



BISCHÖFLICHES
GYMNASIUM
AUGUSTINUM

BISCHÖFLICHES GYMNASIUM

LANGE GASSE 2, 8010 GRAZ

VORWISSENSCHAFTLICHE ARBEIT

Untersuchung von Quantenphänomenen an Supraleitern

Herstellung und Charakterisierung von
Yttriumbariumkupferoxid

Elias Hohl, 8B



eingereicht bei

Mag. Dieter Winkler

9. März 2021, Graz

Inhaltsverzeichnis

1	Vorwort	3
2	Einleitung	4
3	Theoretische Beschreibung	6
3.1	Die London-Gleichungen	6
3.1.1	Die 1. London-Gleichung	7
3.1.2	Die 2. London-Gleichung	7
3.2	Flussquantisierung	9
3.3	Die BCS-Theorie	13
3.3.1	Die Entstehung der Cooper-Paare	14
3.3.2	Der supraleitende Zustand	16
3.3.3	Die Energielücke	17
3.4	Supraleitung in Kupraten	18
4	Herstellung eines YBCO-Supraleiters	25
5	Charakterisierung von YBCO	31
5.1	Schwebeversuch	32
5.2	Widerstandsmessung	33
5.3	Raman-Spektroskopie	35
5.4	XRD-Analyse	42
5.5	SQUID-Magnetometrie	51
5.6	High Pressure Torsion	61
5.6.1	XRD-Analyse	62
5.6.2	Rastertunnelmikroskop	66
5.6.3	EDX-Analyse	66
5.6.4	Raman-Spektroskopie	68
5.6.5	SQUID-Magnetometrie	72
6	Anwendungen der Supraleitung	74
7	Conclusio	77
	Abbildungsverzeichnis	79
	Tabellenverzeichnis	82

Abstract

In dieser Arbeit werden Supraleiter theoretisch und experimentell untersucht. Die theoretische Beschreibung umfasst die beiden London-Gleichungen, die Flussquantisierung, die BCS-Theorie und Besonderheiten der Supraleitung in Kupraten. Im Rahmen des experimentellen Teils wurde eine YBCO-Probe mittels einer „Shake-and-Bake“-Methode hergestellt und charakterisiert (Schwebeversuch, Widerstandsmessung, XRD-Analyse, SQUID-Magnetometrie). Des Weiteren wurde eine Probe mit HPT (High Pressure Torsion) präpariert und charakterisiert (XRD-Analyse, REM, EDX-Analyse, Raman-Spektroskopie, SQUID-Magnetometrie). Im abschließenden Teil der Arbeit wird ein kurzer Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten der Supraleitung gegeben.

1 Vorwort

Es ist mir ein Anliegen, mich bei jenen zu bedanken, die ermöglicht haben, dass diese Arbeit in ihrer jetzigen Form vorliegt. An erster Stelle ist hier Mag. Dieter Winkler zu nennen, mein VWA-Betreuer und langjähriger Physikolympiade-Mentor. Ohne ihn wären meine physikalischen Kenntnisse nicht auf dem jetzigen Stand. Des Weiteren gilt mein besonderer Dank Univ.-Prof. Peter Knoll vom Institut für Experimentalphysik der Universität Graz. Er hat mich seit mehr als einem Jahr bei allen Experimenten fachlich begleitet und mir die benötigte Infrastruktur zur Verfügung gestellt, die mir ansonsten nicht zugänglich gewesen wäre. Ebenfalls möchte ich an dieser Stelle Dipl.-Ing. Lukas Weissitsch vom Institut für Materialwissenschaften der ÖAW in Leoben danken. Er hat mehrere unverzichtbare Messungen an meinen Proben durchgeführt.

Außerdem gilt mein Dank meiner Direktorin Mag. Renate Höck, die mich in den letzten Jahren bei meinen physikalischen Aktivitäten immer unterstützt hat, auch wenn ich dazu von der Schule fernbleiben musste. Zum Schluss möchte ich mich noch bei allen Physikolympiade- und EUSO-Trainern, Professoren und anderen Personen bedanken, die meine physikalischen Fähigkeiten auf das jetzige Niveau gebracht und dafür gesorgt haben, dass ich die Farbe der Buchstaben nie vergessen werde.

2 Einleitung

Am 10. Juli 1908 konnte Heike Kamerlingh-Onnes, Professor für Experimentalphysik an der Universität Leiden¹ und Leiter des dortigen Kältelaboratoriums, zum ersten Mal Helium als Letztes der Edelgase verflüssigen.² Mit einer Siedetemperatur von nur 4,2K ermöglichte dies nun eine Reihe neuer Experimente in der Nähe des absoluten Nullpunktes.

Kamerlingh-Onnes untersuchte den Widerstand von Metallen in diesem neuen Temperaturspektrum. Eher zufällig fand er dabei heraus, dass der Widerstand von Quecksilber bei circa 4,2K sprunghaft auf Null abfiel. Er nannte dieses neue Phänomen *Supraleitung*.

1913 wurde ihm für die Entdeckung dieses neuen Zustandes der Materie der Nobelpreis verliehen. Heute wissen wir, dass eine Reihe von Metallen supraleitend ist. Bei Atmosphärendruck hat das Element Niob die höchste Sprungtemperatur T_c von etwa 9K.³

Abgesehen vom Verschwinden des elektrischen Widerstands können weitere interessante Effekte an supraleitenden Materialien beobachtet werden. Eine direkte Folge der unendlich guten Leitfähigkeit ist die Levitation. Wird eine Probe in ein inhomogenes magnetisches Feld gebracht, das beispielsweise durch nebeneinander befestigte unterschiedlich gepolte Permanentmagneten erzeugt werden kann, schwebt die Probe über den Magneten, ohne herunterzufallen. Die Gegenkraft zur Gravitation entsteht aufgrund der Induktion und nimmt erst ab, wenn die Temperatur des Supraleiters wieder über die Sprungtemperatur T_c angestiegen ist.

Dies funktioniert auch, wenn die Probe erst abgekühlt wird, wenn sie bereits im Magnetfeld ist. Ein Supraleiter ist ein idealer Diamagnet und verdrängt daher die magnetischen Feldlinien aus dem Inneren. Dieses Phänomen wird Meißner-Ochsenfeld-Effekt genannt.

1972 erhielten John Bardeen, Leon Neil Cooper und John Robert Schrieffer den Nobelpreis für die Entwicklung der – nach ihnen benannten – BCS-Theorie, der ersten schlüssigen Erklärung der klassischen Supraleitung. Sie fanden heraus, dass die Elektronen unterhalb der Sprungtemperatur T_c paar-

¹vgl. Lee, *A History*.

²vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 1.

³vgl. ebd., S. 3 f.

weise in einen Zustand kondensieren und eine kohärente Materiewelle bilden. Diese wird oft „makroskopische Wellenfunktion“ genannt und ist maßgeblich für den supraleitenden Zustand.⁴

1987 fanden Johannes Georg Bednorz und Karl Alexander Müller eine völlig neue Art von Supraleitern auf der Basis von Kupferoxid.⁵ Eine Ba-La-Cu-O-Verbindung zeigte supraleitende Eigenschaften unterhalb einer Sprungtemperatur von ca. 30K. Sie konnten den Meißner-Ochsenfeld-Effekt an der Probe nachweisen. Der Arbeit wurde anfangs erstaunlicherweise wenig Beachtung geschenkt. Als aber eine japanische Forschungsgruppe die Ergebnisse vollständig reproduzieren konnte, begannen um die Jahreswende 1986/87 zahlreiche Labors auf der ganzen Welt ihre Suche nach weiteren Supraleitern auf Oxidbasis. Es wurden Übergangstemperaturen von in etwa 40K im System La-Sr-Cu-O beobachtet. Bald darauf wurden Sprungtemperaturen von über 80K im System Y-Ba-Cu-O gefunden. Diese Entdeckung war von besonderem Interesse, weil man damit ein Material hatte, das bei der Siedetemperatur von Stickstoff supraleitend war. Aufgrund der wesentlich geringeren Herstellungskosten von flüssigem Stickstoff im Vergleich zu Helium stand die Möglichkeit zur technischen Anwendung im großen Maßstab offen.⁶ Inzwischen sind Hochtemperatursupraleiter mit Sprungtemperaturen von von bis zu 135K bei Umgebungsdruck bekannt. Am meisten erforscht wurden $YBa_2Cu_3O_7$ (auch Yttriumbariumkupferoxid, YBCO oder Y123 genannt) und $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (BSCCO).

Erstaunlicherweise wurde erst 2000 die Supraleitung von MgB_2 bei $T_c = 39K$ nachgewiesen.⁷ Die Verbindung war schon seit langem kommerziell erhältlich. 2008 wurden die Eisenpniktide entdeckt,⁸ die Sprungtemperaturen bis 55K aufweisen. Analog zu den Kupferoxidebenen bei den Kupraten bilden hier Schichten aus Eisen und Arsen das zentrale Bauelement.⁹

Im Gegensatz zur konventionellen Supraleitung in Metallen ist immer noch

⁴vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 4.

⁵vgl. Bednorz und Müller, "Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system".

⁶vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 5 f.

⁷vgl. Nagamatsu u. a., "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride".

⁸vgl. Kamihara u. a., "Iron-Based Layered Superconductor $La[O_{1-x}Fx]FeAs$ ($x= 0.05-0.12$) with $T_c= 26$ K".

⁹vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 6 f.

ungeklärt, wie genau die Cooper-Paarung in Kupraten zustande kommt.¹⁰ Man ist bis heute auf der Suche nach Supraleitern mit noch höheren Sprungtemperaturen. Ideal wäre ein Material, das schon bei Zimmertemperatur und darüber supraleitend ist. Dies würde die Ausnutzung der Eigenschaften von Supraleitern in der Technik erheblich erleichtern. Supraleitende Kabel für den verlustfreien Transport hoher Ströme wären nur ein Beispiel.¹¹ Die höchste Sprungtemperatur, die je bei einem Supraleiter gefunden wurde, liegt bei in etwa 15 Grad Celsius. Es handelt sich um ein Material aus Wasserstoff, Kohlenstoff und Schwefel. Die Supraleitung tritt allerdings erst bei sehr hohem Druck (in der Größenordnung des Drucks im Erdkern) ein. Eine praktische Anwendung dieses Supraleiters wird sich daher eher nicht finden.¹²

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Supraleitung einerseits theoretisch und andererseits auch experimentell untersucht. Behandelt werden die London-Gleichungen, die Flussquantisierung, die BCS-Theorie und die Besonderheiten bei der Supraleitung in Kupraten. Im experimentellen Teil wird die von mir angewandte Methode für die Herstellung eines Yttriumbariumkupferoxid-Supraleiters genauer beschrieben, danach folgt eine Charakterisierung der Probe (Schwebeversuch, Widerstandsmessung, Raman-Spektroskopie, XRD-Analyse und SQUID-Magnetometrie). Des Weiteren wird eine Probe mit HPT (High Pressure Torsion) präpariert, ebenfalls charakterisiert (XRD-Analyse, REM, EDX-Analyse, Raman-Spektroskopie und SQUID-Magnetometrie) und mit der unbearbeiteten Probe verglichen. Das ist besonders deshalb von Interesse, weil bis jetzt noch keine Studien zu HPT-präparierten Hochtemperatursupraleitern publiziert wurden. Zum Schluss wird noch ein kurzer Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten der Supraleitung gegeben.

3 Theoretische Beschreibung

3.1 Die London-Gleichungen

Die beiden London-Gleichungen wurden 1935 von den Brüdern Fritz und Heinz London aufgestellt. Sie beschreiben die Grundlagen des supraleitenden

¹⁰vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 7.

¹¹vgl. ebd., S. 8.

¹²vgl. Castelvechi, "First room-temperature superconductor excites — and baffles — scientists".

Zustands bereits gut.¹³

3.1.1 Die 1. London-Gleichung

Da im Supraleiter keine bremsenden Kräfte auf die Ladungsträger wirken (denn dann gäbe es einen elektrischen Widerstand), wird deren Beschleunigung ausschließlich durch das elektrische Feld bestimmt:

$$m\dot{\vec{v}} = q\vec{E} \quad (1)$$

Man verwendet

$$\vec{j} = qn\vec{v} \quad (2)$$

und erhält

$$\vec{E} = \frac{m}{q^2 n} \dot{\vec{j}} \quad (3)$$

Man definiert die London'sche Eindringtiefe λ_L als $\sqrt{\frac{m}{\mu_0 q^2 n}}$. Daraus folgt:

$$\vec{E} = \mu_0 \lambda_L^2 \dot{\vec{j}} \quad (4)$$

Diese Gleichung besagt, dass das elektrische Feld (und damit auch der Widerstand) bei konstanter Stromdichte Null ist. Andererseits führt ein angelegtes elektrisches Feld immer zu einem Anstieg des Stromes. Nach dieser Theorie würde der Strom, wenn man das Feld nicht entfernt, bis ins Unendliche ansteigen. Dies ist aber nicht der Fall, da vorher die Cooper-Paarung und damit natürlich auch die Supraleitung zusammenbricht. Dieses Phänomen lässt sich nicht durch die London-Gleichungen beschreiben.¹⁴

3.1.2 Die 2. London-Gleichung

Man bildet die Rotation der 1. London-Gleichung:

$$\nabla \times \vec{E} = \mu_0 \lambda_L^2 (\nabla \times \dot{\vec{j}}) \quad (5)$$

Unter Verwendung der dritten Maxwell-Gleichung

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (6)$$

¹³vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 38.

¹⁴vgl. ebd., S. 35 f.

ergibt sich:

$$\dot{\vec{B}} = -\mu_0 \lambda_L^2 (\nabla \times \dot{\vec{j}}) \quad (7)$$

Nach Integration über die Zeit und Nullsetzen der Integrationskonstanten:

$$\vec{B} = -\mu_0 \lambda_L^2 (\nabla \times \vec{j}) \quad (8)$$

Dies ist die 2. London'sche Gleichung.¹⁵

Mithilfe der vierten Maxwell-Gleichung

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} \quad (9)$$

kann auch noch die Stromdichte eliminiert werden:

$$\vec{B} = -\lambda_L^2 \nabla \times (\nabla \times \vec{B}) \quad (10)$$

Eine Identität, die sich aus den allgemeinen Regeln der Vektorrechnung, genauer der „bac-cab-Regel“, herleiten lässt,¹⁶ lautet:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{B}) = \nabla \cdot (\nabla \cdot \vec{B}) - \Delta \vec{B} \quad (11)$$

Aufgrund der ersten Maxwell-Gleichung ist jedoch die Divergenz der magnetischen Flussdichte Null. In Kombination mit der obigen Gleichung ergibt sich also

$$\Delta \vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} \quad (12)$$

Oder im eindimensionalen Fall, mit einem externen Magnetfeld senkrecht zur x-Achse:

$$\frac{\partial^2 B_z(x)}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda_L^2} B_z(x) \quad (13)$$

Diese Differentialgleichung hat die Lösung¹⁷

$$B_z(x) = B_0 e^{-\frac{x}{\lambda_L}} \quad (14)$$

Hiermit ist gezeigt, dass die magnetische Flussdichte im Supraleiter exponentiell abfällt und die London'sche Eindringtiefe dafür charakteristisch ist. λ_L ist materialabhängig, hat aber immer sehr kleine Werte (für Zinn zum Beispiel liegt λ_L im Bereich von 25 bis 36 Nanometern). Daher wird das magnetische Feld sozusagen vollständig aus dem Supraleiter verdrängt.¹⁸

¹⁵vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 43.

¹⁶vgl. Wörmann, *Allgemeine Rechenregeln*.

¹⁷vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 38.

¹⁸vgl. ebd., S. 38 f.

3.2 Flussquantisierung

Man würde sich nach dem Induktionsgesetz erwarten, dass man durch eine passende zeitliche Änderung des Magnetfeldes jeden beliebigen Strom in einer Leiterschleife hervorrufen könnte. Andererseits wurde beobachtet, dass die „Flussschläuche“ in Typ-II-Supraleitern immer genau ein Flussquant Φ_0 groß sind. Schon Fritz London sprach 1950 die Vermutung aus, dass dieses Flussquant auch beim supraleitenden Ring eine Rolle spielt.¹⁹ Das kann auch experimentell nachgewiesen werden. An einen sehr kleinen, supraleitenden Hohlzylinder wird eine externe magnetische Flussdichte B_e angelegt. Der Supraleiter wird auf eine Temperatur abgekühlt, die niedriger als die Sprungtemperatur T_c ist, und das externe Magnetfeld wieder entfernt. Die Folge der Änderung des magnetischen Flusses durch den Zylinder ist ein induzierter Strom, der wiederum, ähnlich wie beim Schwebefeffekt, ein Magnetfeld hervorrufen, das gleich sein sollte wie das ursprünglich extern angelegte, entsprechend einem „Einfrieren“ des Flusses. Doch die Messungen liefern andere Ergebnisse: Bei der Steigerung des externen Magnetfeldes B_e steigt das eingefrorene Magnetfeld (bzw. die Resonanzfrequenz, über welche dieses gemessen wird) nicht kontinuierlich, sondern der magnetische Fluss im supraleitenden Ring nimmt diskrete Werte an, und zwar ganzzahlige Vielfache des Flussquants Φ_0 .²⁰ Dieses Phänomen soll nun theoretisch erklärt werden.

Die Elektronen können als Materiewelle beschrieben werden. Um konstruktive Interferenz zu erreichen, muss der Umfang des supraleitenden Rings ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge sein.

$$2\pi R = n\lambda \quad (15)$$

Unter Verwendung des Wellenvektors \vec{k} lässt sich diese Beziehung auch ausdrücken als:

$$\oint \vec{k} d\vec{s} = 2\pi n \quad (16)$$

Dabei ist der Integrationsweg der Umfang des Rings. Nach De Broglie hat eine Materiewelle die Wellenlänge²¹

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (17)$$

¹⁹vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 31.

²⁰vgl. ebd., S. 31 ff.

²¹vgl. Tipler und Mosca, *Physik*, S. 1165.

Diese Beziehung kann auch unter Verwendung des Wellenvektors \vec{k} und des kanonischen Impulses \vec{p}_{kan} – der nach den Regeln der Quantenmechanik für Betrachtungen eines geladenen Teilchens herangezogen werden muss – ausgedrückt werden:²²

$$\vec{p}_{kan} = \hbar \vec{k} \quad (18)$$

Der kanonische Impuls ist definiert als:

$$\vec{p}_{kan} = \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} \quad (19)$$

L ist die Lagrange-Funktion. Diese wird nun für ein Teilchen im elektromagnetischen Feld hergeleitet. Wir nehmen an, dass L folgende Form hat:²³

$$L = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - q\Phi(t, \vec{x}) + q(\dot{\vec{x}} \cdot \vec{A}) \quad (20)$$

Dabei ist A das Vektorpotential:²⁴

$$\nabla \times \vec{A} = \vec{B} \quad (21)$$

Es muss gezeigt werden, dass die Lagrange-Gleichung die gleiche Bewegung vorhersagt wie Newtons $\vec{F} = m\vec{a}$, wenn als Kraft die Summe aus Lorentz-Kraft und Kraft im elektrischen Feld gewählt wird:

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \dot{\vec{x}} \times \vec{B}) \quad (22)$$

Es gilt:²⁵

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} - \frac{\partial L}{\partial x_i} = 0 \quad (23)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = m\dot{x}_i + qA_i(t, \vec{x}) \quad (24)$$

$$\frac{\partial L}{\partial x_i} = -q \frac{\partial \Phi(t, \vec{x})}{\partial x_i} + q \frac{\partial}{\partial x_i} (\dot{\vec{x}} \cdot \vec{A}(t, \vec{x})) \quad (25)$$

²²vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 34 f.

²³vgl. Bartelmann u. a., "Lagrange- und Hamilton-Formalismus in der Elektrodynamik", S. 305.

²⁴vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 35.

²⁵vgl. Bartelmann u. a., "Lagrange- und Hamilton-Formalismus in der Elektrodynamik", S. 305 f.

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = m\ddot{x}_i + q \left(\frac{\partial A_i(t, \vec{x})}{\partial t} \right) + \sum_j \frac{\partial A_i(t, \vec{x})}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial t} \quad (26)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = m\ddot{x}_i + q \left(\frac{\partial A_i(t, \vec{x})}{\partial t} \right) + (\dot{\vec{x}} \cdot \nabla) A_i(t, \vec{x}) \quad (27)$$

$$m\ddot{x}_i + q \left(\frac{\partial A_i(t, \vec{x})}{\partial t} \right) + (\dot{\vec{x}} \cdot \nabla) A_i(t, \vec{x}) + q \frac{\partial \Phi(t, \vec{x})}{\partial x_i} - q \frac{\partial}{\partial x_i} (\dot{\vec{x}} \cdot \vec{A}(t, \vec{x})) \quad (28)$$

Nach Newton ist die Zeitableitung des Impulses die Kraft:²⁶

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \sum_i m\ddot{x}_i \quad (29)$$

Mit dem oben gefundenen Zusammenhang, alle Komponenten aufsummiert, ergibt das:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = q \left(-\nabla \Phi(t, \vec{x}) - \frac{\partial \vec{A}(t, \vec{x})}{\partial t} \right) + q \left(\nabla (\dot{\vec{x}} \cdot \vec{A}(t, \vec{x})) - (\dot{\vec{x}} \cdot \nabla) \vec{A}(t, \vec{x}) \right) \quad (30)$$

Für drei beliebige Vektoren $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ gilt die „bac-cab-Regel“:²⁷

$$\vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b} \cdot (\vec{a} \cdot \vec{c}) - \vec{c} \cdot (\vec{a} \cdot \vec{b}) \quad (31)$$

Nach Anwendung dieser Regel, und weil das Produkt kommutativ ist, gilt daher auch:

$$\nabla (\dot{\vec{x}} \cdot \vec{A}(t, \vec{x})) - (\dot{\vec{x}} \cdot \nabla) \vec{A}(t, \vec{x}) = \dot{\vec{x}} \times (\nabla \times \vec{A}(t, \vec{x})) \quad (32)$$

Wenn man die Definition des Vektorfeldes benutzt:

$$\dot{\vec{x}} \times (\nabla \times \vec{A}(t, \vec{x})) = \dot{\vec{x}} \times \vec{B} \quad (33)$$

²⁶vgl. Tipler und Mosca, *Physik*, S. 212.

²⁷vgl. Wörmann, *Allgemeine Rechenregeln*.

Damit ist gezeigt, dass der Lagrange-Lösungsweg zum gleichen Ergebnis führt wie der Weg über die Kräfte:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = q\vec{E} + q\dot{\vec{x}} \times \vec{B} \quad (34)$$

Für den kanonischen Impuls gilt also:²⁸

$$\vec{p}_{kan} = m\dot{\vec{x}} + q\vec{A}(t, \vec{x}) \quad (35)$$

Dieser Term wird nun verwendet, um die Wellenlänge im Wegintegral über den supraleitenden Ring auszudrücken:

$$2\pi n = \frac{1}{\hbar} \oint \vec{p}_{kan} d\vec{s} = \frac{m}{\hbar} \oint \vec{v} d\vec{s} + \frac{q}{\hbar} \oint \vec{A} d\vec{s} \quad (36)$$

Nach dem Satz von Stokes und den Definitionen von Vektorfeld und magnetischem Fluss gilt:

$$\oint \vec{A} d\vec{s} = \int (\nabla \times \vec{A}) d\vec{f} = \int \vec{B} d\vec{f} = \Phi \quad (37)$$

Daraus folgt, eingesetzt in die vorige Gleichung:²⁹

$$n \frac{h}{q} = \frac{m}{q} \oint \vec{v} d\vec{s} + \Phi \quad (38)$$

Die Stromdichte hängt wie folgt mit der Geschwindigkeit zusammen:

$$\vec{j} = nq\vec{v} \quad (39)$$

Also:

$$n \frac{h}{q} = \frac{m}{q^2 n} \oint \vec{j} d\vec{s} + \Phi \quad (40)$$

Wir definieren $\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 \lambda_L^2 n}}$, sodass

$$n \frac{h}{q} = \mu_0 \lambda_L^2 \oint \vec{j} d\vec{s} + \Phi \quad (41)$$

²⁸vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 35.

²⁹vgl. ebd., S. 35.

Das Magnetfeld wird aus dem Inneren des Supraleiters gedrängt und auch die Ströme fließen nur an der Oberfläche. Daher kann man den Wert des Integrals vernachlässigen und erhält:

$$\Phi = n \frac{h}{q} \quad (42)$$

Setzt man für die Ladung den Betrag der Ladung eines Cooper-Paares, $2e$, ein, erhält man genau den experimentell bestimmten Wert des Flussquants (diese Betrachtung liefert keine Informationen über das Vorzeichen):³⁰

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{Wb} \quad (43)$$

3.3 Die BCS-Theorie

Die Supraleitung kommt durch eine kohärente, makroskopische Materiewelle aus Elektronenpaaren zustande. Die Frage ist, wieso diese Paarung eintritt und wie die Quantenwelle entsteht. 1957 schlugen Bardeen, Cooper und Schrieffer die BCS-Theorie vor, welche konventionelle Supraleiter gut beschreiben kann.^{31,32}

Man war sich relativ sicher, dass die Supraleitung auf eine Ordnung der Leitungselektronen zurückzuführen sei. Es standen mehrere Wechselwirkungen zur Auswahl, die zur – nach ihrem Entdecker benannten – Cooper-Paarung beitragen konnten: die Coulomb-Abstoßung oder die magnetische Kraft. Die Elektronen bewegen sich in Metallen mit bis zu einem Prozent der Lichtgeschwindigkeit. Bewegte Ladungen erzeugen Ströme, welche wiederum Magnetfelder hervorrufen. Allerdings konnte keiner dieser Ansätze eine zufriedenstellende Theorie zur Cooper-Paarung liefern.³³

Erst 1950/51 wurde eine Wechselwirkung über die Schwingungen des Atomgitters vorgeschlagen. Auf dieser Grundlage wurde die BCS-Theorie aufgebaut, die eine Menge an bekannten Effekten quantitativ beschreiben konnte und auch der Anlass zu vielen neuen Experimenten war. Die BCS-Theorie ist damit ein ausgesprochen wichtiger Meilenstein in der Geschichte der Supraleitung.³⁴

³⁰vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 35 f.

