universität wien

DIPLOMARBEIT

Titel der Diplomarbeit

Ausheilung von ionenstrahlinduzierten Gitterdefekten in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

angestrebter akademischer Grad

Magister der Naturwissenschaften (Mag. rer.nat.)

Verfasserin / Verfasser:	Philip Rohringer
Matrikel-Nummer:	0401385
Studienrichtung (lt. Studien-blatt):	A411 Diplomstudium Physik UniStG 2001W
Betreuerin / Betreuer:	Ao. Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Lang

Wien, im Jänner 2011

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird der Ausheilungsprozess ionenbestrahlter Dünnfilme aus $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (in weiterer Folge auch "YBCO" genannt) bei verschiedenen Temperaturen untersucht und dessen Auswirkungen auf den Verlauf des elektrischen Widerstandes. Bei den Proben handelt es sich um 190 nm dicke Filme, welche mit dem "Pulsed-Laser-Deposition" Verfahren auf ein Substrat aus MgO aufgebracht und mit He^+-Ionen mit einer Energie von 75 keV bei Dosen von 0.7 bzw. 1.4 x $10^{15}/cm^2$ bestrahlt wurden. Der Bereich der Auslagerungstemperatur erstreckte sich von 64°C bis 398°C.

Der Ausgangszustand der Proben nach der Bestrahlung unterschied sich drastisch von dem Verhalten eines unbestrahlten $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$-Films: Die weniger stark bestrahlte Probe zeigte bis etwa 175 K metallisches, darunter halbleitendes Verhalten mit einer kritischen Temperatur T_c nahe des absoluten Nullpunktes. Die Probe, die der höheren Dosis ausgesetzt war, zeigte rein halbleitendes Verhalten und keine Anzeichen von Supraleitung.

Es konnte gezeigt werden, dass durch thermische Behandlung der Widerstand der Proben sukzessive verringert werden kann, wobei mit immer höheren Temperaturen niedrigere Werte erreicht werden konnten. Bei der geringer bestrahlten Probe wurde mit Auslagern unterhalb von 150°C die Sprungtemperatur mit jedem Messzyklus erhöht, bei der anderen Probe konnte der Widerstand bei tiefen Temperaturen stark reduziert werden, wobei es hier immer bei halbleitendem Verhalten blieb. Für letztere konnte auch die Aktivierungsenergie der Diffusion bestimmt werden, sie liegt hier bei 0.31 eV.

Bei dem Versuch, unter höheren Temperaturen zu messen hat sich jedoch herausgestellt, dass selbst in Sauerstoffatmosphäre, zumindest bei Normaldruck, schwach gebundener bzw. durch die Bestrahlung aus seinen Gitterplätzen versetzter Sauerstoff die Probe ab einer Temperatur von etwa 150°C verlässt. Dieser Trend ändert sich erst beim Überschreiten von etwa 340°C. Ab diesem Zeitpunkt kann offenbar verlorener Sauerstoff wieder in die Probe eingebaut werden, wobei mit höherer Temperatur die Sättigungskonzentration zu steigen scheint.

Unter diesen Bedingungen konnte der Ausheilungsprozess noch stärker voranschreiten und immer tiefere Widerstände erreicht werden, wobei die Sprungtemperatur bei der geringer bestrahlten Probe nach einer Behandlung mit 377°C auf etwa 35 K erhöht wurde. Bei der höher bestrahlten Probe konnte zwar mit 398°C kein kompletter Übergang gemessen werden, jedoch zeigte sich eindeutig supraleitendes Verhalten unterhalb von 40 K.

Abstract

The goal of this work was to study the annealing process of light-ion irradiated thin films of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ at different temperatures and its effects on the resistivity of the samples. The films were grown on a substrate of MgO by the "Pulsed-Laser-Deposition" process, film thickness was 190 nm in both cases. Later on, the samples were irradiated with He^+-ions with an energy of 75 keV, the irradiation fluence was 0.7 and 1.4 x $10^{15}/cm^2$, respectively. The range of the annealing temperatures was between 64°C and 398°C.

The irradiation process altered the resistive behavior of the samples drastically: The sample with lower irradiation dose showed a metallic characteristic above 175 K and changed to a weak semiconducting behavior below 175 K with a critical temperature near absolute zero. The sample with higher irradiation dose was semiconducting for the whole temperature range.

