}$:

$$F(hkl) = \sum_j f_j(Q) e^{2\pi i(hx_{0,j} + ky_{0,j} + lz_{0,j})} \left\{ (-1)^m \sum_{p=0}^{\infty} (-i)^p J_p(\sigma_{c,j}) J_{p+m}(\sigma_{s,j}) + \sum_{p=0}^{m-1} (-i)^p J_p(\sigma_{c,j}) J_{m-p}(\sigma_{s,j}) + i^m \sum_{p=0}^{\infty} i^p J_p(\sigma_{s,j}) J_{p+m}(\sigma_{c,j}) - J_0(\sigma_{c,j}) J_m(\sigma_{s,j}) \right\}. \quad (2.23)$$

Für kleine Werte von $|\vec{Q}|$ ($\sigma < 1$) wurden die Besselfunktionen in einem Programm berechnet. Man erhält folgende Regeln für erlaubte Reflexe mit $m = 0$ bei der intrinsischen Struktur:

Für $l = 0$ sind h und K gerade.

Für $h = 0$ ist K gerade und l beliebig.

Falls $h \neq 0 \neq l$ sind, ist $h + l$ gerade und K beliebig.

Für die fehlerhafte Struktur sind die letzten beiden Regeln ebenfalls gültig, nur die erste lautet jetzt:

Für $l = 0$ ist K gerade.

Bei den Überstrukturreflexen der intrinsischen Struktur gibt es folgende Regeln für erlaubte Reflexe:

Für $l \neq 0$ ist der Reflex $(h, K, l, 2n)$ mit $2n = m$ erlaubt, falls $(h, K, l, 0)$ erlaubt ist, und $(h, K, l, 2n + 1)$ ist erlaubt, falls $(h, K, l, 0)$ verboten ist.

Für $l = 0$ gelten diese Bedingungen ebenfalls, aber zusätzlich muss K gerade sein.

2.6 Anordnung des Sauerstoffs in der 2212-Phase

Der HRTEM-Kontrast bei einer Abbildung der 2212-Phase parallel zum inkomensurablen Anteil des Überstrukturwellenvektors in [010]-Richtung verändert sich nicht, wenn die periodischen Verschiebungen der Atome durch die Überstruktur berücksichtigt werden. Nur in dieser Orientierung kann die intrinsische von der fehlerhaften Struktur unterschieden werden. Die Positionen und die Besetzungszahlen der Sauerstoffatome in den $\text{BiO}_{1,5}$ -Schichten haben einen bedeutenden Einfluss auf den Bildkontrast. Aus Röntgen- und Neutronenbeugungsmessungen folgerten von Schnering et al. [28], dass die Bi-Atome aus den symmetrischen Positionen mit $x'_s = 0,25$ verschoben waren. Dadurch ist die Raumgruppe nicht, wie bei der ersten Strukturbestimmung von Tarascon et al. [55] angenommen, $I4/mmm$ (tetragonal) sondern $Bbmb$ bzw. $Abmm$.

Betrachtet man das Material in [010]-Projektion wie bei der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie, so sieht man verschiedene Säulen mit jeweils mehreren Atomen. In diesem Fall sind die Koordinaten der Atomsäulen durch die x - und die z -Positionen der Atome festgelegt¹. Durch die Abweichungen vor allem der Bi-Atome aus den symmetrischen Positionen entstehen in x -Richtung unterschiedliche Abstände der Bi-Atomsäulen (Abb. 2.2). Es wechseln immer Abstände von 2,46 Å mit 2,95 Å Abständen ab.

Das erste Problem, welches sich bei der Analyse der Sauerstoffpositionen stellt, ist, dass bei Röntgenbeugung der Streukontrast von Sauerstoff sehr klein gegenüber dem von Wismut ist. Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass schon bald mehrere Theorien über die Anordnung des Sauerstoffs in den $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen existierten: Tarascon et al. [55] und Bordet et al. [65, 66] haben eine Steinsalzstruktur angenommen. Von Schnering et al. [28] bevorzugten dagegen eine Perowskitstruktur. Zandbergen et al. [67] und Yamamoto et al. [29] beschrieben eine Art Mittelding zwischen den beiden vorherigen Modellen: In dem periodisch verzerrten Material wechseln sich Gebiete mit Steinsalzstruktur in den $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen periodisch mit perowskitartigen Strukturen ab.

Von Schnering et al. [28] haben bei den Sauerstoffsäulen in [010]-Richtung unterschiedliche Besetzungszahlen angegeben. Für die Sauerstoffsäulen zwischen den Bi-Säulen mit 0,246 nm Abstand in x -Richtung wurde eine Besetzungswahrschein-

¹Die Atomsäulen der Sauerstoffatome sind wegen ihrer geringen Masse mit HRTEM nicht sichtbar.

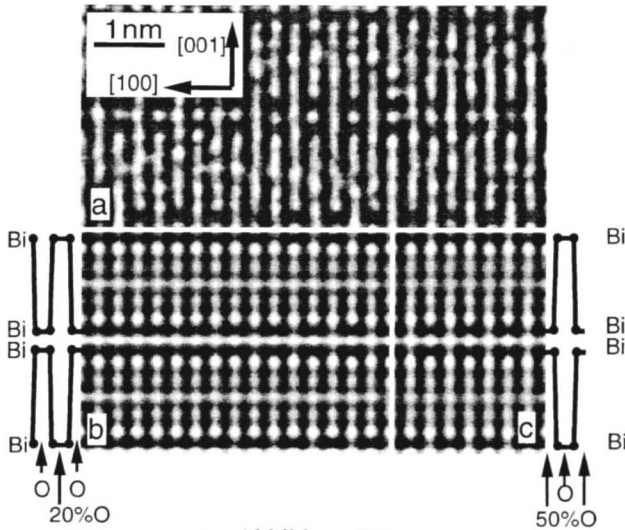


Abbildung 2.5:

- a: HRTEM-Bild der intrinsischen Struktur. [010]-Einstrahlrichtung, $\Delta f = -45$ nm.
- b: Simuliertes HRTEM-Bild nach dem Strukturmodell von von Schnering et al. [28]. Die Besetzungszahlen der Sauerstoffpositionen in den BiO_{1,5}-Ebenen sind von links nach rechts vertauscht. Die Verschiebung amplituden der inkommensurablen Überstruktur wurden aus [24] übernommen.
- c: Simuliertes HRTEM-Bild nach dem Strukturmodell von Yamamoto et al. [29].

lichkeit von 0,2 angegeben. Diese kleinen Zwischenräume sind an den Seiten von Abb. 2.5 schematisch durch eine waagerechte Verbindungslinie zwischen den Bi-Atomen angedeutet. Die Bi-Atomsäulen mit 0,295 nm Abstand in [100]-Richtung sind dagegen nicht durch eine Linie verbunden. Die Sauerstoffsäulen in diesen Zwischenräumen sollten nach von Schnering et al. [28] vollständig besetzt sein. HRTEM-Kontrastsimulationen zeigen jedoch, dass diese unterschiedlichen Besetzungszahlen die scheinbare Verschiebung der Bi-Säulen kompensieren (linke Seite in Abb. 2.5.b). Daher kann kaum noch zwischen den Atomsäulenabständen unterschieden werden. Eine kontinuierliche Variation der beiden Besetzungszahlen zeigt jedoch, dass der simulierte Bildkontrast viel besser mit den HRTEM-Bildern übereinstimmt, wenn man die Besetzungsverhältnisse der Sauerstoffsäulen vertauscht

(rechte Seite in Abb. 2.5.b).

Eine sehr gute Übereinstimmung mit den HRTEM-Bildern liefert eine Kontrast-simulation mit den Daten aus dem Modell von Yamamoto et al. [29]. In diesem Modell sind in den Säulen zwischen den Bi-Säulen mit 0,246 nm Abstand die Sauerstoffpositionen voll besetzt, während sie in den anderen Säulen nur halb besetzt sind (Abb. 2.5.c).

Ein interessanter Aspekt betrifft die Sauerstoffstöchiometrie von Zweischichtmaterial bei den verschiedenen Modellen der $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen. Nimmt man eine Steinsalzstruktur als Modell für die $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen an, so erhält man bei vollständig besetzten Sauerstoffpositionen in allen Ebenen einen Sauerstoffindex von 8,0. Der ideale Sauerstoffindex von 8,2 kann nur erhalten werden, wenn man annimmt, dass zusätzlich Sauerstoff in die $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen eingebaut ist. Bei einer perfekten Perowskitstruktur der $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen erhält man einen Sauerstoffindex von 10,0. Deshalb sind bei jedem Strukturmodell, das perowskitartige $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen annimmt, sehr viele Sauerstoffleerstellen zu finden. Bei von Schnering et al. [28] beträgt der Sauerstoffindex daher 8,4 und bei Yamamoto et al. [29] mit dem gemischten Modell 9,0.

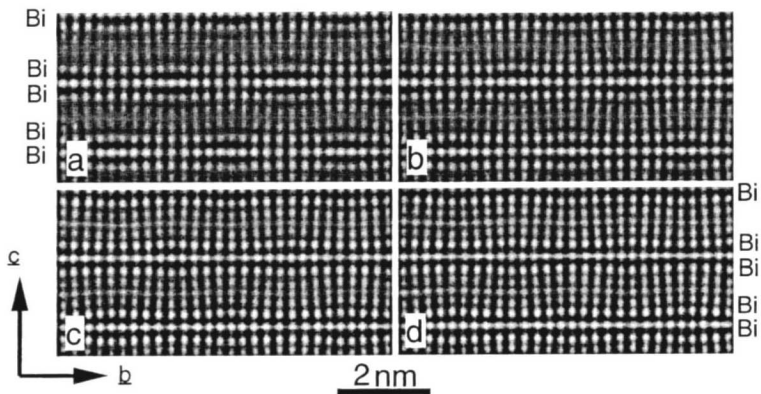


Abbildung 2.6:

HRTEM-Simulationen einer Variation des Sauerstoffgehaltes in den CuO_2 -Ebenen. In den jeweiligen Bildern nimmt die Sauerstoffbesetzungszahl in den CuO_2 -Ebenen von 1,0 (links) auf 0,5 (rechts) ab. [100]-Orientierung, a: $\Delta f = -37$ nm, b: $\Delta f = -45$ nm, c: $\Delta f = -53$ nm, d: $\Delta f = -61$ nm.

Unter der Voraussetzung einer Steinsalzstruktur der $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen gibt es also keine Veranlassung, Sauerstoffleerstellen auch in den CuO_2 - oder den SrO-Ebenen anzunehmen. Diese Annahme würde den Sauerstoffindex von 8,0 nur weiter reduzieren. Anders ist es bei der Perowskitstruktur der $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen: Selbst im gemischten Modell von Yamamoto et al. [29] ist der Sauerstoffindex mit 9,0 sehr hoch. Die Besetzungszahlen der Sauerstoffpositionen in den anderen Ebenen sind von den Autoren bei der Rietveld-Analyse nicht variabel gewählt worden. Es wurde eine vollständige Besetzung mit Sauerstoffatomen angenommen. Im Perowskitmodell der $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen können Sauerstoffleerstellen in den CuO_2 - und den SrO-Ebenen allerdings nicht ausgeschlossen werden. In der Literatur findet man tatsächlich einige Hinweise auf Sauerstoffleerstellen in den CuO_2 -Ebenen [17, 18]. Deshalb sind in einer weiteren Struktursimulation auch Sauerstoffleerstellen in die CuO_2 -Ebenen eingefügt worden. In Abb. 2.6 ist die Sauerstoffbesetzungszahl in den einzelnen Kontrastsimulationen von links nach rechts in den CuO_2 -Ebenen halbiert worden. Die Kontrastvariationen sind aber für jeden Defokuswert zu schwach, um HRTEM-Bilder auf diesen Effekt untersuchen zu können. Auch in anderen Orientierungen zeigten Kontrastsimulationen keinen deutlichen Einfluss von Sauerstoffleerstellen in den CuO_2 -Ebenen.

2.7 Sauerstoffleerstellen und Kationenaustausch zwischen den Ebenen

Yamamoto et al. [29] erhielten aus Rietveld-Strukturanalysen einen Sauerstoffüberschuss sowie einen Kationenaustausch. Überschüssiges Bi befindet dabei auf den Sr-Positionen. Dieser Austausch ist korreliert mit einer Variation des Sauerstoffgehalts in den $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen. Neben den statischen Verzerrungen gibt es, wie in Kap. 2.3 beschrieben wurde, auch periodische Variationen der Besetzungswahrscheinlichkeiten. In Abb. 2.3 ist im oberen Teil die Struktur der 2212-Phase ohne Blei in [100]-Projektion gezeigt: In den Bereichen, wo die $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen einen grossen Abstand voneinander haben, ist eine Steinsalzstruktur vorhanden. Die Sauerstoffatome und die Bi-Atome in den $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen liegen in der [100]-Projektion hintereinander. An den Positionen, bei denen die $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen aufeinander zugeschoben sind ($t = 0$), findet man dagegen eine Perowskit-Struktur der $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen vor. In [100]-Projektion befinden sich die Sauerstoffatome in den $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen ebenso wie in den CuO_2 -Ebenen zwischen den Atomsäulen der Kationen.

Oberhalb und unterhalb der perowskitartigen Gebiete ist in den SrO-Ebenen Sr

teilweise durch Ca und Bi ersetzt. Dafür sind nach dem Modell von Yamamoto et al. [29] Sr-Atome in den Ca-Schichten homogen verteilt. Schweizer [26] hat in einem Modell vorgeschlagen, dass eine Oxidation zum Einbau von Sauerstoff in die $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen mit Steinsalzstruktur führt. Dadurch wird ausserdem Bi in die Sr-Schichten und Sr in die Ca-Schichten verdrängt. Demnach müsste auch die Überstruktur vom Sauerstoffgehalt der Supraleiterkörner abhängen. Mit HRTEM und mit Elektronenbeugung konnten aber in dieser Arbeit keine grossen Variationen bei den Wellenvektoren der Überstrukturen gefunden werden. Auch eine Variation der Amplituden der Verschiebungen konnte nicht festgestellt werden.

2.8 Bleidotierte Supraleiter und ihre Überstrukturen

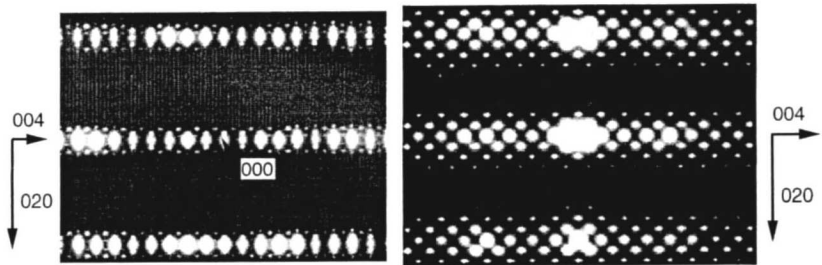


Abbildung 2.7:

Links: Beugungsbild eines $(\text{Bi}_{1-0,2}\text{Pb}_{0,2})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ -Korns in $[100]$ -Richtung mit Überstrukturereflexen der Pb- und der Bi-Modulation.
 Rechts: Beugungsbild eines $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ -Korns in $[100]$ -Richtung mit Überstrukturereflexen.

In Proben, bei denen Wismut teilweise durch Blei ersetzt wurde, tritt neben den oben beschriebenen Überstrukturen eine weitere Überstruktur mit anderen Symmetrieeigenschaften auf [68]. Beide Überstrukturen, die im weiteren als Bi-Modulation und als Pb-Modulation bezeichnet werden, können gleichzeitig in einem Korn auftreten. Beim Zweischichter überlagern sich die beiden Überstrukturen, so dass die atomaren Verschiebungen als Summe beider Modulationen aufgefasst werden können. Die Phase der Bi-Modulation ist nicht fest, und die Amplituden sind kleiner als in den Proben ohne Blei. Beugungsbilder lassen erkennen, dass die Reflexe, die der Bi-Modulation zugeordnet sind, nicht scharf sind, sondern etwas „verwaschen“. Eibl [68] hat das als Hinweis darauf interpretiert, dass diese Modulation nicht kohärent

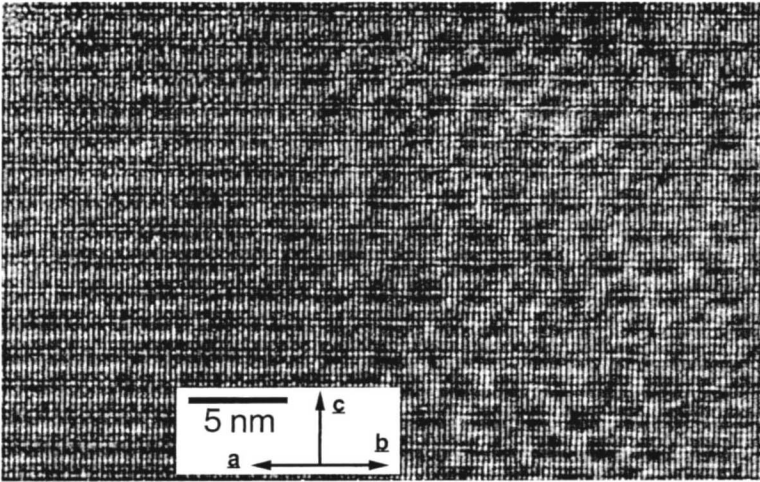


Abbildung 2.8:

Hochauflösungsbild eines $(\text{Bi}_{1-0,2}\text{Pb}_{0,2})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ -Korns. Rechts: $[100]$ -Orientierung mit Überstrukturen der Pb- und der Bi-Modulation. Links: $[010]$ -Orientierung.

über einen grossen Bereich eines Kristalls vorliegt. Die Pb-Modulation ist dagegen mit 4,2 nm in b -Richtung streng periodisch in den Körnern, und sie erzeugt scharfe Überstrukturreflexe (vgl. Abb. 2.7). Ein Hochauflösungsbild (Abb. 2.8) des Materials ist wegen der überlappenden Überstrukturen nur sehr schwierig zu interpretieren. Beim Dreischichter ist der Beitrag der Bi-Modulation zum Verzerrungsfeld allerdings wesentlich kleiner als der Beitrag der Pb-Modulation [24].

Die c^* -Komponente des Wellenvektors der Pb-Modulation ist Null. Wie man in Abb. 2.3 erkennen kann, wechseln die Verschiebungen in $[001]$ -Richtung alle $c/4$ das Vorzeichen. Die Verschiebungen in $[010]$ -Richtung sind nur von y_0 und nicht von z_0 abhängig. Die Positionen in der nur durch die Pb-Modulation verzerrten Struktur können beschrieben werden durch:

$$y = y_0 - B_y \sin(2\pi k y_0); \quad (2.24)$$

$$z = z_0 + A_z \cos(2\pi k y_0) \sin(4\pi z_0). \quad (2.25)$$

Die z -Amplitude B_z der Verschiebungen ist dann:

$$B_z = A_z \sin(4\pi z_0'). \quad (2.26)$$

Diese Verschiebungsfelder können ebenfalls aus den Symmetrieeigenschaften der Pb-Modulation abgeleitet werden. Die vierdimensionale Raumgruppe der reinen Pb-Modulation ist für die intrinsische Struktur P_{111}^{Bbmb} und für die fehlerhafte Struktur P_{111}^{Abmm} . Dabei steht der Index P für $\vec{q}_r = (000)$. Erlaubte Verzerrungskomponenten sind die in Tab. 2.8 aufgelisteten Sinus- und Kosinusanteile:

P_{111}^{Bbmb}			P_{111}^{Abmm}		
Wyckoff-Position	Koordinate	erlaubte Fourier-Komponenten	erlaubte Fourier-Komponenten	Koordinate	Wyckoff-Position
l	x	cos	cos	x	m
	y	sin	sin	y	
	z	cos	cos	z	
	p	cos	cos	p	
g	x	sin	sin	x	j,k
	y	sin	sin	y	
	z	cos	cos	z	
	p	cos	cos	p	
e	x	sin	cos	x	g
	y	sin	sin	y	
	z	sin	sin	z	
	p	cos	cos	p	

Tabelle 2.8:

Die erlaubten Fourier-Komponenten der Überstrukturen der intrinsischen und der fehlerhaften Struktur bei der Pb-Modulation.

Anders als bei der Bi-Modulation sind bei den Ca-Atomen auf e-Positionen die erlaubten Fourierkoeffizienten für gerade und für ungerade n in Gl. 2.6 gleich, da bei der Pb-Modulation $\vec{q}_r \cdot \vec{s}$ immer Null ist. Man erkennt aus Tab. 2.8, dass es entsprechend Gl. 2.25 keine Verschiebungen in z -Richtung für diese Atome mit den Positionen $z_0 = 1/4$ und $z_0 = 3/4$ geben kann, da die (001)-Ebenen bei $z = 1/4$ und bei $z = 3/4$ Spiegelebenen für die allein durch die Pb-Modulation verzerrte

Struktur sind (vgl. die Ca-Atome in Abb. 2.3 unten). Für die Ca-Atome gibt es bei der intrinsischen Struktur auch keine Verschiebungen in x -Richtung. Einsetzen der in Tab. 2.1 beschriebenen Symmetrieeoperationen in Gl. 2.6 und in Gl. 2.8 liefert für die intrinsische Struktur ausserdem noch:

$$x = x_0 + A_x \cos(2\pi z_0) \{ \sin(2\pi x_s) \cos(2\pi \beta y_0) + \cos(2\pi x_s) \sin(2\pi \beta y_0) \}, \quad (2.27)$$

und bei der fehlerhaften Struktur:

$$x = x_0 + A_x \{ \sin(2\pi x_s) \cos(2\pi \beta y_0) + \cos(2\pi x_s) \sin(2\pi \beta y_0) \}. \quad (2.28)$$

Daten über Verzerrungsamplituden oder Besetzungsvariationen existieren wegen der Überlagerung der Bi- und der Pb-Modulation nicht. Miede et al. [62] haben mit Neutronenbeugung die bleidotierte 2223-Phase untersucht und die $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen durch eine Steinsalzstruktur beschrieben. Sie fanden zusätzliche Sauerstoffatome in den $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen auf Positionen, die bei einer Perowskitstruktur zu erwarten wären. Die periodischen Verzerrungen haben diese Autoren mit Hilfe von Debye-Waller-Faktoren beschrieben.

Die Sprungtemperatur scheint bei der 2223-Phase unabhängig von der Art der Modulation zu sein, Dorris et al. [69] fanden keinen Einfluss des Bleigehalts auf T_c . Bei der 2212-Phase wird die Sprungtemperatur hauptsächlich vom Sauerstoffgehalt beeinflusst [97], der wiederum selbst vom Bleigehalt abhängig ist.

3 Der Einschichter

3.1 Die Einschichterproben

Im Gegensatz zur 2212-Phase und zur 2223-Phase ist die c^* -Komponente des Wellenvektors der Überstruktur beim Einschichter nicht 1 sondern davon leicht verschieden. Deshalb erscheint die Überstruktur monoklin. Abb. 3.1 zeigt ein Hellfeldbild von einem 2201-Korn mit verschiedenen Ausrichtungen der Überstruktur. Die Überstruktur ist verzwillingt, und es gibt teilweise stark unterschiedliche c^* -Komponenten der Verzerrungswellenvektoren.

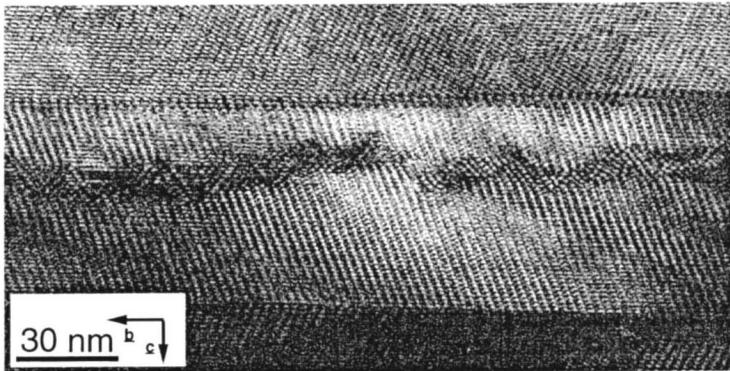


Abbildung 3.1:

Überstrukturen vom Einschichter mit verschiedenen c^* -Komponenten des Wellenvektors der Überstruktur. Die Wellenvektorkomponente in b -Richtung ist $\beta = 0,173$. Die c^* -Komponente γ des Wellenvektors nimmt Werte zwischen 0,44 und 1,0 an.

Es wurden verschiedene Proben untersucht, die Einschichter enthielten. Daneben wurde auch eine Probe mit der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_0\text{Cu}_1\text{O}_x$ untersucht. Sie enthielt die 17 1607-Phase, die häufig auch als kollabierte 2201-Phase bezeichnet wird [33, 36], da die Schichtstruktur alle 2,2 nm eine Stufe aufweist [34, 39]. Diese Phase wurde in allen anderen untersuchten Proben nicht gefunden.