³¹vgl. ebd., S. 119.

³²vgl. Bardeen, Cooper und Schrieffer, "Theory of Superconductivity".

³³vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 119 f.

³⁴vgl. ebd., S. 120.

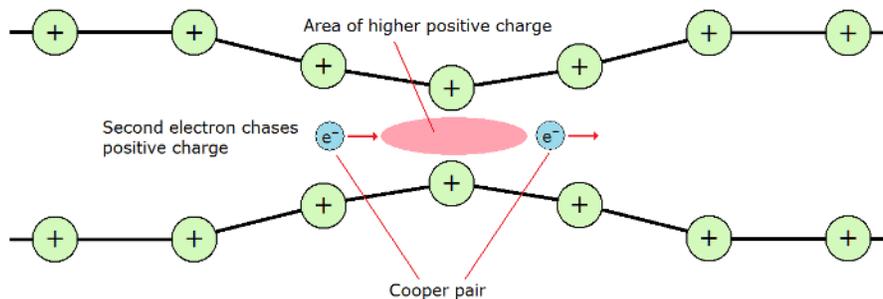


Abbildung 1: Polarisation des Gitters [Crimson Academics Dux College, *HSC Physics – Ideas to Implementation notes*]

3.3.1 Die Entstehung der Cooper-Paare

Das einfachste Modell ist ein statisches. Die Leitungselektronen ziehen aufgrund der Coulomb-Kraft die Atomrümpfe des Gitters an, welche sich daher geringfügig in Richtung der Elektronen bewegen. Das Gitter wird polarisiert (siehe Abbildung 1).

Durch diese Anziehung ist also um eines der beiden Elektronen herum die positive Ladungsdichte durch die Atomrümpfe größer als an anderen Stellen des Materials. Das andere Elektron „spürt“ diese Ladung und wird von ihr angezogen. Daraus folgt – wenn man das Gesamtbild betrachtet – eine anziehende Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen. Das Phänomen der Polarisation lässt sich mit einem leicht vorstellbaren Setup aus der Mechanik vergleichen. Auf einer dehnbaren Membran liegen zwei Metallkugeln. Diese sinken ein und bilden eine Art Krater um sich. Jede der beiden Kugeln wird aufgrund des Gradienten in Richtung des Kraters der anderen Kugel rollen, bis sie schließlich nebeneinander liegen. Das lässt sich auch dadurch begründen, dass dann die potentielle Energie beider Kugeln abnimmt.³⁵ Das System ist allerdings nicht statisch, sondern dynamisch. Die Leitungselektronen bewegen sich mit hohen Geschwindigkeiten durch das Material und ziehen sozusagen eine Polarisierungsspur im Gitter hinter sich her. Je leichter die Atomkerne, desto schneller können sie der Bewegung des Elektrons „folgen“. Bei schwereren Atomkernen hingegen wird es länger dauern, bis die Atomrümpfe durch die Coulomb-Kraft ausgelenkt werden. Die Pola-

³⁵vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 121 f.

risationsspur folgt dem Elektron mit zeitlicher Verzögerung.³⁶ Je größer die Atommasse, desto langsamer kann das Gitter dem Elektron folgen.³⁷ Man kann dies so sehen, dass ein Elektron in die Spur des anderen hineinfliegen muss, um ein Cooper-Paar bilden zu können. Dafür gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten, welche Werte die Impulse $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ annehmen können. Die beiden Elektronen könnten sich in die gleiche Richtung bewegen: $\vec{p}_1 = \vec{p}_2$ und $\vec{k}_1 = \vec{k}_2$. Jetzt hätte aber das Gesamtsystem aus den beiden Elektronen einen Impuls ungleich Null. Es gibt noch eine zweite Option, wie sich die Elektronen in derselben Spur bewegen können: $\vec{p}_1 = -\vec{p}_2$ und $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2$. Dies ist eine vollkommen gleichberechtigte Korrelation im Vergleich zur ersten, und diese hat einen Gesamtimpuls Null. Cooper konnte zeigen, dass diese Anordnung zu einer Absenkung der Gesamtenergie führt. Diese Paarkorrelation ist die entscheidende Grundlage für die mikroskopische Theorie der Supraleitung.

Die Austauschwechselwirkung lässt sich allgemein wie folgt erklären: Es ist klar, dass es zwischen Systemen, die Teilchen untereinander austauschen, eine Wechselwirkung geben muss. Ein Beispiel dafür wäre die Bindung des Wasserstoffmoleküls – oder, um uns auf nur ein Wechselwirkungsteilchen zu beschränken – das Ion H_2^+ . Es wirkt eine abstoßende Coulomb-Kraft zwischen den beiden Protonen. Doch über die Wechselwirkung mit dem Elektron kann trotzdem ein gebundener Zustand eingegangen werden. Derselbe Effekt lässt sich auch bei der Bildung eines Cooper-Paars beobachten. Hier wird jedoch kein Elektron ausgetauscht, sondern ein Phonon.³⁸ Phononen sind die Quanten der Gitterschwingungen, ähnlich wie Photonen die Quanten der Schwingungen des elektromagnetischen Feldes sind.³⁹ Diese Kraft kann stark genug sein, um die beiden Elektronen aneinanderzubinden. Der mittlere Abstand dieser Bindungen liegt bei ca. 100-1000nm. Diese Länge wird auch BCS-Kohärenzlänge ξ_0 genannt. ξ_0 ist wesentlich größer als der Abstand zweier Leitungselektronen (ca. 0,1nm). Die Cooper-Paare überlappen sich also stark. Nun stellt sich die Frage, welche und wie viele Elektronen wirklich Cooper-Paare bilden. Wir rufen uns das Modell der ungepaarten Leitungselektronen in Erinnerung. Aufgrund des Pauli-Prinzips können die Elektronen, wenn das Gesamtsystem im Grundzustand ist, nicht alle den niedrigsten Zustand einnehmen. Vielmehr werden die Zustände bis zu einer maximalen Energie

³⁶vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 121 f.

³⁷vgl. Garland, "Isotope Effect in Superconductivity".

³⁸vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 123 ff.

³⁹vgl. Spektrum der Wissenschaft, *Phononen*.

E_F (genannt Fermi-Energie⁴⁰), beginnend von unten, aufgefüllt. Die Energie eines Elektrons lässt sich wie folgt ausdrücken, wenn die Impulskomponenten in alle drei Raumrichtungen berücksichtigt werden:⁴¹

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}_x^2 + \vec{k}_y^2 + \vec{k}_z^2) \quad (44)$$

Die Werte von \vec{k} sind diskret. Obige Gleichung beschreibt eine Kugel im \vec{k} -Raum. Diese Kugel wird Fermi-Kugel genannt. Nur Elektronen mit einer Energie in der Nähe von E_F , genauer gesagt, mit einer Energie $\epsilon_k = E_F \pm \hbar\omega_c$, können Cooper-Paare bilden. Dabei ist ω_c eine charakteristische Phonon-Frequenz, die Debye-Frequenz. Die Stärke der anziehenden Wechselwirkung für diese Elektronen wird mit einer negativen Konstante $-V$ beschrieben.⁴² Die bereits gefundene Beziehung $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2$ zwischen den Wellenvektoren zweier Elektronen eines Cooper-Paars kann man nun so visualisieren: Es können nur zwei Elektronen ein Cooper-Paar bilden, die auf der Fermi-Kugel genau gegenüber liegen.⁴³

3.3.2 Der supraleitende Zustand

Zwei Elektronen, die ein Cooper-Paar bilden, können als ein einziges Teilchen betrachtet werden. Elektronen sind Fermionen und haben daher einen halbzahligen Spin.⁴⁴ Das Cooper-Paar, das aus zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besteht, hat nun einen ganzzahligen Spin von Null. Es verhält sich daher wie ein Boson.⁴⁵ Für Bosonen gilt das Pauli-Prinzip nicht. Es können beliebig viele Bosonen den gleichen Zustand annehmen. Alle Cooper-Paare sind korreliert. Sie haben die gleiche Energie und den gleichen Impuls bzw. Wellenvektor.^{46,47} Daher können sie auch als sogenannte makroskopische Wellenfunktion beschrieben werden.^{48,49} Diese kann nicht mit dem Atomgitter interagieren, woraus ein Widerstand von Null folgt. Ansonsten

⁴⁰vgl. Spektrum der Wissenschaft, *Fermi-Energie*.

⁴¹vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 127.

⁴²vgl. ebd., S. 127.

⁴³vgl. ebd., S. 46.

⁴⁴vgl. Spektrum der Wissenschaft, *Fermionen*.

⁴⁵vgl. Spektrum der Wissenschaft, *Bosonen*.

⁴⁶vgl. Tipler und Mosca, *Physik*, S. 1306.

⁴⁷vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 45.

⁴⁸vgl. ebd., S. 43 ff.

⁴⁹vgl. Gross, Marx und Deppe, *Macroscopic Quantum Phenomena*.

müssten die Cooper-Paare durch Streuprozesse an den Atomrümpfen Energie verlieren. Durch die starke Korrelation müsste dies aber mit allen Paaren gleichzeitig passieren. Dies ist aufgrund der hohen Anzahl extrem unwahrscheinlich.⁵⁰

3.3.3 Die Energielücke

Welche Anregungen des Grundzustands sind nun möglich? Eine simple Anregung wäre beispielsweise das Zerbrechen eines Cooper-Paares in zwei einzelne Elektronen. Das dabei entstehende Elektron ist ein Quasiteilchen: Es handelt sich um kein reales Teilchen, das einzeln vorkommen kann, sondern vielmehr um eine elementare Anregung des Cooper-Paares.⁵¹ Es wird nun die Anregungsenergie dieses Zustandes mit der Energie eines ungepaarten Elektrons verglichen. Das Quasiteilchen gehorcht nicht mehr der Energie-Impuls-Beziehung. Im Rahmen der BCS-Theorie erhält man als Ergebnis:⁵²

$$E_k = \sqrt{(\epsilon_k - E_F)^2 + \Delta_0^2} \quad (45)$$

Wenn $\Delta_0 = 0$ wäre, würde man die Energie eines ungepaarten Elektrons zurückerhalten. Für $\Delta_0 \neq 0$ muss die E_k aber immer mindestens Δ_0 sein. Man muss also mindestens die Arbeit $W = 2\Delta_0$ aufwenden, um irgendein Cooper-Paar in die Quasiteilchen zerbrechen zu können. Alle Zustände mit einer kleineren Anregungsenergie sind verboten. Dieser Bereich wird Energielücke genannt.⁵³ Δ_0 ist temperaturabhängig, man erhält eine Abnahme mit der Temperatur. Bei $T \rightarrow T_c$ geht Δ_0 gegen Null. Die Anzahl der Cooper-Paare ist proportional zu Δ_0^2 . Die Amplitude der makroskopischen Wellenfunktion Ψ_0 und Δ_0 werden daher oft synonym verwendet. Man kann mithilfe der BCS-Theorie einen Term für die Sprungtemperatur aufstellen:

$$T_c = 1,13 \frac{\hbar\omega_c}{k_B} \exp\left(-\frac{1}{N_n(E_F)V}\right) \quad (46)$$

$N_n(E_F)$ ist dabei die Zustandsdichte der wechselwirkenden Elektronen. Setzt man für ω_c die Debye-Frequenz ein, erhält man einen direkt proportionalen Zusammenhang mit $M^{-\frac{1}{2}}$. Dies lässt sich beispielsweise am Isotopeneffekt

⁵⁰vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 45.

⁵¹vgl. Spektrum der Wissenschaft, *Quasiteilchen*.

⁵²vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 129.

⁵³vgl. ebd., S. 129 f.

beobachten: Isotope eines Elements haben leicht unterschiedliche Sprungtemperaturen, die obiger Beziehung meist gut folgen. Allerdings geht bei genauerer Betrachtung die Masse auch in die Exponentialfunktion ein. Daher kann man bei manchen Supraleitern auch ganz andere Abhängigkeiten von der Temperatur oder sogar eine Temperaturunabhängigkeit antreffen.⁵⁴ Es lässt sich mithilfe der BCS-Theorie außerdem ein Zusammenhang zwischen der Energielücke bei 0K und der Sprungtemperatur aufstellen.^{55,56}

$$\Delta E = 2\Delta_0(T = 0) = \frac{7}{2}k_B T_c \quad (47)$$

Es gibt mehrere Methoden, wie die Energielücke experimentell nachgewiesen und ausgemessen werden kann. Ein Beispiel dafür wäre die Absorption elektromagnetischer Strahlung (siehe Abbildung 2). An der Stelle, wo die Energie eines Photons in etwa genau so groß ist wie die Energie, die benötigt wird, um ein Cooper-Paar aufzubrechen, erfährt die absorbierte Intensität eine starke Änderung.⁵⁷

$$hf = 2\Delta_0 \quad (48)$$

Es lassen sich auch Messungen an Tunnelkontakten, bestehend aus einem Normalleiter und einem Supraleiter, getrennt durch eine sehr dünne Isolierschicht, durchführen. Im Gegensatz zu einem Tunnelkontakt aus zwei Normalleitern (Kurve 1 in Abbildung 3) tritt hier bei $T = 0$ bis zu einer bestimmten Spannung gar kein Tunnelstrom auf (Kurve 2). Das ist der Fall, weil unterhalb der Spannung $U = \frac{\Delta_0}{e}$ für die Elektronen keine besetzbaren Zustände im supraleitenden Material existieren. Die Tangente am Knickpunkt ist annähernd vertikal, weil die Anzahl der möglichen Zustände knapp über der Grenzspannung sehr stark ansteigt. Bei $T > 0$ wird der Effekt etwas verschmiert (Kurve 3).⁵⁸

3.4 Supraleitung in Kupraten

Als man den ersten Supraleiter im System La-Sr-Cu-O entdeckte, gab es keinen Grund anzunehmen, dass dieser sich anders verhalten würde als die bis-

⁵⁴vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 131 ff.

⁵⁵vgl. ebd., S. 132.

⁵⁶vgl. Tipler und Mosca, *Physik*, S. 1306.

⁵⁷vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 136 f.

⁵⁸vgl. ebd., S. 139 ff.

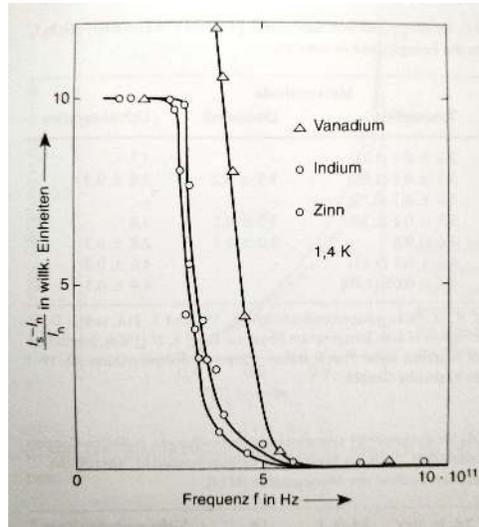


Abbildung 2: Absorption elektromagnetischer Strahlung [Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 137]

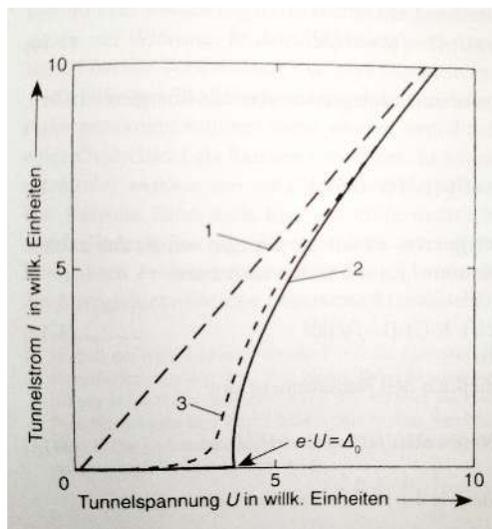


Abbildung 3: Kennlinie eines teilweise supraleitenden Tunnelkontakts [Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 143]

her gefundenen metallischen Supraleiter. Die hohe Debye-Frequenz der Kupferoxidebenen konnte laut BCS-Theorie durchaus eine Übergangstemperatur von in etwa 40K erklären. Doch bald darauf wurde Yttriumbariumkupferoxid entdeckt. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, auch genannt YBCO und Y123, ist heute einer der bekanntesten Supraleiter. Er ist Hauptgegenstand dieser Arbeit und wird daher im Detail behandelt. YBCO hat eine Übergangstemperatur von ca. 90K und gehört damit zur Klasse der Hochtemperatursupraleiter. Eine so hohe Sprungtemperatur kann nicht mit der BCS-Theorie erklärt werden; es war daher klar, dass die Supraleitung unkonventioneller Natur sein muss und ihr wohl ein anderer Mechanismus zugrunde liegt.⁵⁹

In Abbildung 4 ist die Kristallstruktur von Yttriumbariumkupferoxid zu sehen.^{60,61} Die kleinen roten Kügelchen stellen die Sauerstoffionen dar, die kupferfarbenen jene von Kupfer, die großen grünen Kugeln entsprechen Barium und die hellblauen Yttrium. Die Kupferoxidebenen spielen eine besonders große Rolle für die Supraleitung.⁶²

Auch die YBCO-Supraleiter liefern bei Experimenten zur Bestimmung des Flussquants das gleiche Ergebnis, $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$. Sie sind Typ-II-Supraleiter, man kann daher auch „Schläuche“ mit einem gebündelten magnetischen Fluss von der Größe dieses Flussquants nachweisen. Es scheint also auch hier Cooper-Paare zu geben. Das bedeutet allerdings noch nicht, dass diese auf die gleiche Art und Weise entstehen müssen, wie das bei konventionellen Supraleitern der Fall ist. Kupratsupraleiter zeigen ein seltsames Verhalten bei Versuchen zum Isotopeneffekt. Die Schwingungsfrequenzen haben anscheinend einen Einfluss auf die Sprungtemperatur, dieser hängt jedoch sehr stark von der Dotierung der Kupferoxidebenen und vom Supraleiter ab. Deshalb wird nicht – wie bei konventionellen Supraleitern – von einer Elektron-Phonon-Wechselwirkung ausgegangen, sondern von einer magnetischen Wechselwirkung über den Spin. Es existiert jedoch bis heute keine anerkannte Theorie zur Hochtemperatur-

⁵⁹vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 171.

⁶⁰vgl. Brodt u. a., “Untwinned single crystals of the high-temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ”.

⁶¹vgl. Shaked u. a., *Crystal Structures of the High-Tc Superconducting Copper-Oxides*, S. 44.

⁶²vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 171 ff.

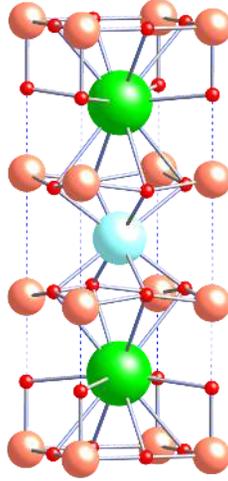


Abbildung 4: Kristallstruktur von Yttriumbariumkupferoxid [Mills, *Kristallstruktur von Yttrium-Barium-Kupferoxid*]

supraleitung.^{63,64,65}

Konventionelle Supraleiter haben s-Wellen-Symmetrie. Die Amplitude Ψ_0 der Wellenfunktion hängt nicht von der Raumrichtung ab, sie stellt also eine Kugel im \vec{k} -Raum dar. Anders sieht es bei den Kupraten aus. Hier liegt eine d-Wellen-Symmetrie vor. Bekannt sind diese Symmetrien aus der Chemie, wo sie in Form von Atomorbitalen auftreten. Es gibt fünf unterschiedliche d-Orbitale, wie in Abbildung 5 gezeigt. Für Kupratsupraleiter hängt demnach sowohl die Amplitude der Wellenfunktion Ψ_0 als auch die der Energielücke, Δ_0 , von der Raumrichtung ab. Das bedeutet also auch unterschiedliche supraleitende Eigenschaften für unterschiedliche Orientierungen eines YBCO-Einkristalls. Die tatsächlich auftretende Wellenfunktion kann eine Superposition der möglichen d-Orbitale sein. Welches davon gewählt wird, hängt davon ab, welches energetisch am günstigsten ist. Experimentelle Befunde zeigen, dass in Kupratsupraleitern hauptsächlich die $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie eine Rolle

⁶³vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 165 ff.

⁶⁴vgl. ebd., S. 171 ff.

⁶⁵vgl. Dahm u. a., "Strength of the spin-fluctuation-mediated pairing interaction in a high-temperature superconductor".

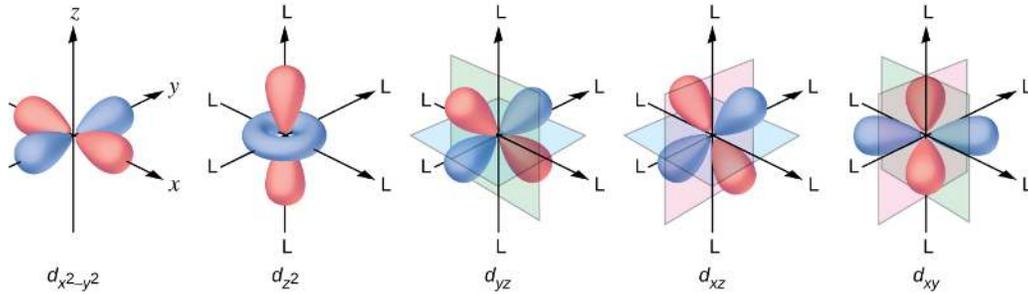


Abbildung 5: Die d-Orbitale [Cooljargon, *Crystal Field Theory*]

spielt.^{66,67}

Auch im Phasendiagramm eines Kupratsupraleiters lassen sich interessante Phänomene feststellen. Abbildung 6 ist ein solches Diagramm, das den Zustand eines Kuprats in Abhängigkeit von Temperatur und Doping darstellt. Letzteres bezeichnet die Häufigkeit der Doping-Atome zwischen den Kupferoxidebenen, jene könnten beispielsweise Yttrium und Barium sein. Es gibt einen optimalen Dopingparameter, bei dem die Sprungtemperatur T_c den für das Material höchstmöglichen Wert annimmt.⁶⁸

Im Bereich des hohen Dopings kann das Material als „Fermi liquid“ bezeichnet werden. Charakteristisch dafür ist, dass der spezifische elektrische Widerstand für niedrige Temperaturen mit dem Quadrat der Temperatur zunimmt. Dieser Bereich geht fließend in einen Zustand namens „Strange metal“ über, wo dieser Zusammenhang nicht mehr gilt.^{69,70}

Bei niedrigem Doping ist das Kuprat antiferromagnetisch. Im Gegensatz zum Ferromagnetismus, wo sich die Spins der Elektronen parallel anordnen und so zu einer makroskopisch messbaren magnetischen Polung führen, sind die Spins hier so ausgerichtet, dass sie sich genau kompensieren.⁷¹

⁶⁶vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 168 ff.

⁶⁷vgl. Hu, Le und X. Wu, „Predicting Unconventional High-Temperature Superconductors in Trigonal Bipyramidal Coordinations“.

⁶⁸vgl. Varma, „Mind the pseudogap“.

⁶⁹vgl. Sarkar, Greene und Sarma, „Anomalous normal-state resistivity in superconducting $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$: Fermi liquid or strange metal?“

⁷⁰vgl. Okabe, „Electrical Conductivity of Fermi Liquids. III. T2 Contribution to the Resistivity“.

⁷¹vgl. Spektrum der Wissenschaft, *Antiferromagnetismus*.

Der interessanteste Effekt tritt aber bei einer Temperatur auf, die etwas höher als T_c ist, aber trotzdem niedriger als eine weitere Phasenübergangstemperatur T^* . In diesem Bereich befindet sich das Material im Zustand der sogenannten Pseudo-Energielücke oder kurz „Pseudogap“. Es existiert, ähnlich wie beim supraleitenden Zustand, eine Energielücke. Experimentell kann man diese zum Beispiel mit Methoden wie *Angle-resolved photoemission spectroscopy* (ARPES) nachweisen. Andere Effekte, die bei Supraleitern auftreten, wie der ideale Diamagnetismus oder der Verlust des elektrischen Widerstandes, treten im Bereich des Pseudogap nicht auf. Eine vollständige theoretische Beschreibung des Pseudogap gibt es noch nicht. Man geht aufgrund experimenteller Daten davon aus, dass es sich um eine andere Energielücke, also um ein mit der Supraleitung konkurrierendes oder parallel dazu entstehendes Phänomen handelt. Es wird angenommen, dass die Erklärung des Pseudogap und seines Verhältnisses zur Supraleiter-Energielücke ein notwendiger Schlüssel für das Verständnis der Hochtemperatursupraleitung ist.^{72,73}

Es gibt die Hypothese eines *Quantum Critical Point*, welcher bei der Temperatur Null auftreten und vermutlich auf der Verlängerung der Trennlinie zwischen dem Pseudogap- und dem „Strange metal“-Bereich liegen würde. An diesem Punkt müsste eine grundsätzliche Symmetrieänderung der elektrischen Struktur auftreten. Die Existenz eines solchen Punktes ist aber umstritten, da beim Übergang von der „Strange metal“-Region in den Pseudogap-Bereich keine Singularität der elektrischen Eigenschaften gefunden wurde, trotz der zahlreichen Studien, die bereits zu diesem Thema verfasst wurden. Es stellt sich also die Frage, ob es sich um eine abrupte Änderung der Phase handelt; eher wird ein fließender Übergang vermutet.⁷⁴

⁷²vgl. Varma, „Mind the pseudogap“.