The results show that with each annealing step the resistance of the samples could be lowered and that higher annealing temperatures lead to better conductivity. The critical temperature of the less irradiated sample moved to higher values with annealing temperatures below 150°C, the resistance of the other sample could also be decreased though still staying semiconducting. For the latter sample, the diffusion process could be investigated in greater detail, the activation energy was determined and led to a value of 0.31 eV.

Further annealing of the samples was hindered by the fact that the resistance of the samples started to increase above an annealing temperature of about 150°C. It seemed, that, even with annealing in oxygen atmosphere at that point, the oxygen content of the sample started to decline. This behavior did not change until the annealing temperature was higher than about 340°C. At that point, oxygen could be implanted into the sample, where higher temperatures led to higher saturation values.

With this conditions, even lower resistivities could be reached. The critical temperature of the less irradiated sample could be enhanced to about 35 K after annealing at 377°C and although a complete superconducting transition could not be measured for the other sample after a temperature step of 398°C, a clearly superconducting behavior could be seen below 40 K.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **3**
- 1.1 Motivation . . . 3
- 1.2 Kurzer Einblick in die Geschichte der Supraleitung . . . 3

2 Eigenschaften von $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ **7**
- 2.1 Allgemeines . . . 7
- 2.2 Kristallstruktur . . . 7
- 2.3 Phasendiagramm . . . 10
- 2.4 Elektrische Eigenschaften . . . 12
  - 2.4.1 Makroskopische Beschreibung des elektrischen Widerstandes von $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . . . 13
  - 2.4.2 Anmerkung zur mikroskopischen Beschreibung des elektrischen Widerstandes . . . 14

3 Diffusion von Sauerstoff **15**
- 3.1 Gitterdefekte und Diffusionsmechanismen . . . 15
- 3.2 Frühere Messungen des Diffusionsverhaltens von Sauerstoff in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . . . 17
  - 3.2.1 In-, und Out-Diffusion von Sauerstoff . . . 17
  - 3.2.2 Ausheilung von bestrahlten Proben . . . 20
- 3.3 Formale Beschreibung der Diffusion . . . 22

4 Bestrahlte Supraleiter **27**
- 4.1 Warum Supraleiter bestrahlen? . . . 27
- 4.2 Allgemeine Beschreibung des Bestrahlungsvorganges . . . 28
- 4.3 Einfluss verschiedener Ionensorten, Ionenenergien und Bestrahlungswinkel . . . 29
  - 4.3.1 Auswirkungen der Bestrahlung auf den elektrischen Widerstand . . . 29
  - 4.3.2 Auswirkungen verschiedener Bestrahlungswinkel . . . 32
- 4.4 Simulation der Bestrahlung . . . 34

4.4.1 Das Simulationsprogramm SRIM 34
4.4.2 Einschränkungen von SRIM 35
4.4.3 Beispiele der Simulation verschiedener Bestrahlungsarten 35

5 Die Proben **39**
5.1 Probenherstellung - PLD und RHEED 39
5.2 Eigenschaften, Aufbau und Bestrahlung der Proben 41

6 Messaufbauten **43**
6.1 Ofen 43
6.2 Kühlanlage 47

7 Resultate **51**
7.1 Einleitung 51
7.1.1 Begriffserklärung 51
7.1.2 Testphase 51
7.2 Low Temperature Annealing 54
7.2.1 Probe A 55
7.2.2 Probe B 60
7.3 High Temperature Annealing 63
7.3.1 Probe B 63
7.3.2 Probe A 69

8 Schlussbemerkungen **71**

Literaturverzeichnis **72**

Anhang: Messprogramm Ausheizen **79**

Danksagung **81**

Curriculum Vitae **83**

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Mein Interesse für die Supraleitung wird in naiv betrachteter Weise wohl nicht anders sein als jene in den Anfangszeiten der Forschung in diesem Gebiet der Physik. Mittlerweile gibt es eine Vielzahl an technischen Anwendungsmöglichkeiten von Supraleitern, welche in allen möglichen Bereichen Eingang finden, sei es in der Medizin, der Industrie, dem Transportwesen, der Energieversorgung, etc. Während es bis zur Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung noch große Limitierungen durch aufwendige Kühlverfahren und damit verbundene Probleme bei der Handhabung und thermischen Isolierung gab, rücken mit diesen neuen Legierungen die vielfältigsten Träume der Wissenschaftler und Ingenieure in greifbare Nähe. Alles in allem halte ich die Erforschung der (Hochtemperatur-)Supraleitung (HTSL) für einen sehr interessanten und fruchtbaren Zweig der Physik, und ich hoffe, mit meiner Arbeit einen kleinen Beitrag zu einem besseren Verständnis dieses Phänomens leisten zu können.