Zwei schmelzprozessierte Proben von B. Heeb [11] enthielten Einschichter. Die eine Probe war zonengeschmolzen und daher nur langsam abgekühlt worden (Probe

91-10-0h in Tab. 7.1), die andere von 960°C mit 350 K/min an Luft abgekühlt worden [70]. Die Überstrukturen der beiden Einschichtmaterialien unterscheiden sich durch ihre Symmetrieeigenschaften.

Die Struktur des Einschichters in der ersten Probe entspricht dem Modell von Yamamoto et al. [30] und wurde auch in Proben ohne Ca gefunden. Die vierdimensionale Raumgruppe wurde mit $N_{11}^{B2/b}$ angegeben.

Die Struktur des Einschichters in der zweiten Probe ist kompatibel mit dem Modell von Eibl [24]. Es hat eine grosse Ähnlichkeit mit der Struktur des Zweischichters. Die Überstruktur weist nur eine kleine Monoklinizität auf. Im Gegensatz zur ersten Probe können hier auch 90°-Zwillinge auftreten. Wenn die Überstruktur einen zu grossen monoklinen Charakter hat, wird die Bildung von 90°-Zwillingen anscheinend verhindert.

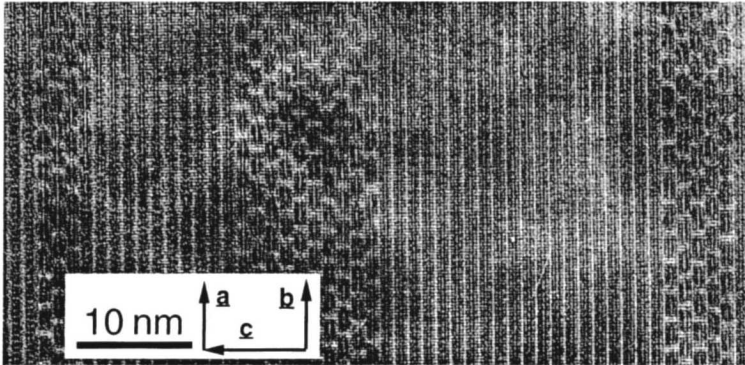


Abbildung 3.2:

90°-Zwillinge beim Einschichter in der schnell abgekühlten Probe.

3.2 Inkommensurable periodische Verzerrungen in der 2201-Phase

Eibl [24] hat die Eigenschaften der Überstruktur folgendermassen beschrieben:

- Das Verzerrungsfeld hat von Null verschiedene Komponenten in b - und in c -Richtung.

- In einer bestimmten (001)-Ebene ist das Verzerrungsfeld parallel zur b -Richtung um $\pi/2$ oder um $3\pi/2$ gegenüber dem Verzerrungsfeld parallel zur c -Richtung phasenverschoben.
- Verzerrungsvektoren von Atomen, die $[00\frac{1}{2}]$ in der unverzerrten Struktur voneinander entfernt sind, haben eine Phasenverschiebung von $\gamma'\pi$.
- Für Cu-Atome sind die Verzerrungen in b -Richtung aus Symmetriegründen Null.
- Die Verzerrungen von Bi-Atomen in benachbarten $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen sind in b -Richtung in Phase und gegenphasig für die c -Richtung.

Mit diesen Überstruktureigenschaften können nun genauso wie bei der 2212-Phase die Verzerrungsfelder beschrieben werden. Es muss einfach bei den entsprechenden Gleichungen in Kap. 2.4 der Phasenfaktor βy_0 durch $\beta y_0 + \gamma' z_0$ ersetzt werden. Man erhält also für die intrinsische Struktur die folgenden Gleichungen:

$$x = x_0 + B_x \{ \sin(2\pi x_s) \cos(2\pi(\beta y_0 + \gamma' z_0)) + \cos(2\pi x_s) \sin(2\pi(\beta y_0 + \gamma' z_0)) \}; \quad (3.1)$$

$$y = y_0 + A_y \sin(2\pi(\beta y_0 + \gamma' z_0)) \cos(2\pi z_0); \quad (3.2)$$

$$z = z_0 - A_z \cos(2\pi(\beta y_0 + \gamma' z_0)) \sin(2\pi z_0). \quad (3.3)$$

Gleichung 3.1 kann umgeschrieben werden zu:

$$x = x_0 + A_x \sin(2\pi(x_s + \beta y_0 + \gamma' z_0)). \quad (3.4)$$

Bei der fehlerhaften Struktur muss wie in Gl. 2.17 noch ein Vorzeichenwechsel der Verschiebungen in x -Richtung bei $z_0 = 1/4$ und bei $z_0 = 3/4$ berücksichtigt werden:

$$x = x_0 + A_x \cos(2\pi z_0) \sin(2\pi(x_s + \beta y_0 + \gamma' z_0)). \quad (3.5)$$

Die Vektorkomponente γ' kann entsprechend der schematischen Zeichnung 3.3 bestimmt werden. Sie ergibt sich aus dem Verhältnis der Überstrukturwellenlänge

in b -Richtung zur Verschiebung des Koordinatenursprungs der Überstruktur bei Verschiebung um eine Einheitszelle in c -Richtung:

$$\gamma' = \frac{b_m}{b_s} \quad (3.6)$$

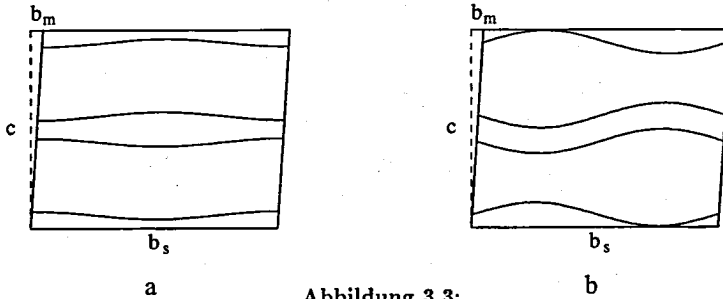


Abbildung 3.3:

Schematisches Bild der Überstrukturverzerrungen beim Einschichter nach dem Modell von Eibl. a: Verzerrungsfeld in z -Richtung. b: Verzerrungsfeld in y -Richtung.

Die Vektorkomponente γ' ist mit 0,05 sehr klein, wie in Abb. 3.4 zu erkennen ist. Die Vektorkomponenten γ' und γ sind durch die Beziehung $\gamma = |\gamma' - 1|$ miteinander verknüpft. Die Überstruktur kann fast wie beim Zweischichter als orthorhombisch bezeichnet werden, da die Phasenverschiebung des Verzerrungsfeldes von zwei Atomen, die \vec{c} in der unverzerrten Struktur auseinanderliegen, fast Null ist.

Li et al. [71] und Yamamoto et al. [30] haben die vierdimensionale Raumgruppe des Einschichters mit $N_{11}^{B2/b}$ angegeben. Durch die Überstruktur ist auch das mittlere Gitter monoklin verzerrt. Allerdings geben Yamamoto et al. einen nur sehr wenig von 90° abweichenden Winkel zwischen der b - und der c -Achse mit $89,96^\circ$ an. Die Raumgruppe des Einschichters mit der intrinsischen Struktur ist wie beim Zweischichter B -zentriert. Die ausgezeichnete Achse ist die a -Achse, die zu beiden anderen Achsen einen Winkel von 90° bildet. Die Indizierung $2/b$ bei der Raumgruppe deutet an, dass es eine Gleitspiegelebene bei $x = 0$ und bei $x = 1/2$ gibt, bei der eine Spiegelung an der (100) -Ebene zusammen mit einer Verschiebung um $b/2$ zu äquivalenten Atompositionen führt.

Das verzerrte Gitter wird durch die Überlagerung zweier Untergitter beschrieben. Das eine Gitter umfasst alle Atome bis auf die Sauerstoffatome in den $\text{BiO}_{1,5}$ -

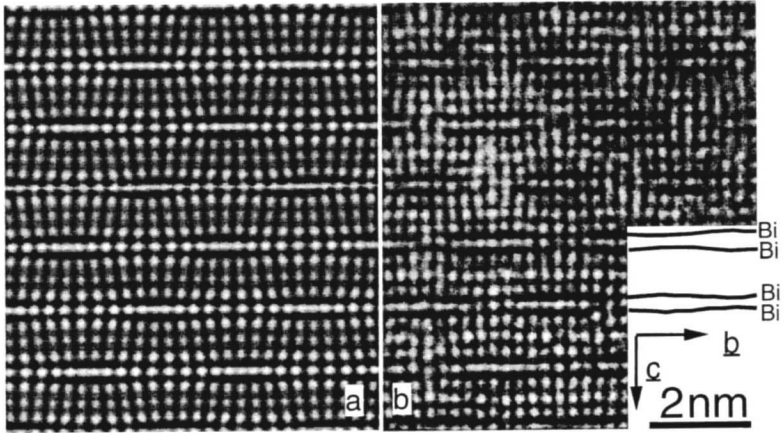


Abbildung 3.4:

a: Simuliertes Bild nach dem Modell von Eibl [24] und b: HRTEM-Bild der 2201-Phase bei der schnell abgekühlten Probe. $\Delta f = -37$ nm.

Ebenen. Der Wellenvektor wird mit $\vec{q} = 2,204\vec{b}^* - 0,559\vec{c}^* = 0\beta\gamma$ angegeben. Im Sauerstoffuntergitter der $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen wird ein Vektor $\vec{q} = 0,204\vec{b}^* - 0,559\vec{c}^*$ verwendet.

Ebenso wie die Verzerrungen beim Zwischgitter und beim Einschichter nach dem Modell von Eibl lassen sich hier durch die Angabe der Verzerrungsamplituden und der Atomkoordinaten der unverzerrten Struktur die Verschiebungen durch trigonometrische Funktionen beschreiben:

$$x = x_0 + \{\sin(2\pi x_s) + \cos(2\pi x_s)\} \{A_{x,s} \sin(2\pi(\beta y_0 + \gamma z_0)) + A_{x,c} \cos(2\pi(\beta y_0 + \gamma z_0))\}. \quad (3.7)$$

$$y = y_0 + A_{y,s} \sin(2\pi(\beta y_0 + \gamma z_0)) + A_{y,c} \cos(2\pi(\beta y_0 + \gamma z_0)); \quad (3.8)$$

$$z = z_0 + A_{z,s} \sin(2\pi(\beta y_0 + \gamma z_0)) + A_{z,c} \cos(2\pi(\beta y_0 + \gamma z_0)); \quad (3.9)$$

Im Gegensatz zu dem Modell von Eibl [24], bei dem die Verschiebungen der Bi-Atome in benachbarten $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen gegenphasig für die c -Richtung sind, ist Phasenverschiebung im Modell von Yamamoto et al. [30] wesentlich von π verschieden,

sie ist in diesem Fall $|4z_0'(\text{Bi})_{\gamma\pi}|$. Das führt dazu, dass im HRTEM-Bild der „Yamamoto“-Struktur die Zwischenräume zwischen den $\text{BiO}_{1,5}$ -Schichten in etwa konstant breit bleiben, dafür aber in der c -Richtung eine Welligkeit aufweisen (Abb. 3.5). Bei HRTEM-Bildern der Struktur nach Eibl [24] ist dagegen kaum eine Welligkeit in c -Richtung zu finden, dafür schwankt aber die Breite der hell abgebildeten Zwischenräume zwischen den $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen (Abb. 3.4), wie man das auch beim Zwischichter findet.

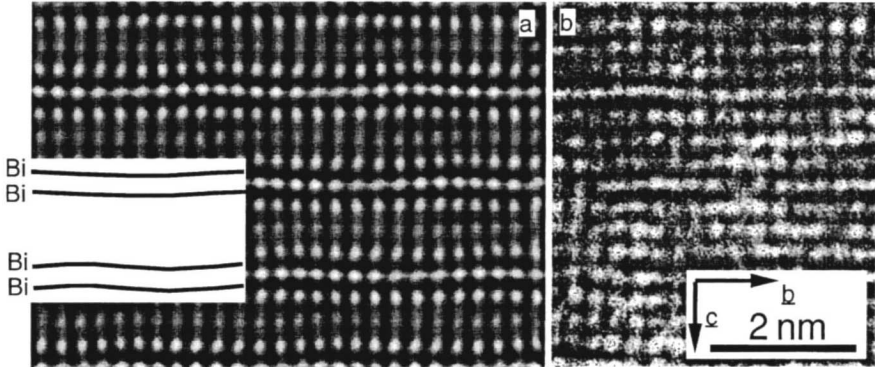


Abbildung 3.5:

- a: Simuliertes Bild nach dem Modell von Yamamoto et al. [30] und
- b: HRTEM-Bild der 2201-Phase bei der zonengeschmolzenen Probe (91-10-0h in Tab. 7.1). $\Delta f = -37$ nm.

Neben Schichten mit der intrinsischen Struktur existieren auch beim Einschichten einzelne Schichten mit einer fehlerhaften Struktur. Die vierdimensionale Raumgruppe ist dann $N_{11}^{A2/b}$. Bei der 2201-Phase muss man also zwischen vier verschiedenen Strukturen unterscheiden: Es gibt die von Eibl [24] beschriebene Struktur für $|\gamma'| < 0,2$ und die von Yamamoto et al. [30] beschriebene Struktur sonst. Beiden Strukturen, der intrinsischen und der fehlerhaften Struktur des unverzerrten Gitters, kann ein periodisches Verzerrungsfeld entsprechend dem Modell von Eibl [24] oder entsprechend dem Modell von Yamamoto et al. [30] überlagert sein.

4 Defekte und Korngrenzen in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleitern

4.1 Schichten der fehlerhaften Struktur

Nur in $[010]$ -Orientierung kann mit HRTEM zwischen der intrinsischen und der fehlerhaften Struktur unterschieden werden. Die Symmetrieeigenschaften und die Raumgruppe der fehlerhaften Struktur wurden von Budin und Eibl [72] eingehend beschrieben, nachdem Zandbergen et al. [67] diese Defekte gefunden hatten. Die Beobachtung dieser Defekte mit HRTEM ist nicht einfach, denn sie werden nur bei bestimmten Defokuswerten sichtbar (Abb. 4.1).

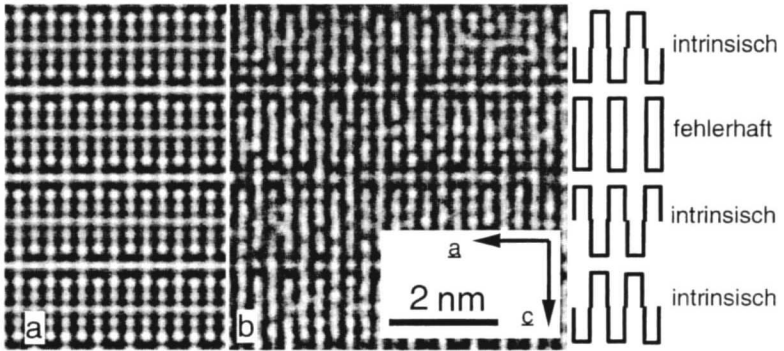


Abbildung 4.1:

a: Kontrastsimulation und b: HRTEM-Abbildung der intrinsischen und der fehlerhaften Struktur des Zweischichters in $[010]$ -Orientierung. $\Delta f = -45$ nm.

In den verschiedenen während dieser Arbeit untersuchten 2212-Proben waren im Mittel 3% aller Schichten, die in $[010]$ -Orientierung abgebildet wurden, Schichten, die der fehlerhaften Struktur zugeordnet werden müssen. Diese Schichten treten nicht korreliert auf, meistens sind sie nur einzeln zwischen den Schichten der intrinsischen Struktur vorhanden. Schichten der fehlerhaften Struktur wurden in allen untersuchten Proben gefunden, unabhängig davon, ob es sich um Ein-, Zwei- oder Dreischichterproben handelt. In den Dreischichterproben, die mit Blei dotiert waren, wurde aber eine eindeutig höhere Konzentration von Schichten der fehlerhaften

Struktur gefunden (ca. 16%).

Die Bindungsenergien der fehlerhaften und der intrinsischen Struktur scheinen leicht verschieden zu sein. Das sollte ausreichen, um bevorzugt die intrinsische Struktur zu bilden. Bei Dreischichtmaterial gibt es die fehlerhafte Struktur häufiger als in 2201-Körnern oder in 2212-Körnern. Die Bindungsenergien sind anscheinend beim Dreischichter sehr ähnlich [73]. Die Energiedifferenz kann im wesentlichen auf die unterschiedliche Wechselwirkung zwischen zwei $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen in einer halben Elementarzelle zurückgeführt werden. In Abb. 4.1 ist zu erkennen, dass die sauerstoffdefizitären Atomreihen in den $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen entweder direkt (fehlerhaft) oder versetzt (intrinsisch) übereinanderliegen. Beim Dreischichter ist der Abstand dieser $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen durch die drei dazwischenliegenden CuO_2 -Ebenen grösser als bei der 2201-Phase und der 2212-Phase. Dadurch sollte auch die Wechselwirkung und damit die Energiedifferenz abnehmen. Beim Dreischichter ist also durchaus zu erwarten, dass die Häufigkeit der fehlerhaften Struktur grösser ist als bei der 2201-Phase und der 2212-Phase.

Es muss hier noch darauf hingewiesen werden, dass man mit der Bezeichnung fehlerhafte Struktur für eine einzelne Schicht, die nur die Dicke einer halben Elementarzelle in *c*-Richtung hat, vorsichtig umgehen sollte. Die Struktur hat lokal erst dann die Raumgruppe Abmm , wenn mindestens zwei Schichten derselben Art direkt aufeinanderfolgen.

Die fehlerhafte Struktur kann auch durch die Bewegung eines Defektes, wie er in Abb. 4.2 gezeigt ist, erzeugt werden. Es ist ein Defekt mit drei 2201-Schichten mit intrinsischer Struktur auf der linken Seite zu erkennen. Auf der rechten Seite des Defektes gibt es dagegen zwei 2212-Schichten. Durch eine Bewegung des Defektes in $[100]$ -Richtung können somit 2201-Schichten in 2212-Schichten umgewandelt werden. Dabei muss aber eine 2212-Schicht mit fehlerhafter Struktur erzeugt werden, da vorher drei 2201-Schichten mit intrinsischer Struktur vorhanden waren. Jede Schicht mit intrinsischer Struktur führt zu einer Verschiebung der Struktur der darauffolgenden Schicht um $a/2$ (vgl. Abb. 6.2). Die Verschiebungen von drei Schichten mit intrinsischer Struktur sind also identisch mit den Verschiebungen von jeweils einer Schicht mit intrinsischer und fehlerhafter Struktur. Durch eine parallel zu den Schichten verlaufende Bewegung solcher Defekte kann also eine Umwandlung von 2201-Schichten in 2212-Schichten stattfinden. Ebenso können dadurch Schichten mit fehlerhafter Struktur erzeugt werden. Allerdings wurden während dieser Arbeit nur insgesamt zwei Defekte dieser Art gefunden. Damit sind diese Defekte zu selten, um grosse Änderungen bei den Anteilen verschiedener Stapelvarianten zu erklären.

Auch die Existenz von Schichten mit fehlerhafter Struktur kann nicht allein durch die Bewegung solcher Defekte erklärt werden.

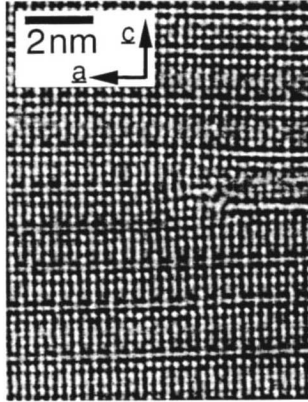


Abbildung 4.2:

Versetzung mit einem Burgersvektor in $[001]$ -Richtung. Es findet eine Umwandlung von drei 2201-Schichten zu zwei 2212-Schichten statt.

4.2 Stapelvarianten, Stapelsequenzen und Stapelfehler

Während 2201-Körner ausschliesslich aus 2201-Stapelvarianten bestehen, sind andere $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleiterkörner oft aus verschiedenartigen Schichten aufgebaut (Abb. 4.3). Die Schichten sind in c -Richtung gestapelt und werden oft als Lamellen bezeichnet [24, 73]. Diese Schichten mit jeweils der Dicke einer halben Elementarzelle vom Einschichter, Zweischichter, Dreischichter, u. s. w. in c -Richtung, werden hier als Stapelvarianten [74] bezeichnet. Meistens überwiegt eine Sorte von Stapelvariante, nach der dann die Art des Kornes bezeichnet wird (z. B. 2201-Korn oder Einschichter-Korn). Die Art der Stapelvarianten und deren Häufigkeiten hängen von der Probenzusammensetzung und der Probenpräparation ab. In 2212-Körnern findet man häufig 2201-Schichten zwischen 2212-Schichten, sehr viel seltener sind dagegen 2223-Schichten oder 2234-Schichten. Während in gesinterten Proben die Stapelvariantendichte deutlich kleiner als 10% ist, gibt es in schmelzprozessierte Proben viele Körner, die weit mehr als 10% anderer Stapelvarianten enthalten [74]. Wärmebehandlungen von schmelzprozessierten Proben können die Stapelvariantendichten verändern, ohne dass eine flüssige Phase auftritt

(Kap. 8). Die Stapelvariantendichten variieren von Korn zu Korn stark, da sich die $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleiterproben auch nach langer Wärmebehandlung nicht im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befinden. In 2223-Körnern gibt es die weitaus meisten Stapelvarianten. Es treten hauptsächlich 2212-Schichten auf, aber es gibt auch viele 2234-Stapelvarianten und einige 2245-Schichten. 2201-Stapelvarianten konnten in 2223-Körnern dagegen nicht gefunden werden.

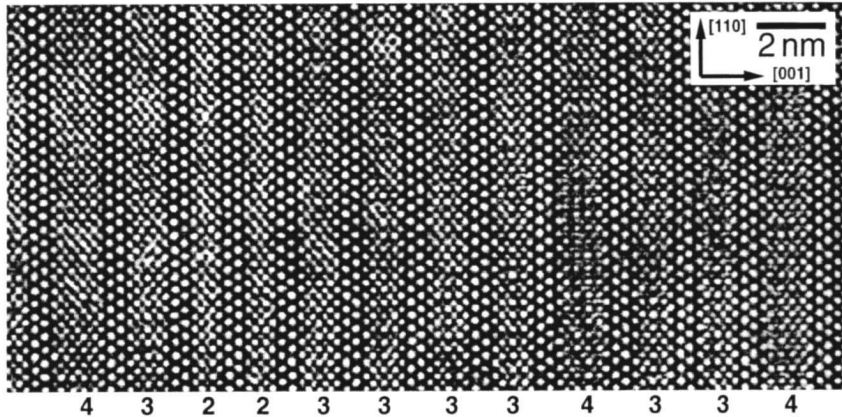


Abbildung 4.3:

HRTEM-Abbildung von Stapelvarianten in einem $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Korn ([110]-Orientierung). Mit **2** sind 2212-, mit **3** 2223- und mit **4** 2234-Schichten gekennzeichnet.

Die Folge von gleichartigen und verschiedenartigen Stapelvarianten in einem Korn wird als Stapelsequenz bezeichnet. Die Stapelsequenz in Abb. 4.3 ist:

$$\dots 4 \ 3 \ 2 \ 2 \ 3 \ 3 \ 3 \ 3 \ 4 \ 3 \ 3 \ 4 \ \dots$$

2201-Schichten, die als Stapelvarianten in 2212-Körnern eingebaut sind, haben eine andere Überstruktur als man sie in perfekten 2201-Körnern findet. Einzelne 2201-Schichten übernehmen die b^* -Komponente des Überstrukturwellenvektors von den 2212-Schichten der Umgebung. Diese ist ca. 20% grösser als bei der 2201-Phase. Die Überstruktur der 2201-Schichten bleibt aber weiterhin monoklin, d. h. das Verzerrungsfeld in der 2212-Phase erhält an den eingebauten 2201-Schichten eine Pha-

senverschiebung in b -Richtung, die nicht mit den durch 2212-Schichten verursachten Phasenverschiebungen übereinstimmt.

Es können auch Defekte in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleiterkörnern auftreten, durch welche die Abfolge von verschiedenen aufeinanderfolgenden Stapelvarianten vertauscht ist. Diese linienhaften Defekte, entlang denen die Stapelsequenz wechselt, werden als Stapelfehler¹ bezeichnet [21, 74]. In der schematischen Abbildung 4.4 ist ein einfacher Stapelfehler gezeigt, bei dem die Stapelsequenz auf der linken Seite 2201-2212 und auf der rechten Seite 2212-2201 ist. Entlang des Linienvektors eines einfachen Stapelfehlers werden also zwei nebeneinanderliegende verschiedenartige Stapelvarianten vertauscht.