⁷³vgl. SSRL, *Pseudogap and Superconducting Gap in High-Temperature Superconductors*.

⁷⁴vgl. Varma, „Mind the pseudogap“.

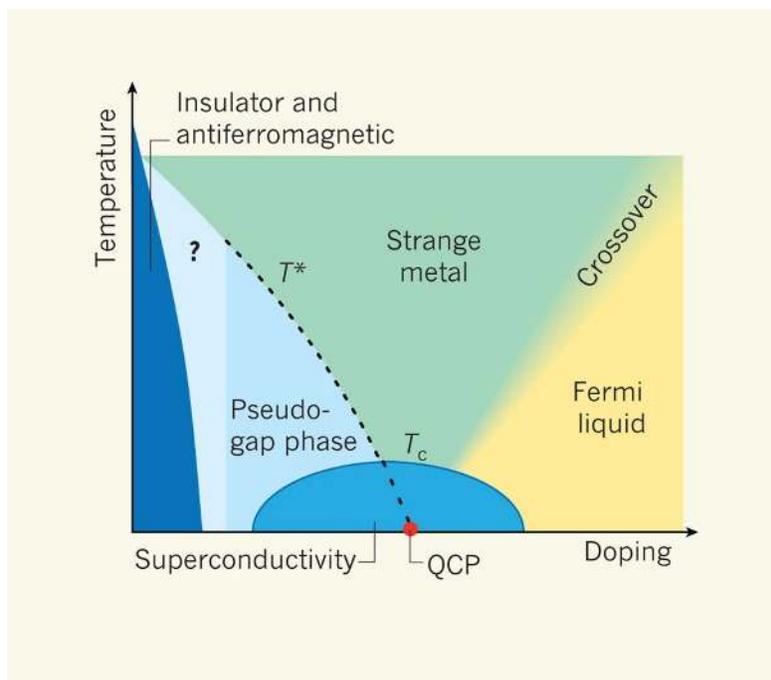


Abbildung 6: Phasendiagramm eines Kupratsupraleiters [Varma, “Mind the pseudogap”]

4 Herstellung eines YBCO-Supraleiters

Um die Eigenschaften eines Kupratsupraleiters auch experimentell untersuchen zu können, habe ich im Rahmen dieser Arbeit selbst einen YBCO-Supraleiter mittels einer „Shake-and-Bake“-Methode hergestellt. Die chemische Formel von YBCO, kurz für Yttriumbariumkupferoxid, lautet $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Aufgrund der Verhältnisse der Yttrium-, Barium- und Kupferatome wird dieser Supraleiter auch Y123 genannt. x ist ein Maß für den Sauerstoffgehalt mit einem Wert zwischen 0 und 1. Die Sprungtemperatur hängt von x ab, sie sinkt mit steigendem x .⁷⁵

Anfänglich müssen die Ausgangsstoffe im richtigen Verhältnis 1:2:3 gemischt werden. Dieses Verhältnis bezieht sich selbstverständlich nicht auf die Masse der einzelnen Stoffe, sondern es müssen die Atome Y, Ba und Cu in den Verbindungen im Verhältnis 1:2:3 vorhanden sein. Es können sowohl die Oxide als auch die Carbonate dieser Elemente verwendet werden. Die Herstellung mit den Oxiden ist vorteilhaft, da die überflüssigen Kohlenstoffatome nicht erst zu Kohlenstoffdioxid verbrannt werden müssen. Bariumoxid reagiert jedoch mit Wasser, was aufgrund der Luftfeuchtigkeit ein Problem darstellt. Deshalb wurde hier das Carbonat gewählt.⁷⁶

Es wurden also verwendet (alle in Pulverform, siehe Abbildung 9a):

- 2,556g Yttriumoxid Y_2O_3 , Reinheit 99,99%
- 8,935g Bariumcarbonat $BaCO_3$, Reinheit 99,98%
- 5,403g Kupfer-Oxid CuO , Reinheit⁷⁷ 99%

Um eine gute Durchmischung zu ermöglichen, müssen die Pulver zusammen in einem Mörser zerrieben werden. Das Zermahlen des Pulvers bzw. der Proben ist ein langwieriger Prozess, der mehrere Stunden Handarbeit in Anspruch nehmen kann. Wird das Pulver jedoch nicht ordentlich zerrieben, dauert die Reaktion zu YBCO länger, da es weniger Kontaktflächen zwischen den Körnchen der einzelnen Ausgangsstoffe gibt.⁷⁸ Vor allem fer-

⁷⁵vgl. Iguchi u. a., „OXYGEN DEFICIENCY δ AND ITS EFFECT ON T_c IN SUPERCONDUCTING $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ “.

⁷⁶vgl. Spektrum der Wissenschaft, *Bariumoxid*.

⁷⁷vgl. Merck, *Copper(II) oxide granular for elementary analysis*.

⁷⁸vgl. Ryu u. a., „Effect of Mixed Grinding of Powders on Superconducting Properties of $YBa_2Cu_3O_7$ - Ceramics“.

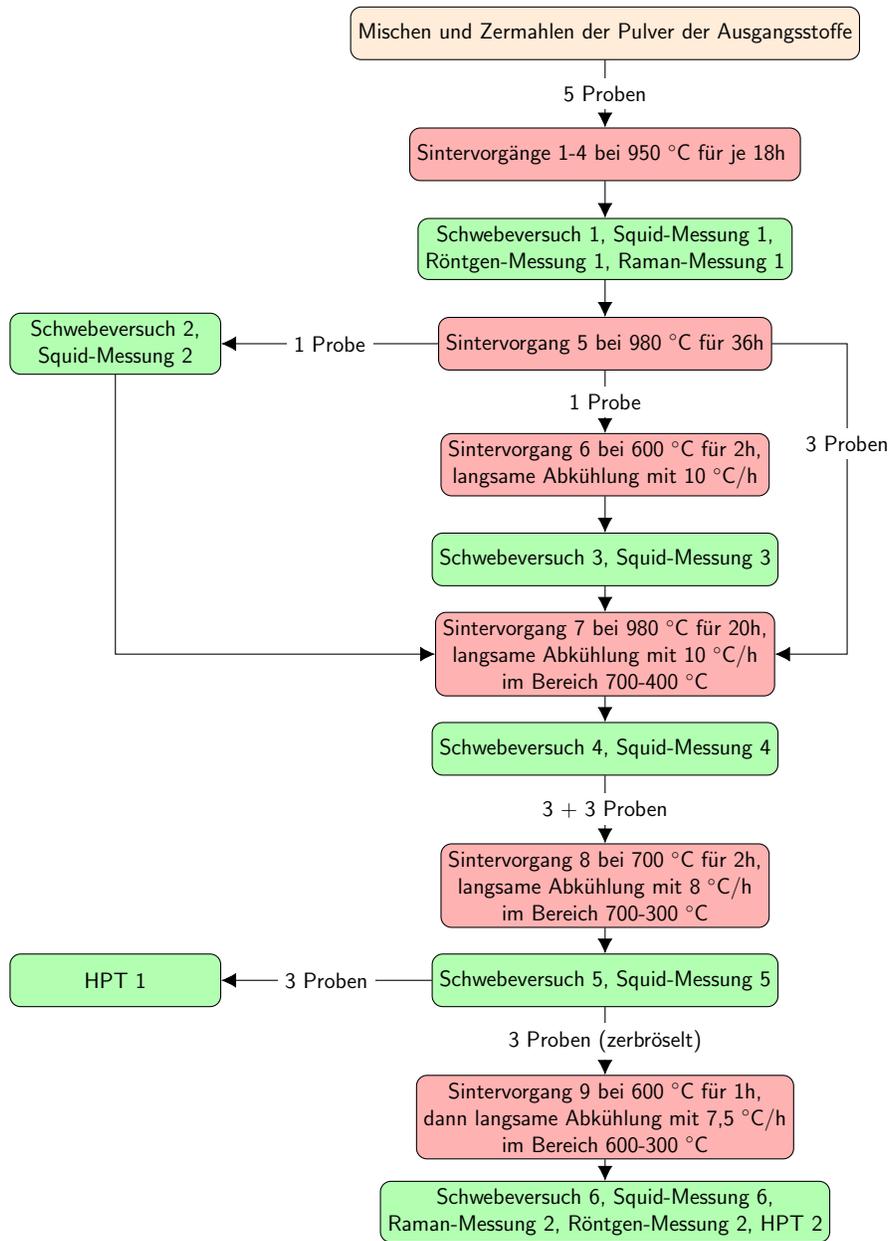


Abbildung 7: Herstellungsprozess der YBCO-Proben [Eigene Abbildung]



Abbildung 8: Ich selbst bei der Arbeit [Eigene Abbildung]



(a)



(b)

Abbildung 9: (a) Ausgangsstoffe Y_2O_3 , CuO und $BaCO_3$ zur Herstellung von YBCO [Eigene Abbildung]; (b) Bereits kalziniertes Pulver im Mörser [Eigene Abbildung]

romagnetische Verunreinigungen haben einen sehr negativen Einfluss auf die Supraleitung, es gilt, diese zu vermeiden.⁷⁹ Es wird daher ein Mörser aus Achat verwendet (Abbildung 9b). Die Proben werden ausschließlich in diesem Mörser verarbeitet. Für die Zeit im Ofen werden die Proben in ein Schiffchen aus Aluminiumoxid (Abbildung 10a) gelegt. Al_2O_3 hat eine hohe Temperaturbeständigkeit und eine Mohs'sche Härte von 9, es ist also gut für diese Anwendung geeignet.⁸⁰

Die Herstellung einer YBCO-Keramik läuft im Allgemeinen in einer Abfolge von Schritten ab, die mehrmals wiederholt werden müssen, um hochqualitative Supraleiter zu erhalten.⁸¹

- Pressen des Pulvers in zylinderförmige Proben
- Kalzinieren bzw. Sintern der Proben in einem Laborofen
- Zerstoßen und Zerreiben der Proben in einem Mörser

Das gemahlene Pulver wird als Erstes in fünf Portionen aufgeteilt. Diese werden der Reihe nach im Pressstempel (Abbildung 11a) mit einer Kraft von ca. 5 Tonnen (entsprechend 370MPa) in Zylinder mit einem Durchmesser von 13mm und einer Höhe von in etwa 4mm gepresst. Als hydraulische Presse wird ein umfunktionierter Wagenheber verwendet (siehe Abbildung 11b).

⁷⁹vgl. Matsuura, "The Effects of Impurities on Superconductors with Kondo Effect".

⁸⁰vgl. Spektrum der Wissenschaft, *Aluminiumoxid*.

⁸¹vgl. University of Bristol, *Making your own Superconductor*.



(a)



(b)

Abbildung 10: (a) Schiffchen aus Aluminiumoxid mit gepressten YBCO-Proben [Eigene Abbildung]; (b) Röhrenofen für das Kalzinieren und Sintern der Supraleiter [Eigene Abbildung]



(a)



(b)

Abbildung 11: (a) Pressstempel [Eigene Abbildung]; (b) Presse aus einem umfunktionierten Wagenheber [Eigene Abbildung]

Danach müssen die Proben für eine gewisse Zeit bei hohen Temperaturen und unter Sauerstoffatmosphäre im Ofen verweilen. Dazu wird das Schiffchen in ein einseitig geschlossenes Glasrohr gestellt, welches dann in den Ofen (Abbildung 10b) eingeführt wird. In das Glasrohr wird auf der offenen Seite ein Stopfen gesteckt, dieser hat zwei Löcher, in einem ist ein weiteres, dünneres Glasrohr für den Sauerstoffzufluss, das andere dient dem Sauerstoffabfluss. Es wird das Gegenstromprinzip genutzt: Der abfließende, warme Sauerstoff erwärmt noch den zufließenden, kalten Sauerstoff, bevor er das Rohr verlässt. Auf der Abflussseite führt ein Gummischlauch zu einem Regelventil und danach in einen mit Wasser gefüllten Rundkolben, der ausschließlich dazu dient, anhand der Bläschen den Durchfluss quantitativ beobachten zu können. An der Zuflussseite ist ein weiteres Regelventil verbunden, welches wiederum direkt an den Druckminderer der Sauerstoffflasche angeschlossen ist.

Bei einer chemischen Reaktion werden die Ausgangsstoffe in Yttriumbariumkupferoxid umgewandelt:⁸²



Nach dem Sintern bzw. Kalzinieren mussten die Proben wieder im Mörser zerrieben werden, um mit der Prozedur von vorne beginnen zu können. Diese waren jedoch teilweise schon zu hart, es war nötig, eine andere Methode zu finden. Ein Hammer löste das Problem. Um zu verhindern, dass Eisenpartikel den Supraleiter verunreinigen, wird eine Art „Sandwich“ verwendet. Als unterste Lage, direkt auf dem Tisch, liegt eine Stahlplatte. Darauf folgen eine Aluplatte, eine Schicht Papiertücher, die Probe, wieder Papiertücher und noch eine Aluplatte. Auf diese klopft man mit dem Hammer, um die Probe zu zersplittern. Hat man die Größe einmal genug reduziert, kann normal im Mörser fortgefahren werden.

Der Ofen hat eine Leistung von 3kW und einen eingebauten PID-Regler. Man kann damit (ohne Computerschnittstelle) Temperaturkurven einprogrammieren. Die einzige Voraussetzung ist, dass diese nur lineare Steigungen beinhalten dürfen.

Die Parameter (Temperatur, Zeit, Abkühlrate, Anzahl der Brennvorgänge

⁸²vgl. Ruckenstein, Narain und N.-L. Wu, “Reaction pathways for the formation of the YBa₂Cu₃O_{7-x} compound”.

etc.) sind nicht exakt vorgegeben. Es gibt ein grundsätzliches „Rezept“ für die Herstellung von YBCO, dieses kann aber zu einem hohen Grad variiert werden. Nach Vergleich mehrerer Publikationen und Analyse von Kontrollmessungen während des Herstellungsprozesses wurde vorgegangen wie in Abbildung 7 gezeigt.^{83,84,85,86,87,88}

In der Abbildung stellen rote Kästchen einen Sinter- bzw. Kalzinierungsvorgang dar. Grüne Kästchen stehen für durchgeführte Messungen. Diese werden in Kapitel 5 genauer beschrieben.

Anfänglich wird das Pulver auf fünf gleich große Proben aufgeteilt. Die ersten vier Sintervorgänge sind identisch. Nach dem Sintervorgang 5 werden die Proben zur Untersuchung des Effekts verschiedener Methoden unterschiedlich weiterverarbeitet. Der Sintervorgang 7 ist wieder für alle Proben gleich. Bei Sintervorgang 7 ist es zu einer technischen Panne gekommen: Der Füllstand der Sauerstoffflasche war nicht ausreichend, Folge war ein zu geringer Sauerstoffgehalt in den Proben bzw. ein Verlust der Supraleitung. Mit den darauffolgenden Sintervorgängen ist dieser Fehler korrigiert worden. Vor Sintervorgang 8 wurde das Pulver mit zwei unterschiedlichen Pressstempeln gepresst: drei Proben mit dem bisher verwendeten 13mm-Stempel und drei weitere, dünnere, mit einem etwas kleineren Stempel mit 10mm Durchmesser, da diese Größe für die HPT-Experimente besser geeignet ist. Für Sintervorgang 9 wurden nur die drei größeren Proben nochmals zerbröseln und ein weiteres Mal in den Ofen gegeben, um noch mehr Sauerstoff einbauen zu können.

5 Charakterisierung von YBCO

Es werden mehrere Methoden zur Charakterisierung der YBCO-Supraleiter herangezogen. Diese werden in den folgenden Abschnitten genauer beschrieben.

⁸³vgl. University of Bristol, *Making your own Superconductor*.

⁸⁴vgl. Fahlman, “Superconductor Synthesis—An Improvement”.

⁸⁵vgl. Bhargava u. a., “Bulk manufacture of YBCO powders by coprecipitation”.

⁸⁶vgl. Goretta u. a., “Calcination of YBa₂Cu₃O_{7-x} powder”.

⁸⁷vgl. Peczkowski u. a., “Effects of Forming Pressure on Physicochemical Properties of YBCO Ceramics”.

⁸⁸vgl. JIN u. a., “Improvement in structure and superconductivity of YBa₂Cu₃O_{6+δ} ceramics superconductors by optimizing sintering processing”.



Abbildung 12: Schwebeversuch [Eigene Abbildung]

5.1 Schwebeversuch

Der Schwebeversuch ist die einfachste Möglichkeit, Supraleitung nachzuweisen. Es werden keine aufwendigen Messinstrumente benötigt, der Effekt ist makroskopisch und leicht mit freiem Auge zu beobachten. Für die Durchführung werden nur eine „Blume“ aus nebeneinander geklebten Magneten, flüssiger Stickstoff und eine Pinzette benötigt.

Der Supraleiter wird mit der Pinzette in einen Behälter mit flüssigem Stickstoff getaucht, bis die Bläschen verschwinden (die Probe also auf die Siedetemperatur von Stickstoff abgekühlt ist). Danach nähert man ihn von oben den Magneten an. Hat man einen funktionsfähigen Supraleiter hergestellt, schwebt dieser aufgrund des elektrischen Widerstandes Null unterhalb der Sprungtemperatur in einigen Millimetern Höhe stabil über den Magneten, ohne herunterzufallen. Für den ersten Schwebeversuch mit den hergestellten Proben ergibt sich eine Höhe von ca. 2-3mm, dieser Wert steigt bei den Schwebeversuchen 2 und 3 noch geringfügig. Bei Schwebeversuch 4 ist die Höhe aufgrund des wesentlich niedrigeren Sauerstoffgehalts nach der Panne deutlich geringer. Bei Schwebeversuch 5 zeigen die kleinen Proben wieder ein ausgezeichnetes Verhalten mit einer Höhe von 3mm, die großen Proben schweben jedoch immer nur noch 1-2mm. Bei Schwebeversuch 6 schweben die Körnchen trotz ihrer geringen Größe auf einer Höhe von 1-2mm, was auf verbesserte supraleitende Eigenschaften wegen des neu zugeführten Sauerstoffes hinweist. Es ist anzumerken, dass eine verringerte Schwebehöhe nicht unbedingt ein Indikator für eine Verschlechterung der Qualität des supraleitenden Materials ist, weil die Keramik nach mehrfachem Pressen immer

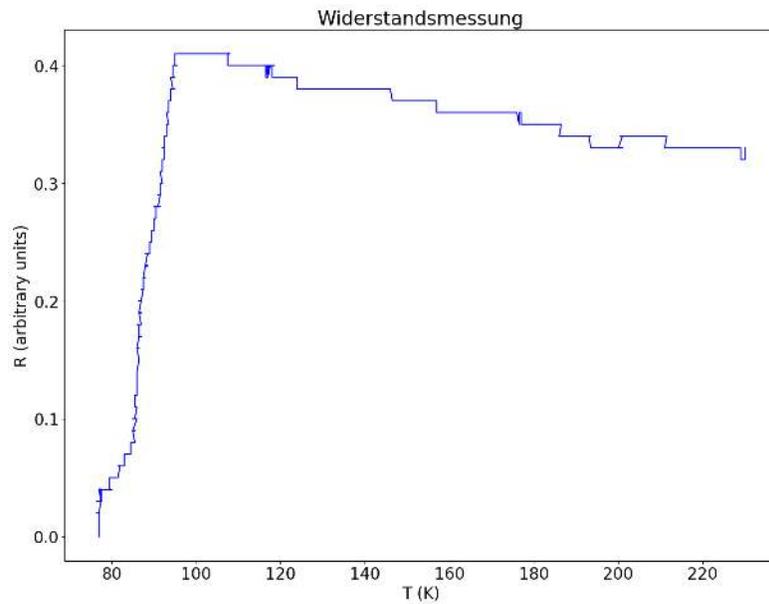
dichter wird.

5.2 Widerstandsmessung

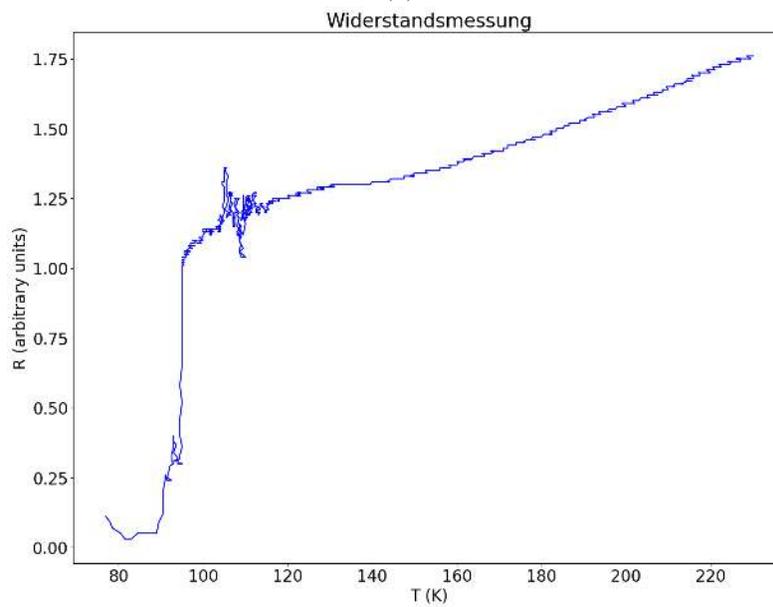
Eine weitere naheliegende Möglichkeit, die supraleitenden Eigenschaften zu überprüfen, ist die Messung des Widerstandes. Dieser sollte im Idealfall bei Temperaturen unter T_c auf 0 fallen. Da die hier zu erwartenden Widerstände sehr klein sind, wird die Methode der Vierpunktmessung verwendet. Dabei sind vier Kontakte (angeordnet an den Ecken eines Quadrats) am Supraleiter angebracht. An zwei nebeneinanderliegende Kontakte wird eine Spannung angelegt, die so geregelt wird, dass immer ein fix festgelegter Strom fließt. An den anderen beiden Kontakten wird die anliegende Spannung gemessen. Der gesamte Aufbau wird von einem Arduino gesteuert, der die Spannungswerte mit einem Lock-In-Verstärker misst und über USB direkt auf den Computer überträgt. Vor dem Start der Messung wird der Supraleiter mit flüssigem Stickstoff auf ca. 80K abgekühlt. Dann werden im Sekundentakt Daten aufgenommen, bis sich die Probe wieder erwärmt hat.

Um die durch die induktiven und kapazitiven Widerstände verursachten systematischen Fehler zu kompensieren, wird eine Phasenkorrektur vorgenommen, sodass tatsächlich nur der Ohm'sche Widerstand gemessen wird.

Abbildung 13a zeigt das Messergebnis für eine meiner YBCO-Proben, Abbildung 13b im Vergleich das Messergebnis eines industriell gefertigten Supraleiters. Messfehler lassen sich bei diesem einfachen Aufbau nicht vermeiden, daher treten Schwankungen und Ungenauigkeiten auf. Bei meiner eigenen Probe scheint außerdem der Übergangswiderstand der eingebrannten Kontakte variiert zu haben. Alles in allem kann man bei beiden Proben aber eindeutig einen rapiden Sprung bei T_c von circa 90K erkennen.



(a)



(b)

Abbildung 13: (a) Widerstandsmessung bei einer meiner YBCO-Proben [Eigene Abbildung]; (b) Widerstandsmessung bei einer industriell hergestellten Referenzprobe [Eigene Abbildung]



Abbildung 14: Widerstandsmessung bei einer meiner YBCO-Proben [Eigene Abbildung]

5.3 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist eine Methode, mit der die Phononen (die Resonanzfrequenzen) einer Probe ausgemessen werden können.

Es gibt viele unterschiedliche Varianten, wie Photonen mit Materie interagieren können. Dazu zählen beispielsweise die elastischen Stoßprozesse wie Rayleigh-Scattering. Dabei ändert sich die Energie und damit auch die Wellenlänge des wechselwirkenden Lichtquants nicht. Bei inelastischen Streuprozessen wie der Raman-Streuung hingegen kann die Wellenlänge zu- oder abnehmen. Wird ein Photon an einem Molekül gestreut, kann es dabei (allerdings mit einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit) die Energie eines Phonons aufnehmen oder abgeben. Die Frequenz des gestreuten Photons weicht nun um einen geringen Betrag von der ursprünglichen ab.⁸⁹

Die Raman-Spektroskopie nutzt diesen Effekt aus, um aus den Wellenlängen des gestreuten Lichtes die Frequenzen der Phononen ermitteln zu können, an denen die Streuung erfolgt sein muss. Eine experimentelle Herausforderung besteht darin, dass die Wellenlängen der Raman-gestreuten Photonen nicht stark von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung abweichen und noch dazu die Intensität (aufgrund des geringen Streuquerschnitts des Raman-Prozesses) im Vergleich zu anderweitig gestreuten Photonen sehr gering ist.

In Abbildung 16 wird der schematische Aufbau eines Raman-Spektrometers

⁸⁹vgl. Jones u. a., “Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers”.