1.2 Kurzer Einblick in die Geschichte der Supraleitung

Anfang des 20. Jahrhunderts beschäftigten sich die Physiker mit der Frage, wie der Widerstand von Metallen nahe dem absoluten Nullpunkt verläuft. Durch die Verflüssigung von Helium, welche dem holländischen Physiker Heike Kamerlingh-Onnes im Jahre 1908 erstmals gelang, schien die Beantwortung dieser Frage möglich [1]. Da man wusste, dass der Grad der Verunreinigung einer Probe großen Einfluss auf den elektrischen Widerstand hat,

wurden diese Experimente mit Quecksilber durchgeführt, da dieses zur damaligen Zeit am einfachsten hochrein herzustellen war.

Beim Abkühlen auf eine Temperatur von 4.2 Kelvin ($\approx -269°$C!) schließlich machte er die Entdeckung, dass der elektrische Widerstand innerhalb eines sehr schmalen Temperaturbereichs scheinbar schlagartig verschwand (bei der so genannten "Sprungtemperatur" bzw. "kritischen Temperatur" T_c) , was sich nicht mehr mit der klassischen Theorie der elektrischen Leitung erklären ließ; die Geburtsstunde der Supraleitung [2].

Natürlich wäre die Aussage "der elektrische Widerstand im Supraleiter unterhalb der kritischen Temperatur ist exakt Null" sehr kühn; Tatsache ist jedoch, dass der Wert des Widerstandes auf einen unmessbar kleinen Wert fällt. Eine Methode, die Obergrenze für den Widerstand zu bestimmen besteht darin, das Abklingen eines Stromes durch einen supraleitenden Ring zu beobachten. Heute weiß man, dass die Änderung des Widerstandes bei Eintritt in den supraleitenden Zustand mindestens genau so groß ist wie der Unterschied zwischen sehr guten elektrischen Leitern und starken Isolatoren.

1933 machten Meißner und Ochsenfeld die ebenfalls sehr wichtige Entdeckung, dass ein Supraleiter in seinem Inneren kein magnetisches Feld zulässt, diese Materialien somit perfekte Diamagneten mit einer magnetischen Suszeptibilität $\chi = -1$ sind [3]. Eine Folge davon ist z.B. der in Versuchen gerne vorgeführte Levitationseffekt, durch den ein Magnet über einem Supraleiter im Gleichgewicht schweben kann (oder umgekehrt).

Aus theoretischer Sicht warf die Entdeckung der Supraleitung unzählige Fragen auf und es dauerte einige Zeit, bis man eine befriedigende theoretische Erklärung fand. Zunächst erschien es sehr einleuchtend, dass die Supraleitung auf einem quantenmechanischen Effekt beruhen muss, da man stark von einem Ordnungseffekt ausging (wobei damit keine Änderung der kristallographischen Struktur gemeint ist).

Zunächst entwickelten die Brüder London 1934 auf phänomenologischer Basis ein Modell, welches die Elektrodynamik eines Supraleiters beschreibt und den Meißner-Effekt sehr gut erklärt [4]. Sie modifizierten das Ohm'sche Gesetz für Supraleiter und kamen so auf die nach ihnen benannten Gleichungen. Aus diesen lassen sich unmittelbar die Eindringtiefe des Magnetfeldes in den Supraleiter und dessen exponentielle Abnahme, sowie die dem Magnetfeld entgegengerichteten Abschirmströme ableiten.