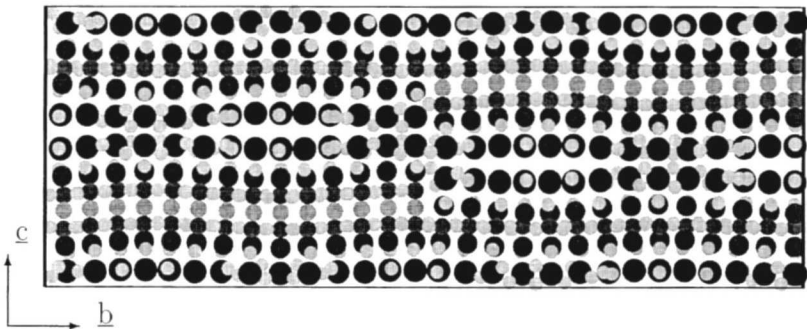


Abbildung 4.4:

Schematische Abbildung der Atome von 2201-Schichten und 2212-Schichten an einem einfachen Stapelfehler. Der Linienvektor des Stapelfehlers zeigt senkrecht in die Bildebene.

Die HRTEM-Untersuchung von vielen Stapelfehlern hat gezeigt, dass die Linienvektoren von Stapelfehlern fast ausschliesslich eine $[100]$ -Richtung aufweisen. Eine ortsaufgelöste HRTEM-Abbildung von Stapelfehlern ist immer dann möglich, wenn die Einstrahlrichtung mit der Richtung des Linienvektors übereinstimmt. In der $[100]$ -Orientierung sind daher neben der inkommensurablen Überstruktur auch oft Stapelfehler sichtbar (Abb. 4.5). Sehr viel seltener ist ein Stapelfehler mit einem

¹Die hier benutzte Bezeichnung Stapelfehler hat eine andere Bedeutung als bei (kubisch-) flächenzentrierten oder hexagonal dichtest gepackten Strukturen. Dort wirken Stapelfehler als flächenhafte Defekte, die zu Verschiebungen parallel zu den Ebenen führen. Hier dagegen wirken Stapelfehler als linienhafte Defekte, die zu einer Vertauschung verschiedenartiger Ebenen führen.

[010]-Linienvektor. Während dieser Arbeit konnte solch ein Stapelfehler nur einmal gefunden werden.

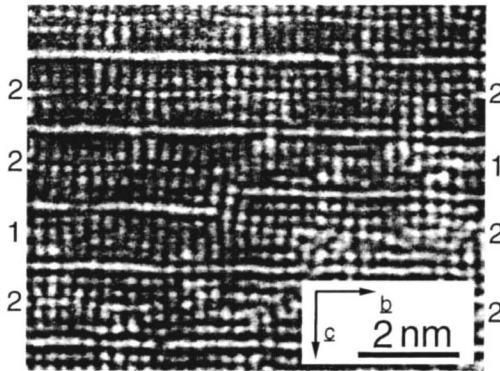


Abbildung 4.5:

[100]-HRTEM-Abbildung eines Stapelfehlers. Die Stapelvarianten 2201 und 2212 werden gegeneinander vertauscht.

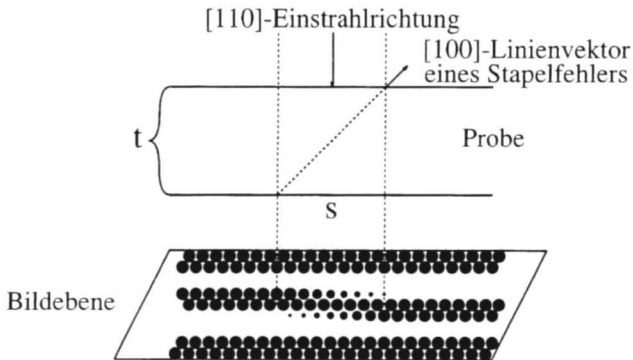


Abbildung 4.6:

Schema der Abbildung eines Stapelfehlers mit [100]-Linienvektor mit [110]-Einstrahlrichtung.

Auch in [110]-Richtung sind Stapelfehler mit HRTEM sichtbar. Allerdings ist die Abbildung eines Stapelfehlers unter diesen Bedingungen nicht scharf, da der Linienvektor nicht mit der Einstrahlrichtung übereinstimmt. Der Linienvektor des Stapel-

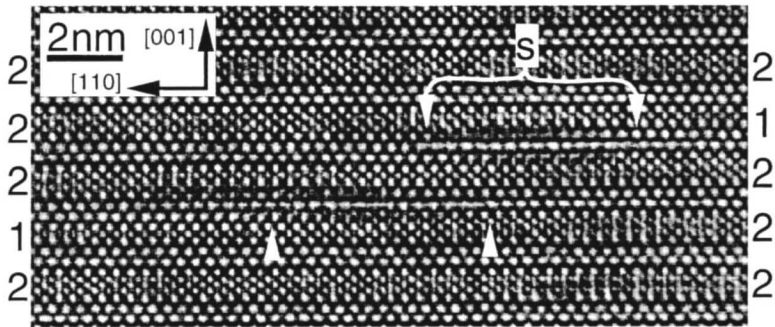


Abbildung 4.7:

HTREM-Abbildung eines Stapelfehlers. [110]-Einstrahlrichtung.

fehlers ist dann gegenüber der [110]-Richtung um 45° gekippt. Abb. 4.6 zeigt eine schematische Darstellung der Abbildung eines Stapelfehlers mit [100]-Linienvektor bei [110]-Einstrahlrichtung. In der Projektion ändert sich der HRTEM-Bildkontrast der Stapelsequenz kontinuierlich entlang der Strecke s . Die Länge der Strecke s entspricht der Probendicke t , da der Linienvektor des Stapelfehlers gegenüber der [110]-Richtung um 45° gekippt ist. Durch die HRTEM-Abbildung von Stapelfehlern in [110]-Projektion (Abb. 4.7) ist es also möglich, lokal durch Ausmessen der Strecke s , entlang der es insbesondere bei den Bi-Atomsäulen eine Kontrastvariation gibt, die Probendicke zu bestimmen.

Weit häufiger als einfache Stapelfehler mit Linienvektoren in [100]-Richtung, bei denen nur eine Stapelvariante mit einer anderen vertauscht wird, konnten auch Mehrfach-Stapelfehler beobachtet werden. Bei diesen ist die Stapelsequenz über mehrere Schichten hinweg verändert (Abb. 4.8). Ebenso gibt es oft mehrere nebeneinanderliegende Stapelfehler, so dass ein bestimmter Teil einer Stapelsequenz mehrfach verändert ist. In Abb. 4.8 ändert sich z. B. die Stapelsequenz von links nach rechts mehrmals durch verschiedene eingebaute Stapelfehler. Bei Mehrfach-Stapelfehlern muss wiederum mit dem Begriff des Linienvektors vorsichtig umgegangen werden, da hier die Defekte nicht linienhaft sondern tatsächlich flächenhaft sind. Mehrfach-Stapelfehler haben in [001]-Richtung eine endliche von Null verschiedene Ausdehnung (Abb. 4.8). In [100]-Richtung sind auch diese flächenhaften Stapelfehler über ein ganzes Korn ausgedehnt.

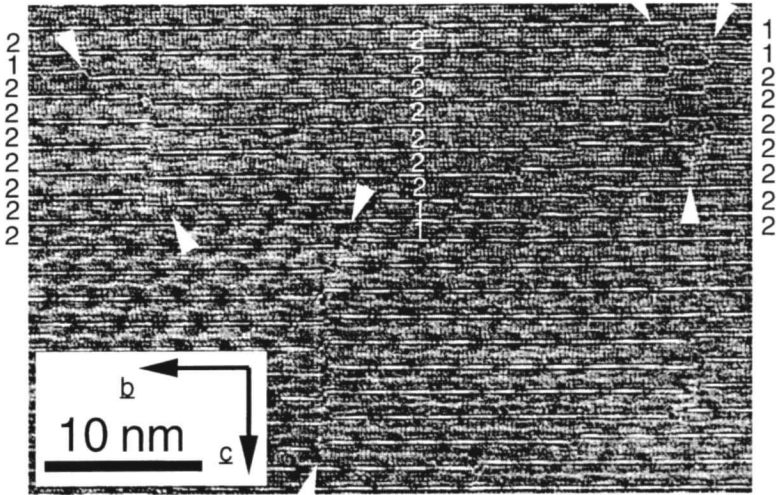


Abbildung 4.8:

Durch Pfeile gekennzeichnete Mehrfach-Stapelfehler, in $[100]$ -Orientierung abgebildet.

4.3 Zwillingskorgrenzen

Zwillingskorgrenzen sind bei den $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleitern Korngrenzen, bei denen die c -Achsen der beiden Körner gleich sind und die a - und b -Richtungen gegeneinander verdreht sind. Dabei ist die Grenzfläche immer zwischen zwei $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen zu finden. Es können wegen der schwachen Kopplung der Schichten über die $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen alle möglichen Drehwinkel auftreten.

Besonders häufig sind Zwillingskorgrenzen mit einem 90° Drehwinkel aufgrund der ähnlichen Gitterkonstanten in a - und in b -Richtung. Der Anteil der 90° -Zwillingskorgrenzen an der Gesamtzahl der Zwillingskorgrenzen ist ungefähr 20%. Die 90° -Zwillingskorgrenzen sind allerdings stark anisotrop verteilt. In einigen Körnern findet man viele 90° -Zwillingskorgrenzen (Abb. 3.2). In vielen anderen Körnern gibt es dagegen keine 90° -Zwillingskorgrenzen. Die Atomsäulen können bei der Abbildung mit HRTEM nur in einem Korn in Projektion abgebildet werden (Abb. 4.10, oben), während im anderen Korn (Abb. 4.10, unten) nur die Richtung der c -Achse beibehalten wird, da der Elektronenstrahl nicht parallel zu den Atomsäulen verläuft.

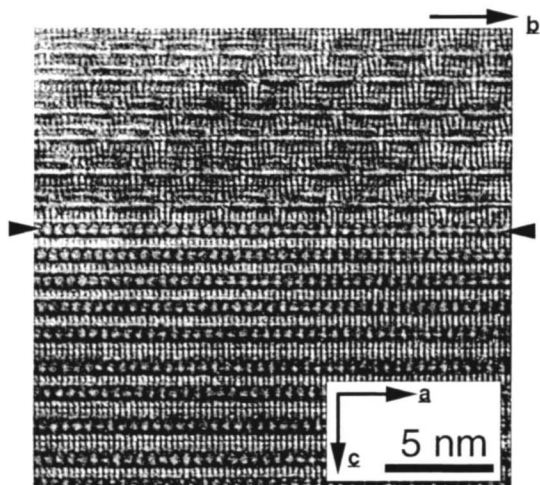


Abbildung 4.9:

HRTEM-Bild einer 90° -Zwillingskorngrenze. Man erkennt deutlich im oberen Teil die Überstruktur des Zwischichters.

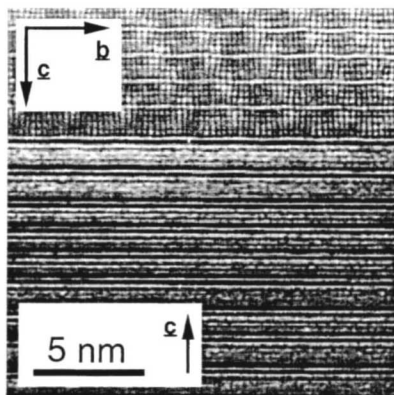


Abbildung 4.10:

Zwillingskorngrenze ohne Orientierungsbeziehung der a - und der b -Achsen untereinander. Im oberen Korn ist die Überstruktur erkennbar. Im unteren Korn ist nur die c -Achse senkrecht zur Einstrahrichtung.

Der mittlere Abstand¹ von Zwillingskorngrenzen, die keinen ausgezeichneten Drehwinkel aufweisen, beträgt etwa 240 nm, was ungefähr 170 Schichten entspricht. In einigen Fällen ist auch eine Ansammlung von 2201-Schichten an den Zwillingskorngrenzen im Zweischichtmaterial zu beobachten. Auf die Bedeutung von Zwillingskorngrenzen für Stapelfehler wird in Kap. 8.4 eingegangen.

4.4 Kleinwinkelkorngrenzen

Kleinwinkelkorngrenzen sind sehr häufig anzutreffen. Meist hat ein Korn eine $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebene als Oberfläche. Damit wird ein Supraström über die Kleinwinkelkorngrenze hinweg stark behindert. Die Winkel zwischen den c -Richtungen der beiden beteiligten Körner liegen dabei sehr häufig zwischen 3° und 6° . Kleinwinkelkorngrenzen sind weniger häufig als Zwillingskorngrenzen, der Abstand von Kleinwinkelkorngrenzen beträgt im Mittel ungefähr 350 nm in c -Richtung.

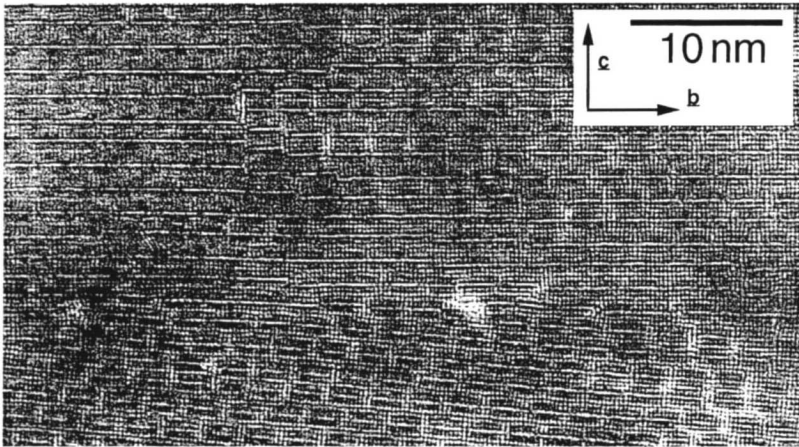


Abbildung 4.11:

Kleinwinkelkorngrenze, bei der die a - und b -Achsen nicht gegeneinander gedreht sind. Diese Kleinwinkelkorngrenze wirkt als Quelle für zahlreiche Stapelfehler in beiden Körnern. $[010]$ -Orientierung.

¹Die Mittelung erfolgte bei allen HRTEM-Aufnahmen, bei denen nicht speziell nach Korngrenzen gesucht wurde.

Man muss zwischen zwei Arten von Kleinwinkelkorngrenzen unterscheiden. In den meisten Fällen sind die c -Achsen um einen kleinen Winkel gegeneinander geneigt, und zusätzlich sind die a - und die b -Richtungen in den beiden Körnern ähnlich wie bei einer Zwillingskorngrenze gegeneinander verdreht.

Einige Kleinwinkelkorngrenzen zeigen diesen Effekt nicht, bei ihnen sind nur die beiden c -Achsen geneigt und die a - und b -Richtungen nicht gegeneinander verdreht. In diesem Fall können die Atomsäulen beider Körner in Projektion abgebildet werden. An Kleinwinkelkorngrenzen findet man auch häufig Stapelfehler wie in Abb. 4.11.

4.5 Korngrenzen in $[ab0]$ -Richtung

Die Körner in gesinterten und in geschmolzenen Proben sind sehr ausgeprägt plättchenförmig. Dabei bilden $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen die Oberflächen der Körner. Die CuO_2 -Ebenen treten nur an den dünnen Kanten der Körner an die Oberfläche. Dadurch ist die Fläche, an denen CuO_2 -Ebenen zweier Körner direkt aufeinandertreffen, sehr klein im Vergleich zu der Gesamtoberfläche der Körner. Bei der Probenpräparation entstanden ausserdem häufig Risse an diesen Korngrenzen. In vielen Fällen überlappten auch die beiden Gitter der beteiligten Körner in der Projektion. Damit war es sehr schwierig, die Struktur der Korngrenzen zwischen Supraleiterkörnern zu analysieren. Meistens konnte man stundenlang am TEM nach Korngrenzen suchen, bei denen CuO_2 -Ebenen aufeinandertreffen, ohne welche zu finden.

Trotzdem wurden einige dieser Korngrenzen gefunden, die interpretierbar waren. Bei den meisten Korngrenzen dieser Art besteht kein Orientierungszusammenhang zwischen den Körnern (Abb. 4.12). Es gibt aber auch den seltenen Fall einer Orientierungsbeziehung. Dabei handelt es sich fast immer um zwei Körner, bei denen die a - und die b -Richtung gegeneinander vertauscht sind. Abb. 2.8 zeigt das Beispiel eines reinen 90° -Zwillings in einem $(\text{Bi}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ -Korn.

Ein anderes Beispiel ist in Abb. 4.13 gezeigt: Hier sind nicht nur die c -Achsen der beiden Körner gegeneinander geneigt, sondern es liegt auch eine Art 90° -Zwilling vor. Diese Korngrenze ist kohärent, es gibt keine amorphe Schicht zwischen den Körnern. Der Winkel ϕ zwischen den c -Achsen der Körner ergibt sich aus dem Verhältnis der a -Achse zur c -Achse des Zweisichters: $\tan(\phi) = \frac{a}{c}$. In Abb. 4.13 ist ausserdem zu erkennen, dass nicht die ganze Fläche der Korngrenze für einen Suprastrom über die

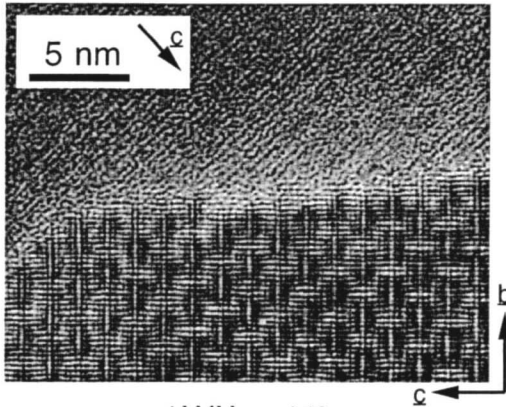


Abbildung 4.12:

Korngranze zwischen zwei Körnern ohne Orientierungsbeziehung mit aufeinandertreffenden CuO_2 -Ebenen.

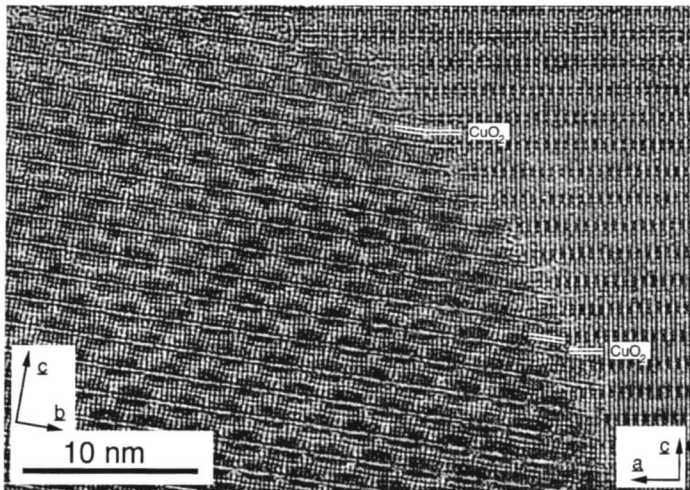


Abbildung 4.13:

Kohärente Korngranze mit aufeinandertreffenden CuO_2 -Ebenen. Die Körner sind gegeneinander um 90° um die c -Achse gedreht. Links: $[100]$ -Orientierung mit Überstruktur, rechts: $[010]$ -Orientierung. $\Delta f = -40$ nm.

Korngrenze hinweg geeignet ist: Im unteren Teil der Korngrenze in Abb. 4.13 treffen CuO_2 -Ebenen eines Kornes nicht auf CuO_2 -Ebenen des anderen Kornes. Damit sind dort die Bedingungen für einen Suprastrom über die Korngrenzen hinweg deutlich schlechter als im oberen Teil der Korngrenze, wo die CuO_2 -Ebenen der beiden Körner direkt aufeinandertreffen.

Ein weiteres Beispiel einer kohärenten Korngrenze ist in Abb. 4.14 zu sehen. Hier ergibt sich der Neigungswinkel der c -Achsen der beiden Körner durch $\tan(\phi) = \frac{\sqrt{2}a}{c}$. Eine dünne amorphe Schicht von etwa 0,3 nm Dicke ist teilweise zwischen den Körnern zu finden. Es ist nicht feststellbar, ob diese Schicht schon bei der Herstellung des Materials oder erst durch den Präparationsprozess (Ionenstrahldünnen) für die Transmissionselektronenmikroskopie entstanden ist.

Allgemeingültige Aussagen über die Art der Korngrenzen, bei denen CuO_2 -Ebenen aufeinandertreffen, können wegen der fehlenden statistischen Relevanz der wenigen gefundenen Korngrenzen leider nicht gemacht werden.

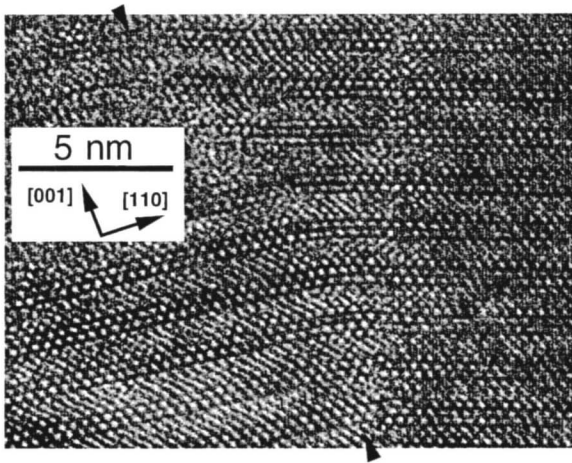


Abbildung 4.14:

Kohärente Korngrenze mit aufeinandertreffenden CuO_2 -Ebenen.
 $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Orientierung.

5 Fremdphasen

Fremdphasen kommen bei schmelzprozessierten Proben besonders häufig vor. In einzelnen Proben wurden bis zu neun verschiedene Fremdphasen gefunden. Bei ihrer Entstehung während des Abkühlens ändert sich die chemische Zusammensetzung der Restschmelze, wodurch die Entstehung der supraleitenden Phasen beeinflusst wird.

5.1 Die $01x1$ -Phase

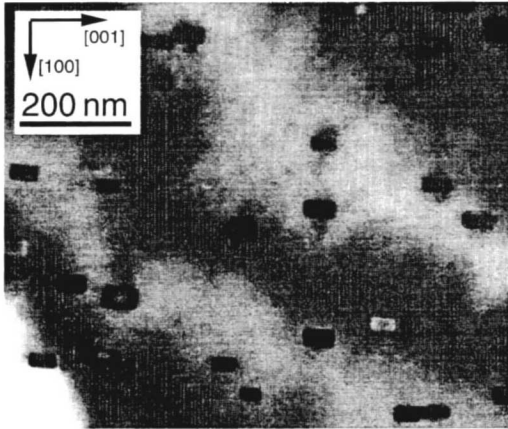


Abbildung 5.1:

TEM-Hellfeldbild eines $01x1$ -Korns in $[010]$ -Orientierung mit Ausscheidungen.

Die $01x1$ -Phase kristallisiert als Primärphase bei der Abkühlung aus der Schmelze [11]. Meist findet man im Transmissionselektronenmikroskop sehr grosse Körner der $01x1$ -Phase mit einem Durchmesser von einigen $10\ \mu\text{m}$. Die $01x1$ -Phase ist bei einer Zusammensetzung von $\text{Sr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Cu}_x\text{O}_x$ orthorhombisch mit $a = 0,349\ \text{nm}$, $b = 1,613\ \text{nm}$, $c = 0,388\ \text{nm}$ [75].

Viele $01x1$ -Körner in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Proben enthalten quaderförmige Ausscheidungen mit (001) -, (010) - und (100) -Seitenflächen [74]. Die Ausscheidungen haben eine mittlere Grösse von $15\ \text{nm}$ in $[100]$ -Richtung und von $25\ \text{nm}$ in $[010]$ -Richtung (Abb. 5.1). Damit sind die Teilchen zu klein, um eine genaue EDX-

Analyse durchzuführen¹. In Körnern mit geringem Ca-Gehalt ($x < 0,3$) konnten diese Ausscheidungen nicht gefunden werden. Das ist in Übereinstimmung mit Holesiger et al. [76], die CaO-Ausscheidungen in der $01x1$ -Phase fanden.

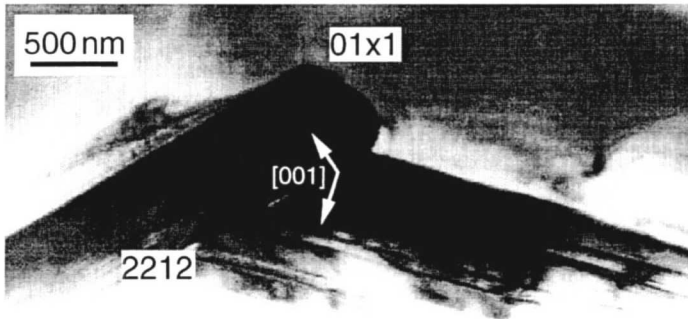


Abbildung 5.2:

Korngrenzen zwischen Supraleiterkörnern und Körnern der $01x1$ -Phase.