Abbildung 15: Raman-Spektroskop am Institut für Experimentalphysik der Karl-Franzens-Universität Graz [Eigene Abbildung]

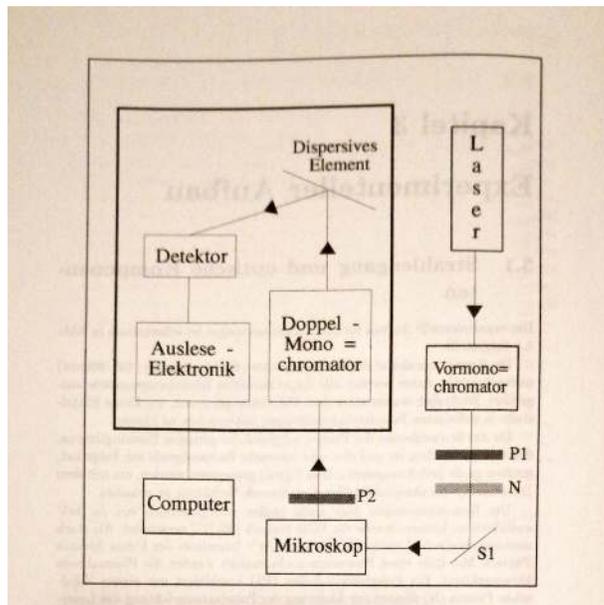


Abbildung 16: Schematischer Aufbau des Raman-Spektroskops [Mayer, *Elektronische Ramanstreuung an Hochtemperatursupraleitern*, S. 22]

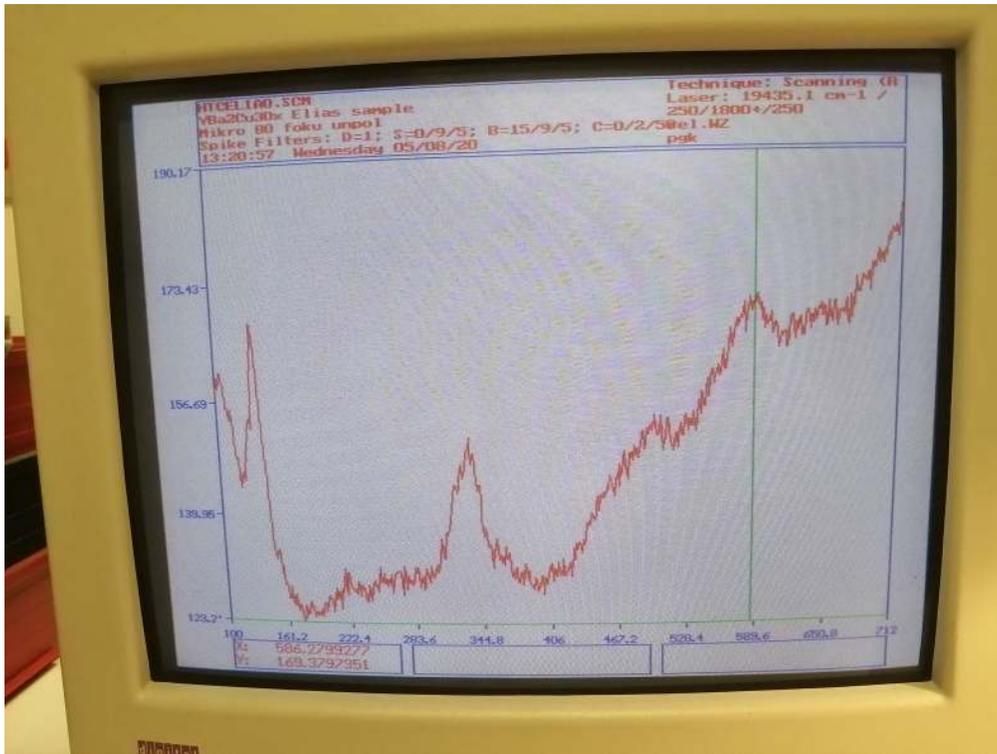


Abbildung 17: Raman-Messung 1 an einer YBCO-Probe [Eigene Abbildung]

gezeigt. Der verwendete Argon-Laser hat eine Wellenlänge von 514,5nm. Die beiden Polarisationsfilter $P1$ und $P2$ sowie das Nikol'sche Prisma N sind nur bei Experimenten an Einkristallen sinnvoll und wurden daher weggelassen. Als Detektor dient eine stickstoffgekühlte CCD-Kamera. Das Spektrometer wird als Reflexionsspektroskop betrieben, d.h., es wird nur die reflektierte Strahlung gemessen. Transmissionsspektroskopie wäre aufgrund der Kompaktheit der YBCO-Proben praktisch unmöglich.

Für die Messung wurde eine Integrationszeit von 120s pro Messpunkt verwendet. Die meisten Phononen von YBCO liegen bei Wellenzahlen zwischen 100 und 700cm⁻¹. Abbildung 17 zeigt das aufgenommene Spektrum in diesem Bereich.

Der Graph weist einige markante Peaks auf, die gut mit den Werten aus

Peak (cm ⁻¹)	Zugeordnete Schwingungsmoden von $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
136	A_g -Mode von Barium
336	A_g -Mode des Sauerstoffs in den CuO_2 -Ebenen
500	A_g -Mode des <i>apical oxygen</i>
586	B_{2g} -Mode des Sauerstoffes in den CuO_2 -Ebenen

Tabelle 1: Zuordnung der Schwingungsmoden von $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ zu den Raman-Messwerten [Eigene Tabelle]

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(x, y)$	$\sigma(x, z)$	$\sigma(y, z)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

Tabelle 2: *Character table* eines Kristalls mit D_{2h} -Symmetrie [Knoll, *Gruppentheorie in der Molekül- und Festkörperphysik*, S. 115]

der Literatur übereinstimmen.^{90,91,92,93,94,95,96,97} Anhand von Abbildung 18 und Kenntnissen über die Geometrie der YBCO-Elementarzelle⁹⁸ können diese den Schwingungsmoden von $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ zugeordnet werden (siehe Tabelle 1). Die einzelnen Moden sind nach der Gruppentheorie durch ihre Symmetrie kategorisiert. Tabelle 2 zeigt den *character table* eines Kristalls mit D_{2h} -Symmetrie⁹⁹ (wie z.B. YBCO¹⁰⁰).

Abbildung 19a zeigt zum Vergleich Messungen an einem YBCO-Einkristall bei unterschiedlichen Polarisationsrichtungen. Wie stark ein Peak ausgeprägt ist, hängt von der Polarisationsrichtung ab. Bei Experimenten an einer polykristallinen Probe hingegen erhält man eine Überlagerung aller Peaks aufgrund der zufälligen Ausrichtung der YBCO-Elementarzellen.

Die Resonanzfrequenzen von YBCO hängen sehr stark vom Sauerstoffgehalt ab. Anhand der Peaks 336 und 500 lässt sich mithilfe von Abbildung 19b die *oxygen deficiency* δ berechnen. Bildet man die Schnittpunkte mit den entsprechenden Ausgleichsgeraden, kann man δ grob auf in etwa 0,2 abschätzen. Die Standardabweichung ist aber relativ groß.^{101,102}

⁹⁰vgl. Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart, *Investigations of High-Tc Superconductivity*, S. 99 f.

⁹¹vgl. Mayer, *Elektronische Ramanstreuung an Hochtemperatursupraleitern*, S. 55 ff.

⁹²vgl. Hirata, "Oxygen concentration dependence of Raman active phonons with variable Grüneisen parameter in $YBa_2Cu_3O_x$ ".

⁹³vgl. Thomsen u. a., "Systematic Raman and infrared studies of the superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ as a function of oxygen concentration ($0 \leq x \leq 1$)".

⁹⁴vgl. Elsabawy, "Raman spectra, microstructure and superconducting properties of Sb(III)-YBCO composite superconductor".

⁹⁵vgl. Rischau u. a., "BaCu₃O₄: High-temperature magnetic order in one-dimensional S=1/2 diamond chains".

⁹⁶vgl. Camerlingo, Delfino und Lepore, "Micro-Raman spectroscopy on YBCO films during heat treatment".

⁹⁷vgl. Obradors u. a., "Chemical solution deposition: a path towards low cost coated conductors".

⁹⁸vgl. Gao, Zhang und Wang, "Pressure induced self-doping and dependence of critical temperature in stoichiometry $YBa_2Cu_3O_{6.95}$ predicted by first-principle and BVS calculations".

⁹⁹vgl. Knoll, *Gruppentheorie in der Molekül- und Festkörperphysik*, S. 115.

¹⁰⁰vgl. Tsuei und Kirtley, "Pairing symmetry in cuprate superconductors", S. 973.

¹⁰¹vgl. Hirata, "Oxygen concentration dependence of Raman active phonons with variable Grüneisen parameter in $YBa_2Cu_3O_x$ ".

¹⁰²vgl. Thomsen u. a., "Systematic Raman and infrared studies of the superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ as a function of oxygen concentration ($0 \leq x \leq 1$)".

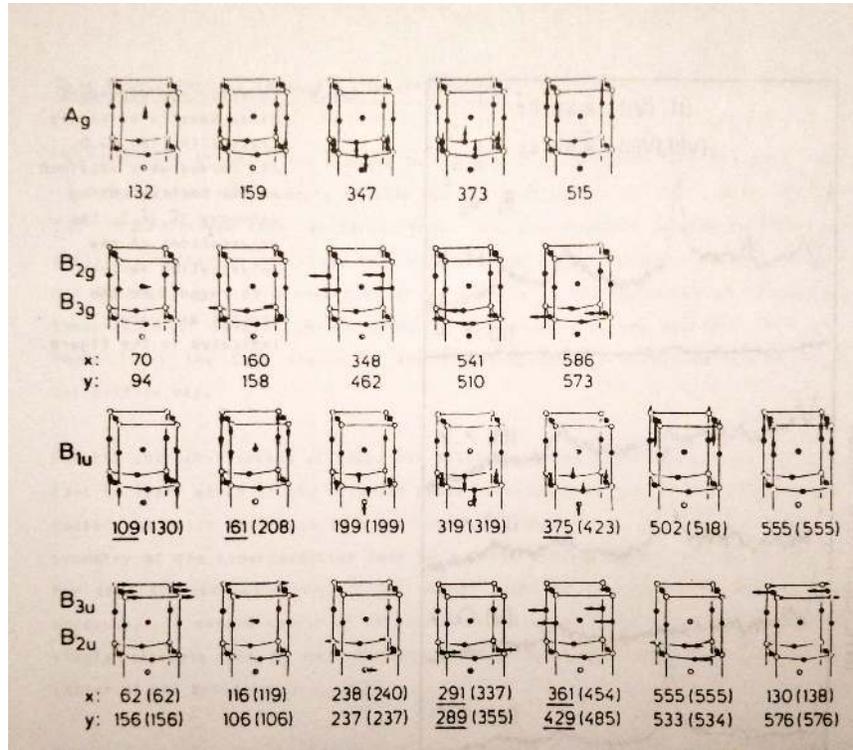
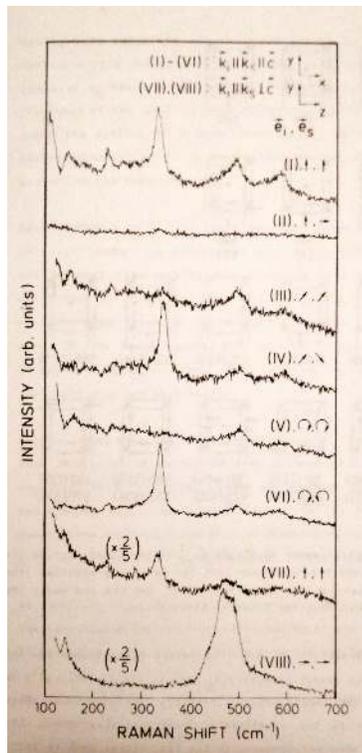
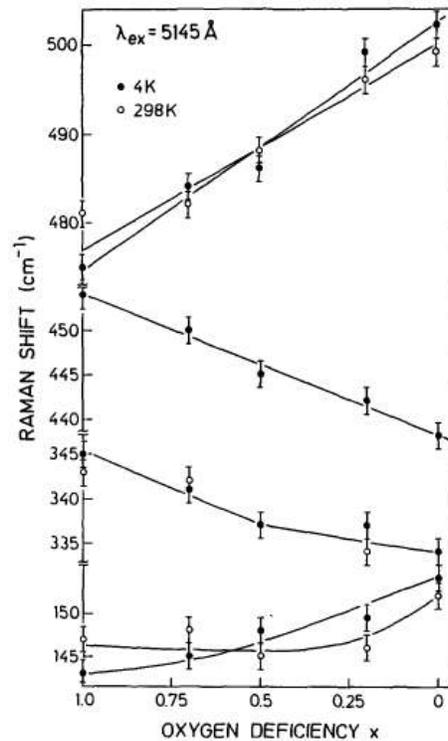


Abbildung 18: Eigenvektoren aller 36 optischen Moden von $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ in der oberen Hälfte der Elementarzelle. Die Frequenzen der unteren Hälfte entsprechen aus Symmetriegründen jenen aus der oberen. Die Frequenzen stehen unterhalb jeder Mode angegeben, für die ungeraden Moden sind die TO-Frequenzen (LO-Frequenzen) außerhalb (innerhalb) der Klammern angegeben. [Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart, *Investigations of High-Tc Superconductivity*, S. 100]



(a)



(b)

Abbildung 19: (a) Raman-Spektrum eines YBCO-Einkristalls [Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart, *Investigations of High-Tc Superconductivity*, S. 99]; (b) Abhängigkeit der Raman-Frequenzen vom Sauerstoffgehalt [Thomsen u. a., “Systematic Raman and infrared studies of the superconductor YBa₂Cu₃O_{7-x} as a function of oxygen concentration ($0 \leq x \leq 1$)”]

5.4 XRD-Analyse

XRD steht für *X-Ray Diffraction*. Es handelt sich um eine Methode, mithilfe derer die Abstände zwischen den Atomen im Kristallgitter ausgemessen werden können. Der zugrunde liegende Mechanismus ist die Bragg-Reflexion. Dabei wird Röntgenstrahlung an den Gitteratomen gebeugt. Der Gangunterschied zwischen zwei benachbarten Pfaden (siehe Abbildung 20a) muss für konstruktive Interferenz ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ sein und beträgt

$$\Delta s = 2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (50)$$

Umgeformt auf den Winkel θ und mit $n = 1$ ergibt das:

$$\theta = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d}\right) \quad (51)$$

Mit einem Gerät wie in Abbildung 20b gezeigt kann man nun das XRD-Spektrum einer Probe ausmessen. Dazu wird der Detektor gedreht und die Intensität in Abhängigkeit der Deviation 2θ bestimmt. Diese lässt sich nach Gleichung 51 eindeutig einem Gitterabstand d zuordnen. Aus den Peaks im Spektrum lassen sich nun diese Gitterabstände bestimmen. Da sie charakteristisch für jedes Material sind, kann man daraus auf die vorhandenen Stoffe und Phasen schließen.¹⁰³

Die Messungen wurden von Lukas Weissitsch am Institut für Materialwissenschaften der ÖAW in Leoben durchgeführt. Die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung (Co-K $_{\alpha}$) beträgt 0,179nm. Abbildung 21 zeigt das Spektrum bei Werten von 2θ im Bereich von 25-110° und dessen (sehr gute) Übereinstimmung mit den Literaturwerten für reines $YBa_2Cu_3O_7$.^{104,105,106}

XRD-Spektren wurden zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten im Herstellungsprozess durchgeführt, genannt *Röntgen-Messung 1* und *Röntgen-Messung 2* (siehe Abbildung 7). Bei der *Röntgen-Messung 2* wurden sowohl das YBCO-Pulver als auch die gepresste Pille vermessen, wie in den Graphen zu erkennen ist. Die Ergebnisse sind beinahe ident. Bei der *Röntgen-Messung 1* wurde ein Splitter einer YBCO-Pille vermessen.

¹⁰³vgl. Villars und Cenzual, *Ba2Cu3YO7 Crystal Structure: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition - 2012" in SpringerMaterials*.

¹⁰⁴vgl. ebd.

¹⁰⁵vgl. Villars und Cenzual, *Search by Element*.

¹⁰⁶vgl. Crystallography Open Database, *Open-access collection of crystal structures of organic, inorganic, metal-organics compounds and minerals, excluding biopolymers*.

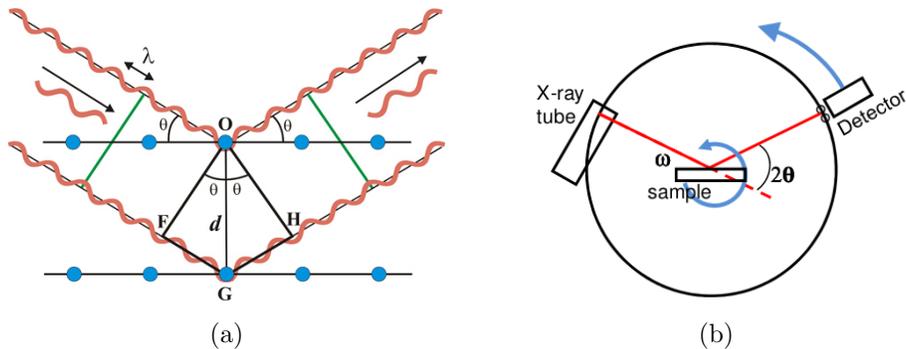


Abbildung 20: (a) Die Bragg-Reflexion [Spanish National Research Council, *Scattering and diffraction. The Bragg's law*]; (b) Schematischer Aufbau eines XRD-Diffraktometers [Spekman, *Introduction to XRD Powder Diffraction Data Analysis*]

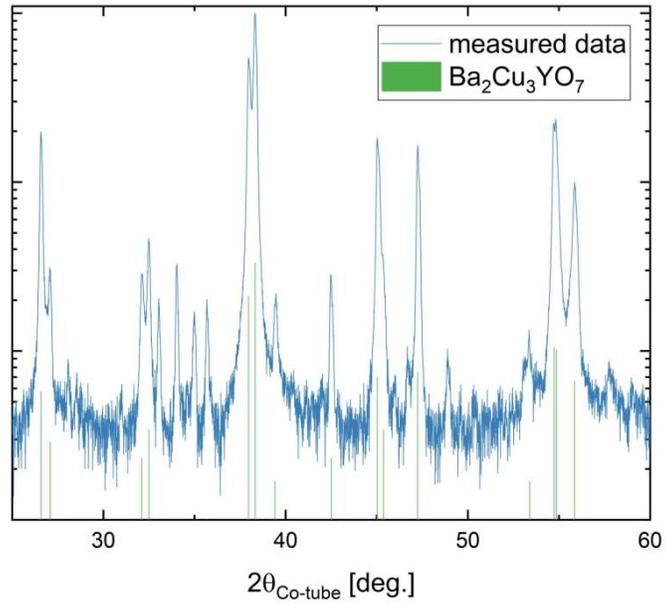
In allen Graphen außer 23b ist auf der Ordinate der Logarithmus der Intensität (*arbitrary units*) aufgetragen. In Abbildung 23b ist die Wurzel der Intensität (*arbitrary units*) aufgetragen.

Abbildung 24b zeigt das Spektrum des leeren Sample-holders. Dieses muss vom gemessenen Spektrum subtrahiert werden, damit man korrekte Ergebnisse erhält. In Abbildung 24a sind die beiden markanten Sample-holder-Peaks bei 74,1 und 97,0 im gemessenen Spektrum der YBCO-Probe hervorgehoben.

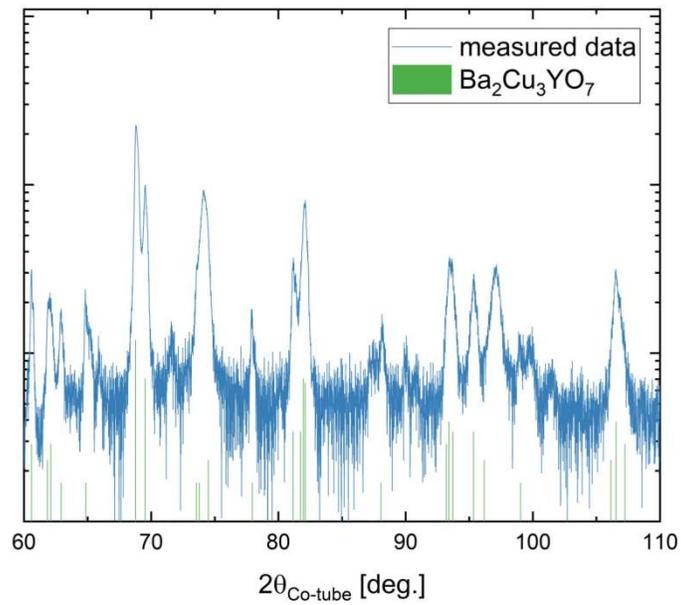
In den Abbildungen 22a, 22b und 23a werden die gemessenen Peaks jenen der unterschiedlichen Phasen der Ausgangsstoffe CuO , Y_2O_3 und $BaCO_3$ gegenübergestellt. Die schlechte Übereinstimmung weist darauf hin, dass keine Ausgangsstoffe mehr vorhanden sind, d.h., sie sind bereits so gut wie vollständig zu YBCO reagiert. Ein Fehler bei der stöchiometrischen Berechnung oder ungenaues Arbeiten würde hier zu anderen Ergebnissen führen.

Fünf Peaks (in den Abbildungen sind vier davon sichtbar und mit Pfeilen markiert) können nicht indexiert werden. Diese liegen an den folgenden Stellen: 33,04; 34,03; 34,99; 35,68; 48,88. Zumindest die vier nicht identifizierten Peaks knapp unterhalb des größten bei ca. 37,5 könnten auf sekundäre Phasen des Y-Ba-Cu-O-Systems zurückzuführen sein.¹⁰⁷ Es handelt sich jedoch

¹⁰⁷vgl. Rodriguez und Lazo, "Synthesis of YBCO superconductor by the method of combustion reaction in solution".