An den Korngrenzen der $01x1$ -Körner wurden ausschliesslich supraleitende Körner mit $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen parallel zur Grenzfläche gefunden. Aus lichtmikroskopischen Beobachtungen von Schliffflächen wurde geschlossen [70], dass die 2201-Phase an der $01x1$ -Phase entsteht und in die Schmelze hineinwächst. Trotz intensiver Suche nach einer solchen Korngrenze konnten nur Korngrenzen gefunden werden, bei denen die Grenzfläche zwischen den Körnern von $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen gebildet wird (Abb. 5.2).

5.2 Die 4805-Phase

Die 4805-Phase ($\text{Bi}_4\text{Sr}_8\text{Cu}_5\text{O}_x$) existiert bei schmelzprozessierten 2212-Proben nur nach kurzer Wärmebehandlung. Auch bei einer 2201-Probe konnte die 4805-Phase im Elektronenmikroskop nachgewiesen werden. Die 4805-Phase entsteht neben der 2201-Phase direkt aus der Schmelze [75]. Die Struktur der 4805-Phase kann aus der Struktur der 2201-Phase abgeleitet werden, denn in $[001]$ -Richtung ist die Ebenenfolge dieselbe. Allerdings sind die Ebenen senkrecht dazu alle 1,7 nm durch SrCuO -Ebenen unterbrochen [39] (Abb. 5.3). Die Struktur ist orthorhombisch mit

¹Am Philips CM-30 lässt sich zwar ein kleinerer Strahldurchmesser einstellen, aber die Zahl der detektierten Röntgenquanten tendiert dann ebenfalls gegen Null. Zusätzlich gibt es einen starken Beitrag der umgebenden Matrix zu den Röntgenspektren.

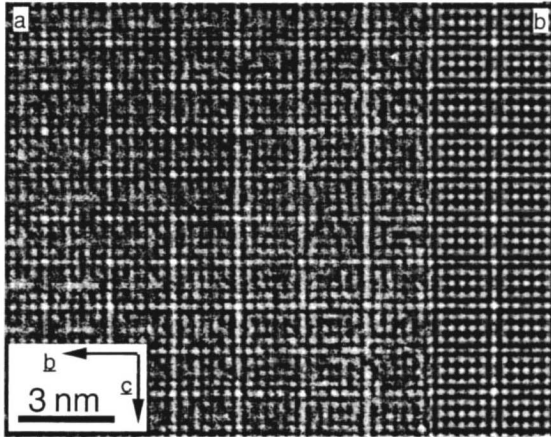


Abbildung 5.3:

a: Experimentelles und b: simuliertes HRTEM-Bild der 4805-Phase in [100]-Richtung $\Delta f = -32$ nm.

den Gitterkonstanten $a = 0,5373$ nm, $b = 3,3907$ nm und $c = 2,3966$ nm. Aus Einkristall-Röntgendaten haben Fuertes et al. [77] die Atompositionen bestimmt. Mit diesen Daten wurde die HRTEM-Kontrastsimulation in Abb. 5.3.b durchgeführt.

5.3 Kupferoxid

In den untersuchten Proben konnte häufig CuO nachgewiesen werden [74], Cu₂O wurde dagegen in keiner Probe gefunden. Besonders häufig war CuO in Proben mit einer hohen Ca- und Cu-Konzentration. CuO hat eine monokline Struktur mit $a = 0,4684$ nm, $b = 0,3425$ nm, $c = 0,5129$ nm, $\beta = 99^\circ 28'$ [78]. Der mittlere Korndurchmesser ist ungefähr 10 μm . CuO wurde ebenfalls in gesinterten Proben gefunden.

5.4 Strontiumoxid

Strontiumoxid ist kubisch mit B1-Struktur und einer Gitterkonstanten von $a = 0,51602$ nm [79]. SrO ist in den TEM-Proben nur sehr selten gefunden worden, und dann auch nicht als reines SrO. Mit EDX wurde eine Zusammensetzung von Bi_{0,10}Al_{0,12}Cu_{0,04}Sr_{0,74}O ermittelt. In Abb. 5.4.a sind Atomsäulen mit unterschied-

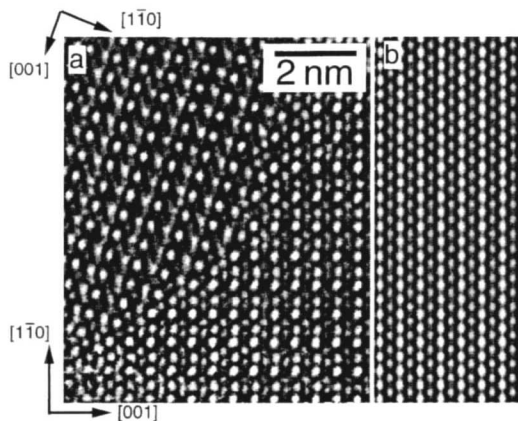


Abbildung 5.4:

a: HRTEM-Bild von geordnetem SrO in $[110]$ -Orientierung mit einer Zwillingskorngrenze. b: simuliertes Bild.

Atom	Position			Besetzungszahl
	x	y	z	
Sr	0	0	0	0,48
Al	0	0	0	0,48
Cu	0	0	0	0,04
O	0,25	0	0,5	1,0
O	0,75	0	0,5	1,0
Sr	0,25	0,5	0,5	0,83
Bi	0,25	0,5	0,5	0,13
Cu	0,25	0,5	0,5	0,04
Sr	0,75	0,5	0,5	0,83
Bi	0,75	0,5	0,5	0,13
Cu	0,75	0,5	0,5	0,04
Sr	0,5	0	0	0,83
Bi	0,5	0	0	0,13
Cu	0,5	0	0	0,04
O	0,5	0,5	0	1,0
O	0	0,5	0	1,0

Tabelle 5.1:

Anordnung der Atome in SrO mit Bi-, Al- und Cu-Verunreinigungen. Die Atompositionen sind in Einheiten der orthorhombischen Einheitszelle angegeben.

lichen Kontrasten zu erkennen. Die Fremdatome Bi, Cu und Al sind auf den Sr-Positionen geordnet eingebaut, wie mit Kontrastsimulationen der HRTEM-Bilder gezeigt werden konnte [74].

Die geordnete Phase kann durch die folgenden Koordinatentransformationen aus der ungeordneten SrO-Phase hergeleitet werden: $[110]_{\text{SrO}}$ wird zu $[100]_{\text{geord}}$, $[001]_{\text{SrO}}$ zu $[010]_{\text{geord}}$ und $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{SrO}}$ zu $[001]_{\text{geord}}$. Dadurch muss eine neue orthorhombische Einheitszelle definiert werden mit $a = 0,730$ nm, $b = 0,516$ nm und $c = 0,365$ nm. Die beste Übereinstimmung zwischen den HRTEM-Bildern und den Bildsimulationen konnte durch die Annahme eines geordneten Einbaus von Bi- und von Al-Atomen auf verschiedenen Gitterplätzen gefunden werden (Tab. 5.1). Der Einfluss von Cu auf den Bildkontrast in Abb. 5.4 ist zu gering, um irgendwelche Aussagen über die Anordnung dieser Atome machen zu können.

5.5 Die $361,51\text{Al}$ -Phase

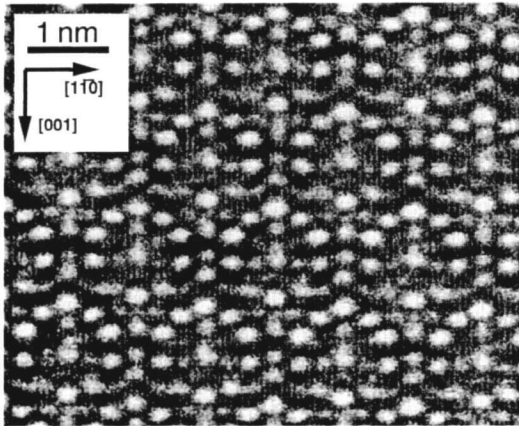


Abbildung 5.5:

HRTEM-Bild der $361,51\text{Al}$ -Phase entlang der $[110]$ -Richtung.

Die $361,51\text{Al}$ -Phase ($\text{Bi}_3\text{Sr}_6\text{Ca}_{1,5}\text{CuAl}_y\text{O}_x$) wurde häufig in schmelzprozessierten Proben gefunden, die in Al_2O_3 -Tiegeln [11] geschmolzen wurden. Elektronenbeugungsbilder konnten unter Annahme einer kubischen Struktur mit einer Gitterkonstanten von $a = (2,48 \pm 0,02)$ nm und Reflexindizes wie bei kubisch flächenzen-

trierten Gittern indiziert werden: Die Indizes waren entweder alle gerade oder alle ungerade [74]. Der mittlere Durchmesser der Körner beträgt ca. $1 \mu\text{m}$. In Röntgenbeugungsdiagrammen konnte diese Phase nicht gefunden werden. Eine genaue Bestimmung der Gitterkonstanten durch HOLZ-Linien bei CBED war wegen der grossen Gitterkonstanten (kleine Beugungsreflexabstände) nicht möglich. Hochauflösungsbilder in $[110]$ -Richtung zeigen ein Punktmuster, das aus identischen Einheiten aufgebaut ist (Abb. 5.5).

5.6 Die $\text{Sr}_3\text{Ca}_2\text{Al}_y\text{O}_x$ -Phase

Als weitere aluminiumhaltige Phase wurde eine Sr- und Ca-reiche Phase gefunden. Wie die 361_{51}Al -Phase hat sie eine relativ grosse Gitterkonstante. Die Beugungsreflexe konnten unter der Annahme eines kubisch primitiven Gitters mit einer Gitterkonstanten von $a \approx 1,61 \text{ nm}$ indiziert werden.

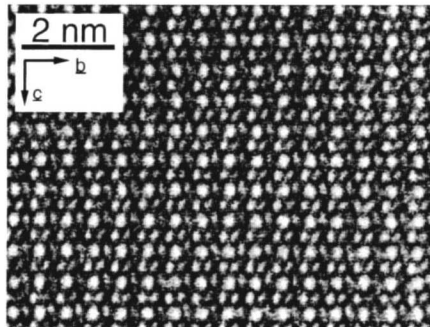


Abbildung 5.6:

HRTEM-Bild der $\text{Sr}_3\text{Ca}_2\text{Al}_y\text{O}_x$ -Phase entlang der $[110]$ -Richtung.

5.7 Die $\text{Pb}_4\text{Sr}_5\text{Ca}_4\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Phase

Die $\text{Pb}_4\text{Sr}_5\text{Ca}_4\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Phase wurde mit TEM bei bleidotierten 2223-Proben (Proben 92-13 in Tab. 7.1) mit EDX nachgewiesen. Die Elektronenbeugungsreflexe können unter Annahme eines kubisch flächenzentrierten Gitters mit $a = 0,556 \text{ nm}$ indiziert werden. In $[111]$ -Orientierung zeigten Beugungsbilder $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ -Überstrukturreflexe. Diese Überstruktur ist auch im HRTEM-Bild 5.7 zu erkennen.

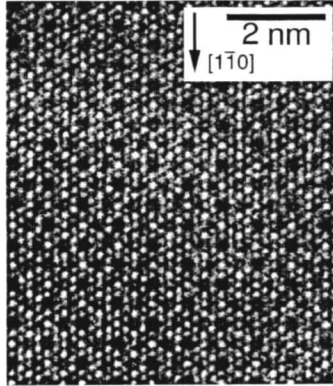


Abbildung 5.7:

HRTEM-Bild der $\text{Pb}_4\text{Sr}_5\text{Ca}_4\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Phase in $[111]$ -Orientierung.

5.8 Die 07724-Phase

Die 07724-Phase ist orthorhombisch [80] und hat Gitterkonstanten von $a = 0,3913$ nm, $b = 1,138$ nm und $c = 1,2972$ nm. Durch die Indizierung von Beugungsbildern konnte diese Phase eindeutig von der 01x1-Phase unterschieden werden. Mit EDX konnte ebenfalls eine deutlich höhere Cu-Konzentration nachgewiesen werden als in der 01x1-Phase. Die 07724-Phase wurde hauptsächlich in bleidotierten Dreischichtproben gefunden.

5.9 Ca- und Cu-reiche Phasen

Ca_2CuO_x ist orthorhombisch mit $a = 1,2234$ nm, $b = 0,37769$ nm, $c = 0,32573$ nm [25]. Es wurde häufig in Dreischichtproben gefunden. Sowohl Proben mit als auch Proben ohne Blei enthalten diese Phase. Auch in 2212-Proben konnte diese Phase im TEM beobachtet werden.

CaCu_2O_x ist ebenfalls orthorhombisch mit $a = 0,9942$ nm, $b = 0,40786$ nm, $c = 0,34590$ nm [25]. Diese Phase wurde in 2212-Proben gefunden, sie kommt aber weit seltener vor als die 0021-Phase. In Dreischichtproben wurde sie nicht gefunden.

6 Eindimensionale Nahordnung in Schichtstrukturen

Aus Röntgenbeugungsdiagrammen von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleitern können die Gitterkonstanten und die Symmetrieeigenschaften der supraleitenden Phasen bestimmt werden. Die Anteile der supraleitenden Phasen und der Fremdphasen lassen sich abschätzen. Verschiedene Fremdphasen können anhand von Röntgenbeugungsdiagrammen identifiziert werden.

Mit der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie können in einzelnen Körnern verschiedene Stapelvarianten identifiziert werden und deren Häufigkeiten bestimmt werden. Bei der Elektronenbeugung erkennt man den Einbau verschiedener Stapelvarianten in einem Korn an einer Verschmierung der $00l$ -Reflexe. Eine solche Linienverbreiterung von $00l$ -Reflexen kann auch häufig bei Röntgenbeugungsdiagrammen festgestellt werden. In den folgenden Kapiteln wird ein Verfahren vorgestellt, Röntgenbeugungsintensitäten zu berechnen und zu interpretieren.

6.1 Strukturinformationen aus Röntgenbeugungsdiagrammen

Von besonderer Bedeutung ist das Verhältnis der Peakintensitäten untereinander. Diese Verhältnisse werden im Rietveld-Verfahren zur Strukturverfeinerung aus Pulverdaten mit Röntgen- oder Neutronenstrahlen verwendet. Dabei werden die gemessenen Streuintensitäten mit berechneten Intensitäten aus einem Strukturmodell verglichen. Das Strukturmodell wird anhand der Abweichungen modifiziert, d. h. Atompositionen innerhalb der Einheitszelle werden unter Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften verschoben und die Besetzungszahlen der Positionen mit verschiedenen Atomen sowie die Debye-Waller-Faktoren modifiziert.

Röntgenbeugungsdiagramme von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ -Supraleitern mit Cu-K_α -Strahlung zeigen interessanterweise einen fehlenden 0014 -Peak. Aus den Symmetrieeigenschaften der Struktur folgt, dass dieser Reflex wie alle anderen Reflexe mit einem Index $002n$ erlaubt ist, aber die Summe der atomaren Streufaktoren multipliziert mit den Phasenverschiebungen der Wellen, die aus den jeweiligen Atompositionen z_0 folgen, ergibt ungefähr Null (vgl. den Bereich um $2\theta = 41^\circ$ in Abb. 7.5).

Durch statistisch eingebaute Defekte in den Supraleiterkörnern werden die Beugungsintensitäten verändert [81]. Besonders deutlich sind die Veränderungen durch

den Einbau von Schichten mit verschiedenen Schichtdicken. Bei den $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{-Cu}_n\text{O}_{4+2n+5}$ -Supraleitern führt das zu einer Modifizierung von $00l$ -Reflexen. Andere Reflexe werden von diesen Stapelvarianten dagegen nur wenig beeinflusst. Bei 2212 -Körnern verschiebt sich das Maximum des 008 -Peaks durch den Einbau von 2201 -Schichten zu kleineren Streuwinkeln, durch den Einbau von 2223 -Schichten zu grösseren Streuwinkeln. Ausserdem kann man eine Linienverbreiterung einiger $00l$ -Reflexe beobachten.

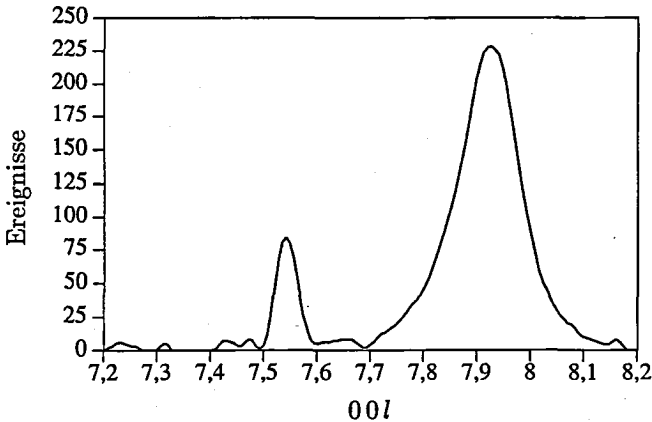


Abbildung 6.1:

Gemessene Linienverbreiterung und -verschiebung des 008 -Reflexes des Zwischichters durch den Einbau von 2201 -Stapelvarianten.

Eine Verschiebung und eine Verbreiterung der $00l$ -Reflexe kann also als Einbau von Stapelvarianten interpretiert werden. Allerdings kann aus der Verschiebung der Maxima und aus den Linienbreiten nicht direkt auf die Konzentrationen der Stapelvarianten geschlossen werden (Abb. 6.1).

6.2 Streutheorie von eindimensional nahgeordneten Schichtstrukturen

Die Streuintensität eines Kristalls lässt sich mit der kinematischen Streutheorie berechnen. Die Intensität ergibt sich aus der kohärenten und inkohärenten Überlagerung der Streubeiträge der Einzelatome mit den Atomstreufaktoren f_j an den Orten (x_j, y_j, z_j) . Die Streufaktoren hängen von der Atomsorte, der Art der Strahlung

und (ausser bei Neutronen) vom Streuvektor ab.

Für ein periodisches Objekt wie einen Einkristall kann man zuerst den Streufaktor f_A einer Einheitszelle berechnen. Bei Schichtstrukturen wird ein Streufaktor für eine Schicht genauso bestimmt. Mit a und b werden dabei die Gitterkonstanten in den Schichten bezeichnet. c ist dann die jeweilige Schichtdicke. Die Schichtdicke ist dabei nicht unbedingt identisch mit einer der Gitterkonstanten des perfekten Materials. Im Fall der $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleiter ist die Schichtdicke immer die halbe Gitterkonstante in c -Richtung. Der Streufaktor einer Schicht ist:

$$f_A = \sum_j f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \cdot e^{-\frac{B_j |\vec{Q}|^2}{4}}. \quad (6.1)$$

Dabei ist B_j der Temperaturfaktor und \vec{Q} der Streuvektor.

Schichtstrukturen wie BiSrCaCuO -Körner bestehen aus verschiedenen Schichten, die in c -Richtung gestapelt sind. Die Streuintensität kann in mehrere Beiträge aufgeteilt werden. Der erste Beitrag ergibt sich aus den Beiträgen der Streufaktoren der verschiedenen Schichten. Im Fall von zwei verschiedenen Schichttypen mit den Streufaktoren f_A und f_B und den Konzentrationen $c(A)$ bzw. $c(B)$ führt das zu:

$$I_0 = c(A)f_A f_A^* + c(B)f_B f_B^* \quad (6.2)$$

Der zweite Intensitätsbeitrag stammt von der Interferenz jeder Schicht mit den jeweiligen nächsten Nachbarschichten. Die Nachbarn können von gleicher oder unterschiedlicher Art sein. Bei einer nahgeordneten Schichtstruktur gibt es Korrelationen zwischen jeweils zwei benachbarten Schichten. Ein nächster Nachbar der Schicht vom Typ A ist mit der Wahrscheinlichkeit P_1^{AB} eine Schicht der Art B und mit der Wahrscheinlichkeit $1 - P_1^{AB} = P_1^{AA}$ eine Schicht der Art A. Diese Wahrscheinlichkeiten können durch einen Parameter sowie die Schichtkonzentrationen beschrieben werden. Der Warren-Cowley-Nahordnungsparameter [82] ist dann:

$$\alpha_1 = 1 - \frac{P_1^{AB}}{c(B)} = 1 - \frac{P_1^{BA}}{c(A)} = \frac{P_1^{AA} - c(A)}{c(B)} = \frac{P_1^{BB} - c(B)}{c(A)} \quad (6.3)$$

Der Abstand zweier benachbarter Schichten hängt von den Gitterkonstanten der beiden Schichten ab. Ausserdem können die Schichten noch zusätzlich in der (001)-Ebene gegeneinander verschoben sein. Betrachtet man zwei Schichten nächster Nachbarn, so tritt eine Phasenverschiebung durch die Verschiebung der Schichten

(Abb. 6.2) gegeneinander auf. In c -Richtung sind die Schichten um die Summe der beiden halben Schichtdicken $(c_1+c_2)/2$ verschoben. Zusätzlich können die Schichten in der (001)-Ebene um $m(1)a+n(1)b$ gegeneinander verschoben sein. Die Verschiebung ist vom Typ der ersten Schicht (Index 1) abhängig¹. Dadurch gibt es eine weitere Phasenverschiebung von $2\pi(hm(1)a + kn(1)b)$. Damit ist der zweite Intensitätsbeitrag:

$$I_1 = \{c(A)f_A[f_A^*P_1^{AA}e^{-2\pi i(hm(A)a+kn(A)b+lc_A)} + f_B^*P_1^{AB}e^{-2\pi i(hm(A)a+kn(A)b+l\frac{c_A+c_B}{2})}] + c(B)f_B[f_B^*P_1^{BB}e^{-2\pi i(hm(B)a+kn(B)b+lc_B)} + f_A^*P_1^{BA}e^{-2\pi i(hm(B)a+kn(B)b+l\frac{c_A+c_B}{2})}]\} + \{konj.\} \quad (6.4)$$

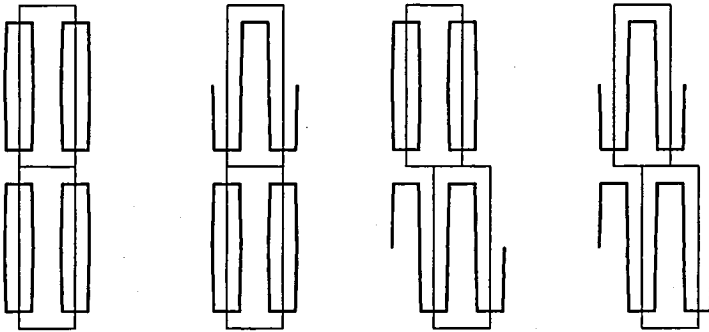


Abbildung 6.2:

Die Verschiebungen von Nachbarschichten parallel zu den Schichten sind von der Art der Schichten abhängig. Sie haben ihre Ursache in der Verwendung von halbierten Einheitszellen in c -Richtung zur Beschreibung der einzelnen Schichten.

Für die übernächste Nachbarschicht gibt es zwei Möglichkeiten der Beschreibung. Die erste berücksichtigt Wahrscheinlichkeiten für übernächste Nachbarn P_i^{13} [83, 84]. Bei der zweiten Möglichkeit wird die Wahrscheinlichkeit für übernächste Nachbarn aus der Wahrscheinlichkeit für nächste Nachbarn bestimmt:

¹Beim konjugiert komplexen Beitrag ist die Verschiebung von der Art der zweiten Schicht abhängig. Durch die Beziehungen der P_i^{12} untereinander ($P_i^{AA}+P_i^{AB} = 1 = P_i^{BA}+P_i^{BB}$ und $\alpha_i = 1 - \frac{P_i^{AB}}{c(B)} = 1 - \frac{P_i^{BA}}{c(A)}$) ist dieser Beitrag tatsächlich konjugiert komplex.