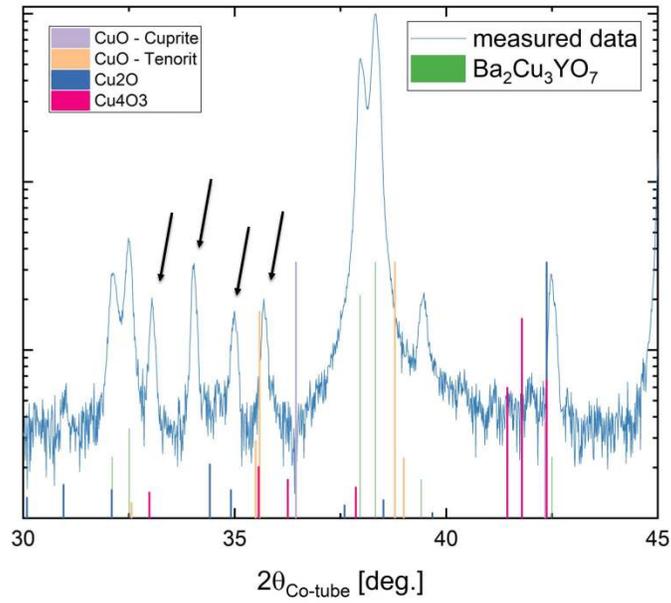


(a)

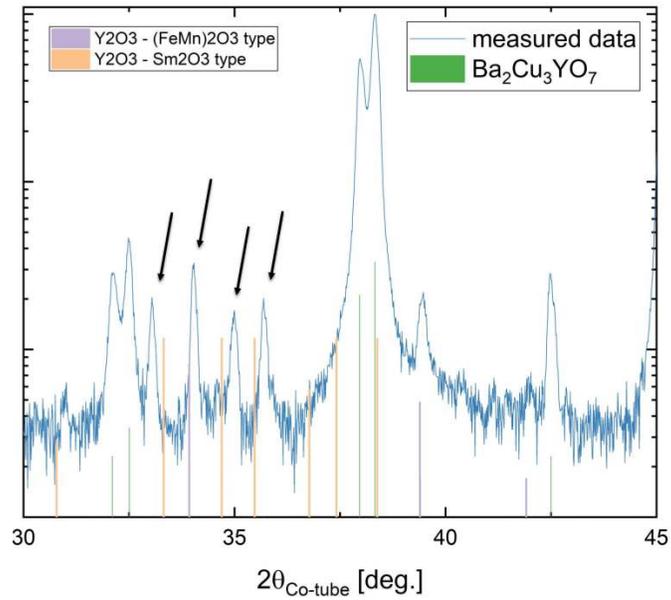


(b)

Abbildung 21: XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (Röntgen-Messung 1) [Erstellt von Lukas Weissitsch]

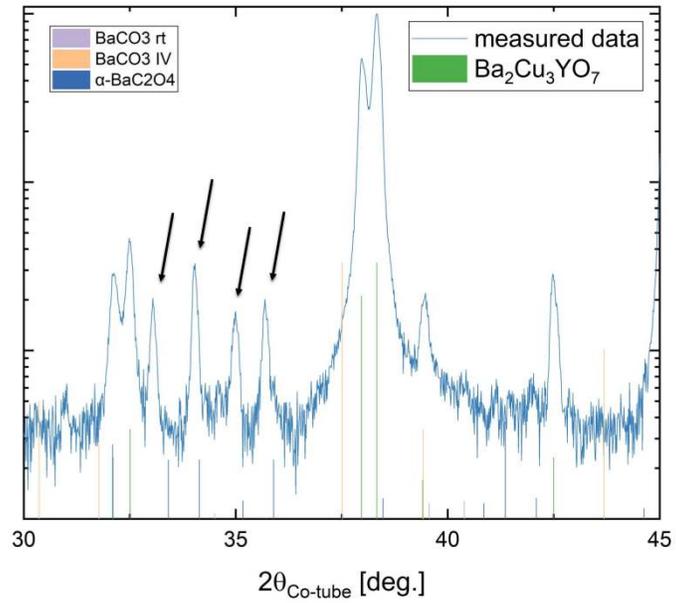


(a)

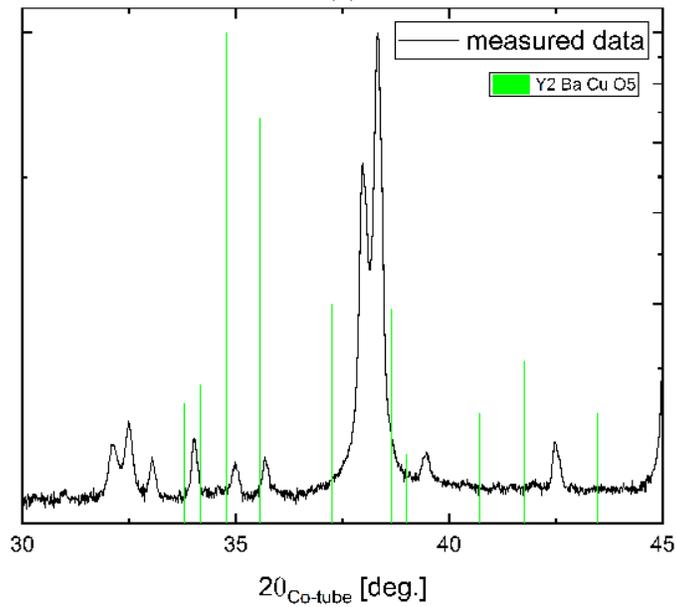


(b)

Abbildung 22: XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (Röntgen-Messung 1) im Vergleich mit Spektren der Ausgangsstoffe [Erstellt von Lukas Weissitsch]

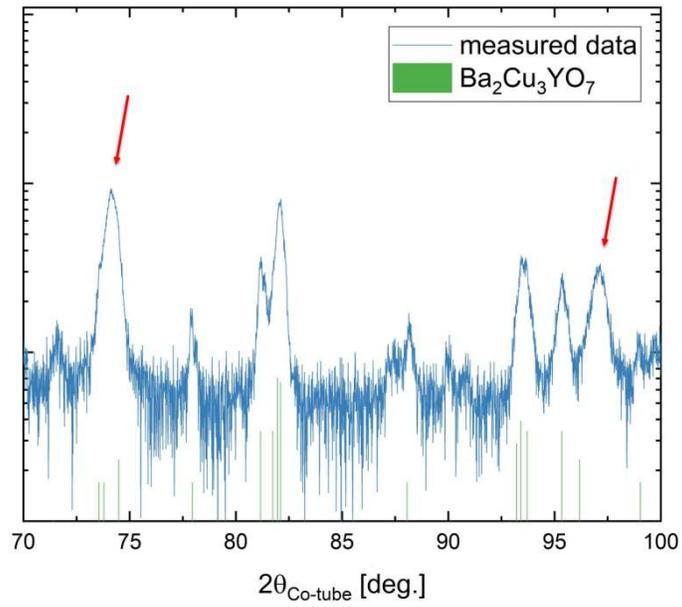


(a)

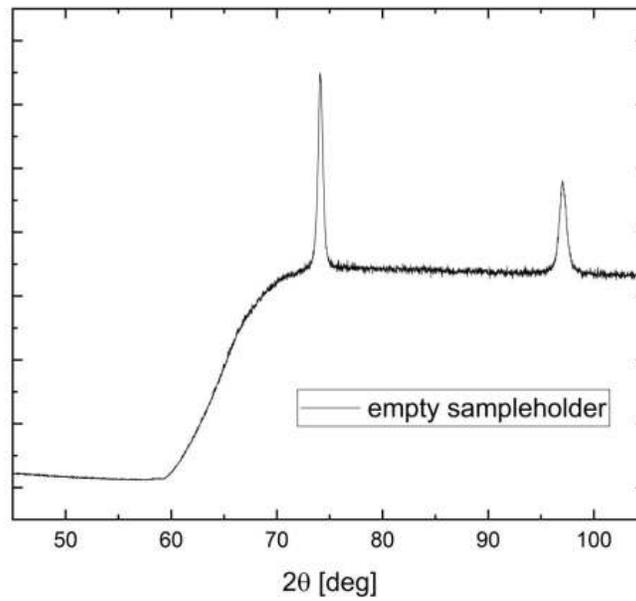


(b)

Abbildung 23: XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (Röntgen-Messung 1) im Vergleich mit Spektren der Ausgangsstoffe bzw. dem Spektrum der Phase Y_2BaCuO_5 [Erstellt von Lukas Weissitsch]

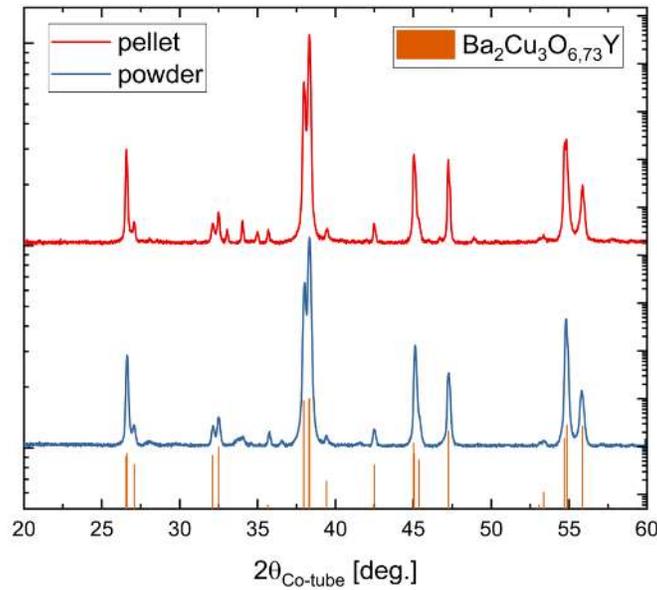


(a)

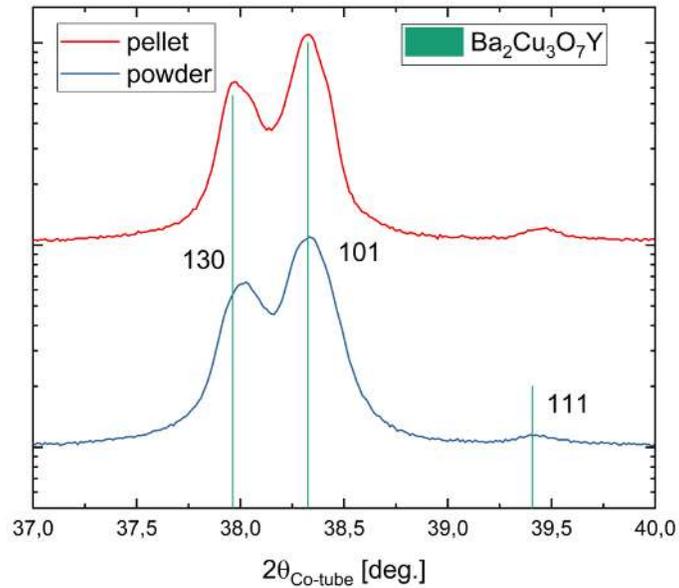


(b)

Abbildung 24: (a) XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (Röntgen-Messung 1) mit markierten Sample-holder-Peaks [Erstellt von Lukas Weissitsch]; (b) XRD-Spektrum des leeren Sample-holders [Erstellt von Lukas Weissitsch]

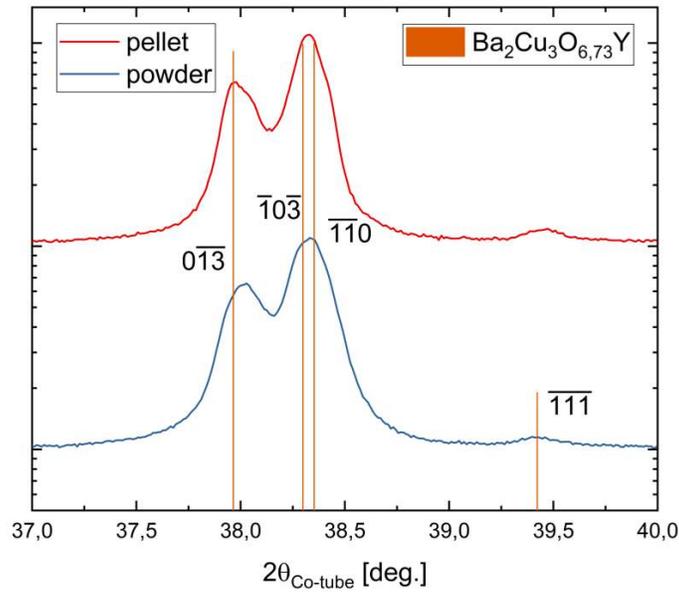


(a)

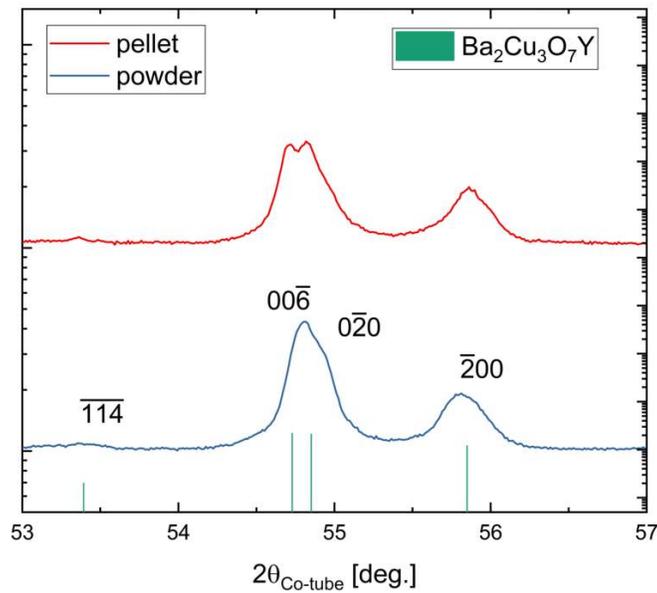


(b)

Abbildung 25: (a) XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (Röntgen-Messung 2) im Vergleich mit dem Spektrum der Phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.73}$ [Erstellt von Lukas Weissitsch]; (b) XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (Röntgen-Messung 2) im Vergleich mit dem Spektrum der Phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [Erstellt von Lukas Weissitsch]

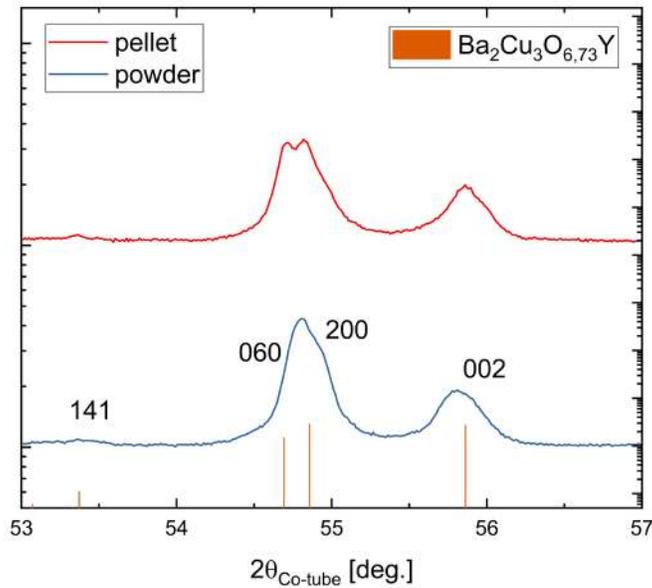


(a)

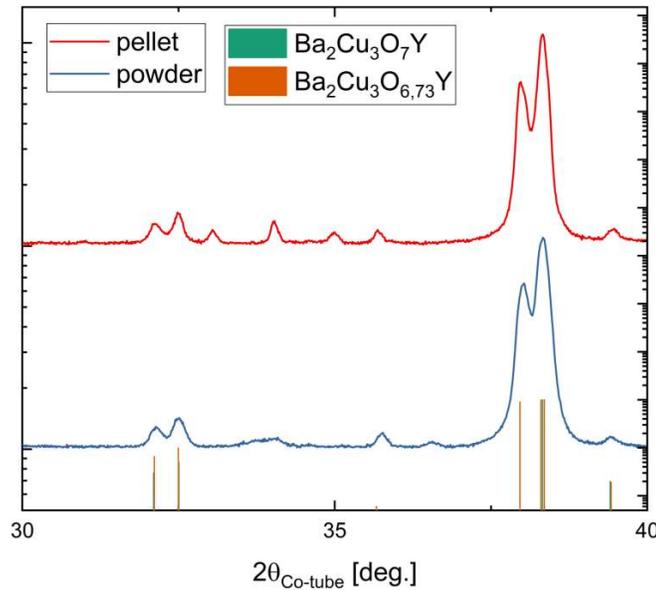


(b)

Abbildung 26: (a) XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (Röntgen-Messung 2) im Vergleich mit dem Spektrum der Phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.73}$ [Erstellt von Lukas Weissitsch]; (b) XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (Röntgen-Messung 2) im Vergleich mit dem Spektrum der Phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [Erstellt von Lukas Weissitsch]



(a)



(b)

Abbildung 27: (a) XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (Röntgen-Messung 2) im Vergleich mit dem Spektrum der Phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.73}$ [Erstellt von Lukas Weissitsch]; (b) XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (Röntgen-Messung 2) im Vergleich mit den Spektren der Phasen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.73}$ [Erstellt von Lukas Weissitsch]

nicht um Y_2BaCuO_5 , wie man Abbildung 23b entnehmen kann. Eine weitere Möglichkeit wären auch Verunreinigungen, die während des Herstellungsprozesses (im Speziellen beim Zerreiben) in die Proben gelangt sein könnten. Im Allgemeinen scheint es sich aber um Proben hoher Reinheit zu handeln. Die nicht zuordenbaren Peaks sind von geringer Anzahl und Intensität.

In den Graphen der *Röntgen-Messung 2* (Abbildungen 25a, 25b, 26a, 26b, 27a, 27b) werden die experimentellen Daten mit Literaturwerten zu YBCO mit zwei unterschiedlichen Sauerstoffgehalten (7 und 6,73) verglichen. Die XRD-Spektren dieser beiden Materialien sind jedoch ziemlich gleich, es lassen sich hiermit keine nennenswerten Aussagen über den Sauerstoffgehalt der YBCO-Proben machen.

5.5 SQUID-Magnetometrie

Mit einem SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*¹⁰⁸) können die magnetischen Eigenschaften einer Probe untersucht werden.

Legt man ein externes Magnetfeld H an ein beliebiges Objekt an, reagiert dieses – je nach Material – unterschiedlich, abhängig davon, ob sich die magnetischen Dipole entlang des angelegten Feldes ausrichten (Para- oder Ferromagnetismus) oder entgegengesetzt (Diamagnetismus). Quantitativ lässt sich dies mithilfe der Magnetisierung M beschreiben:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (52)$$

Dabei ist B die magnetische Flussdichte und μ_0 die Permeabilitätskonstante. Die dimensionslose Größe χ , genannt Suszeptibilität, ist eine Materialkonstante und bestimmt die Abhängigkeit der Magnetisierung vom Magnetfeld:

$$M = \chi H \quad (53)$$

In Kombination mit Gleichung 52 kann man eine alternative Darstellung erreichen, indem man $1 + \chi$ als relative Permeabilität μ_r schreibt:¹⁰⁹

$$B = \mu_0\mu_r H \quad (54)$$

Für Ferro- und Paramagneten gilt $\chi > 0$ (wobei der ferromagnetische Effekt wesentlich stärker ist) und für Diamagneten $\chi < 0$. Ein perfekter Supraleiter

¹⁰⁸Aviv, *SQUIDS-Superconducting Quantum Interference Devices*.

¹⁰⁹vgl. Tipler und Mosca, *Physik*, S. 895 f.

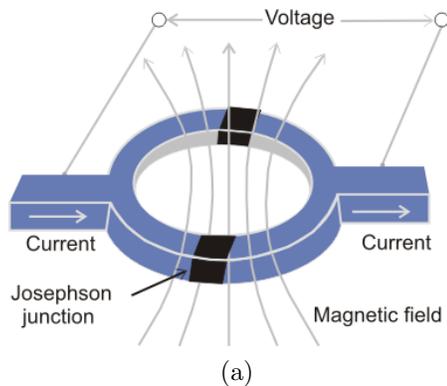


Abbildung 28: (a) Prinzip eines DC-Squids [Schill u. a., *SQUID Magnetometrie*, S. 4]; (b) SQUID-Magnetometer am Institut für Experimentalphysik der Karl-Franzens-Universität Graz [Eigene Abbildung]

ist ein idealer Diamagnet mit einer Suszeptibilität von -1 . Daher lassen die SQUID-Experimente auf die Qualität des Supraleiters rückschließen.

Die Messung läuft wie folgt ab: Als Erstes muss die Probe (bzw. ein kleiner Splitter davon) mithilfe von Watte und Garn in einem Strohhalm befestigt werden. Dieser wird dann auf den Probenhalter gesteckt und in das Magnetometer hinabgelassen.

Das verwendete SQUID des Typs MPMS XL der Marke *Quantum Design* (siehe Abbildung 28b) hat einen heliumgekühlten, supraleitenden Elektromagneten verbaut, der Flussdichten von bis zu 7 Tesla erzeugen kann.

Das Magnetfeld wird eingeschaltet und der Probenhalter wird (computergesteuert) mit einem Schrittmotor einige Zentimeter auf und ab durch mehrere supraleitende Spulenwicklungen gezogen, die Teil des Flussstromators sind. Die Spule besteht aus N Wicklungen in der Mitte und in gleichen Abständen darunter und darüber jeweils $\frac{N}{2}$ mit umgekehrtem Wicklungssinn (um Einflüsse von Störfeldern aufzuheben).

Die Probe wird nun als eine Ansammlung von infinitesimal kleinen Quadern mit der Grundfläche A und der Höhe dz gesehen. Jedes beliebige Objekt lässt sich approximiert so zerteilen, die Form der Probe spielt also keine Rolle.¹¹⁰

Die Magnetisierung ist konstant M . Daraus lässt sich das magnetische Mo-

¹¹⁰vgl. Uni Bremen, *Bestimmung des magnetischen Moments eines Magneten*.

ment m (nicht zu verwechseln mit der Masse) eines Volumenelements berechnen:¹¹¹

$$dm = M dV = M A dz \quad (55)$$

Das externe Magnetfeld ist konstant und nimmt daher keinen direkten Einfluss auf den Induktionsvorgang. Es zählt nur der Unterschied des magnetischen Flusses, der durch Einführen des Objektes entsteht:

$$\Phi = A(B - B_{ext}) = A\mu_0 H_{ext}(\mu_r - 1) = A\mu_0 M \quad (56)$$

Beim Einführen in eine Spule mit N Windungen wird eine Spannung induziert:

$$U_{ind} = \frac{d(N\Phi)}{dt} = \frac{dN}{dt}\Phi = \frac{dN}{dt}\mu_0 M A \quad (57)$$

Man bezeichne die Anzahl der Windungen pro Längeneinheit als ρ_N .

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dz} \frac{dz}{dt} = \rho_N \frac{dz}{dt} \quad (58)$$

Dies wird in Gleichung 57 eingesetzt. In Kombination mit Gleichung 55 ergibt sich:

$$SU_{ind} = \rho_N \frac{dz}{dt} \mu_0 M A = \frac{\mu_0 \rho_N dm}{dt} \quad (59)$$

Es wird über die Zeit integriert:

$$\int U_{ind} dt = \int \mu_0 \rho_N dm = \mu_0 \rho_N m \quad (60)$$

Da die Wicklungen supraleitend sind, kann an ihnen keine Spannung anliegen. Es wird sofort ein Dauerstrom angeworfen. Diese Stromänderung führt aufgrund der Eigeninduktivität L_{ges} der Wicklungen (genauer genommen des gesamten Flusstransformators) zu einer entsprechenden Gegenspannung, welche U_{ind} exakt kompensiert.¹¹²

$$\int U_{ind} dt = \int L_{ges} dI = L_{ges} I \quad (61)$$

Dieser Strom ist also direkt proportional zum magnetischen Moment der Probe. Über den Flusstransformator wird er im DC-SQUID gemessen. Dieser ist

¹¹¹vgl. Tipler und Mosca, *Physik*, S. 895.

¹¹²vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 453.

notwendig, weil das SQUID selbst, um funktionsfähig zu sein, keine zu große Induktivität haben darf, jene aber proportional zum Umfang zunimmt. Bei einem derart kleinen Durchmesser kann man jedoch keine handlichen Proben vermessen. Der Flusstransformator ist ein in sich geschlossener, supraleitender Stromkreis, bestehend aus einer „Empfängerspule“ mit der Induktivität L_1 sowie einer Sekundärspule mit der Induktivität L_2 , die den magnetischen Fluss in das SQUID einkoppelt. Das SQUID selbst hat die Induktivität L_s und die Verbindungsstücke zwischen den beiden Spulen L_3 . Der eingekoppelte Fluss Φ_s beträgt

$$\Phi_s = M_{2s}I \quad (62)$$

M_{2s} ist dabei die Gegeninduktivität zwischen der Sekundärspule und dem SQUID. Sie lässt sich wie folgt berechnen:

$$M_{2s} = \alpha\sqrt{L_2L_s} \quad (63)$$

α ist die Kopplungskonstante. Im Idealfall (ohne Streuverluste) nimmt sie den Wert 1 an.

$$\Phi_s = I\alpha\sqrt{L_2L_s} \quad (64)$$

In Kombination mit den Gleichungen 60 und 61 sowie unter Verwendung von $L_{ges} = L_1 + L_2 + L_3$:¹¹³

$$\Phi_s = m\mu_0\rho_N\alpha\frac{\sqrt{L_2L_s}}{L_1 + L_2 + L_3} \quad (65)$$

Dieser magnetische Fluss Φ_s kann nun am SQUID mit sehr hoher Präzision – bis auf ein magnetisches Flussquantum genau – gemessen werden. Grundsätzlich besteht das SQUID aus einem supraleitenden Ring. Ändert sich der Fluss durch diesen Ring, wird ein Dauerstrom angeworfen (siehe Abschnitt 3.2). In den Ring sind zwei sogenannte Josephson-Tunnelkontakte eingebaut (siehe Abbildung 28a). Damit ein Tunnelstrom fließen kann, muss eine Spannung an diesen Kontakten anliegen. Diese Spannung wird gemessen, aus ihr können dann der Dauerstrom, der magnetische Fluss sowie in Folge das magnetische Moment der Probe berechnet werden.

Die Software gibt das magnetische Moment m in der Einheit emU (Electromagnetic Units) und das magnetische Feld H in der Einheit Oe (Oersted) aus. Aus diesen Messwerten soll die (dimensionslose) Suszeptibilität χ errechnet

¹¹³vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 453.

werden. Als Erstes werden die Messwerte in SI-Einheiten umgewandelt.¹¹⁴ $1Oe \equiv \frac{10^3}{4\pi} Am^{-1}$ und $1emU \equiv 10^{-3} Am^2$. Des Weiteren gilt Gleichung 53 sowie (siehe Gleichung 55):

$$M = \frac{m}{V} = \frac{m\rho}{m_{Probe}} \quad (66)$$

Dabei sind ρ die Dichte und m_{Probe} die Masse der Probe. Daraus folgt:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{m\rho}{Hm_{Probe}} \quad (67)$$

Berücksichtigt man die Umrechnungsfaktoren in SI-Einheiten:

$$\chi = \frac{m \cdot 10^{-3} \cdot \rho}{H \cdot \frac{10^3}{4\pi} m_{Probe}} = \frac{10^{-6}}{4\pi} \frac{m\rho}{Hm_{Probe}} \quad (68)$$

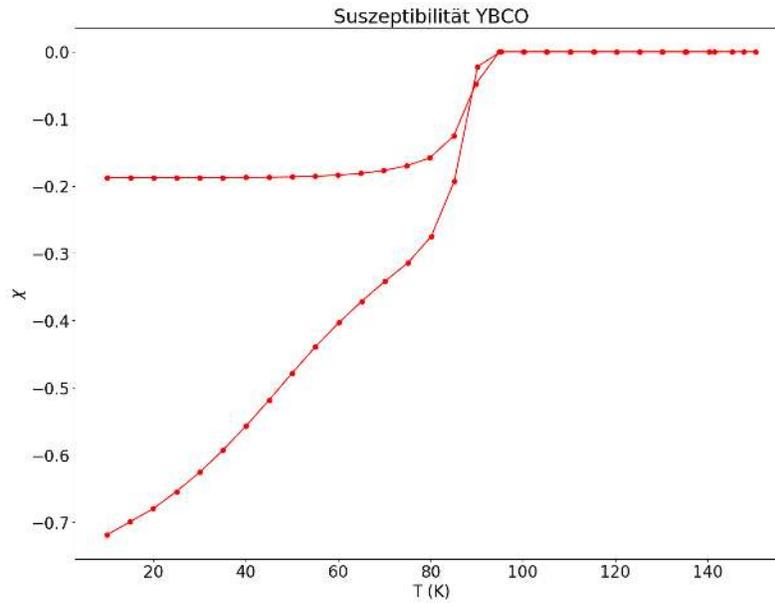
Es wurden zwei unterschiedliche Arten von Messungen durchgeführt, mit konstantem Magnetfeld bei variabler Temperatur (Abbildungen 29a, 29b, 30a, 30b) und mit variablem Magnetfeld bei konstanter Temperatur (Abbildungen 31a, 31b, 32a, 32b). Zu welchen Zeitpunkten im Herstellungsprozess die Messungen durchgeführt wurden, ist aus den Abbildungsbeschriftungen und Abbildung 7 ersichtlich.

Auf der Ordinate aller Graphen ist die Suszeptibilität aufgetragen. Diese wurde nach der oben beschriebenen Methode aus dem magnetischen Moment berechnet.

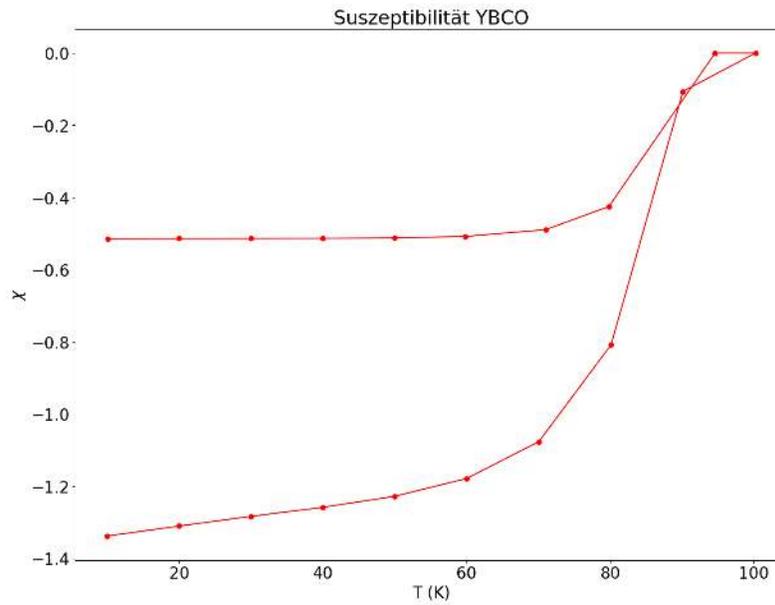
Die Kurven mit variabler Temperatur wurden folgendermaßen erstellt: Als Erstes wird die Probe ohne externes Magnetfeld auf 10K abgekühlt (ZFC – *Zero Field Cooled*). Ist diese Temperatur erreicht, wird das magnetische Feld (100 Oe) eingeschaltet. Danach wird sie auf eine Temperatur oberhalb von T_c erwärmt und dabei werden mehrere Messpunkte aufgenommen. Danach folgt eine erneute Abkühlung auf 10K (wieder mit einer Aufnahme von Messpunkten verbunden), das Feld bleibt jedoch eingeschaltet (FC – *Field Cooled*).

Qualitativ lassen sich die Graphen in eine untere und eine obere Kurve unterteilen. Die untere und in der Messung erste Kurve vermisst den Shielding-Effekt. Das Feld wird erst eingeschaltet, wenn das YBCO bereits im supraleitenden Zustand ist. Aufgrund des Nicht-Vorhandenseins des elektrischen

¹¹⁴vgl. IEEE Magnetics, *Magnetic Units*.

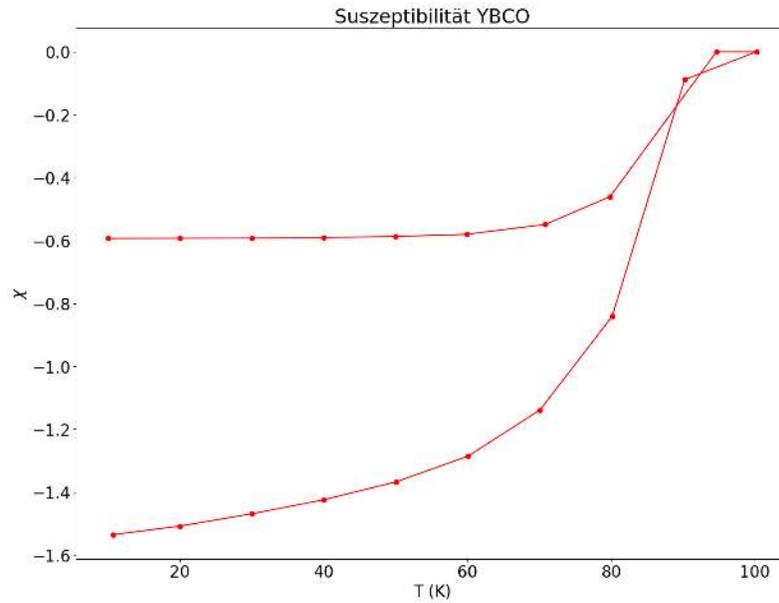


(a)

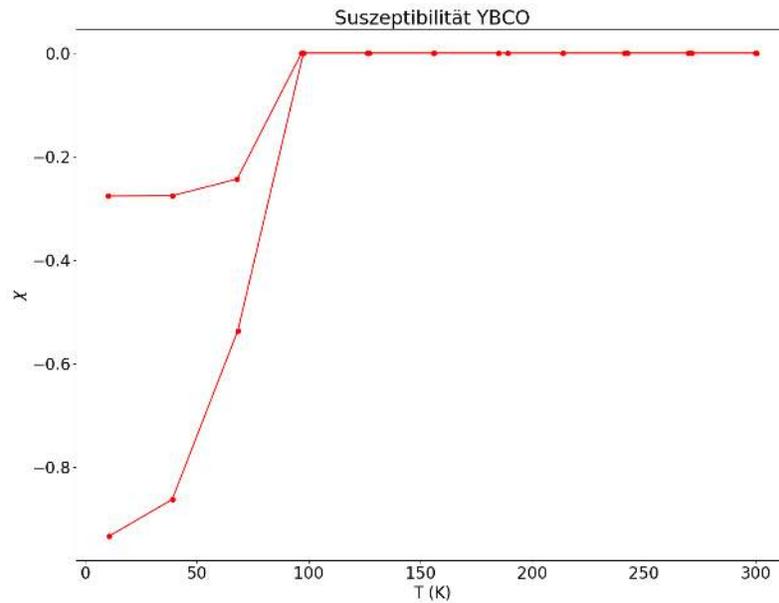


(b)

Abbildung 29: (a) Squid-Messung einer meiner YBCO-Proben bei einem konstanten Feld von 100 Oersted und variabler Temperatur (Squid-Messung 1) [Eigene Abbildung]; (b) Squid-Messung einer meiner YBCO-Proben bei einem konstanten Feld von 100 Oersted und variabler Temperatur (Squid-Messung 2) [Eigene Abbildung]

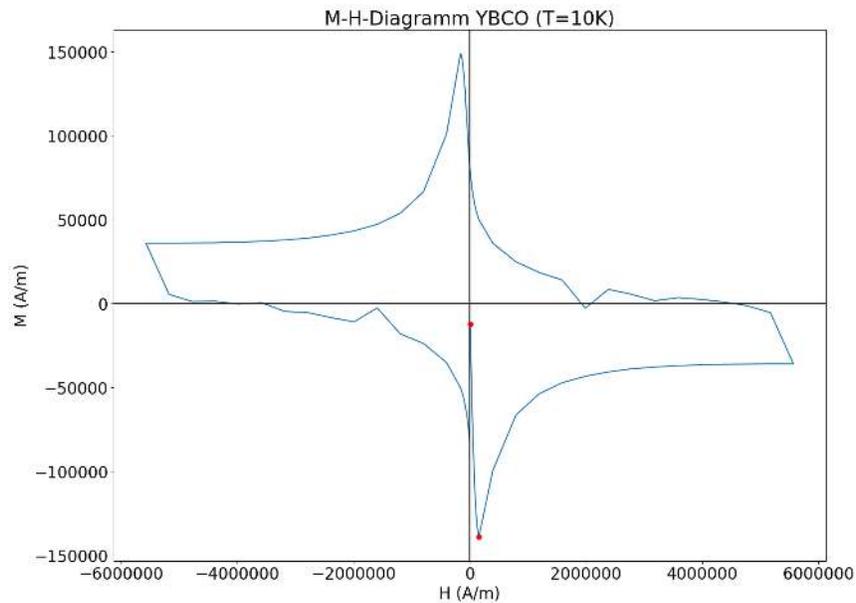


(a)

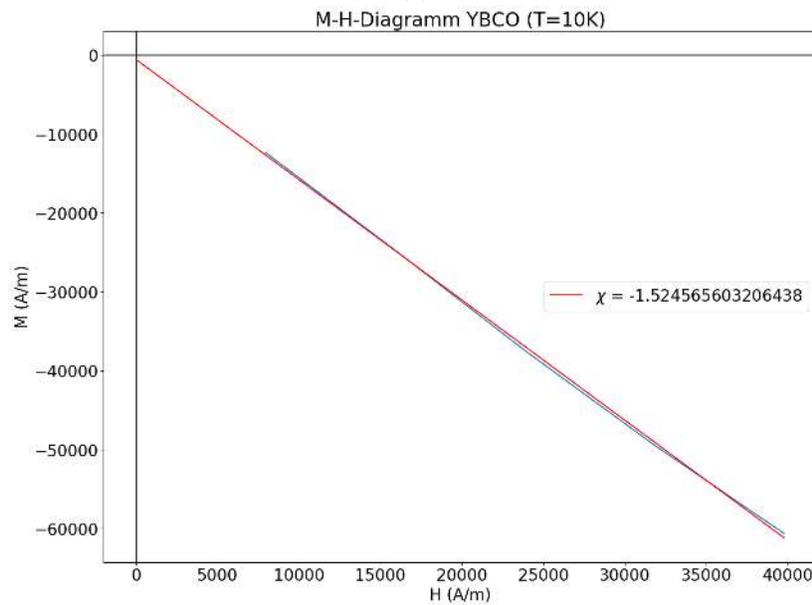


(b)

Abbildung 30: (a) Squid-Messung einer meiner YBCO-Proben bei einem konstanten Feld von 100 Oersted und variabler Temperatur (Squid-Messung 3) [Eigene Abbildung]; (b) Squid-Messung einer meiner YBCO-Proben bei einem konstanten Feld von 100 Oersted und variabler Temperatur (Squid-Messung 4) [Eigene Abbildung]

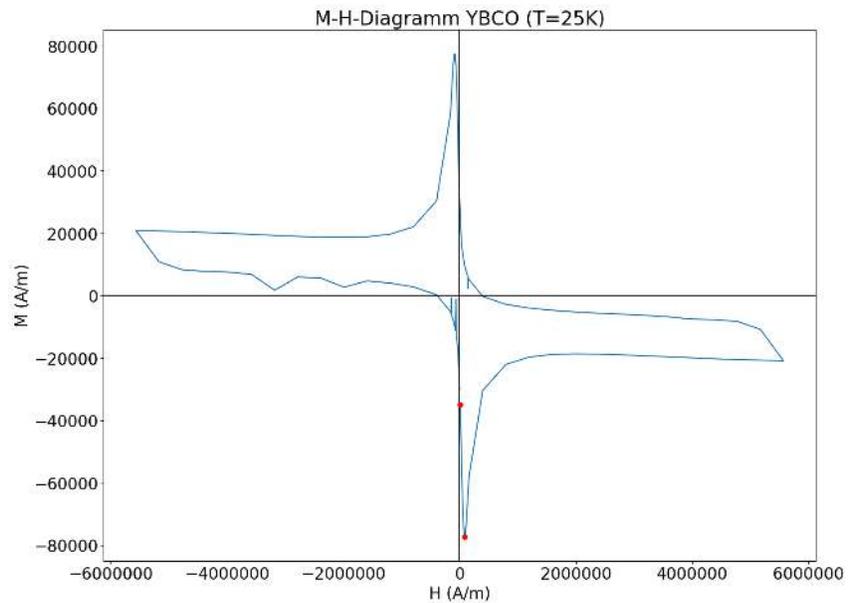


(a)

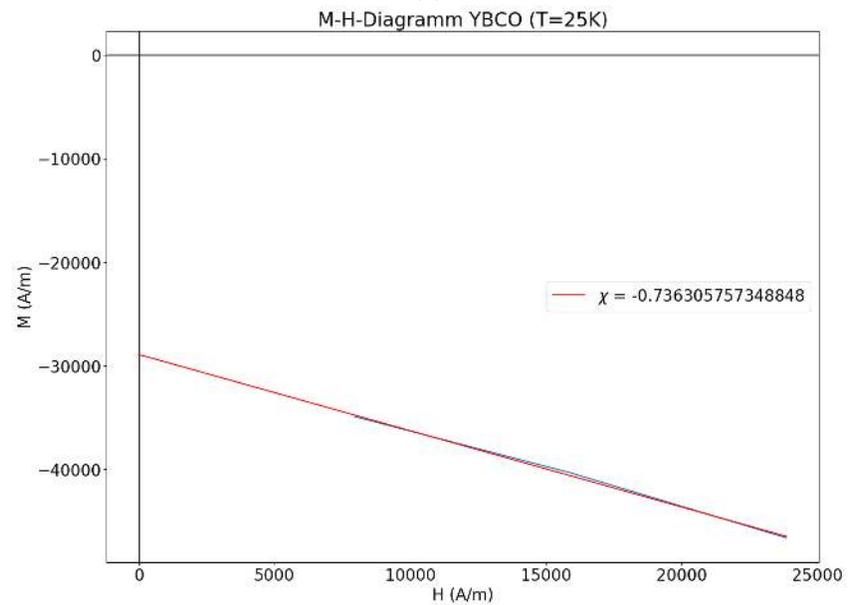


(b)

Abbildung 31: (a) Squid-Messung einer meiner YBCO-Proben bei einer konstanten Temperatur von 10K und variablem Feld (Squid-Messung 4) [Eigene Abbildung]; (a) Regressionsgerade bei kleinem externem Feld (Squid-Messung 4) [Eigene Abbildung]



(a)



(b)

Abbildung 32: (a) Squid-Messung einer meiner YBCO-Proben bei einer konstanten Temperatur von 25K und variablem Feld (Squid-Messung 4) [Eigene Abbildung]; (a) Regressionsgerade bei kleinem externem Feld (Squid-Messung 4) [Eigene Abbildung]

Widerstandes bildet sich also eine supraleitende Hülle, die das Magnetfeld komplett aus dem Inneren der Probe verdrängt. Die Suszeptibilität ist negativ und betragsmäßig größer als bei der oberen der beiden Kurven, die den Meißner-Effekt ausmisst. Dort wird die Probe bei eingeschaltetem Magnetfeld gekühlt, daher kann das Magnetfeld in nicht supraleitende Bereiche der Probe (beispielsweise Verunreinigungen und Poren) eindringen und dort eingeschlossen werden. Es wird weniger stark aus der Probe herausgedrängt als beim Shielding-Effekt. Die Suszeptibilität ist negativ, aber betragsmäßig kleiner. Bei Temperaturen oberhalb von T_c ist die Suszeptibilität trivialerweise annähernd Null.

Es lässt sich eine Verbesserung der Qualität im Laufe des Herstellungsprozesses erkennen: Im Verlauf von Abbildung 29a über 29b zu 30a werden die Kurven in der Gegend des supraleitenden Übergangs immer steiler und die minimale Suszeptibilität sinkt. Abbildung 30b zeigt eine Verschlechterung des Supraleiters, da bei einem Sintervorgang die Sauerstoffflasche leer geworden war. Dies musste durch weitere Sintervorgänge mit Sauerstoff korrigiert werden.

An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass die Suszeptibilität hier -1 nicht unterschreiten dürfte. Dies würde bereits einem idealen Supraleiter entsprechen. In den Graphen sind teilweise kleinere Suszeptibilitäten abzulesen. Der Grund dafür ist die verwendete Berechnungsmethode, der der Literaturwert der Dichte von kristallinem YBCO zugrunde liegt. Meine Proben sind – wie es aussieht – merkbar weniger dicht, vermutlich aufgrund der Poren. Man hätte dies durch die separate Messung der Dichte für jede Probe korrigieren können, die Suszeptibilitäten dienen hier aber als Vergleichswerte, haben daher keine sehr große Bedeutung. Man könnte die Skalen der Ordinaten auch anders normieren: Bei der tiefsten Temperatur von 10K sollte die Suszeptibilität (an der unteren Kurve) ziemlich nahe bei -1 liegen. Aufgrund des Shielding-Effekts bildet sich, unabhängig von der Qualität des Supraleiters, eine supraleitende Hülle, die das Feld beinahe vollständig nach außen abschirmt.

Das Verhältnis der Suszeptibilitäten zwischen der unteren und der oberen Kurve kann zur Abschätzung des supraleitenden Volumensanteils herangezogen werden, daa beim Shielding-Effekt das Magnetfeld aus dem gesamten Volumen verdrängt wird, beim Meißner-Effekt nur aus den tatsächlich supraleitenden Regionen. Dieser Anteil bewegt sich bei den Abbildungen 29a,

29b und 30a im Bereich von in etwa 30-40%. Auch dies lässt sich – in Anbetracht dessen, dass es sich laut XRD-Analyse und Raman-Spektroskopie um sehr reines $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ handelt – nur durch einen hohen Volumsanteil an Poren erklären.

Die Kurven stimmen qualitativ mit jenen aus der Literatur gut überein.¹¹⁵

Des Weiteren wurden die Hysteresekurven bei 10K und 25K gemessen, indem das Magnetfeld bei konstanter Temperatur von -5 bis 5T variiert wurde (Abbildungen 31a und 32a). Auch sie sind mit der Literatur vergleichbar.¹¹⁶

Bei sehr kleinen Magnetfeldern verläuft die Magnetisierung annähernd linear, bevor zu hohe Felder zum teilweisen Zusammenbruch der Supraleitung führen. In den Abbildungen 31b und 32b wurde jeweils in das erste Viertel der Strecke zwischen den beiden roten Punkten aus Abbildung 31a und 32a gezoomt und eine Regressionsgerade gelegt. Die Steigung entspricht der Suszeptibilität. Dieser Wert kann auch hier aufgrund der Poren -1 unterschreiten. Bei 10K sollte er ungefähr bei -1 liegen. Es lässt sich ein starker (betragsmäßiger) Abfall der Suszeptibilität zwischen den Messungen bei 10K und 25K erkennen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass diese Messung nach dem Sintervorgang durchgeführt wurde, als der Sauerstoff zu knapp war. Durch das Sauerstoffdefizit entstehen Bereiche mit sehr niedrigen Sprungtemperaturen.

5.6 High Pressure Torsion

High Pressure Torsion (HPT) bezeichnet eine Technik, bei der eine Probe gleichzeitig mit einer Druck- und einer Torsionskraft belastet wird.¹¹⁷ Dies wurde von Lukas Weissitsch am Institut für Materialphysik in Leoben mit meinen YBCO-Proben durchgeführt. Bei der Untersuchung und Bearbeitung von Metallen ist dies ein gängiges Verfahren; auch Niob-Supraleiter wurden auf diese Weise bereits untersucht.¹¹⁸ Die Anwendung von HPT bei Kera-

¹¹⁵vgl. Rodriguez und Lazo, “Synthesis of YBCO superconductor by the method of combustion reaction in solution”.

¹¹⁶Çelebi u. a., “Determination of the material parameters of a melt-textured YBCO superconductor by DC magnetization analysis”.

¹¹⁷vgl. Zhilyaev und Langdon, “Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications”.

¹¹⁸vgl. Nishizaki u. a., “Superconducting properties in bulk nanostructured niobium prepared by high-pressure torsion”.

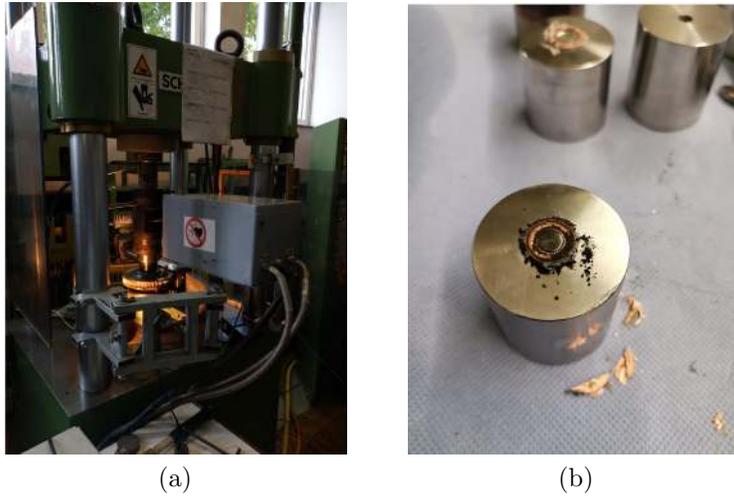


Abbildung 33: (a) Verwendetes HPT-Device [Lukas Weissitsch]; (b) HPT-komprimiertes Pulver (HPT 2) [Lukas Weissitsch]

miken ist aufgrund der Sprödigkeit des Materials deutlich schwieriger, aber machbar.¹¹⁹ Solche Experimente an YBCO-Supraleitern durchzuführen, ist besonders interessant, da solche Untersuchungen bislang noch nicht vorgenommen wurden und es dazu also auch keine Literatur gibt. Weiterführende Messreihen sind in Planung, hier soll aber nur ein Überblick über die Methode gegeben werden.

Es werden zwei unterschiedliche Proben präpariert: einerseits ein Pellet (HPT 1, siehe Abbildung 7), und andererseits wird YBCO-Pulver im HPT-Gerät gepresst (HPT 2). Der verwendete Druck beträgt 5GPa. Diese Proben werden mit unterschiedlichen experimentellen Methoden charakterisiert (XRD, REM, EDX, Raman und SQUID).

5.6.1 XRD-Analyse

Die XRD-Analyse kann einen guten Überblick über die Zusammensetzung eines Materials geben (siehe Kapitel 5.4), daher wird sie auch hier wieder angewandt – sowohl am präparierten Pulver (Abbildung 35) als auch am präparierten Pellet (Abbildung 36). Außerdem liegen Vergleichsmessungen

¹¹⁹vgl. Edalati u. a., “Application of High-Pressure Torsion to WC Co Ceramic-Based Composites for Improvement of Consolidation, Microstructure and Hardness”.

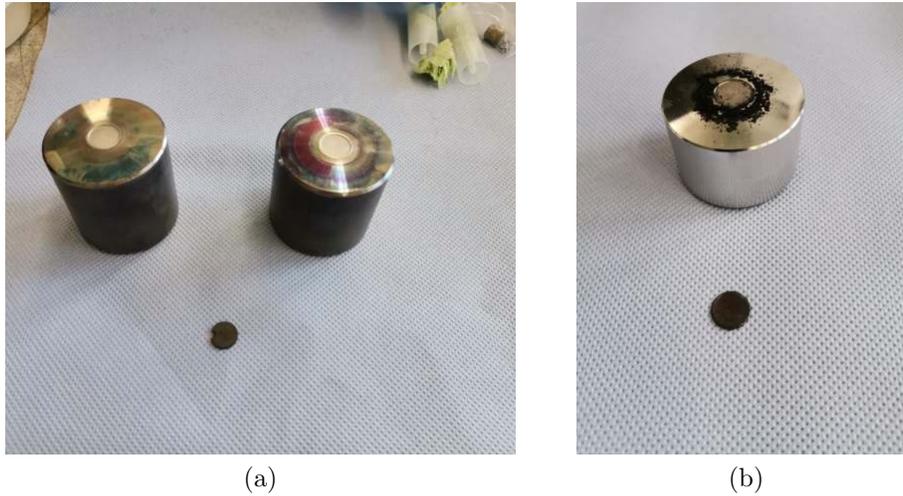


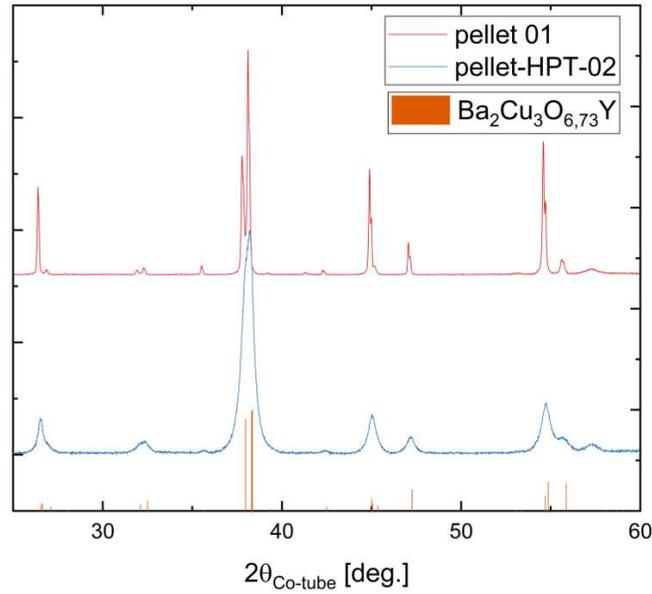
Abbildung 34: (a) Eines meiner YBCO-Pellets vor HPT (HPT 1) [Lukas Weissitsch]; (b) HPT-komprimiertes Pellet (HPT 1) [Lukas Weissitsch]

der beiden unbearbeiteten Proben vor. Die Vergleichsmessungen weisen erwartungsgemäß immer noch eine hohe Ähnlichkeit mit den Literaturwerten für $YBa_2Cu_3O_{6,73}$ auf.^{120,121,122} Bei den HPT-präparierten Proben haben sich die Positionen der Peaks nicht merkbar verändert, es scheint sich also immer noch um reines YBCO zu handeln. Es muss aber beachtet werden, dass unterschiedliche YBCO-Phasen bei der XRD-Analyse oft nicht unterschieden werden können; $YBa_2Cu_3O_7$ hat beispielsweise annähernd dieselben Peaks, obwohl der unterschiedliche Sauerstoffgehalt für die Supraleitung eine große Rolle spielt. Abgesehen von den Positionen der Peaks muss auch noch deren Breite verglichen werden. Nach der HPT-Präparation ist diese sowohl beim Pulver als auch beim Pellet deutlich gestiegen. Das lässt sich mit einer Veränderung der zuvor im Großen und Ganzen einheitlichen Kristallstruktur erklären. Nach der Bearbeitung streuen die Gitterabstände stärker um den Mittelwert, es liegt also nicht mehr überall genau dieselbe Phase vor, sondern es haben sich auch ähnliche Strukturen mit geringfügig anderen Gitterabständen gebildet.