Art der Schicht	Wahrscheinlichkeit und Phasenfaktor	Art der Schicht	Wahrscheinlichkeit und Phasenfaktor
A	$P_1^{AA} e^{-2\pi i(hm(A)a+kn(A)b+lc_A)}$	A	$P_1^{BA} e^{-2\pi i(hm(B)a+kn(B)b+i\frac{c_A+c_B}{2})}$
A	$P_1^{AA} e^{-2\pi i(hm(A)a+kn(A)b+lc_A)}$	B	$P_1^{AB} e^{-2\pi i(hm(A)a+kn(A)b+i\frac{c_A+c_B}{2})}$
A		A	

Hendricks und Teller [85] haben die Wahrscheinlichkeiten für übernächste Nachbarn entsprechend Gl. 6.5 folgendermassen bestimmt:

$$\begin{aligned}
 P_2^{AA} &= P_1^{AA} \cdot P_1^{AA} + P_1^{AB} \cdot P_1^{BA} \\
 P_2^{AB} &= P_1^{AA} \cdot P_1^{AB} + P_1^{AB} \cdot P_1^{BB} \\
 P_2^{BA} &= P_1^{BA} \cdot P_1^{AA} + P_1^{BB} \cdot P_1^{BA} \\
 P_2^{BB} &= P_1^{BA} \cdot P_1^{AB} + P_1^{BB} \cdot P_1^{BB}
 \end{aligned} \tag{6.5}$$

Diese zweite Möglichkeit, die nur Wechselwirkungen nächster Nachbarn berücksichtigt, wird für die weitere Diskussion verwendet. Alle Nahordnungsparameter α_i sind unabhängig von der Distanz der Schichten durch den Nahordnungsparameter α_1 für nächste Nachbarn festgelegt. Einsetzen der Gleichungen 6.5 in 6.3 ergibt $\alpha_i = \alpha_1^i$. Weiterreichende Wechselwirkungen dürfen bei vielen anderen geschichteten Materialien wegen der stärkeren Kopplung der Schichten nicht vernachlässigt werden. Bei $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleitern dagegen sind solche Effekte eher unwahrscheinlich. Der Abstand der benachbarten $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen ist sehr gross, und die Bindungsenergien sind daher gering. Das Material spaltet sehr leicht entlang den Ebenen, so dass die Spaltoberflächen immer $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen sind. Wegen der schwachen Bindungen zwischen den Schichten sind daher weitreichende Wechselwirkungen unterschiedlicher Schichten nicht zu erwarten. Eine Wechselwirkung nächster Nachbarn ist sicher als klar dominant (aber auch schwach) zu erwarten. Bei $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleitern konnten deshalb keine ferngeordneten Schichtstrukturen gefunden werden, obwohl einige Autoren über kurze Sequenzen mit abwechselnden 2201- und 2212-Schichten berichtet haben [86].

Bei den Schichten übernächster Nachbarn müssen die Phasenverschiebungen durch die Verschiebungen in a - und in b -Richtung sowie durch die Schichtdicken der drei beteiligten Schichten berücksichtigt werden. Der Streuanteil für übernächste AA-Nachbarn (vgl. Gl. 6.5) aus Gleichung 6.4 kann geschrieben werden als:

$$I_2 = \{c(A)f_A f_A^* \{P_1^{AA} e^{-2\pi i(hm(A)a+kn(A)b+lc_A)} \cdot P_1^{AA} e^{-2\pi i(hm(A)a+kn(A)b+lc_A)} + P_1^{AB} e^{-2\pi i(hm(A)a+kn(A)b+l\frac{c_A+c_B}{2})} \cdot P_1^{BA} e^{-2\pi i(hm(B)a+kn(B)b+l\frac{c_A+c_B}{2})}\} + \{konj.\} \quad (6.6)$$

Für übernächste Nachbarn vom Typ AB, BA und BB müssen die entsprechenden Gleichungen geschrieben werden. Die Grösse der Gleichungen wächst sehr schnell mit der Zahl der berücksichtigten Nachbarschichtinterferenzen. Die Gesamtintensität ergibt sich unter Berücksichtigung weiterer Nachbarschichten:

$$I = PL \sum_{s=0}^t I_s. \quad (6.7)$$

Dabei bedeutet $P = \frac{1+\cos^2(2\Theta)}{2}$ den Polarisationsfaktor und $L = (\sin(2\Theta))^{-1}$ den Lorentzfaktor (vgl. z. B. [87]). Eine vereinfachte Schreibweise wurde von Hendricks und Teller [85] eingeführt. Mit den Matrizen

$$V = \begin{pmatrix} f_A f_A^* & f_B f_A^* \\ f_A f_B^* & f_B f_B^* \end{pmatrix}, \quad (6.8)$$

$$F = \begin{pmatrix} c(A) & 0 \\ 0 & c(B) \end{pmatrix} \text{ und} \quad (6.9)$$

$$Q = \begin{pmatrix} P_1^{AA} e^{-2\pi i(hm(A)a+kn(A)b+lc_A)} & P_1^{AB} e^{-2\pi i(hm(A)a+kn(A)b+l\frac{c_A+c_B}{2})} \\ P_1^{BA} e^{-2\pi i(hm(B)a+kn(B)b+l\frac{c_A+c_B}{2})} & P_1^{BB} e^{-2\pi i(hm(B)a+kn(B)b+lc_B)} \end{pmatrix} \quad (6.10)$$

kann man die Gesamtintensität schreiben als:

$$I = PL \text{Spur}(VF) + PL \left\{ \frac{1}{S} \sum_{s=1}^S (S-s) \text{Spur}(VFQ^s) \right\} + PL \{konj.\}. \quad (6.11)$$

Die Spur dieser Matrix ändert sich durch Multiplikation mit einer regulären Matrix O und der dazu inversen Matrix O^{-1} nicht: $\text{Spur}(VFQ^s) = \text{Spur}(OVFQ^s O^{-1})$. Wählt man nun O so, dass in den Zeilen die Eigenvektoren von Q stehen, so ist mit $OQO^{-1} = D$ die Diagonalmatrix D zu Q ähnlich. Man erhält also für Gleichung 6.11:

$$\begin{aligned}
 I &= PLSpur(\mathbf{VF}) + PL\left\{\frac{1}{S} \sum_{s=1}^S (S-s) Spur(\mathbf{OVFO}^{-1} \mathbf{OQO}^{-1} \dots \mathbf{OQO}^{-1})\right\} + PL\{konj.\} \\
 &= PLSpur(\mathbf{VF}) + PL\left\{\frac{1}{S} \sum_{s=1}^S (S-s) Spur(\mathbf{OVFO}^{-1} \mathbf{D}^s)\right\} + PL\{konj.\}.
 \end{aligned} \tag{6.12}$$

Da jetzt \mathbf{D}^s eine Diagonalmatrix ist, fallen alle Nichtdiagonalelemente von \mathbf{OVFO}^{-1} bei der Bildung der Spur fort. Bezeichnet man die Diagonalelemente von \mathbf{OVFO}^{-1} mit $(\mathbf{OVFO}^{-1})_{jj}$ und die Diagonalelemente (Eigenwerte) von \mathbf{D}^s mit d_j^s , so kann man Gleichung 6.12 schreiben als:

$$I = PLSpur(\mathbf{VF}) + PL\left\{\frac{1}{S} \sum_{j=1}^2 (\mathbf{OVFO}^{-1})_{jj} \sum_{s=1}^S (S-s) d_j^s\right\} + PL\{konj.\}. \tag{6.13}$$

Nimmt man unendlich viele Schichtinterferenzen an, so wird Gleichung 6.13 zu:

$$\begin{aligned}
 I &= PLSpur(\mathbf{VF}) + PL\left\{\sum_{j=1}^2 (\mathbf{OVFO}^{-1})_{jj} \sum_{s=1}^{\infty} d_j^s\right\} + PL\{konj.\} \\
 &= PLSpur(\mathbf{VF}) + PL\left\{\sum_{j=1}^2 (\mathbf{OVFO}^{-1})_{jj} \frac{d_j}{1-d_j}\right\} + PL\{konj.\}.
 \end{aligned} \tag{6.14}$$

Beugungsdiagramme von Einkristallen lassen sich sehr leicht mit der Gleichung 6.14 berechnen. Für ein Beugungsdiagramm entlang der 001-Richtung vereinfacht sich Gleichung 6.10 zu:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} p_1^{AA} e^{-2\pi i l \cdot c_A} & p_1^{AB} e^{-2\pi i l \cdot \frac{c_A + c_B}{2}} \\ p_1^{BA} e^{-2\pi i l \cdot \frac{c_A + c_B}{2}} & p_1^{BB} e^{-2\pi i l \cdot c_B} \end{pmatrix} \tag{6.15}$$

Für Beugungsdiagramme von dicken Filmen auf einem Ag-Substrat ist Gleichung 6.15 ebenfalls geeignet, wenn die Texturierung gut ist. Es treten praktisch nur 001-Reflexe und Reflexe von Fremdphasen auf. Der Lorentzfaktor muss dann weggelassen werden, da die Messung bei den texturierten Supraleiterkörnern äquivalent zu einer Einkristallmessung von 001-Reflexen ist.

Beugungsdiagramme entlang der 001-Richtung enthalten die wichtigsten Informationen über Schichtstrukturen. Sind Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken

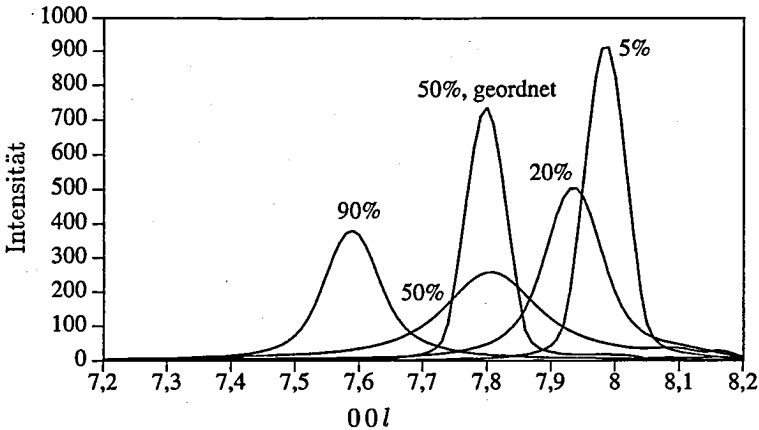


Abbildung 6.3:

Abhängigkeit der Beugungsintensität (in willkürlichen Einheiten) von der Konzentration von 2201-Schichten in 2212-Körnern in der Umgebung des 00 l -Reflexes der 2212-Phase für $\alpha = 0$. Bei 50% 2201-Schichten ist zusätzlich noch die Beugungsintensität für eine stark geordnete Phase mit $\alpha = -0,8$ dargestellt.

vorhanden, so können aus Beugungsdiagrammen von Einkristallen entlang 00 l die Schichtkonzentrationen und die Nachbarschaftswahrscheinlichkeiten bestimmt werden.

Abb. 6.3 zeigt berechnete Röntgenbeugungsintensitäten um den 008-Reflex der 2212-Phase herum. Durch den statistischen Einbau ($\alpha = 0$) von Schichten des Einschichters kommt es zu einer Verschiebung und zu einer Verbreiterung des 008-Reflexes. Die Linienbreite hängt auch davon ab, wie gross der Nahordnungsparameter ist. In Abb. 6.3 ist zu erkennen, dass bei 50% 2201-Schichten die Linienbreite klein ist, wenn die 2201- und die 2212-Schichten stark geordnet ($\alpha = -0,8$) sind. Das Reflexmaximum der geordneten Struktur ist ausserdem gegenüber dem Maximum bei der ungeordneten Struktur verschoben. Bei sehr geringen Anteilen von 2212-Schichten entsteht der 006-Reflex der 2201-Phase.

6.3 Simulation von Röntgenbeugung an Polykristallen

Bei der Simulation von Röntgenbeugung an Polykristallen ist zu berücksichtigen, dass eine geeignete Summation über alle Streuvektoren mit gleichem Betrag durch-

geführt werden muss. Von Onoda et al. [81] wurde vorgeschlagen, Intensitäten für hKl mit $h, K \in \mathbb{Z}$ zu bestimmen. Dabei soll l rational sein. Hier wird diese Methode übernommen, aber niedrigindizierte Reflexe der inkommensurablen periodischen Überstruktur werden ebenfalls berücksichtigt. Bei den Simulationen werden die in Kap. 2 und 3 beschriebenen periodisch verzerrten Strukturen verwendet.

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ -Supraleiter befinden sich auch nach langer Wärmebehandlung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. In den Proben gibt es meist diverse Fremdphasen. Die Supraleiterkörner enthalten unterschiedliche Anteile von eingebauten 2201-Schichten, und die Nahordnungszustände in den Körnern können ebenfalls verschieden sein. Deshalb lässt sich ein Röntgenbeugungsdiagramm nicht simulieren, wenn nur eine 2201-Schichtkonzentration für alle Körner der Probe angenommen wird.

Um die Röntgenbeugung zu simulieren, wird ein Satz von 2201-Schichtkonzentrationen und ein Satz von Nahordnungsparametern aufgestellt. Für jede Schichtkonzentration und jeden Nahordnungsparameter wird die Röntgenbeugungsintensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel berechnet (vgl. Tab. 6.1). Ausserdem werden die Röntgenbeugungsintensitäten von Messungen an einphasigen Fremdphasen übernommen. Die jeweiligen Röntgenbeugungsintensitäten werden normiert:

$$\sum_{2\Theta} I_{\text{sim}}(2\Theta, c, \alpha) = 1. \quad (6.16)$$

Diese normierten Intensitäten werden mit ganzzahligen positiven Vorfaktoren $n(c, \alpha)$ versehen. Damit ist die simulierte Intensität:

$$I_{\text{sim}}(2\Theta) = \sum_c \sum_\alpha n(c, \alpha) I_{\text{sim}}(2\Theta, c, \alpha). \quad (6.17)$$

Die gemessene Intensität wird ebenfalls geeignet normiert:

$$\sum_{2\Theta} I_{\text{gem}}(2\Theta) = \sum_c \sum_\alpha n(c, \alpha) = \sum_{2\Theta} \sum_c \sum_\alpha n(c, \alpha) I_{\text{sim}}(2\Theta, c, \alpha) = \sum_{2\Theta} I_{\text{sim}}(2\Theta). \quad (6.18)$$

Damit ist die Summe der Intensitäten über alle berücksichtigten Beugungswinkel für die gemessene und die simulierte Intensität gleich. Nur die Intensitäten bei einem festen Beugungswinkel sind verschieden. Durch Umverteilung der Vorfaktoren wird versucht, die simulierte Intensität an die gemessene Intensität anzupassen. Dabei

bleibt die Integralintensität der Simulation konstant, nur die Form des Beugungsdiagramms wird angepasst. Die Anpassung erfolgt, indem ein positiver Wert eines Vorfaktors um 1 reduziert wird. Dafür wird ein anderer Wert eines Vorfaktors um 1 vergrößert. Die beiden Vorfaktoren werden durch einen Zufallsoperator ausgewählt. Die Summe der Abweichungsquadrate der simulierten von der gemessenen Intensität wird mit dem Ergebnis vor der Umverteilung verglichen. Falls die neue Summe kleiner ist, wird die Umverteilung übernommen, ansonsten werden die alten Vorfaktoren verwendet. Die Umverteilungen werden abgebrochen, falls die Zahl aufeinanderfolgender erfolgloser Umverteilungsversuche grösser als das Quadrat der Zahl der in Tab. 6.1 aufgeführten Rasterpunkte (Konzentrationen \cdot Nahordnungsparameter + Fremdphasen) ist.

Das Raster von 2201-Konzentrationen und Nahordnungsparametern ist so gewählt, dass die Konzentrationsdifferenz von einer zur nächsten 2201-Konzentration mit der Messung kompatibel ist. Sind die Körner z. B. im Mittel aus 100 Schichten aufgebaut, so hat es keinen Sinn, die Konzentrationsdifferenzen im Raster kleiner als 1% zu wählen.

Obwohl die Anzahl der Rasterpunkte i. allg. grösser als die Zahl der Stützstellen bei den gemessenen Beugungsintensitäten ist, kann die simulierte Intensität nicht exakt an die simulierte Intensität angepasst werden, da die Vorfaktoren ganzzahlig positiv sind und nicht aus den rationalen Zahlen stammen. Ganze Zahlen wurden gewählt, um eine schnellere Konvergenz zu erhalten.

Nahordnungsparameter	$c(1)$	$c(2)$...	$c(j)$
$\alpha(1)$	$n(1)I_{sim}(1)$	$n(2)I_{sim}(2)$
...
...
$\alpha(k)$	$n(i)I_{sim}(i)$
Fremdphasen	$n(i+1)I_{sim}(i+1)$	

Tabelle 6.1:

Schema des Rasters aus simulierten Beugungsintensitäten und multiplikativen Vorfaktoren.

7 Ergebnisse

7.1 Bestimmung von Stapelvariantenanteilen mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie

Mit HRTEM wurden die Stapelsequenzen in den verschiedenen Proben durch Abzählen der unterschiedlich dicken Schichten in den einzelnen Körnern bestimmt. Es zeigte sich, dass verschiedene Körner in einer Probe zum Teil drastisch unterschiedliche Konzentrationen von bestimmten Schichten enthalten. Der Anteil von Schichten, der in einem Korn bestimmt wurde, darf nicht als repräsentativ für die gesamte Probe angesehen werden.

Die Schichtanteile wurden daher an mehreren Körnern bestimmt. HRTEM-Aufnahmen, die speziell zur Abbildung von Stapelfehlern oder Korngrenzen gemacht wurden, konnten für eine statistische Auswertung von Schichtanteilen nicht herangezogen werden. Die Umgebung von Korngrenzen und Stapelfehlern enthält oft höhere Anteile von verschiedenartigen Stapelvarianten. Deshalb wurde zur Bestimmung von Schichtanteilen ein Verfahren angewendet, bei dem ein Korn im Transmissionselektronenmikroskop in eine geeignete Orientierung gekippt wurde und nur die erste HRTEM-Aufnahme pro Korn zur Auswertung herangezogen wurde. Anschliessend wurde eine entsprechende Mittelung über die verschiedenen Körner durchgeführt.

Die Proben wurden an der Professur für Nichtmetallische Werkstoffe hergestellt. Schmelzprozessierte $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ -Proben sowie gesinterte $(\text{Bi}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben wurden dort von B. Heeb [11] hergestellt und mit verschiedenen Verfahren untersucht. Die Probenserie 91-10 (vgl. Tab. 7.1) wurde aus einphasigem $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ -Pulver¹ mit einer mittleren Korngrösse von 15-20 μm hergestellt. Es wurde in Al_2O_3 -Tiegel gepresst und an Luft zonengeschmolzen. Dabei wurde ein Widerstandsofen mit 3 mm/h über den Tiegel gezogen. Mit einem Ni/Ni-Cr-Thermoelement wurde eine Maximaltemperatur von 930°C gemessen. Das Material wurde nach dem Zonenschmelzen zersägt, verschieden langen Wärmebehandlungen bei 850°C unterworfen [88] und nach der Wärmebehandlung an Luft abgekühlt. Nach dem Schmelzen war die Probe sauerstoffunterschüssig und enthielt nur einen kleinen Volumenanteil der $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ -Phase. Wie man bei einer DTA-Wärmebehandlung durch Messung der Gewichtsveränderung feststellte, nahm das Material während der ersten zehn Stunden der Wärmebehandlung Sauerstoff auf. Eine Sauerstoffaufnahme bei weiteren Wärmebehandlungen konnte nicht festgestellt werden.

¹Hoechst High Chem, Frankfurt

Nach zehn Stunden Wärmebehandlung konnte mit DTA-Messungen keine Flüssigphase mehr festgestellt werden. Dadurch sinkt auch die Geschwindigkeit der Bildung der 2212-Phase drastisch ab [89].

Folgende Proben wurden untersucht:

Probe	Gezählte Schichten	Prozentsatz von Schichten					Nahordnungsparameter α_1	Fremdphasen
		2201	2212	2223	2234	2245		
91-10-0h	2912	5	95	0,1	-	-	0,10	1, 3, 5
91-10-0h	ca. 2000	100	0	-	-	-	-	-
91-10-10h	5539	17	83	0,1	-	-	0,51	1,3,5,9,10,4,6
91-10-20h	1111	10	90	0,1	-	-	0,18	1, 3, 5, 9
91-10-80h	481	11	89	0,2	-	-	-	1, 3, 5
91-10-100h	1902	6,5	93,5	0,0	-	-	0,14	1, 5, 3, 9
B4	2288	6	93	0,6	0,1	-	0,57	3, 4, 5, 6
92-13-20h	1393	0,0	90	9	1,2	0,0	0,74	
92-13-40h	1530	0,1	80	19	0,5	0,0	0,75	7, 1, 3, 9
92-13-105h	1239	0,0	37	62	0,9	0,0	0,63	
92-13-200h	1871	0,0	22	76	1,2	0,2	0,51	7, 1
92-13-200h+5	2129	0,0	27	71	1,5	0,1	0,70	7, 1, 9, 8
01-247-23	1420	0,7	20	71	8	0,8	-	3, 9
T353-81h	670	4	94	2	0,1	-	0,25	
T353-276h	848	3	96	1	0,1	-	0,09	
T353-333h	775	1	98	1	0,1	-	-	

Tabelle 7.1:

Mittlere Schichtkonzentrationen in den mit HRTEM untersuchten Proben. Die Fremdphasen sind entsprechend ihrer Häufigkeit sortiert. Die Bezeichnungen für die Fremdphasen sind entsprechend der Numerierung in Kap. 5:

- | | |
|--------------------------|----------------------|
| 1: 01x1 | 2: 4805 |
| 3: CuO | 4: SrO |
| 5: 361,51Al | 6: $Sr_3Ca_2Al_yO_x$ |
| 7: $Pb_4Sr_5Ca_4Cu_3O_x$ | 8: 07724 |
| 9: Ca_2CuO_x | 10: $CaCu_2O_x$ |

Die Auszählung der Stapelsequenzen mit HRTEM zeigte, dass nach dem Schmelzprozess (Probe 91-10-0h in Tab. 7.1) 2212-Körner mit einigen Prozent eingebauten 2201-Schichten vorhanden waren. Das Vorhandensein der 2212-Phase kann durch die langsame Abkühlung der Probe an der Erstarrungsfront beim Zonenschmelzen erklärt werden. Ein grosser Volumenanteil wurde von perfekten 2201-Körnern ein-

genommen. In diesen Körnern gab es nur 2201-Schichten. Die 01x1-Phase, CuO und eine aluminiumhaltige Phase (361,51Al) konnten in allen Proben dieser Serie gefunden werden.

Nach zehn Stunden Wärmebehandlung (Probe 91-10-10h in Tab. 7.1) ist die 2201-Phase verschwunden. Neben den 2212-Körnern mit einer geringen Anzahl von eingebauten 2201-Schichten gibt es jetzt auch 2212-Körner mit mehr als 20% 2201-Schichten. Es wurden auch Körner mit bis zu 70% 2201-Schichten gefunden. In diesen Körnern wurden häufig grössere lokale Ansammlungen von bis zu 20 aufeinanderfolgenden 2201-Schichten gefunden. Deshalb ist der Nahordnungsparameter bei dieser Probe sehr gross ($\alpha_1 = 0,51$). Durch weitere Wärmebehandlungen sinkt der Anteil der 2212-Körner mit einem hohen Anteil von 2201-Schichten stark ab. Dadurch reduzierte sich sowohl die mittlere Anzahl von 2201-Schichten (vgl. Tab. 7.1) als auch die starke Streuung der 2201-Konzentrationen in den individuellen Körnern (Abb. 7.1).

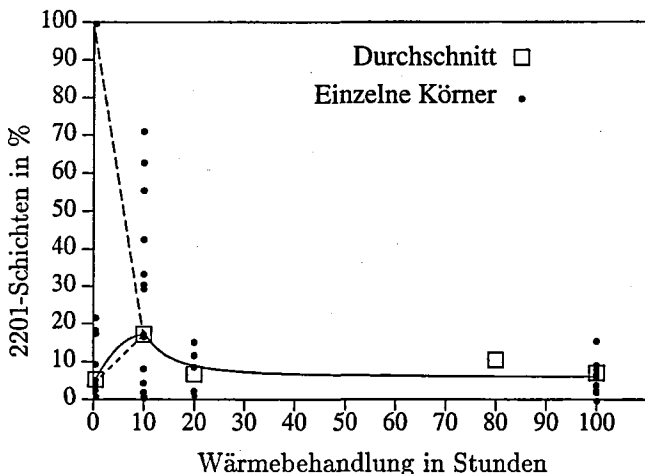


Abbildung 7.1:

TEM-Messung der Anzahl der 2201-Schichten in 2212-Körnern in Abhängigkeit von der Dauer der Wärmebehandlung bei der Probenserie 91-10 (vgl. Tab. 7.1).

Die Probe B4 in Tab. 7.1 wurde ähnlich wie die eben beschriebenen Proben hergestellt. Die Ziehgeschwindigkeit beim Zonenschmelzen betrug allerdings 18 mm/h. Nach 100 Stunden Wärmebehandlung bei 850°C enthalten die 2212-Körner etwa 7%

2201-Schichten, aber diese treten im Gegensatz zur Probe 91-10-100h stark korreliert auf, wie man am hohen Nahordnungsparameter erkennen kann.

Eine ähnliche Probenserie wurde auch bei bleidotierten Supraleitern untersucht. Die Zusammensetzung dieser Proben (92-13 in Tab. 7.1) war $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,2}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_x$. Sie wurden an Luft bei 750°C für 20 h und bei 820°C für 60 h calciniert und dann isostatisch gepresst. Anschliessend wurden die Proben bei 850°C an Luft für 20 h bis 200 h gesintert. Nach 200 h Sinterzeit wurde ein Teil der Proben gemahlen, mit 125 MPa isostatisch gepresst und weitere 20 h bei 850°C an Luft gesintert. Diese letzten Schritte wurden fünfmal ausgeführt (Probe 92-13-200h+5).