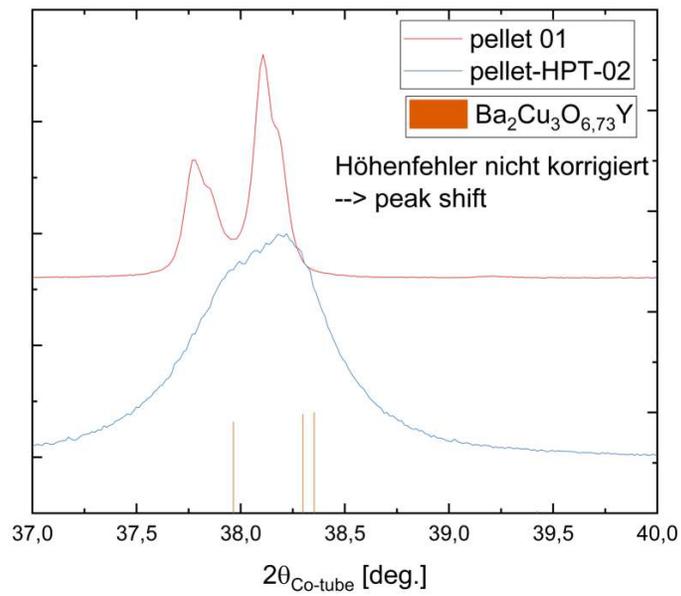
¹²⁰vgl. Villars und Cenzual, *Ba2Cu3YO7 Crystal Structure: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition - 2012" in SpringerMaterials.*

¹²¹vgl. Villars und Cenzual, *Search by Element.*

¹²²vgl. Crystallography Open Database, *Open-access collection of crystal structures of organic, inorganic, metal-organics compounds and minerals, excluding biopolymers.*

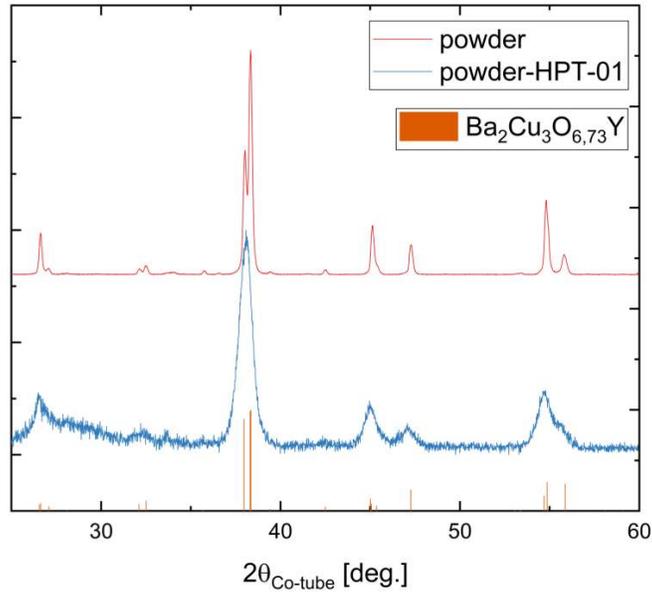


(a)

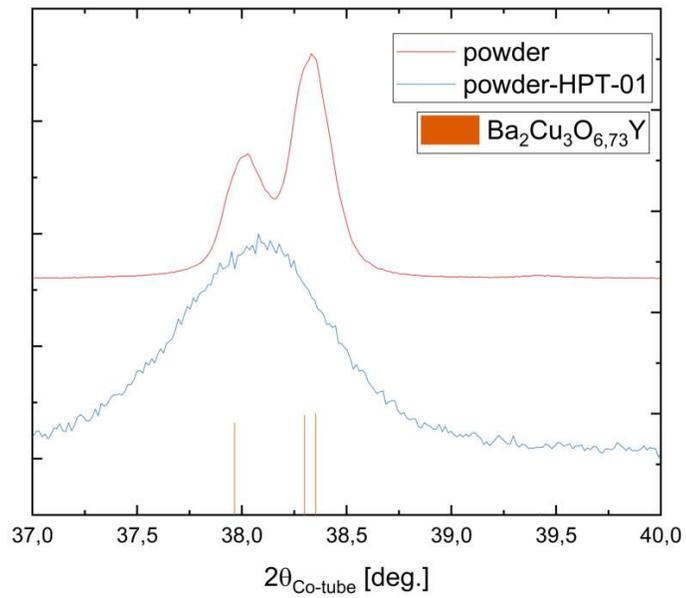


(b)

Abbildung 35: XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (HPT 1) [Erstellt von Lukas Weissitsch]



(a)



(b)

Abbildung 36: XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (HPT 2) [Erstellt von Lukas Weissitsch]

5.6.2 Rastertunnelmikroskop

Die Funktionsweise des Rastertunnelmikroskops beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Wird eine feine Nadel circa einen Nanometer an die zu untersuchende Probe herangeführt, kann diese Lücke von den Elektronen überwunden werden. Dadurch entsteht ein Tunnelstrom, der gemessen werden kann. Dieser steigt exponentiell mit abnehmender Distanz. Mit einem Piezo kann die Nadel in der Höhe verstellt werden, sodass der Strom konstant bleibt. Auf diese Art und Weise kann die Probe abgerastert und ein Höhenprofil beziehungsweise mikroskopisches Bild erstellt werden.¹²³

Die beiden oberen Bilder in Abbildung 37a zeigen einen Ausschnitt von in etwa 300 Mikrometern, die beiden unteren von etwa 70 Mikrometern. Abbildung 37b zeigt einen noch stärker vergrößerten Ausschnitt von circa 12 Mikrometern. Die Kennzeichnungen in den linken oberen Ecken (r0 oder r3) geben an, an welcher Position der HPT-präparierten Probe das Bild aufgenommen wurde (in der Mitte bei einem Radius von 0mm oder fast am Rand bei einem Radius von 3mm). Je weiter außen, desto stärker ist die Verformung durch die Torsion. Nach der Präparation liegen sowohl grobkörnige als auch feinkörnige Partikel vor, wie man in Abbildung 37b sehen kann.

5.6.3 EDX-Analyse

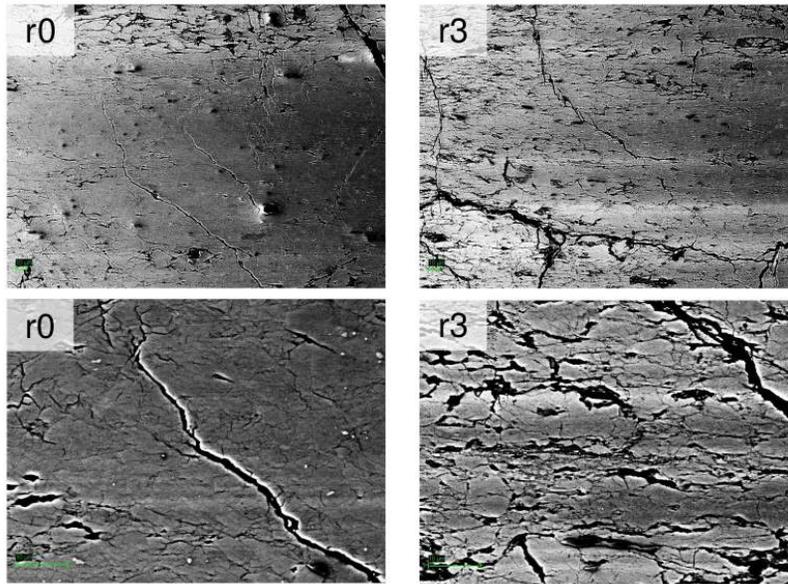
Die Elektronen, die im Elektronenmikroskop mithilfe einer Spannung beschleunigt werden, stoßen andere Elektronen aus den kernnahen Schalen der Atome in der Probe heraus. Diese Lücken werden nun wieder gefüllt, indem Elektronen aus höheren Schalen in kernnähere Schalen zurückfallen. Dabei wird Energie in Form von Röntgenstrahlung freigesetzt. Jede Wellenlänge kann einer bestimmten Atomsorte zugeordnet werden, daher lässt sich aus dem Spektrum die atomare Zusammensetzung bestimmen.¹²⁴

Abbildung 38a zeigt das Vorkommen von Yttrium, Barium, Kupfer und Sauerstoff in einer der präparierten Proben in unterschiedlichen Farben. Die Abbildungen 38b und 39 zeigen das Vorkommen von Sauerstoff, Yttrium, Barium, Kupfer und Magnesium in einzelnen Bildern.

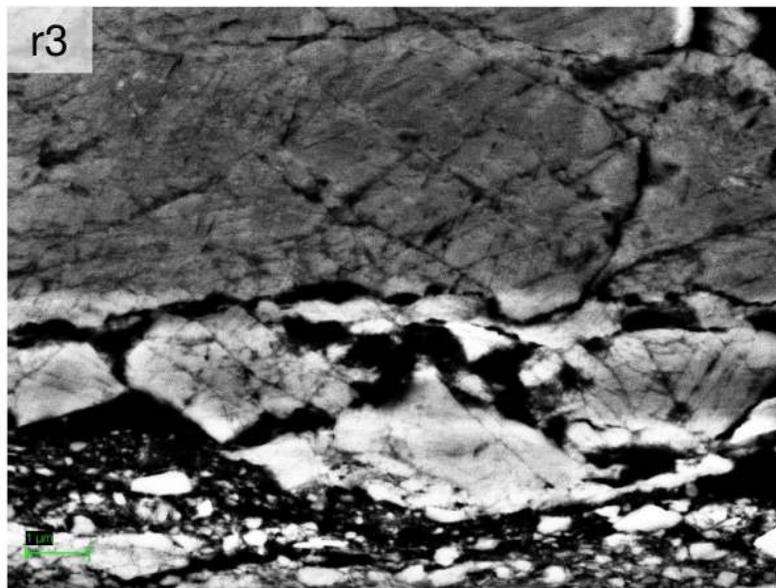
Es lässt sich erkennen, dass Barium und Kupfer eher gleichmäßig verteilt sind, während Sauerstoff und Yttrium stellenweise konzentrierter vorliegen.

¹²³vgl. Spektrum der Wissenschaft, *Rastertunnelmikroskop*.

¹²⁴vgl. Universitätsklinikum Aachen, *Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)*.



(a)



(b)

Abbildung 37: REM-Aufnahme einer meiner YBCO-Proben (HPT 2) [Erstellt von Lukas Weissitsch]

Peak (cm ⁻¹)	Zugeordnete Schwingungsmoden von $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
143	A_g -Mode von Barium
339	A_g -Mode des Sauerstoffes in den CuO_2 -Ebenen
501	A_g -Mode des <i>apical oxygen</i>
595	B_{2g} -Mode des Sauerstoffes in den CuO_2 -Ebenen
576	B_{3g} -Mode des Sauerstoffes in den CuO_2 -Ebenen
204	Verunreinigung

Tabelle 3: Zuordnung der Schwingungsmoden $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ zu den Raman-Messwerten der HPT-deformierten Probe [Eigene Tabelle]

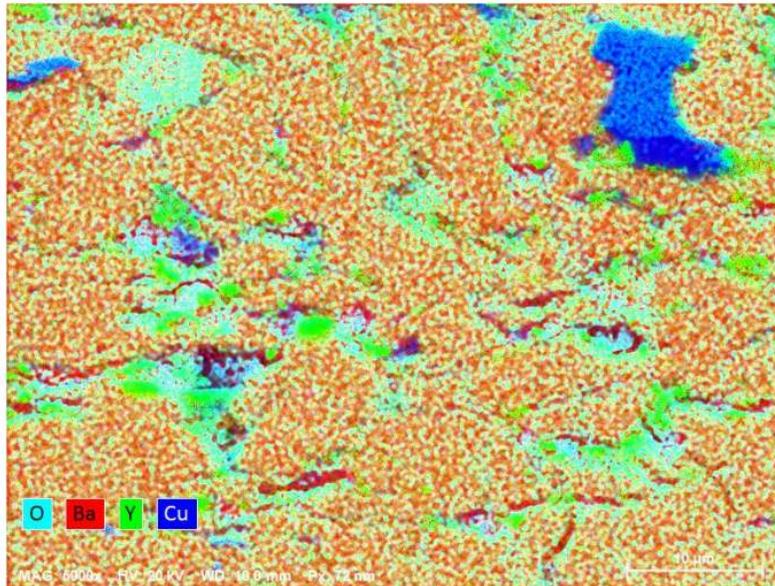
Der deutliche blaue Fleck rechts oben in Abbildung 39b (Cu) scheint ein Rest des Ausgangsstoffes Kupfersulfat zu sein. Dass an dieser Stelle auch Sauerstoff konzentriert vorhanden ist (siehe Abbildung 38b), aber überhaupt kein Yttrium oder Barium (siehe Abbildung 39a), unterstützt diese Vermutung.

Der Fleck mit hoher Magnesium-Konzentration (siehe Abbildung 39b) ist eine oberflächliche Verunreinigung.

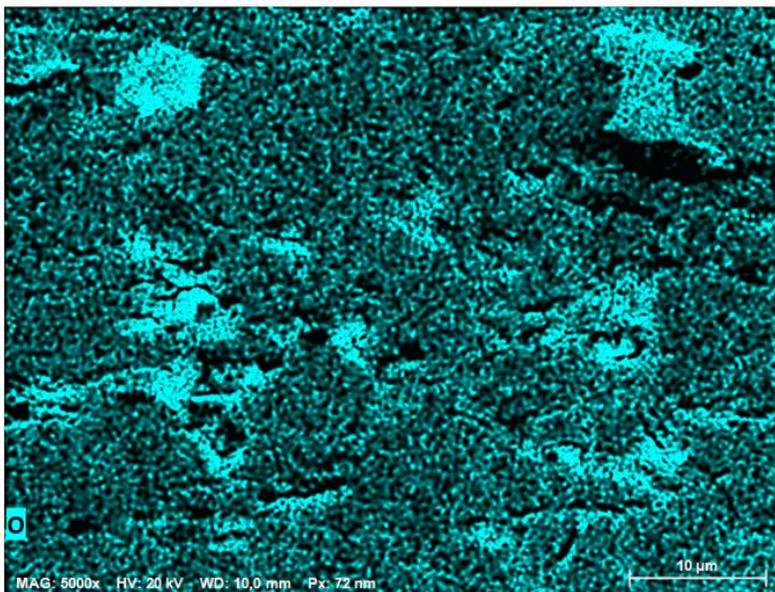
5.6.4 Raman-Spektroskopie

Wie durch die XRD-Analyse erhält man auch durch ein Raman-Spektrum entscheidende Informationen über die Struktur einer Probe (siehe Kapitel 5.3). Das Spektrum der aus YBCO-Pulver im HPT-Verfahren präparierten Probe (HPT 2) ist in Abbildung 40 zu sehen. Die Peaks sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Es gibt keinen nennenswerten Unterschied zum Raman-Spektrum der unbearbeiteten Probe (siehe Abbildung 17). Einige Peaks sind leicht verschoben, dies könnte aber auch in den Rahmen der Messgenauigkeit fallen. Der Peak bei circa 500 Wellenzahlen hat sich nicht bewegt, es ist also auch der Sauerstoffgehalt gleich geblieben (siehe Abbildung 19b).

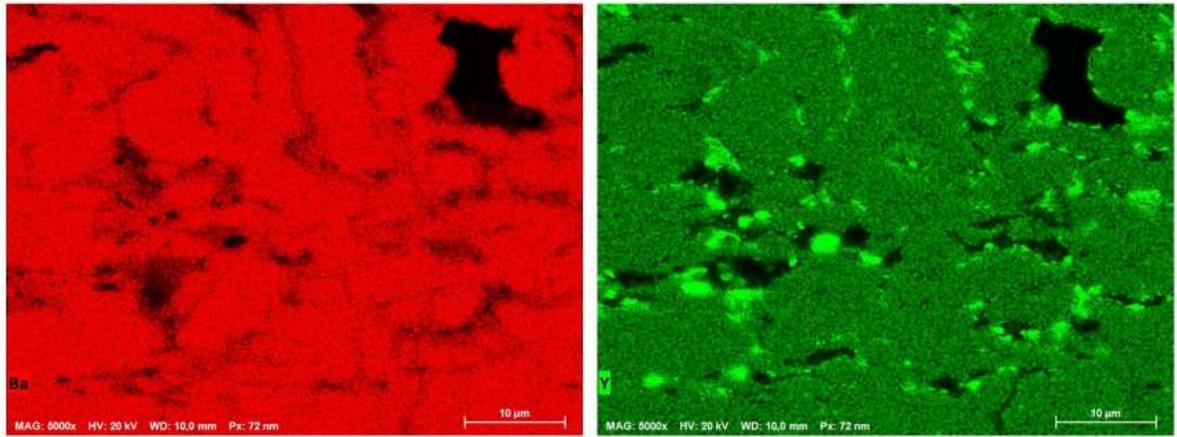


(a)

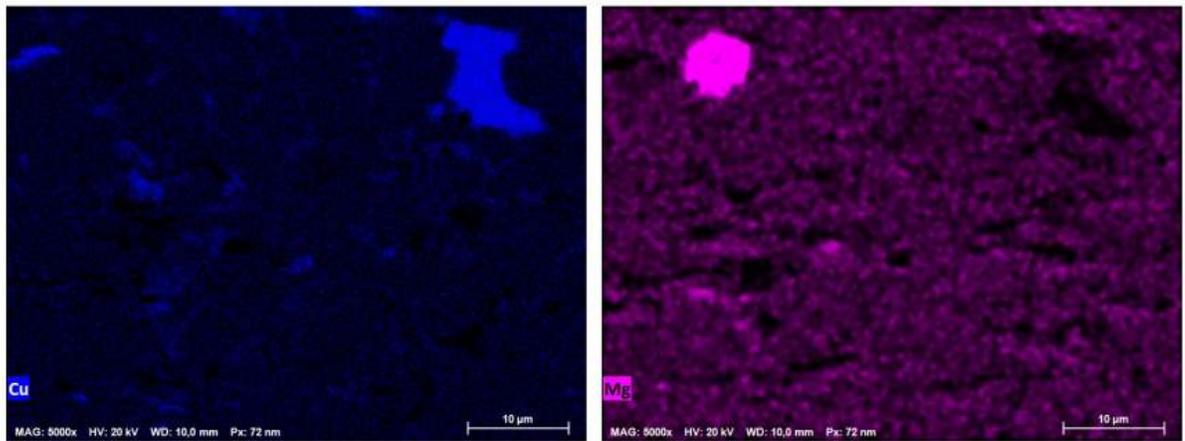


(b)

Abbildung 38: EDX-Aufnahme einer meiner YBCO-Proben (HPT 2) [Erstellt von Lukas Weissitsch]



(a)



(b)

Abbildung 39: EDX-Aufnahme einer meiner YBCO-Proben (HPT 2) [Erstellt von Lukas Weissitsch]

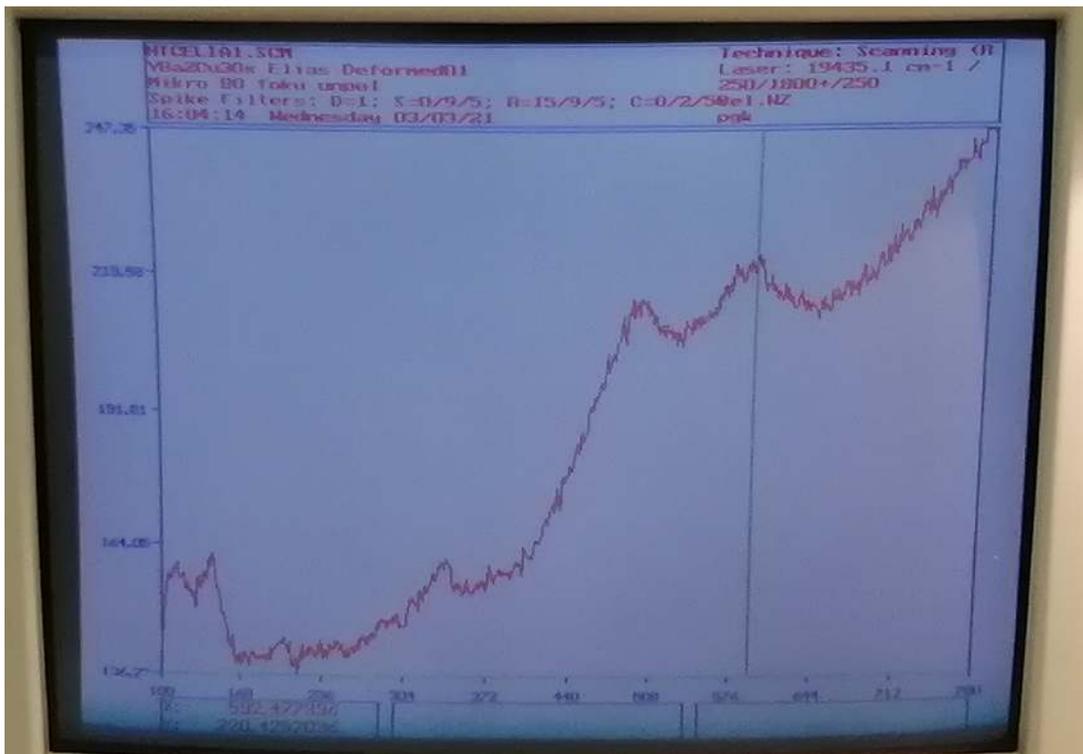
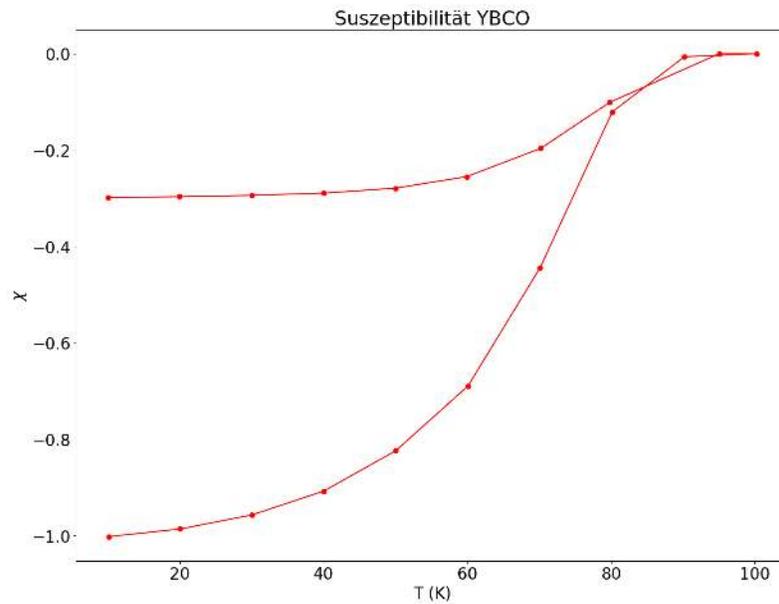


Abbildung 40: Raman-Messung einer mit HPT bei 5GPa deformierten YBCO-Probe (HPT 2) [Eigene Abbildung]

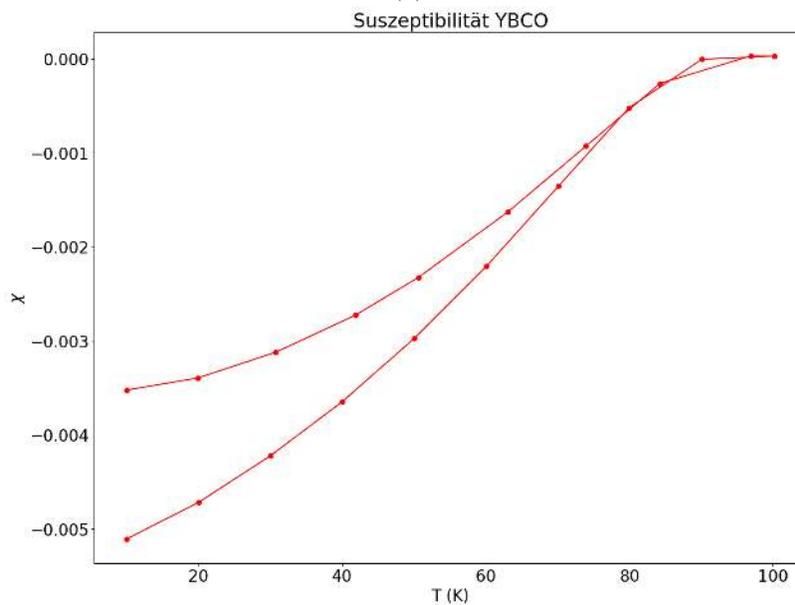
5.6.5 SQUID-Magnetometrie

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften ist für die Charakterisierung einer supraleitenden Probe unumgänglich, daher wird die HPT-deformierte Probe auch im SQUID (siehe Kapitel 5.5) vermessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 41b zu sehen. Abbildung 41a zeigt das Ergebnis einer Messung direkt vor der Präparation im HPT-Verfahren. Es lässt sich schön erkennen, dass zu diesem Zeitpunkt – nach genügend Sintervorgängen – die Dichte der Probe bereits ziemlich genau dem Literaturwert entspricht. Andernfalls läge das Minimum der Suszeptibilität unterhalb von -1. Die FC-Kurve liegt aber immer noch deutlich oberhalb der ZFC-Kurve, was auf Poren oder nicht supraleitende Einschlüsse hinweist.