Die meisten Körner in der für 20 h bei 850°C gesinterten Probe (92-13-20h) sind perfekte 2212-Körner. Es wurden aber auch 2223-Körner gefunden, die einen hohen Anteil von 2212-Schichten sowie einige 2234-Schichten enthalten.

Nach 40 h Sinterzeit (Probe 92-13-40h) gibt es sehr viele perfekte 2212-Körner und 2223-Körner mit im Mittel 10% 2212-Schichten (vgl. Abb. 7.2). Gerade bei dieser Probe mit sehr unterschiedlichen Kornzusammensetzungen gibt es berechtigte Zweifel, ob man einen über alle Körner gemittelten Nahordnungsparameter angeben sollte. In den 2223-Körnern ist der Nahordnungsparameter ungefähr Null, aber die perfekten 2212-Körner verfälschen dieses Ergebnis. Nach 200 h Sinterzeit (Probe 92-13-200h) sind die perfekten 2212-Körner verschwunden. Es gibt 2223-Körner mit bis zu 40% eingebauten 2212-Schichten, die mittlere Konzentration der 2212-Schichten beträgt 22%. Das mehrfache Aufmahlen, Pressen und Sintern erzeugt hingegen wieder stärker entmischte 2212-Schichten und 2223-Schichten in den Körnern. Der Anteil von 2212-Schichten hat wieder leicht zugenommen.

Auffällig bei diesen Proben ist die Ähnlichkeit der Entstehung des Dreischichters während des ersten Sinterns zu der Entstehungsgeschichte der Zweischichters bei der Wärmebehandlung (Probenserie 91-10). Bei den bleidotierten Dreischichterproben entsteht zuerst perfekter Zweischichter und bei den 2212-Proben perfekter Einschichter. In beiden Fällen verschwinden diese perfekten Phasen mit zunehmender Dauer der Wärmebehandlung auf Kosten neu entstehender defektreicher 2223-Körner bzw. 2212-Körner.

Neben den bleidotierten Dreischichterproben von B. Heeb wurde auch eine Probe mit der Einwaage $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_x$ ohne Blei untersucht (Probe 01-247-23 in Tab. 7.1 hergestellt von T. Schweizer). Diese Probe enthält 2223-Körner mit einem sehr hohen Anteil von 2212-Schichten und 2234-Schichten. Es gibt auch einige 2212-

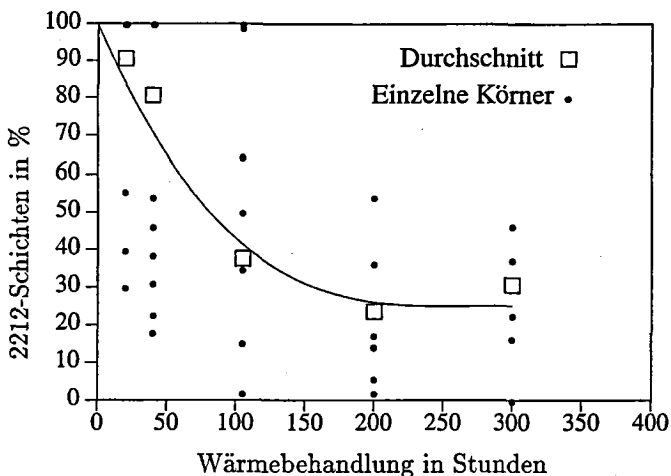


Abbildung 7.2:

TEM-Messung der Anzahl der 2212-Schichten in 2223-Körnern in Abhängigkeit von der Dauer der Wärmebehandlung bei der Probenserie 92-13 (vgl. Tab. 7.1).

Körner, die einen sehr geringen Anteil von 2223-Schichten und 2201-Schichten haben. In Körnern, die zum überwiegenden Teil 2223-Schichten enthalten, wurden dagegen keine 2201-Schichten gefunden.

Auch bei gesinterten Proben, die von R. Müller hergestellt wurden [25], wurden die Stapelvariantenanteile in Abhängigkeit von der Dauer des Sinterprozesses untersucht. Die Proben mit einer Zusammensetzung von $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ wurden für 39 Stunden bei 750°C und für 24 Stunden sowie für weitere 50 Stunden bei 780°C calciniert. In Tab. 7.1 sind diese Proben mit der Nummer 353 versehen, sowie dahinter der Dauer des Sinterprozesses in Stunden bei 830°C in CO_2 -freier Luft. Nach den jeweiligen Sinterschritten wurde das Material an Luft abgekühlt und vor dem erneuten Sintern gemahlen und isostatisch gepresst. In den 2212-Körnern wurden sowohl 2201-Schichten als auch 2223-Schichten mit einem Anteil von weniger als 5% gefunden. Mit zunehmender Sinterzeit nimmt der Anteil von 2201-Schichten von ca. 4% bis auf ungefähr 1% ab. Obwohl die Anzahl der gezählten 2201-Schichten klein ist, ist die Abnahme signifikant. Ähnlich wie bei den schmelztexturierten Proben kann für die Abnahme der 2201-Schichtkonzentrationen in 2212-Körnern die Bildung neuer 2212-Körner aus einer flüssigen Phase nicht verantwortlich gemacht werden.

Eine weitere Serie von Proben von B. Heeb wurde untersucht, bei der die Zusammensetzung von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ abweicht¹. In Tab. 7.2 sind die eingewogenen Kationenkonzentrationen aufgelistet. Dabei ist die Summe des Sr-Indexes und des Bi-Indexes bei 4 festgelegt worden, um die Abweichungen von der idealen 2212-Stöchiometrie zu verdeutlichen. In Tab. 7.2 ist eine weitere Grösse δ aufgelistet, welche die Verschiebung von der idealen 2212-Stöchiometrie beschreibt. Ein negatives δ beschreibt den prozentualen Anteil Einschichter, der sich aus der Kationenstöchiometrie ergibt. Enthält die Probe dagegen einen Ca- und einen Cu-Überschuss, so wird mit einem positiven δ der rechnerisch zu erwartende Dreischichteranteil in Prozent beschrieben.

$$\delta = 50 \cdot \{c(\text{Ca}) + c(\text{Cu}) - 3\} \quad \text{und} \quad c(\text{Bi}) + c(\text{Sr}) = 4 \quad (7.1)$$

Probe	Zusammensetzung				δ	Gezählte Schichten	Schichten in %			
	c(Bi)	c(Sr)	c(Ca)	c(Cu)			2201	2212	2223	α_1
92-1	2,04	1,96	0,97	1,86	-8	545	0	100	0,0	-
92-3	2,00	2,00	1,20	2,20	20	1135	10	90	0,1	0,70
92-4	2,00	2,00	1,10	2,10	10	771	0,1	99	1,0	-
92-6	2,00	2,00	0,90	1,90	-10	488	10	89	0,6	-0,03
92-8	1,96	2,04	1,00	2,04	2	812	1,5	98	0,0	-
92-10	2,00	2,00	0,60	1,60	-40	2003	19	81	0,1	0,01

Tabelle 7.2:

Zusammensetzung verschiedener nichtstöchiometrischer Pulver [11], mittlere Schichtkonzentrationen und Nahordnungsparameter α_1 aus HRTEM-Beobachtungen der Stapelsequenzen.

Es zeigt sich aus dem Vergleich von δ mit den gemessenen Einschichter- und Dreischichteranteilen, dass eine Abweichung von der idealen 2212-Zusammensetzung einen starken Einfluss auf die Anteile der verschiedenen Stapelvarianten in den Proben hat. Hält man das Bi/Sr-Verhältnis konstant bei 1, so entstehen bei Annäherung der Konzentrationen an die 2223-Phase (Proben 92-3 und 92-4 in Tab. 7.2) in den 2212-Körnern grosse Anteile von 2201-Schichten. Der Anteil von 2223-Schichten bleibt dagegen sehr gering. Bei einer Annäherung an die 2201-Zusammensetzung (92-6 und 92-10) entsteht ebenfalls ein erhöhter Anteil von 2201-Schichten in den 2212-Körnern, der gut mit dem aus der Einwaage zu erwartenden 2201-Anteil über-

¹Der Herstellungsprozess dieser Pulver ist im Anhang 3 der Dissertation von B. Heeb [11] beschrieben.

einstimmt. Bei Variation des Bi/Sr-Verhältnisses kann im Bi-Überschuss (92-1) sogar anscheinend perfekter Zweischichter entstehen.

Die Proben 92-6 und 92-10 in Tab. 7.2 sind besonders interessant, weil sie einen hohen Anteil von 2201-Schichten haben, der eindeutig auf die Verschiebung der Zusammensetzung in Richtung auf den Einschichter zurückzuführen ist. Interessant ist in dieser Hinsicht auch die Tatsache, dass in diesen Proben trotz der statistisch angeordneten 2201-Schichten ($\alpha_1 \approx 0$) nur sehr wenige Stapelfehler gefunden wurden. Im Vergleich zu Proben mit ähnlichen Einschichteranteilen (91-10-10h) wurden nur vereinzelt Stapelfehler gefunden.

7.2 Interpretation von Röntgenbeugungsdiagrammen von Dickfilmen

Aus den Röntgenbeugungsdiagrammen von Zweischichterproben wurden bestimmte Bereiche ausgewählt, in denen die Verteilung und die Häufigkeit des Einschichters berechnet werden sollte. Am besten dafür geeignet sind die Bereiche um den 008-Reflex des Zweischichters einschliesslich des 006-Reflexes des Einschichters sowie der Bereich um den 0012-Reflex des Zweischichters einschliesslich des 0010-Reflexes des Einschichters.

Die gemessenen Beugungsdiagramme wurden an der Professur für Nichtmetallische Werkstoffe mit einem $\Theta/2\Theta$ -Diffraktometer¹ mit Cu-K α -Strahlung aufgenommen. B. Heeb [11] hat an schmelzprozessierten Proben gemessen und D. Buhl [90] an 2212-Dickfilmen. Die Beugungsdiagramme müssen auf ihre Skalierung überprüft werden, damit die Gitterkonstanten des Ein- und des Zweischichters in der Simulation richtig gesetzt sind. Das ist die kritische Prozedur bei der ganzen Simulation.

Die Dickfilme sind sehr gut texturiert, so dass nur 00l-Reflexe auftreten. Es stehen also bei der Bestimmung der Gitterkonstanten nur 00l-Reflexe zur Verfügung, die durch den Einbau von 2201-Schichten zudem stark verbreitert sein können. Die Annahme einer falschen Gitterkonstanten in c-Richtung kann zu falschen Schichtkonzentrationen führen. Dazu wurden einige Tests durchgeführt, bei denen die Röntgenbeugungsdiagramme auf der 2Θ -Skala verschoben oder gestreckt wurden. Eine Verschiebung um einen Winkel von $0,02^\circ$ verändert die Ergebnisse bei den Schichtkonzentrationen um maximal 0,5%. Diese Verschiebung entspricht einer Veränderung der c-Achse der 2212-Phase um $0,03 \text{ \AA}$. Die Gitterkonstanten können überprüft

¹Siemens D5000, Karlsruhe

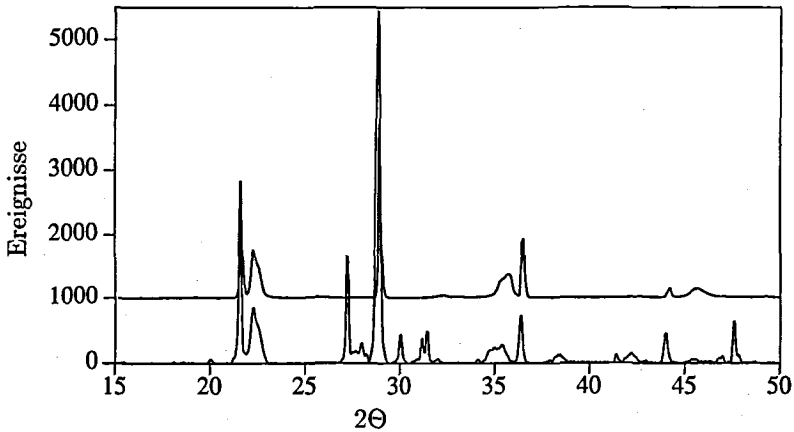


Abbildung 7.3:

Experimentelles und berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm eines Dickfilms. Das gemessene Röntgenbeugungsdiagramm enthält einige zusätzliche Fremdphasen, die in der Simulation, die um 1000 Ereignisse verschoben ist, nicht berücksichtigt sind.

werden, indem die Röntgenbeugungsdiagramme schrittweise verschoben werden. Es wird dann für jede Verschiebung eine Datenanpassung (Kap. 6.3) durchgeführt, und die jeweiligen Abweichungen von der Messung werden bestimmt. Dann wird die beste Datenanpassung übernommen.

Ein Beispiel für eine Messung und eine Simulation ist in Abb. 7.3 zu sehen. Diese Probe enthält sehr viele 2201-Schichten in den 2212-Körnern. Die Simulation wurde im Winkelbereich von $20,7^\circ$ bis $23,6^\circ$ durchgeführt. Anschliessend ist mit den erhaltenen Schichtkonzentrationen und Nahordnungsparametern für die verschiedenen Körner das gesamte Beugungsdiagramm zurückgerechnet worden (vgl. Abb. 7.4).

7.3 Interpretation von Röntgenbeugungsdiagrammen bei Polykristallen

Ebenso wie bei Dickfilmen gibt es bei Polykristallen das Problem der Skalierung der Gitterkonstanten. Hier stehen allerdings mehrere Reflexe zur Verfügung. Ein anderes Problem bei schmelzprozessierten Proben tritt mit den verschiedenen Fremdphasen auf. In den Simulationen werden sie, soweit Daten zur Verfügung stehen,

berücksichtigt. Die grössten Probleme bereitet die $01x1$ -Phase, die ausgerechnet nahe beim 006 -Reflex des Einschichters und beim 0012 -Reflex des Zweischichters Peaks hat. Diese können bei einer falschen Skalierung des Röntgenbeugungsdiagramms die Auswertung vollständig verfälschen.

In Abb. 7.4 ist das Ergebnis einer Datenanpassung für einen Polykristall im Winkelbereich von $20,7^\circ$ bis $23,6^\circ$ um den 008 -Reflex des Zweischichters herum gezeigt. Aus den berechneten Anteilen von Körnern mit unterschiedlichen 2201 -Schichtkonzentrationen wurde das gesamte Röntgenbeugungsdiagramm der Probe zurückgerechnet (vgl. Abb. 7.5).

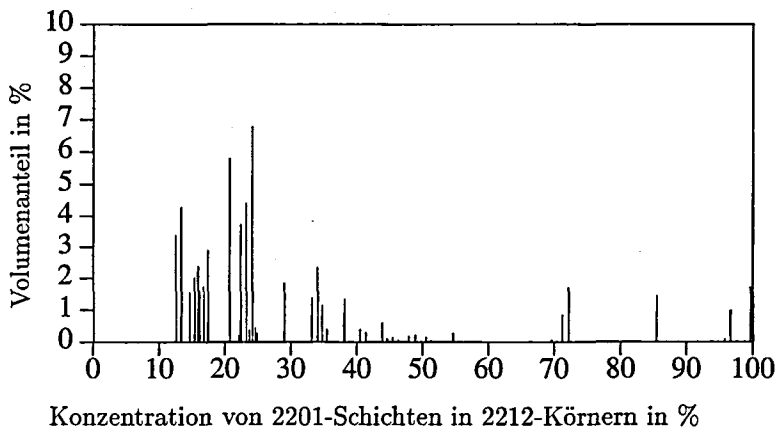


Abbildung 7.4:

Berechnete Anteile von Körnern mit verschiedenen Einschichterkonzentrationen. Um eine breite Verteilung von 2201 -Konzentrationen darzustellen, sind die Gitterkonstanten der 2201 - und der 2212 -Schichten um $\pm 0,1\%$ variiert worden. Die mittlere Schichtkonzentration bei den einzelnen Simulationen variiert von 22% bis 25% .

In Tab. 7.3 sind die Ergebnisse aus den Simulationen der Röntgenbeugung und aus den TEM-Messungen der Stapelsequenzen zusammengefasst. Datenanpassungen bei Röntgenmessungen wurden im Bereich des 008 -Reflexes und des 0012 -Reflexes des Zweischichters durchgeführt und die Anteile an 2201 -Schichten bestimmt. Dort sind ebenfalls Dreischichtproben aufgelistet, bei denen die Zweischichterkonzentrationen in 2223 -Körnern aus Simulation im Bereich des 0010 -Reflexes und des

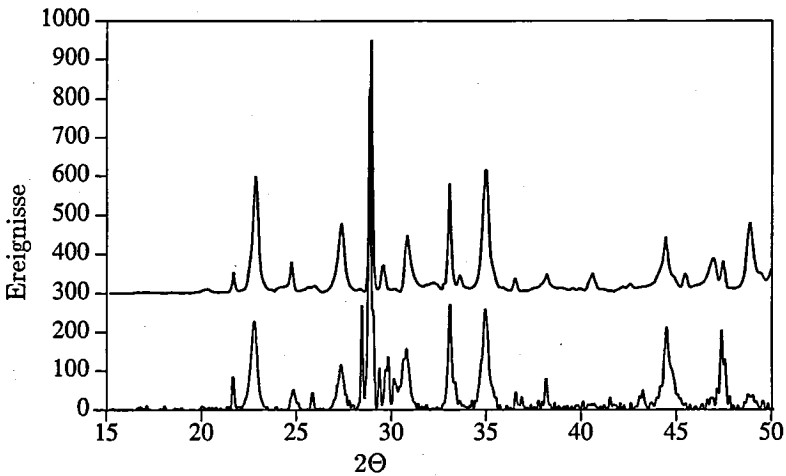


Abbildung 7.5:

Experimentelles und berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm der Probe 92-10 aus Tab. 7.1. Das berechnete Röntgenbeugungsdiagramm ist um 300 Ereignisse verschoben dargestellt.

Probe	Mittlere Konzentrationen in Prozent aus					
	Simulationen			TEM-Messungen		
	2201	2212	2223	2201	2212	2223
91-10-0h	7	93	-	5	95	-
91-10-10h	21	79	-	17	83	-
91-10-20h	17	83	-	10	90	-
91-10-40h	9	91	-	-	-	-
91-10-80h	-	-	-	11	89	-
91-10-100h	6	94	-	6,5	93,5	-
92-10	23	77	-	19	81	-
92-13-20h	-	87	13	-	90	9
92-13-40h	-	86	14	-	80	19
92-13-105h	-	22	78	-	37	62
92-13-200h	-	19	81	-	22	76
92-13-200h+5	-	14	86	-	27	71

Tabelle 7.3:

Über alle Körner gemittelte Schichtkonzentrationen aus Simulationen und TEM-Messungen.

0014-Reflexes der 2223-Phase bestimmt wurden.

Die Ergebnisse aus Simulationen und TEM-Messungen stimmen meist recht gut überein, aber die letzte Probe in Tab. 7.3 zeigt auch, dass es teilweise zu drastischen Unterschieden kommen kann. Diese Unterschiede sind bei Polykristallen fast immer auf den Einfluss von Fremdphasen auf die Röntgenbeugungsdiagramme zurückzuführen. Die gemessenen und die simulierten Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Reflexe (vgl. Abb. 7.5) stimmen wegen einer Texturierung des Materials oftmals nicht überein. Simulationsversuche in anderen Winkelbereichen als in Kap. 7.2 angegeben führten zu grossen Fehlern bei der Simulation, da praktisch nur in den Winkelbereichen um den 008-Reflex und den 0012-Reflex des Zweischichters eingebaute Schichten einer anderen Art zu systematischen Veränderungen der Beugungsintensitäten führen.

Eine TEM-Messung der Stapelsequenzen ist immer noch besser geeignet, Konzentrationen verschiedener Schichten in den Körnern zu bestimmen als die Simulation von Röntgenbeugung. Der Vorteil der Röntgensimulationen ist, dass diese mit allen Konsistenztests innerhalb von etwa einem Tag durchgeführt werden können. Kleine Mengen verschiedener Stapelvarianten in Supraleiterkörnern (z. B. 2201- und 2223-Schichten in 2212-Körnern) können mit Röntgenmessungen nicht identifiziert werden. Bei den hier durchgeführten Simulationen sind nur jeweils zwei verschiedene Stapelvarianten berücksichtigt worden. HRTEM-Aufnahmen haben aber gezeigt, dass oft auch drei verschiedene Stapelvarianten in einem Korn vorkommen können. Die Elektronenmikroskopie bietet daher die Sicherheit, dass ein Beugungsdiagramm richtig interpretiert worden ist.

8 Zusammenhänge zwischen Mikrostruktur und makroskopischen Eigenschaften

8.1 Das Gefüge von gesinterten und geschmolzenen Proben

Gesinterte Proben weisen eine hohe Porosität auf [25]. Das Material hat nur etwa 60% der theoretischen Dichte. Dadurch sind die Flächen, die als Kontakte zwischen den Körnern wirken, sehr klein. Ausserdem sind die plättchenförmigen Körner nicht texturiert, sondern sind recht chaotisch gestapelt. CuO_2 -Ebenen, die für den Suprastrom verantwortlich gemacht werden können, treffen praktisch nie an den Korngrenzen aufeinander. Da die Körner plättchenförmig sind, besteht der weitaus grösste Teil der Oberfläche aus $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen. Meistens treffen die $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen zweier Körner aufeinander. Manchmal gibt es auch Kontaktstellen, an denen CuO_2 -Ebenen von einem Korn auf $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen eines anderen Korn treffen, was einen Suprastrom über diese Korngrenze behindert (vgl. Abb. 8.3). Ausserdem gibt es einen sehr grossen Bereich der CuO_2 -Ebenen an den Grenzen der Körner, die keinen Kontakt zu irgendeinem anderen Korn haben. Diesen Effekt spiegelt die grosse Porosität des Materials wider (Abb. 8.1).

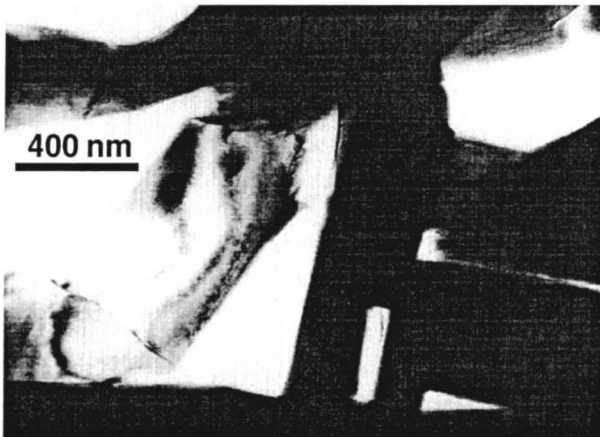


Abbildung 8.1:

TEM-Hellfeld-Bild des Gefüges in gesinterten Proben.

In schmelzprozessierten Proben befinden sich die Supraleiterkörner in einer dichten Umgebung. Oft über mehrere Mikrometer hinweg verändert sich die Orientierung der c -Achse der Körner nur um wenige Grad. Die Körner erstrecken sich in der a - b -Ebene ebenfalls über mehrere Mikrometer. Damit ist ein Suprastrom innerhalb eines Kornes über einige Mikrometer hinweg möglich. Es gibt zwischen den einzelnen Körnern oft Kleinwinkelkorngrenzen oder Zwillingskorngrenzen. Auch die CuO_2 -Ebenen scheinen innerhalb einer solchen Anordnung von Körnern gut verbunden zu sein (Abb. 8.2).

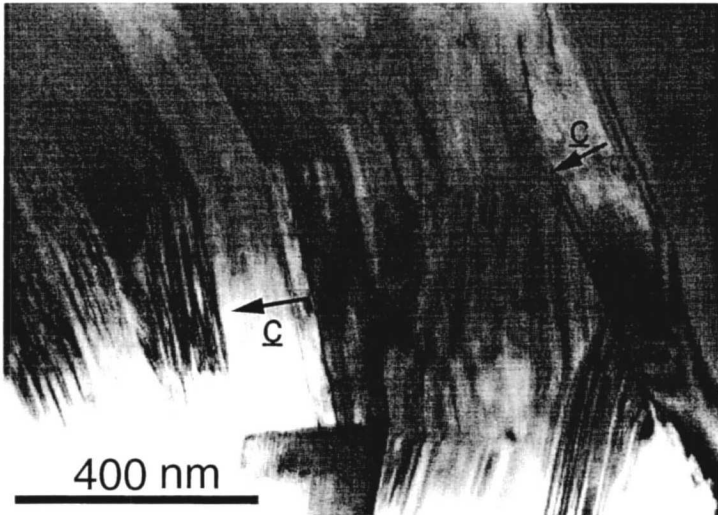


Abbildung 8.2:

Hellfeld-Bild des Gefüges in schmelzprozessierten Proben.

Im Unterschied zu den lichtmikroskopischen Schliffbildern von schmelzprozessierten Proben, wie man sie z. B. in [11] findet, wird der Begriff „Korn“ hier anders verwendet. In der Elektronenmikroskopie sind viel kleinere Dimensionen zugänglich als mit dem Lichtmikroskop. Was im Lichtmikroskop als ein Korn von vielleicht $50 \mu\text{m}$ Länge und $10 \mu\text{m}$ Dicke erscheint, stellt sich im Elektronenmikroskop als inhomogenes Material dar, das bestenfalls eine gute Texturierung aufweist. Innerhalb eines solchen Makrokorns gibt es Kolonien [91, 92] von orientierten Körnern, deren c -Achsen gleich sind. Diese Körner sind durch Zwillingskorngrenzen getrennt. Es gibt aber auch verschieden orientierte Supraleiterkörner, deren c -Achsen meist nur

wenige Grad gegeneinander geneigt sind. Die Dicke der Körner ist dabei ungefähr 200 nm. Etwa alle 200 nm wird die Struktur durch eine Zwillingskorngrenze oder eine Kleinwinkelkorngrenze gestört. In a - und in b -Richtung haben die Supraleiterkörner eine Ausdehnung von wenigen Mikrometern. Auch in diesen Richtungen gibt es mehrere Körner hintereinander, die ein Makrokorn bilden. Aus elektronenmikroskopischen Beobachtungen ergibt sich also, dass die einzelnen Körner bei schmelzprozessierten Proben texturiert nebeneinanderliegen und grössere Einheiten bilden.

8.2 Suprastrom über Korngrenzen

Im „brick wall“-Modell von Bulaevskii et al. [22] wird für polykristalline $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Proben angenommen, dass wie bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [93] die elektrischen Kontaktflächen an den kurzen Seiten der Körner vernachlässigt werden können. Wesentlich sollen allein Korngrenzen mit einer Flächennormale parallel zur c -Achse sein. Dabei soll es sich hauptsächlich um Zwillingskorngrenzen handeln. Der Weg eines Suprastroms ist in Abb. 8.4 unten schematisch dargestellt. Im „brick wall“-Modell begrenzt nicht die Flusslinienverankerung bei einem Suprastrom in der a - b -Ebene den Strom, sondern die kritische Stromdichte in c -Richtung über eine Zwillingskorngrenze hinweg.

Besonders negativ beeinflussen 2201-Schichten in 2212-Körnern den Suprastrom senkrecht zu den Schichten. Die nicht supraleitenden Barrieren, die sonst nur aus $\text{BiO}_{1,5}$ -Doppelebenen bestehen, werden bei 77 K durch 2201-Schichten stark vergrössert. An Zwillingskorngrenzen wurde oftmals eine Ansammlung von 2201-Schichten gefunden (vgl. Abb. 4.9). Solche Grenzflächen sollten damit ein ausgeprägtes „weak-link“-Verhalten zeigen.

Dieses Verhalten wurde durch Umezawa et al. [94] bei bleidotiertem Dreischichtmaterial beobachtet. Mit der „powder-in-tube“-Methode wurden dabei texturiertes Material mit 2223-Körnern hergestellt. Als Grenzflächen wurden mit TEM ausschliesslich Kleinwinkelkorngrenzen und vor allem Zwillingskorngrenzen festgestellt. Der Anteil der Zwillingskorngrenzen, die 2212-Schichten enthielten, konnte mit der kritischen Stromdichte bei 77 K korreliert werden. Umezawa et al. fanden bei einer allerdings etwas kleinen Zahl von untersuchten Zwillingskorngrenzen (maximal 18 pro Probe), dass die kritische Stromdichte in den Bändern gross ist, wenn der Anteil von Zwillingskorngrenzen mit 2212-Schichten gering ist. Zwillingskorngrenzen, die 2212-Schichten enthalten, behindern also einen Suprastrom in 2223-Material. In

[94] wurde ausserdem festgestellt, dass sich bei 80 K die Magnetfeldabhängigkeit der kritischen Stromdichte stark verändert. Das kann nach Umezawa et al. durch den Übergang von 2212-Schichten vom supraleitenden in den nicht supraleitenden Zustand interpretiert werden. Aus Messungen der magnetischen Hysterese bei verschiedenen Korngrößen haben Elschner et al. [95] geschlossen, dass die Zwillingskorn Grenzen die kritische Stromdichte bestimmen.

Korn Grenzen, bei denen die CuO_2 -Ebenen eines Korns auf die $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebene an der Oberfläche eines anderen Korns treffen, können ebenfalls mit dem „brick wall“-Modell interpretiert werden. In Abb. 8.3 ist eine solche Korn Grenze zu erkennen. Ein Suprastrom muss in so einem Fall an der Korn Grenze nur eine $\text{BiO}_{1,5}$ -Schicht und nicht wie bei Zwillingskorn Grenzen zwei $\text{BiO}_{1,5}$ -Schichten überwinden. Auch bei Kleinwinkelkorn Grenzen ist häufig eine $\text{BiO}_{1,5}$ -Schicht an der Oberfläche eines Korns zu finden. Durch das Fehlen einer zweiten nicht supraleitenden $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebene ist das „weak-link“-Verhalten dieser Korn Grenzen nicht so bedeutend wie bei Zwillingskorn Grenzen.

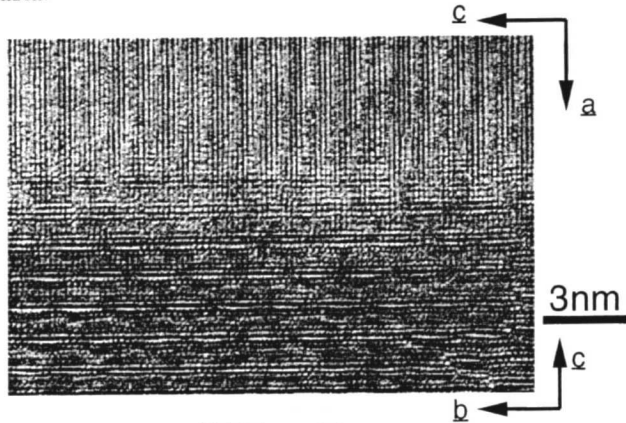


Abbildung 8.3:

Korn Grenze mit um 90° gegeneinander geneigten c -Achsen.

In einem anderen Modell [23] stehen für einen Ladungstransport über Korn Grenzen hinweg dagegen hauptsächlich die Kontaktflächen mit direkt aufeinander treffenden CuO_2 -Ebenen von zwei Körnern zur Verfügung. Damit kann von einem Suprastrom senkrecht zu den Ebenen abgesehen werden. Wesentlich in diesem Modell ist die Annahme von Verzweigungen der Supraleitungspfade („railway-switch“-Modell). Es ist allerdings schwer vorstellbar, wie in Schichtstrukturen Verzweigung

gen auftreten können, die zu geschlossenen Suprastrompfaden führen könnten. In keiner der während dieser Arbeit mit der Transmissionselektronenmikroskopie untersuchten Proben ist ein Defekt, der als eine solche Verzweigung interpretiert werden kann, gefunden worden.

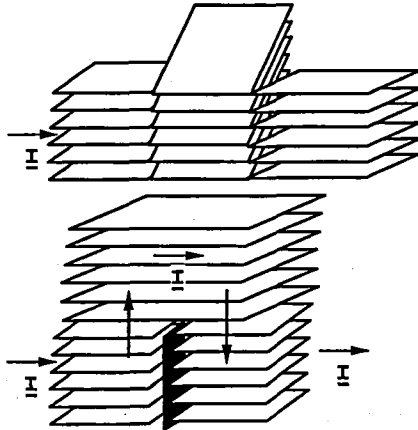


Abbildung 8.4:

Oben: Optimale Verteilung eines Suprastroms in den Körnern durch gegeneinander geneigte c -Achsen. Unten: Suprastrompfad im „brick wall“-Modell von Bulaevskii et al. [22].

Das Modell von Hensel et al. [23] soll hier nun dahingehend modifiziert werden, dass der Begriff der Verzweigung weggelassen wird. Weiterhin soll hier von einem Suprastrom über CuO_2 -Ebenen zwischen verschiedenen Körnern ausgegangen werden und ein Suprastrom in c -Richtung vernachlässigt werden. Eine gute Verteilung des Suprastroms in den verschiedenen Schichten eines Korns ist dann gegeben, wenn die c -Achsen der Körner wie in Abb. 8.5 oben gegeneinander geneigt sind. Eine Schicht eines Korns hat dann an der Korngrenze Kontaktflächen zu vielen anderen CuO_2 -Ebenen eines anderen Korns. Damit bestehen für einen Suprastrom mehrere Möglichkeiten, eine für den Ladungstransport geeignete Schicht in einem Nachbarkorn zu finden.

In den hier untersuchten Proben konnten in einigen Fällen Korngrenzen ohne amorphe Schichten beobachtet werden (Abb. 4.13). An anderen Korngrenzen wurden dagegen eindeutig amorphe Schichten gefunden. Allerdings ist nicht klar, ob diese Schichten vielleicht erst bei der Probenpräparation entstanden sind, denn auch

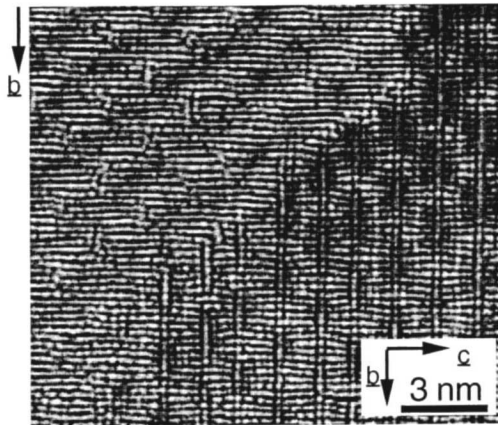


Abbildung 8.5:

Beispiel einer Korngrenze mit aufeinandertreffenden CuO_2 -Ebenen. Die c -Achsen sind gegeneinander geneigt, da das Korn links gegenüber dem Korn rechts um die b -Achse gedreht ist.

an den dünnen Folienrändern der Probe wurden amorphe Kontaminationsschichten festgestellt.

8.3 Flusslinienverankerung

In einem Typ-II-Supraleiter kann mit dem Hagen-Griessen-Modell [13] der Einfluss unterschiedlich starker Verankerungszentren auf die makroskopischen Eigenschaften beschrieben werden. Schwache Verankerungszentren sind dabei nur bei tiefen Temperaturen wirksam. Starke Verankerungszentren sind dagegen auch bei hohen Temperaturen wirksam. Für Hochtemperatursupraleiter können daher unterschiedliche Verankerungsmechanismen bei 4 K und bei 77 K angenommen werden [15]. Im folgenden werden einige mögliche Verankerungszentren diskutiert:

Es gibt in den Körnern oft sehr viele Stapelvarianten, z. B. 2201-Schichten in 2212-Körnern. Diese Stapelvarianten können allerdings keine Flusslinien festhalten, da diese Defekte meist durch die ganze Schicht verlaufen. Die ganze Schicht ist also in diesem Fall (eine 2201-Schicht bei 77 K) nicht supraleitend und verhindert daher eine bessere Kopplung der Flusslinienssegmente wesentlich stärker als die $\text{BiO}_{1,5}$ -Doppelebenen. Das Material wird also durch den Einbau von 2201-Schichten noch

anisotroper.

Gut geeignet als Verankerungszentren scheinen dagegen Stapelfehler zu sein. Es ist leicht vorstellbar, dass die Bewegung von Flussliniensegmenten durch Stapelfehler behindert wird. Andererseits behindern an einem Mehrfachstapelfehler (vgl. Kap. 4.2) die $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen den Suprastrom senkrecht zu den Schichten nicht. Durch den Einbau von Stapelfehlern kann also ein Suprastrom senkrecht zu den Schichten ermöglicht werden, und die Bewegung von Flussliniensegmenten kann behindert werden. Allerdings ist die Anzahl der Stapelfehler in den in dieser Arbeit untersuchten Proben sehr gering. Es gibt im Mittel weniger als einen Stapelfehler in einem Korn.

Nakamura et al. [19] haben berichtet, dass Flusslinien besonders stark an Kleinwinkelkorngrenzen verankert werden. Grosswinkelkorngrenzen oder Gebiete innerhalb der Körner sind dagegen keine wirksamen Verankerungszentren.

Als weitere Verankerungszentren kommen Sauerstoffleerstellen in Frage. In [18] wird beschrieben, dass die Sauerstoffabgabe in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleitern in den CuO_2 -Ebenen stattfindet. In den $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen dagegen ist Sauerstoff konstant im Überschuss vorhanden, so dass die periodische Überstruktur unabhängig vom Sauerstoffgehalt ist. Auch von van der Beek et al. [17] werden Sauerstoffleerstellen in den CuO_2 -Ebenen angenommen, jedes vierzigste Sauerstoffatom fehlt. Im Gegensatz dazu stehen die Arbeiten von Beskrovnyi et al. [51] und Maletta et al. [97], die einen Ladungsträgertransfer von den CuO_2 -Ebenen zu den $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen durch Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen in den $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen für die supraleitenden Eigenschaften verantwortlich machen. Li et al. [98] haben aus Messungen der Gitterkonstanten, der Gewichtsänderungen und der kritischen Stromdichten nach Wärmebehandlungen eines Einkristalls geschlossen, dass sich sowohl in den CuO_2 - als auch in den $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen der Sauerstoffgehalt ändern kann. Sie fanden, dass nur der Sauerstoffgehalt in den $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen die Sprungtemperatur beeinflusst.

Obwohl die Kohärenzlänge von 2,7 nm [17] in der a - b -Ebene etwa mit der Periode von 2,55 nm der Überstruktur in b -Richtung übereinstimmt, wird allgemein davon ausgegangen, dass die Überstruktur nicht wichtig für die supraleitenden Eigenschaften ist [96]. Es zeigt sich in diesem Kapitel, dass über die Mechanismen der Flussverankerung in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleitern verschiedene Vorstellungen existieren. In dieser Arbeit konnten keine Verankerungsmechanismen nachgewiesen werden.

8.4 Modell der Stapelfehlerbewegung

Die Reduzierung von 2201-Schichtanteilen bei der Wärmebehandlung von 2212-Proben kann mit einem Modell der Stapelfehlerbewegung erklärt werden [89]. DTA-Messungen [11] haben gezeigt, dass nach 10 Stunden Wärmebehandlung bei 850°C keine flüssige Phase vorliegt. Damit kommen nur Festkörperreaktionen für die in Kap. 7 beschriebene Reduzierung der 2201-Schichtanteile in Frage.

Die meisten Stapelfehler haben einen $[100]$ -Linienvektor. Stapelfehler können sich daher parallel zu den Schichten in $[010]$ -Richtung bewegen (Abb. 8.6). Durch diesen Prozess werden keine neuen Stapelvarianten (Abb. 4.3) erzeugt oder vernichtet. Es findet nur eine Umverteilung der Stapelvarianten statt. Dadurch werden Stapelvarianten in $[001]$ -Richtung transportiert werden. Das bedeutet gleichzeitig auch einen Transport von Ca- und Cu-Atomen senkrecht zu den Schichten. Die Bewegung mehrerer Stapelfehler durch ein Korn ermöglicht den Transport eines Stapelfehlers an die Oberfläche des Kornes. Insbesondere können 2201-Schichten an die (001) -Oberfläche eines 2212-Kornes gelangen. Die 2201-Schichten können an der Oberfläche verschwinden, indem die Schichten durch Reaktion mit Ca- und Cu-reichen Fremdphasen (z. B. 01×1) zu 2212-Schichten umgewandelt werden [11]. Durch die Bewegung weiterer Stapelfehler können neue 2201-Schichten an die Oberfläche transportiert werden und dort zu 2212-Schichten umgewandelt werden. Durch diesen Prozess wird also der Anteil von 2201-Schichten in 2212-Körnern verringert.

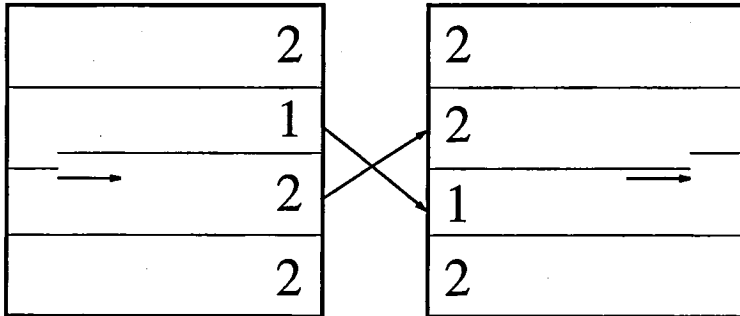


Abbildung 8.6:

Schematisches Bild der Stapelfehlerbewegung.

Eine 2201-Schicht in einem 2212-Korn befindet sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Umgebung. Innerhalb eines 2212-Kornes gibt es jedoch keine

Möglichkeit, dass sich die 2201-Schicht in eine 2212-Schicht umwandelt. Nur an der Oberfläche eines Kornes können 2201-Schichten verschwinden. Weitaus häufiger als Korngrenzen zwischen einem Supraleiterkorn und einem Fremdphasenkorn sind Korngrenzen zwischen zwei Supraleiterkörnern. Besonders zahlreich sind Kleinwinkelkorngrenzen zwischen einem Korn, bei dem eine $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebene die Oberfläche bildet, und einem anderen Korn, bei dem die verschiedenen Ebenen unter einem kleinen Winkel auf die $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebene treffen. Eine 2201-Schicht an der Oberfläche eines Kornes kann sich durch das Hineinwachsen der Schichten des anderen Kornes auflösen (Abb. 8.7). Dadurch wird die Zahl der 2201-Schichten reduziert. Umgekehrt kann sich eine neue 2212-Schicht an der Oberfläche eines Kornes auf Kosten der Schichten des anderen Kornes bilden (Abb. 8.8). Dadurch wird die Zahl der 2212-Schichten erhöht.

Das gleiche Modell kann auch für die Entstehung des Dreischichters und die Abnahme des 2212-Schichtanteils (Kap. 7) angewendet werden. Durch das Sintern des Materials entstehen aus perfekten 2212-Körnern, die ausschliesslich aus 2212-Schichten bestehen, 2223-Körner mit vielen eingebauten 2212-Schichten. Auch hier kommen nur Festkörperreaktionen für die Änderung der Stapelvariantenanteile in Frage.

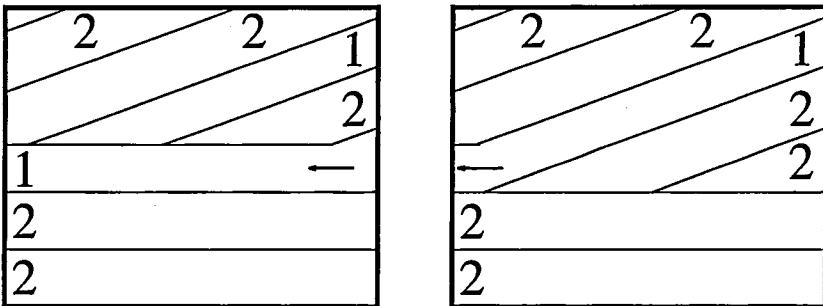


Abbildung 8.7:

Schematisches Bild der Auflösung einer 2201-Schicht an einer Kleinwinkelkorngrenze.

Die Geschwindigkeit der Reduzierung des 2201-Schichtanteils hängt von der Anzahl der beweglichen Stapelfehler ab. Die Stapelfehlerdichte ρ wiederum hängt von den Konzentrationen $c(i)$ der verschiedenen Stapelvarianten ab:

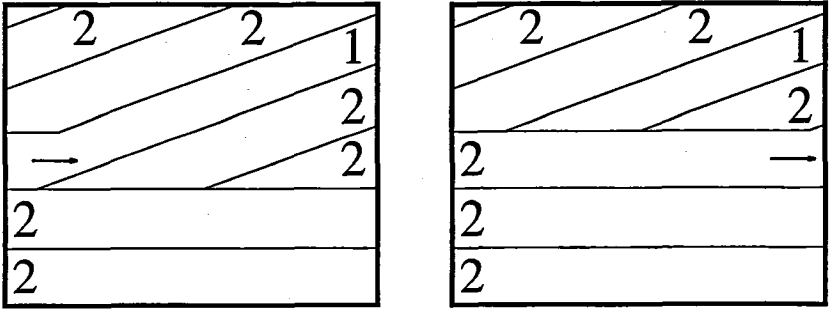


Abbildung 8.8:

Schematisches Bild der Entstehung einer 2212-Schicht an einer Kleinwinkelkorngrenze.

$$\rho = pc(A)c(B) \quad (8.1)$$

In den Proben (Proben 92-10 und 92-6 in Tab. 7.2), die auch nach langer Wärmebehandlung einen hohen Anteil von 2201-Schichten in 2212-Körnern haben, gibt es sehr wenige Stapelfehler, d. h. der Proportionalitätsfaktor p ist klein. Damit fehlt in diesen Proben die Möglichkeit, dass sich der 2201-Schichtanteil reduziert.

Als Hindernisse für Stapelfehler wirken Zwillingskorngrenzen mit Drehwinkeln ungleich 90° . Wegen der beschränkten Auswahl an Linienvektoren für Stapelfehler ($[100]$ und manchmal $[010]$) gibt es keine Möglichkeit, dass sich ein Stapelfehler entlang einer Zwillingskorngrenze bewegt. Damit können keine Stapelvarianten durch die Stapelfehlerbewegung über Zwillingskorngrenzen hinweg transportiert werden. Viele Zwillingskorngrenzen behindern also eine Reduzierung der Stapelvariantendichte.

Als Quellen für Stapelfehler kommen nur Korngrenzen in Frage. An Kleinwinkelkorngrenzen mit direkt aufeinandertreffenden CuO_2 -Ebenen können Stapelfehler entstehen (Abb. 4.11). An Kleinwinkelkorngrenzen wurde auch von Eibl [99] eine Anhäufung von Stapelfehlern beobachtet. Stapelvarianten können durch die Bewegung von Mehrfach-Stapelfehlern in $[010]$ -Richtung ebenfalls in $[001]$ -Richtung über mehrere Schichten hinweg bewegt werden.

Neben der Reduzierung der Einschichterkonzentrationen an Kleinwinkelkorngrenzen gibt es auch die Möglichkeit, dass die 2201-Schichten an eine Korngrenze zu ei-

ner Fremdphase gelangen [89]. Durch Reaktion von Ca- und Cu-reichen Phasen wie CuO , $01\pi 1$ oder Ca_2CuO_2 mit 2201-Schichten an der Oberfläche eines Kornes können 2212-Schichten entstehen. Eine Veränderung von Stapelvariantenanteilen kann auch durch das Klettern von Versetzungen mit $[001]$ -Burgersvektor (vgl. Abb. 4.2) geschehen. Korngrenzen spielen dabei bei der Änderung der Stapelvariantenanteile keine Rolle. Allerdings sind in dieser Arbeit nur zwei Defekte dieser Art beobachtet worden. Daher scheint dieser Prozess von geringerer Bedeutung zu sein als die Umwandlung von Stapelvarianten an Korngrenzen.

Im Transmissionselektronenmikroskop konnte wegen der relativ geringen Temperatur keine Bewegung von Stapelfehlern beobachtet werden. Es gibt jedoch starke Hinweise auf die Stapelfehlerbewegung bei einer geeigneten Wärmebehandlung: Der Stapelvariantenanteil sinkt bei der Wärmebehandlung, ohne dass die Körner schmelzen. Lange wärmebehandelte Proben mit hohen Stapelvariantendichten enthalten relativ wenige Stapelfehler. Nur diese können durch ihre Bewegung in $[010]$ -Richtung Ca und Cu sowie ganze Stapelvarianten in c -Richtung transportieren. An Korngrenzen, insbesondere an Kleinwinkelkorngrenzen, können Stapelvarianten umgewandelt werden. Kleinwinkelkorngrenzen wirken aber auch als Quellen für Stapelfehler, während Zwillingskorngrenzen starke Hindernisse für die Stapelfehlerbewegung darstellen.

9 Ausblick

In dieser Arbeit sind hauptsächlich Zusammenhänge zwischen der Mikrostruktur und den Herstellungsbedingungen untersucht worden. Kaum Informationen konnten dagegen über die Zusammenhänge zwischen Mikrostruktur und Eigenschaften gewonnen werden.

Eine wichtige Eigenschaft ist die Sprungtemperatur, die von der Sauerstoff- sowie der Kationenstöchiometrie abhängt. Eine Untersuchung der Probenzusammensetzung auf mikroskopischer Skala ist nicht einfach. Die Probenpräparation findet in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen statt (Ionen-Dünne). Dadurch und durch den Kontakt der Probe mit Luft beim Einbau wird die Probenoberfläche mit Kohlenwasserstoffen kontaminiert. Diese Verunreinigungen führen bei der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) zu einem starken Kohlenstoffpeak, der alle anderen Peaks stark überlagert. Deshalb ist eine quantitative Bestimmung der Sauerstoffkonzentration mit einigen Nanometern Ortsauflösung im TEM nicht möglich.