Nach der Präparation durch HPT liegt das Minimum der Suszeptibilität bei -0,005. Die supraleitenden Eigenschaften wurden also durch die Veränderung der Kristallstruktur – die auch durch die breiteren Peaks bei der XRD-Analyse zu erkennen war – stark reduziert, sind aber immer noch eindeutig vorhanden. Außerdem liegt die FC-Kurve wesentlich näher bei der ZFC-Kurve. Die immer noch supraleitenden Partikel bestehen zu etwa 70% aus supraleitendem Material, wie sich durch das Verhältnis von FC- und ZFC-Kurve bei niedrigstmöglicher Temperatur abschätzen lässt. Der Grund dafür ist vermutlich eine durch die Bearbeitung mit HPT durchgeführte Kornfeinung.



(a)



(b)

Abbildung 41: (a) Squid-Messung einer meiner YBCO-Proben direkt vor HPT (Squid-Messung 6) [Eigene Abbildung]; (b) Squid-Messung einer meiner YBCO Proben nach HPT (HPT 2) [Eigene Abbildung]

6 Anwendungen der Supraleitung

Die Möglichkeiten der Anwendung von Supraleitung sind vielfältig. Hier sollen nur einige wenige angeschnitten werden, alles andere würde den Rahmen der Arbeit sprengen.

Das einfachste und naheliegendste Beispiel sind supraleitende Kabel.¹²⁵ Aufgrund der perfekten elektrischen Leitfähigkeit können die Kabel bei einem viel geringeren Querschnitt wesentlich höhere Ströme transportieren, die nur durch die kritische Stromdichte des Supraleiters begrenzt werden. Wärmeverluste gibt es dabei keine. Es muss allerdings zur Kühlung flüssiger Stickstoff oder Helium bereitgestellt werden. Hochtemperatursupraleiter haben hier den Vorteil, dass sie mit dem billigeren Stickstoff gekühlt werden. Allerdings lassen sich diese meist keramischen Materialien nur schwer zu Kabeln verarbeiten.

Auch bei der Herstellung von Spulen bieten Supraleiter – ähnlich wie bei den Kabeln – entscheidende Vorteile.¹²⁶ Sobald der Strom einmal eingeschaltet worden ist, fließt er verlustfrei und ohne abzuklingen weiter, solange die Kühlung aufrechterhalten wird. Daher lassen sich Spulen (beispielsweise für Teilchenbeschleuniger) bauen, die magnetische Flussdichten von 5-10T erzeugen können, und dies auch über größere Querschnitte im Bereich von Quadratmetern. Mit herkömmlichen Kupferspulen bräuchte man einen Kühlturm, um die Verlustwärme abzutransportieren.

Des Weiteren werden bereits Magnetschwebbahnen mit supraleitenden Komponenten getestet. Die Vorteile von supraleitenden Spulen können hier zur Geltung gebracht werden. Aufgrund der magnetischen Abstoßung schwebt der Zug reibungsfrei über einer Gleitbahn, wodurch eine besonders effiziente Fortbewegungsmöglichkeit geboten wird.¹²⁷

In der Messtechnik finden Supraleiter ebenfalls Anwendung. Zum Bau der in Kapitel 5.5 beschriebenen Squid-Magnetometer werden supraleitende Josephson-Kontakte benötigt. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit von Josephson-Kontakten ist der Bau von supraleitenden elektronischen Komponenten, die klassischen Bauteilen aus der Halbleiterelektronik ähneln bezie-

¹²⁵vgl. Buckel und Kleiner, *Supraleitung*, S. 384 ff.

¹²⁶vgl. ebd., S. 383 ff.

¹²⁷vgl. ebd., S. 416 f.

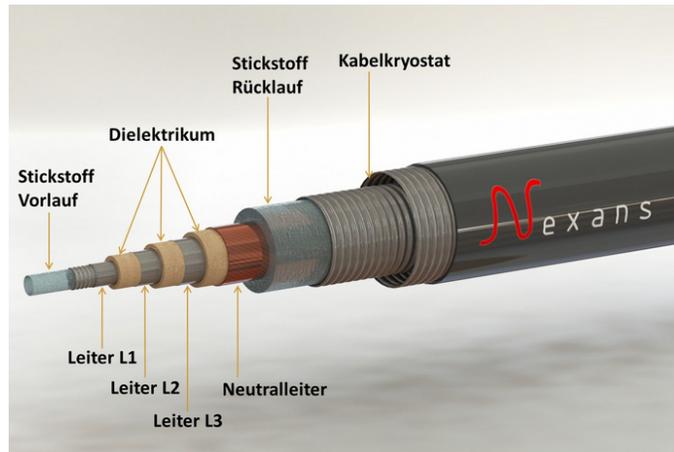


Abbildung 42: Supraleitendes Kabel [Welt der Physik, *Supraleitung statt Hochspannungskabel – Längenrekord in Essen*]



Abbildung 43: Supraleitende Spule [Wikipedia, *Supraleiter*]



Abbildung 44: Magnetschwebbahn [Extremetech, *What are superconductors, and when will we all get maglev trains and unlimited electrical power?*]

hungsweise eine Weiterentwicklung dieser Bauteile darstellen.¹²⁸

¹²⁸vgl. Paolucci u. a., “Ultra-Efficient Superconducting Dayem Bridge Field-Effect Transistor”.

7 Conclusio

Wie diese Arbeit gezeigt hat, ist es möglich, in einem Röhrenofen mit einer „Shake-and-Bake“-Methode aus den Ausgangsstoffen Yttriumoxid, Bariumcarbonat und Kupferoxid YBCO-Supraleiter von zufriedenstellender Qualität herzustellen. Der Schweberversuch und die Widerstandsmessung liefern brauchbare Ergebnisse. Die Analysen mit XRD und Raman-Spektroskopie belegen, dass es sich tatsächlich um $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ handelt. Nach den Messwerten aus der Raman-Spektroskopie hat die *oxygen deficiency* δ in etwa den Wert 0,2. Die experimentellen Daten aus der SQUID-Magnetometrie belegen, dass die Proben eine negative Suszeptibilität haben beziehungsweise dass der Supraleiter das Magnetfeld aus seinem Inneren verdrängt. Der Übergang bei der kritischen Temperatur T_c ist zwar nicht sprunghaft, aber doch steil, besonders bei Proben, wo der Sauerstoffeinbau gut funktioniert hat. Aus dem Verhältnis der FC- und ZFC-Kurven lässt sich der supraleitende Volumsanteil auf circa 40% abschätzen. Der Rest sind Poren und nicht supraleitende Phasen.

Die mit HPT präparierten Proben weisen Unterschiede zu den unbearbeiteten auf. Im Rastertunnelmikroskop lässt sich erkennen, dass durch die Präparation eine Kornfeinung durchgeführt wurde. Die Peaks aus der XRD-Analyse sind unschärfer geworden, was für eine leichte Veränderung der Kristallstruktur spricht; es liegen viele ähnliche Phasen nebeneinander vor. Die Werte aus der Raman-Spektroskopie haben sich nicht maßgeblich verändert. Eine EDX-Analyse zeigt die Verteilung unterschiedlicher Atomsorten. Die Ausgangsstoffe sind großteils zu YBCO reagiert, auch wenn noch kleine Mengen an Resten vorhanden sind. Zu erwähnen ist auch, dass die Atomsorten unterschiedlich stark konzentriert sind: Während Yttrium und Sauerstoff bevorzugt in kleinen Anhäufungen vorliegen, sind Barium und Kupfer relativ gleichmäßig verteilt. Die SQUID-Messungen belegen, dass der supraleitende Effekt durch die HPT-Präparation deutlich reduziert wird, was ebenfalls mit der Veränderung der Kristallstruktur zu erklären ist. Aufgrund der feineren Partikel ist allerdings der Anteil an nicht supraleitenden Einschlüssen gesunken, aus dem Verhältnis von FC- und ZFC-Kurve lässt sich ein Volumsanteil von circa 70% errechnen.

Das Phänomen der Supraleitung kann bis heute noch nicht vollständig erklärt werden. Allgemeine Informationen über den Stromfluss und die Eindringtiefe des magnetischen Feldes können die London-Gleichungen liefern,

die Flussquantisierung lässt sich mit einem semiklassischen Ansatz herleiten und die BCS-Theorie liefert ein solides grundlegendes quantenmechanisches Modell, das die Cooper-Paare mithilfe einer makroskopischen Wellenfunktion beschreibt. Doch bei den Hochtemperatursupraleitern und der Erklärung des Pseudogap stößt dieses Modell an seine Grenzen. Experimentelle Befunde zeigen, dass die Elektron-Phonon-Wechselwirkung hier alleine nicht für die Bildung eines Cooper-Paares ausreicht.

Die weitere Erforschung des Phänomens ist von allgemeinem Interesse, denn die Anwendungsmöglichkeiten der Supraleitung sind vielfältig: Sie reichen von supraleitenden Kabeln und Spulen über Schwebezüge bis hin zu supraleitender Mikroelektronik.

Abbildungsverzeichnis

1	Polarisation des Gitters [Crimson Academics Dux College, <i>HSC Physics – Ideas to Implementation notes</i>]	14
2	Absorption elektromagnetischer Strahlung [Buckel und Kleiner, <i>Supraleitung</i> , S. 137]	19
3	Kennlinie eines teilweise supraleitenden Tunnelkontakts [Buckel und Kleiner, <i>Supraleitung</i> , S. 143]	19
4	Kristallstruktur von Yttriumbariumkupferoxid [Mills, <i>Kristallstruktur von Yttrium-Barium-Kupferoxid</i>]	21
5	Die d-Orbitale [Cooljargon, <i>Crystal Field Theory</i>]	22
6	Phasendiagramm eines Kupratsupraleiters [Varma, “Mind the pseudogap”]	24
7	Herstellungsprozess der YBCO-Proben [Eigene Abbildung]	26
8	Ich selbst bei der Arbeit [Eigene Abbildung]	27
9	(a) Ausgangsstoffe Y_2O_3 , CuO und $BaCO_3$ zur Herstellung von YBCO [Eigene Abbildung]; (b) Bereits kalziniertes Pulver im Mörser [Eigene Abbildung]	28
10	(a) Schiffchen aus Aluminiumoxid mit gepressten YBCO-Proben [Eigene Abbildung]; (b) Röhrenofen für das Kalzinieren und Sintern der Supraleiter [Eigene Abbildung]	29
11	(a) Pressstempel [Eigene Abbildung]; (b) Presse aus einem umfunktionierten Wagenheber [Eigene Abbildung]	29
12	Schwebeversuch [Eigene Abbildung]	32
13	(a) Widerstandsmessung bei einer meiner YBCO-Proben [Eigene Abbildung]; (b) Widerstandsmessung bei einer industriell hergestellten Referenzprobe [Eigene Abbildung]	34
14	Widerstandsmessung bei einer meiner YBCO-Proben [Eigene Abbildung]	35
15	Raman-Spektroskop am Institut für Experimentalphysik der Karl-Franzens-Universität Graz [Eigene Abbildung]	36
16	Schematischer Aufbau des Raman-Spektroskops [Mayer, <i>Elektronische Ramanstreuung an Hochtemperatursupraleitern</i> , S. 22]	36
17	Raman-Messung 1 an einer YBCO-Probe [Eigene Abbildung]	37
18	Eigenvektoren aller 36 optischen Moden von $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ in der oberen Hälfte der Elementarzelle [Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart, <i>Investigations of High-Tc Superconductivity</i> , S. 100]	40

19	(a) Raman-Spektrum eines YBCO-Einkristalls [Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart, <i>Investigations of High-Tc Superconductivity</i> , S. 99]; (b) Abhängigkeit der Raman-Frequenzen vom Sauerstoffgehalt [Thomsen u. a., “Systematic Raman and infrared studies of the superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ as a function of oxygen concentration ($0 \leq x \leq 1$)”]	41
20	(a) Die Bragg-Reflexion [Spanish National Research Council, <i>Scattering and diffraction. The Bragg’s law</i>]; (b) Schematischer Aufbau eines XRD-Diffraktometers [Speakman, <i>Introduction to XRD Powder Diffraction Data Analysis</i>]	43
21	XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (Röntgenmessung 1) [Erstellt von Lukas Weissitsch]	44
22	XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (Röntgenmessung 1) im Vergleich mit Spektren der Ausgangsstoffe [Erstellt von Lukas Weissitsch]	45
23	XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (Röntgenmessung 1) im Vergleich mit Spektren der Ausgangsstoffe bzw. dem Spektrum der Phase Y_2BaCuO_5 [Erstellt von Lukas Weissitsch]	46
24	(a) XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (Röntgenmessung 1) mit markierten Sample-holder-Peaks [Erstellt von Lukas Weissitsch]; (b) XRD-Spektrum des leeren Sampleholders [Erstellt von Lukas Weissitsch]	47
25	(a) XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (Röntgenmessung 2) im Vergleich mit dem Spektrum der Phase $YBa_2Cu_3O_{6.73}$ [Erstellt von Lukas Weissitsch]; (b) XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (Röntgenmessung 2) im Vergleich mit dem Spektrum der Phase $YBa_2Cu_3O_7$ [Erstellt von Lukas Weissitsch]	48
26	(a) XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (Röntgenmessung 2) im Vergleich mit dem Spektrum der Phase $YBa_2Cu_3O_{6.73}$ [Erstellt von Lukas Weissitsch]; (b) XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (Röntgenmessung 2) im Vergleich mit dem Spektrum der Phase $YBa_2Cu_3O_7$ [Erstellt von Lukas Weissitsch]	49

27	(a) XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (Röntgen-Messung 2) im Vergleich mit dem Spektrum der Phase $YBa_2Cu_3O_{6.73}$ [Erstellt von Lukas Weissitsch]; (b) XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (Röntgen-Messung 2) im Vergleich mit den Spektren der Phasen $YBa_2Cu_3O_7$ und $YBa_2Cu_3O_{6.73}$ [Erstellt von Lukas Weissitsch]	50
28	(a) Prinzip eines DC-Squids [Schill u. a., <i>SQUID Magnetometrie</i> , S. 4]; (b) Squid-Magnetometer am Institut für Experimentalphysik der Karl-Franzens-Universität Graz [Eigene Abbildung]	52
29	(a) Squid-Messung einer meiner YBCO-Proben bei einem konstanten Feld von 100 Oersted und variabler Temperatur (Squid-Messung 1) [Eigene Abbildung]; (b) Squid-Messung einer meiner YBCO-Proben bei einem konstanten Feld von 100 Oersted und variabler Temperatur (Squid-Messung 2) [Eigene Abbildung]	56
30	(a) Squid-Messung einer meiner YBCO-Proben bei einem konstanten Feld von 100 Oersted und variabler Temperatur (Squid-Messung 3) [Eigene Abbildung]; (b) Squid-Messung einer meiner YBCO-Proben bei einem konstanten Feld von 100 Oersted und variabler Temperatur (Squid-Messung 4) [Eigene Abbildung]	57
31	(a) Squid-Messung einer meiner YBCO-Proben bei einer konstanten Temperatur von 10K und variablem Feld (Squid-Messung 4) [Eigene Abbildung]; (a) Regressionsgerade bei kleinem externem Feld (Squid-Messung 4) [Eigene Abbildung]	58
32	(a) Squid-Messung einer meiner YBCO-Proben bei einer konstanten Temperatur von 25K und variablem Feld (Squid-Messung 4) [Eigene Abbildung]; (a) Regressionsgerade bei kleinem externem Feld (Squid-Messung 4) [Eigene Abbildung]	59
33	(a) Verwendetes HPT-Device [Lukas Weissitsch]; (b) HPT-komprimiertes Pulver (HPT 2) [Lukas Weissitsch]	62
34	(a) Eines meiner YBCO-Pellets vor HPT (HPT 1) [Lukas Weissitsch]; (b) HPT-komprimiertes Pellet (HPT 1) [Lukas Weissitsch]	63
35	XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (HPT 1) [Erstellt von Lukas Weissitsch]	64

36	XRD-Spektrum einer meiner YBCO-Proben (HPT 2) [Erstellt von Lukas Weissitsch]	65
37	REM-Aufnahme einer meiner YBCO-Proben (HPT 2) [Erstellt von Lukas Weissitsch]	67
38	EDX-Aufnahme einer meiner YBCO-Proben (HPT 2) [Erstellt von Lukas Weissitsch]	69
39	EDX-Aufnahme einer meiner YBCO-Proben (HPT 2) [Erstellt von Lukas Weissitsch]	70
40	Raman-Messung einer mit HPT bei 5GPa deformierten YBCO-Probe (HPT 2) [Eigene Abbildung]	71
41	(a) Squid-Messung einer meiner YBCO-Proben direkt vor HPT (Squid-Messung 6) [Eigene Abbildung]; (b) Squid-Messung einer meiner YBCO Proben nach HPT (HPT 2) [Eigene Abbildung]	73
42	Supraleitendes Kabel [Welt der Physik, <i>Supraleitung statt Hochspannungskabel – Längenrekord in Essen</i>]	75
43	Supraleitende Spule [Wikipedia, <i>Supraleiter</i>]	75
44	Magnetschwebbahn [Extremetech, <i>What are superconductors, and when will we all get maglev trains and unlimited electrical power?</i>]	76

Tabellenverzeichnis

1	Zuordnung der Schwingungsmoden von $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ zu den Raman-Messwerten [Eigene Tabelle]	38
2	<i>Character table</i> eines Kristalls mit D_{2h} -Symmetrie [Knoll, <i>Gruppentheorie in der Molekül- und Festkörperphysik</i> , S. 115]	38
3	Zuordnung der Schwingungsmoden $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ zu den Raman-Messwerten der HPT-deformierten Probe [Eigene Tabelle]	68

Literatur

- Bardeen, J., L. N. Cooper und J. R. Schrieffer (Dez. 1957). “Theory of Superconductivity”. In: *Physical Review* 108.5, S. 1175–1204.
- Bartelmann, Matthias u. a. (2018). “Lagrange- und Hamilton-Formalismus in der Elektrodynamik”. In: S. 303–327.

- Bednorz, J. G. und K. A. Müller (Juni 1986). “Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system”. In: *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 64.2, S. 189–193.
- Bhargava, Atit u. a. (Jan. 1995). “Bulk manufacture of YBCO powders by coprecipitation”. In: *Physica C: Superconductivity* 241.1-2, S. 53–62.
- Brodt, K. u. a. (März 1990). “Untwinned single crystals of the high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ”. In: *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* 46.3, S. 354–358.
- Camerlingo, C, I Delfino und M Lepore (Okt. 2002). “Micro-Raman spectroscopy on YBCO films during heat treatment”. In: *Superconductor Science and Technology* 15.11, S. 1606–1609.
- Castelvecchi, Davide (Okt. 2020). “First room-temperature superconductor excites — and baffles — scientists”. In: *Nature* 586.7829, S. 349–349.
- Çelebi, S u. a. (Feb. 2000). “Determination of the material parameters of a melt-textured YBCO superconductor by DC magnetization analysis”. In: *Journal of Alloys and Compounds* 298.1-2, S. 285–290.
- Dahm, T. u. a. (Jan. 2009). “Strength of the spin-fluctuation-mediated pairing interaction in a high-temperature superconductor”. In: *Nature Physics* 5.3, S. 217–221.
- Edalati, Kaveh u. a. (2013). “Application of High-Pressure Torsion to WC Co Ceramic-Based Composites for Improvement of Consolidation, Microstructure and Hardness”. In: *MATERIALS TRANSACTIONS* 54.9, S. 1540–1548.
- Elsabawy, Khaled M. (Nov. 2005). “Raman spectra, microstructure and superconducting properties of Sb(III)–YBCO composite superconductor”. In: *Physica C: Superconductivity* 432.3-4, S. 263–269.
- Fahlman, Bradley D. (Sep. 2001). “Superconductor Synthesis—An Improvement”. In: *Journal of Chemical Education* 78.9, S. 1182.
- Gao, Peifeng, Rui Zhang und Xingzhe Wang (März 2017). “Pressure induced self-doping and dependence of critical temperature in stoichiometry $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ predicted by first-principle and BVS calculations”. In: *AIP Advances* 7.3, S. 035215.
- Garland, James W. (Aug. 1963). “Isotope Effect in Superconductivity”. In: *Physical Review Letters* 11.3, S. 114–119.
- Goretta, K.C. u. a. (Nov. 1988). “Calcination of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ powder”. In: *Materials Letters* 7.5-6, S. 161–164.

- Hirata, T (März 1999). “Oxygen concentration dependence of Raman active phonons with variable Grüneisen parameter in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ”. In: *Physica B: Condensed Matter* 263-264, S. 822–824.
- Hu, Jiangping, Congcong Le und Xianxin Wu (Okt. 2015). “Predicting Unconventional High-Temperature Superconductors in Trigonal Bipyramidal Coordinations”. In: *Physical Review X* 5.4, S. 041012.
- Iguchi, K. u. a. (Dez. 1988). “OXYGEN DEFICIENCY δ AND ITS EFFECT ON T_c IN SUPERCONDUCTING $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ”. In: *Le Journal de Physique Colloques* 49.C8, S. C8–2197–C8–2198.
- JIN, Fei u. a. (Jan. 2017). “Improvement in structure and superconductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ceramics superconductors by optimizing sintering processing”. In: *Journal of Rare Earths* 35.1, S. 85–89.
- Jones, Robin R. u. a. (Juli 2019). “Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers”. In: *Nanoscale Research Letters* 14.1.
- Kamihara, Yoichi u. a. (März 2008). “Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26\text{ K}$ ”. In: *Journal of the American Chemical Society* 130.11, S. 3296–3297.
- Matsuura, T. (Juni 1977). “The Effects of Impurities on Superconductors with Kondo Effect”. In: *Progress of Theoretical Physics* 57.6, S. 1823–1835.
- Nagamatsu, Jun u. a. (März 2001). “Superconductivity at 39 K in magnesium diboride”. In: *Nature* 410.6824, S. 63–64.
- Nishizaki, Terukazu u. a. (Okt. 2013). “Superconducting properties in bulk nanostructured niobium prepared by high-pressure torsion”. In: *Physica C: Superconductivity* 493, S. 132–135.
- Obradors, X u. a. (Juni 2004). “Chemical solution deposition: a path towards low cost coated conductors”. In: *Superconductor Science and Technology* 17.8, S. 1055–1064.
- Okabe, Takuya (Aug. 1999). “Electrical Conductivity of Fermi Liquids. III. T2 Contribution to the Resistivity”. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 68.8, S. 2721–2728.
- Paolucci, Federico u. a. (Juni 2018). “Ultra-Efficient Superconducting Dayem Bridge Field-Effect Transistor”. In: *Nano Letters* 18.7, S. 4195–4199.
- Peczowski, Pawel u. a. (Jan. 2018). “Effects of Forming Pressure on Physicochemical Properties of YBCO Ceramics”. In: *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 31.9, S. 2719–2732.

- Rischau, C. W. u. a. (Apr. 2012). “BaCu₃O₄: High-temperature magnetic order in one-dimensional S=1/2 diamond chains”. In: *Physical Review B* 85.13, S. 134518.
- Rodriguez, J und A Lazo (Dez. 2018). “Synthesis of YBCO superconductor by the method of combustion reaction in solution”. In: *Journal of Physics: Conference Series* 1143, S. 012029.
- Ruckenstein, Eli, Sanjeev Narain und Nae-Lih Wu (Apr. 1989). “Reaction pathways for the formation of the YBa₂Cu₃O_{7-x} compound”. In: *Journal of Materials Research* 4.2, S. 267–272.
- Ryu, Hojin u. a. (1993). “Effect of Mixed Grinding of Powders on Superconducting Properties of YBa₂Cu₃O_{7-x} Ceramics”. In: *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN* 26.6, S. 627–632.
- Sarkar, Tarapada, Richard L. Greene und S. Das Sarma (Dez. 2018). “Anomalous normal-state resistivity in superconducting La_{2-x}Ce_xCuO₄: Fermi liquid or strange metal?” In: *Physical Review B* 98.22, S. 224503.
- Thomsen, C. u. a. (Jan. 1988). “Systematic Raman and infrared studies of the superconductor YBa₂Cu₃O_{7-x} as a function of oxygen concentration ($0 \leq x \leq 1$)”. In: *Solid State Communications* 65.1, S. 55–58.
- Tsuei, C. C. und J. R. Kirtley (Okt. 2000). “Pairing symmetry in cuprate superconductors”. In: *Reviews of Modern Physics* 72.4, S. 969–1016.
- Varma, Chandra (Nov. 2010). “Mind the pseudogap”. In: *Nature* 468.7321, S. 184–185.
- Zhilyaev, A. und T. Langdon (Aug. 2008). “Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications”. In: *Progress in Materials Science* 53.6, S. 893–979.