Eine lokale Bestimmung des Sauerstoffgehalts ist notwendig, um die Eigenschaften besser zu verstehen. Es stellt sich z. B. die Frage, ob der Sauerstoffgehalt an den Korngrenzen anders ist als im Korn. Eine solche Untersuchung kann nur mit sehr stark verbesserten TEM-Möglichkeiten durchgeführt werden. Eine Probenpräparation direkt am Gerät wäre nötig, um den Kontakt mit dem Luftsauerstoff zu vermeiden. Ausserdem müsste das Vakuum im Elektronenmikroskop und bei der Präparation besser sein, vor allem sollte der Kohlenwasserstoffgehalt klein gehalten werden. Sauerstoff-Atomsäulen können erst bei einem Auflösungsvermögen weit besser als 1 Å quantitativ ausgewertet werden. Die Überstruktur hängt nicht stark vom Sauerstoffgehalt und damit von T_c ab. Es entfällt damit auch diese Möglichkeit, die Sprungtemperatur mit der Mikrostruktur zu korrelieren. Die Aussichten, Zusammenhänge zwischen T_c und der Mikrostruktur zu finden, sind daher sehr gering.

Anders stellt sich die Situation bei der kritischen Stromdichte dar. Nichtleitende Schichten an den Korngrenzen können einen Suprastrom behindern. Auch eine veränderte Stöchiometrie an den Korngrenzen kann als Verankerungszentrum wirken. Eine geeignete Probenpräparation sowie ein gutes Vakuum können hier eine Analyse mit EELS ermöglichen. Durch den Einsatz eines Elektronenmikroskops mit Feldemissionskathode ist insbesondere die Möglichkeit gegeben, an sehr kleinen Probenvolumina quantitative chemische Analysen durchzuführen. Mit EELS ist dann

eine Analyse bei einem Strahldurchmesser von 2 nm möglich. Bei LaB_6 -Kathoden dagegen ist die Strahlintensität bei diesem Durchmesser viel zu gering für eine chemische Analyse. Insbesondere leichte Elemente wie Sauerstoff sind mit EELS gut zu untersuchen. Eine Feldemissionskathode bietet wegen der geringen Elektronenenergieverteilung (0,3 eV Linienbreite) zusätzlich noch z. B. die Möglichkeit der Untersuchung der Bandstruktur mit ELNES (Energy Loss Near Edge Struktur). Bei der chemischen Analyse mit EDX ist die Ortsauflösung schlechter als mit EELS, denn bei EDX trägt auch die Umgebung des durchstrahlten Volumens zum Signal bei.

Das weak-link-Verhalten ist bei $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleitern nicht der limitierende Faktor für die Stromtragfähigkeit [11]. Wesentlich wichtiger ist eine Verbesserung der Verankerung von Flussschläuchen, um elektrische Verluste klein zu halten. Die Frage nach den Verankerungszentren kann mit TEM nur teilweise beantwortet werden. T. Rentschler [100] hat mit Messungen der Suszeptibilität gezeigt, dass eine partielle Substitution von Ca gegen Nd zu einer verbesserten Flussverankerung führt, während ein teilweiser Austausch von Sr gegen Nb eine Verschlechterung der Flussverankerung zur Folge hat. Mit HRTEM können solche partiellen Substitutionen von Atomen auf verschiedenen Positionen nicht abgebildet werden.



Abbildung 9.1:

Dunkelfeldaufnahme von einem 2212-Korn in $[031]$ -Orientierung mit Versetzungen. $g = (200)$.

Ein Walzen der Proben soll zusätzliche Verankerungszentren erzeugen [101], es werden dabei Versetzungen in das Material eingebaut [102]. Versetzungen in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleitern sind Schraubversetzungen mit Burgersvektoren vom Typ $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ [103]. Versetzungen in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleiterkörnern konnten in dieser Arbeit vereinzelt gefunden werden, obwohl die Proben nicht stark mechanisch beansprucht worden sind. Allerdings konnten nur in ca. 1% der Körner Versetzungen nachgewiesen werden. Abb. 9.1 zeigt ein Supraleiterkorn mit einer Versetzungsgruppe und einigen Einzelversetzungen. Ein Einbau guter Verankerungszentren sollte eine hohe kritische Stromdichte ermöglichen.

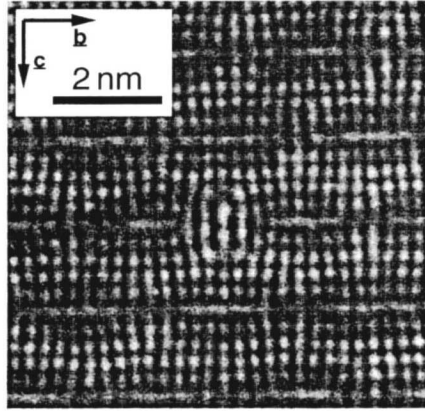


Abbildung 9.2:

HRTEM-Bild eines Defektes zwischen den $\text{BiO}_{1,5}$ -Doppelebenen.
[100]-Einstrahlrichtung.

An einigen Stellen in den Supraleiterkörnern konnte eine weitere Art von Defekten gefunden werden. Abb. 9.2 zeigt, dass es sich wahrscheinlich um Atomreihen, die zwischen den $\text{BiO}_{1,5}$ -Doppelebenen eingebaut sind, handelt. Diese Defekte konnten nur in sehr wenigen Körnern gefunden werden. Es ist zu erkennen, dass diese Defekte ein Verzerrungsfeld hervorrufen, das sich auch auf die CuO_2 -Ebenen auswirkt. Es könnte sich also um eine weitere Art von Verankerungszentrum handeln.

Es bleibt weiterhin die Frage offen, welche mikrostrukturellen Ursachen zu einer hohen oder einer tiefen kritischen Stromdichte führen. Dazu sollten im Transmissionselektronenmikroskop Proben mit ähnlichen Zusammensetzungen und Sprungtemperaturen untersucht werden, die sehr unterschiedliche kritische Stromdichten

haben. Daneben ist weiterhin unklar, welchen Einfluss Silber auf die supraleitenden Körner hat. HRTEM-Untersuchungen der Grenzflächen können hier wichtige Ergebnisse liefern. Besonders interessant erscheinen Dickfilme, die auf Ag-Unterlagen hergestellt werden. Von wachsender Bedeutung ist hier die PIT-Technologie („powder in tube“), mit der supraleitende Drähte hergestellt werden. Dort ist es besonders wichtig, gut texturiertes Material mit guten Korngrenzen zu erhalten. Auch hier hat Silber als Mantelmaterial eine entscheidende Bedeutung.

Um Verbesserungen der elektromagnetischen Eigenschaften zu erzielen, ist es wichtig, die entscheidenden Mechanismen der Flussverankerung zu kennen und beeinflussen zu können. Makroskopische Eigenschaften wie Magnetisierungskurven und kritische Stromdichten hängen von einer Reihe unterschiedlicher Defekte ab, die auf einer Nanometerskala gesucht werden müssen. Um mit der Transmissionselektronenmikroskopie irgendwelche Defekte für eine makroskopische Eigenschaft verantwortlich machen zu können, müssen drastisch unterschiedliche Proben untersucht werden.

Das Zusammenwirken verschiedener mikroskopischer Faktoren im Material verursacht die makroskopischen Eigenschaften. Die Elektronenmikroskopie kann hier sicherlich einige Fragen klären, aber ein Gesamtbild der mikroskopischen Faktoren für die makroskopischen Eigenschaften kann sie allein nicht liefern. Eine Verbesserung der Prozesstechnologie kann auch ohne die Transmissionselektronenmikroskopie geschehen. Eine transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleitern erscheint nur dann sinnvoll, wenn sie eng mit mehreren anderen Charakterisierungsverfahren gekoppelt wird. Wichtig ist nicht die Herstellung von Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie, sondern die Herstellung von Material für Anwendungen.

Eine bedeutende Rolle wird die Transmissionselektronenmikroskopie bei der Identifizierung von Fremdphasen spielen. Die Phasencharakterisierung mit EDX und die Bestimmung der Gitterkonstanten können wichtige Hinweise bei der Erstellung von Phasendiagrammen liefern. Viele Phasen mit grossen Gitterkonstanten sind bei kleinen Körnern und Volumenanteilen mit Röntgenbeugung nur schwer zu identifizieren. In Kap. 5 sind einige Beispiele für solche Phasen gezeigt worden.

10 Literatur

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64** (1986) 189-192.
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wan, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908-910.
- [3] H. Maeda, J. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L209-L210.
- [4] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, P. Barboux, D.M. Hwang, B. G. Bagley, L. H. Greene, G. W. Hull, Y. Le Page, N. Stoffel, and M. Giroud, *Physical Review B* **38**, (1988) 8885-8892.
- [5] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, *Nature* **332** (1988) 138-139.
- [6] S. Parkin, V. Y. Lee, A. I. Nazzal, R. Savoy, R. Beyers, and S. Laplaca, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 750-753.
- [7] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott, *Nature* **363** (1993) 56-58.
- [8] T. Kawashima, Y. Matsui, and E. Takayama-Muromachi, *Physica C* **224** 1&2 (1994) 69-74.
- [9] X. J. Wu, C. Q. Jin, S. Adachi, and H. Yamauchi, *Physica C* **224** 1&2 (1994) 175-178.
- [10] W. Buckel, *Supraleitung, Grundlagen und Anwendungen*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1994).
- [11] B. Heeb, *Das Schmelzprozessieren von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212)*, Dissertation (1993), Diss. ETH Nr. 10296.
- [12] J. R. Clem, *Phys. Rev. B* **43** [10A] (1991) 7837-7846.
- [13] C. W. Hagen, R. P. Griessen, and E. Salomons, *Physica C* **157** (1989) 199-208.
- [14] M. H. Jiang, C. A. Ventrice, K. J. Scoles, S. Tyagi, N. J. DiNardo, and A. Rothwarf, *Physica C* **183** (1991) 39-50.
- [15] V. Hardy, A. Ruyter, J. Provost, D. Groult, and C. Simon, *Physica C* **224** (1994) 143-154.

- [16] W. Paul, T. Baumann, H. Dersch, F. Stucki, J. Rhyner, and J. Blatter, *Advances in Superconductivity 3*, Hrsg.: K. Kajimura und H. Hayakawa (Springer-Verlag, Tokyo 1991) 499-502.
- [17] C. J. van der Beek, V. M. Vinokur, and P. H. Kes, *Physica B* **165&166** (1990) 1139-1140.
- [18] J. M. González-Calbet, A. Badía, M. Vallet-Regí, A. Caneiro, J. Ramírez, C. Rillo, F. Lera, and R. Navarro, *Physica C* **203** (1992) 223-230.
- [19] N. Nakamura, G. D. Gu, K. Takamuku, M. Murakami, and N. Koshizuka, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 25 (1992) 3044-3046.
- [20] T. Rentschler, S. Kemmler-Sack, P. Kessler, and H. Lichte, *Physica C* **219** (1994) 167-175.
- [21] O. Eibl, *Physica C* **168** (1990) 249-256.
- [22] L. N. Bulaevskii, J. R. Clem, L. I. Glazman, and A. P. Malozemoff, *Phys. Rev. B* **45**, 5 (1992) 2545-2548.
- [23] B. Hensel, J.-C. Grivel, A. Jeremie, A. Perin, A. Pollini, and R. Flückiger, *Physica C* **205** (1993) 329-337.
- [24] O. Eibl, *Physica C* **168** (1990) 215-238.
- [25] R. Müller, *Die heterogenen Gleichgewichte der festen Phasen im System Bi-Sr-Ca-Cu-Oxid bei 830°C an Luft*, Dissertation (1993), Diss. ETH Nr. 9969.
- [26] T. Schweizer, *Kritische Temperaturen und Sauerstoffstöchiometrie in $Bi_2Sr_{2-x}Ca_{1+x}Cu_2O_{8+\delta}$* , Dissertation (1993), Diss. ETH Nr. 10167.
- [27] Y. Gao, P. Lee, P. Coppens, M. A. Subramanian, and A. W. Sleight, *Science* **241** (1988) 954-956.
- [28] H. G. von Schnering, L. Walz, M. Schwarz, W. Becker, T. Hatweg, B. Popp, B. Hettich, P. Müller, and G. Kämpf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 574-576.
- [29] A. Yamamoto, M. Onoda, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, T. Ishigaki, and H. Asano, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 4228-4239.
- [30] A. Yamamoto, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, T. Ishigaki, and H. Asano, *Physica C* **201** (1992) 137-144.

- [31] P. A. Stadelmann, *Ultramicroscopy* **21** (1987) 131-146.
- [32] P. A. Stadelmann, private Mitteilung.
- [33] B. C. Chakoumakos, P. S. Ebey, B. C. Sales, and E. Sonder, *J. Mater. Res.* **4**, 4(1989) 767-779.
- [34] R. S. Roth, C. J. Rawn, and L. A. Bendersky, *J. Mater. Res.* **5**, 1 (1990) 46-52.
- [35] T. Schweizer, R. Müller, P. Bohac and L. J. Gauckler, *Ceramic Trans.* **18** (1991) 23-26.
- [36] S. A. Sunshine, L. F. Schneemeyer, R. M. Fleming, A. T. Fiory, S. Martin, and S. H. Glarum, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **184** (1990) 9-16.
- [37] L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, R. M. Fleming, S. Martin, A. T. Fiory, and S. A. Sunshine, *Mat. Res. Symp. Proc.* **156** (1989) 177-182.
- [38] R. Yoshizaki, H. Ikeda, L. Chen, and M. Akamatsu, *Physica C* **224** 121-125.
- [39] Z. Hiroi, Y. Ikeda, M. Takano, and Y. Bando, *J. Mater. Res.* **6**, 3 (1991) 435-445.
- [40] Y. Ikeda, H. Ito, S. Shimomura, Y. Oue, K. Inaba, Z. Hiroi, and M. Takano, *Physica C* **159** (1989) 93-104.
- [41] C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, V. Chowdhry, and A. W. Sleight, *Science* **240** (1988) 631-634.
- [42] H. Budin, O. Eibl, P. Pongratz, and P. Skalicky, *Physica C* **207** (1993) 208-224.
- [43] V. Petricek, Y. Gao, P. Lee, and P. Coppens, *Physical Review B* **42**, 1 (1990) 387-392.
- [44] X. B. Kan and S. C. Moss, *Acta Cryst. B* **48**, 122.
- [45] M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, C. C. Torardi, J. Gopalakrishnan, T. R. Askew, R. B. Flippen, K. J. Morrissey, U. Chowdhry, and A. W. Sleight, *Science* **232** (1988) 420-422.
- [46] *International Tables for X-ray Crystallography* (1969). Vol. I, Hrsg. N. F. Henry und K. Lonsdale. Kynoch Press, Birmingham.

- [47] T. Kajitani, K. Kusaba, M. Kikuchi, N. Kobayashi, Y. Syono, T. B. Williams, and M. Hirabayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 4 (1988) L587-L590.
- [48] K. Imai, I. Nakai, T. Kawashima, S. Sueno, and A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 9 (1988) L1161-L1164.
- [49] E. A. Hewat, J. J. Capponi, and M. Marezio, *Physica C* **157** (1989) 502-508.
- [50] A. Sequeira, H. Rajagapol, R. Nagarajan, and C. N. R. Rao, *Physica C* **159** (1989) 87-92.
- [51] A. I. Beskrovnyi, M. Dlouhá, Z. Jiráček, and S. Vratislav, *Physica C* **166** (1990) 79-86.
- [52] K. Hiraga, M. Hirabayashi, M. Kikuchi, and Y. Syono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 4 (1988) L573-L576.
- [53] Y. Hirotsu, O. Tomioka, T. Ohkubo, N. Yamamoto, Y. Nakamura, S. Nagakura, T. Komatsu, and K. Matsushita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 10 (1988) L1869-L1872.
- [54] S. Horiuchi, H. Maeda, Y. Tanaka, and Y. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 7 (1988) L1172-L1174.
- [55] J. M. Tarascon, Y. Le Page, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hull, M. Giroud, and D. M. Hwang, *Physical Review B* **37**, 16 (1988) 9382-9389.
- [56] M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry, and A. W. Sleight, *Science* **239** (1988) 1015-1017.
- [57] P. M. de Wolff, T. Janssen, and A. Janner, *Acta Cryst. A* **37** (1981) 625-636.
- [58] P. M. de Wolff, *Acta Cryst. A* **33** (1977) 493-497.
- [59] H. Budin, *Strukturuntersuchung am Hochtemperatur-Supraleiter $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie*, Technische Universität Wien, Dissertation (1993).
- [60] O. Eibl, *Physica C* **169** (1990) 441-450.
- [61] N. Kijima, H. Endo, J. Tsuchiya, A. Sumiyama, M. Mizuno, and Y. Oguri, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 5 (1989) L787-L790.

- [62] G. Mieke, T. Vogt, H. Fuess, and M. Wilhelm, *Physica C* **171** (1990) 339-343.
- [63] H. Heinrich, G. Kostorz, B. Heeb, and L. J. Gauckler, *Physica C* **224** 1&2 (1994) 133-142.
- [64] H. W. Wyld, *Mathematical Methods for Physics*, W. A. Benjamin, Inc., Reading, Massachusetts (1976).
- [65] P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, A. W. Hewat, E. A. Hewat, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. L. Tholence, and D. Tranqui, *Physica C* **153-155** (1988) 623-624.
- [66] P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, A. W. Hewat, E. A. Hewat, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. L. Tholence, and D. Tranqui, *Physica C* **156** (1988) 189-192.
- [67] H. W. Zandbergen, W. A. Groen, F. C. Mijlhoff, G. van Tendeloo, and S. Amelinckx, *Physica C* **156** (1988) 325-354.
- [68] O. Eibl, *Physica C* **175** (1991) 419-434.
- [69] S. E. Dorris, B. C. Prorok, M. T. Lanagan, N. B. Browning, M. R. Hagen, J. A. Parrell, Y. Feng, A. Umezawa, and D. C. Larbalestier, *Physica C* **223** (1994) 163-172.
- [70] B. Heeb, S. Oesch, P. Bohac, and L. J. Gauckler, *J. Mater. Res.* **7**, 11 (1992) 2948-2955.
- [71] J. Q. Li, C. Chen, D. Y. Yang, F. H. Li, Y. S. Yao, Z. Y. Ran, W. K. Wang, and Z. X. Zhao, *Z. Phys. B* **74** (1989) 165-172.
- [72] H. Budin and O. Eibl, *Electron Microscopy 92*, Vol. 2: Material Sciences, Hrsg.: A. López-Galindo and M. I. Rodríguez-García, Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Granada (1992) 27-28.
- [73] G. van Tendeloo, H. W. Zandbergen, J. van Landuyt, and S. Amelinckx, *Ultramicroscopy* **29** (1989) 115-122.
- [74] H. Heinrich, G. Kostorz, B. Heeb, R. Müller, T. Schweizer, and L. J. Gauckler, *Ultramicroscopy* **49** (1993) 265-272.
- [75] B. Hettich, H. Bestgen and J. Bock, *Adv. Mater.* **3**, 6 (1991) 304.

- [76] T. G. Holesinger, D. J. Miller, H. K. Viswanathan, L. S. Chumbley, J. Mater. Res. **8** 9 (1993) 2149-2161.
- [77] A. Fuertes, C. Miravittles, J. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, X. Obradors, and J. Rodriguez-Carvajal, *Physica C* **157** (1989) 525-530.
- [78] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Company, New York (1958).
- [79] R. P. Elliott, *Constitution of Binary Alloys, First Supplement*, McGraw-Hill Book Company, New York (1965).
- [80] R. S. Roth, B. P. Burton, and C. J. Rawn, *Ceramic Transactions: Superconductivity and Ceramic Superconductors*, Hrsg.: K. M. Nair, E. A. Giess, Amer. Ceram. Soc. Westerville, OH (1989) 22-33.
- [81] M. Onoda, S. Takekawa, H. Nozaki, A. Umezono, and E. Takayama-Muromachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 9 (1988) L1665-L1668.
- [82] J. M. Cowley, *Phys. Rev.* **77**, 5 (1950) 669-675.
- [83] J. Kakinoki and Y. Komura, *J. Phys. Soc. Japan* **7**, 1 (1952) 30-35.
- [84] J. Kakinoki and Y. Komura, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 2 (1954) 169-176.
- [85] S. Hendricks and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **10**, 3 (1942) 147-167.
- [86] Y. F. Shepelev, A. A. Levin, Y. I. Smolin, A. A. Bush, B. N. Romanov, *Physica C* **215** (1993) 371-374.
- [87] S. Steeb, G. Hildebrandt, L. Marosi, R. Lehnert, F. Meier, B. Scholtes, H. Schuon, *Röntgen- und Elektronenbeugung*, (1985) Hrsg. W. J. Barth. Expert Verlag, Sindelfingen.
- [88] B. Heeb, L. J. Gauckler, H. Heinrich, and G. Kostorz, *J. Electr. Mater.* **22**, 10 (1993) 1279-1283.
- [89] B. Heeb, L. J. Gauckler, H. Heinrich, and G. Kostorz, *J. Mater. Res.* **8**, 9 (1993) 2170-2176.
- [90] D. Buhl, private Mitteilung.
- [91] Y. Feng, K. A. Hautanen, Y. E. High, D. C. Larbalestier, R. Ray II, E. E. Hellstrom, and S. E. Babcock, *Physica C* **192** (1992) 293-305.

- [92] Y. Gao, C.-T. Wu, Y. Shi, K. L. Merkle, and K. C. Goretta, *Applied Superconductivity* **1**, 1&2 (1993) 131-140.
- [93] J. Mannhart and C. C. Tsuei, *Z. Phys. B* **77** (1989) 53-59.
- [94] A. Umezawa, Y. Feng, H. S. Edelman, T. C. Willis, J. A. Parrell, D. C. Larbalestier, G. N. Riley Jr., and W. L. Carter, *Physica C* **219** (1994) 378-388.
- [95] S. Elschner, J. Bock, and H. Bestgen, *Supercond. Sci. Technol.* **6** (1993) 413-420.
- [96] C. Xianhui, Q. Yitai, C. Zuyao, L. Chun, Y. Li, M. Ziqiang, and Z. Yuheng, *Phys. Rev. B* **46**, 14 (1992) 9181-9185.
- [97] H. Maletta, M. Weber, A. Amato, J. Bock, V. N. Duginov, V. G. Grebinnik, F. N. Gygax, S. Kapusta, B. F. Kirillov, V. G. Olshevsky, A. V. Pirogov, Y. Y. Pomjakushin, A. N. Ponomarev, E. Preisler, A. Schenck, V. G. Storchak, and V. A. Zhukov, *Jour. Magnet. Magnet. Mater.* **104-107** (1992) 495-496.
- [98] T. W. Li, P. H. Kes, W. T. Fu, A. A. Menovsky, and J. J. M. Franse, *Physica C* **224** (1994) 110-116.
- [99] O. Eibl, *Physica C* **168** (1990) 239-248.
- [100] T. Rentschler, *Hochtemperatur-Supraleitung in Bismut-Cupraten*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Dissertation (1992).
- [101] M. Däumling, J.-C. Grivel, B. Hensel, and R. Flükiger, *Physica C* **219** (1994) 429-434.
- [102] K. C. Goretta, E. J. Zamirowski, J. M. Calderon-Moreno, D. J. Miller, Nan Chen, T. G. Holesinger, and J. L. Routbort, *J. Mater. Res.* **9**, 3 (1994) 541-547.
- [103] V. A. Goncharov and E. V. Suvorov, in *The Real Structure of High- T_c Superconductors*, Hrsg. V. S. Shekhtman, Springer Verlag (1993) 5-21.

Lebenslauf

Ich wurde am 30. 10. 1964 als Sohn von Willy und Annelore Heinrich (geb. Uerckwitz) in Jever (Deutschland) geboren.

Von 1971 bis 1975 besuchte ich die Grundschule Glarum im Kreis Friesland (Deutschland) und von 1975 bis 1977 die Orientierungsstufe Schortens im Kreis Friesland. Von 1977 bis zum Abitur im Jahr 1984 absolvierte ich das Marien-Gymnasium in Jever.

Nach dem Grundwehrdienst in Deutschland nahm ich 1985 das Studium der Physik an der TU Braunschweig auf. 1990 schloss ich das Studium mit der Diplomarbeit „Elektronenmikroskopische Bestimmung der Versetzungsdichten plastisch verformter mittelorientierter CuMn -Einkristalle“ am Institut für Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik bei Prof. Dr. Ch. Schwink ab.

Seit 1991 arbeite ich als Assistent und Doktorand bei Prof. Dr. G. Kostorz am Institut für Angewandte Physik der ETH Zürich.