Doch dieses Modell hat Schwächen; es ist nicht anwendbar, wenn die Anzahl der supraleitenden Elektronen variiert und es verbindet diese Anzahl

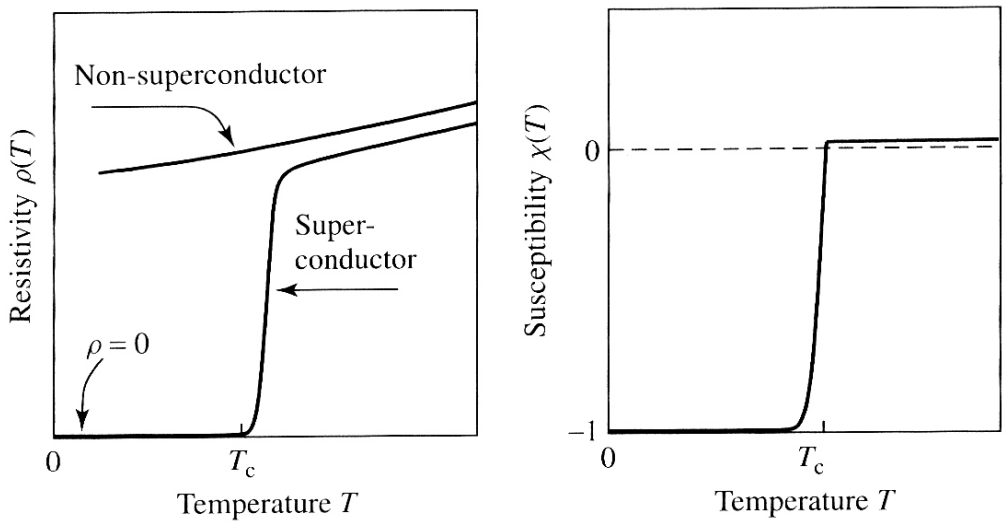

Abbildung 1.2.1: Die zwei charakteristischen Eigenschaften eines Supraleiters: Links das Verschwinden des elektrischen Widerstandes bei der Sprungtemperatur T_c, rechts die Verdrängung magnetischer Felder unterhalb von T_c. Mit freundlicher Genehmigung der John Wiley & Sons Ltd. [5].

auch nicht mit dem von Außen angelegten Magnetfeld bzw. Strom. Dieser Umstand konnte 1950 durch die sehr erfolgreiche, jedoch immer noch phänomenologische, Ginzburg-Landau Theorie behoben werden (manchmal auch "Makroskopische Theorie" genannt) [6]. Eine der größten Leistungen dieser Theorie ist die später bestätigte Vorhersage von Typ-II-Supraleitern. 1957 schließlich stellten Bardeen, Cooper und Schrieffer mit der BCS-Theorie eine mikroskopische Theorie der Supraleitung auf [7]. Zur Beschreibung der Supraleitung dienen nun zwei, über die Gitterschwingungen eines Kristalls (Phononen) attraktiv miteinander wechselwirkenden, Elektronen, die Cooper-Paare.

Trotz dieser Entwicklungen war die Supraleitung lange Zeit eher ein Randthema in der Physik, da sich aufgrund des hohen Kühlaufwandes mögliche technische Anwendungen in weiter Ferne befanden. Als magische Grenze galt die Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff von 77.3 K, doch davon war man mit den früheren Rekordhaltern, den Niobverbindungen, noch weit entfernt; überhaupt schien aufgrund der BCS-Theorie Supraleitung bei solchen Temperaturen unmöglich.

Dies änderte sich im Jahr 1986, als G. Bednorz und A. Müller mit Legierungen auf Kuprat-Basis experimentierten. In $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ fanden sie einen

Supraleiter, der eine kritische Temperatur von 35 K besitzt [8]. Schon das war damals eine Sensation und stellte einen neuen Rekord auf. 1987 schließlich wurde die Grenze von flüssigem Stickstoff überschritten, als K. Wu und P. Chu mit $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ einen Supraleiter mit einer Sprungtemperatur von 92 K fanden [9]. Infolge dessen fand man weitere Verbindungen mit noch höheren Sprungtemperaturen, wobei im Hg - Ba - Ca - Cu - O - System mit 138 K die bis dato höchste Sprungtemperatur gefunden wurde (unter Normalbedingungen und Substitution von 20% des Hg mit Tl) [10]. Seit diesen Tagen stellt die Supraleitung eine der wichtigsten Forschungsgebiete innerhalb der Festkörperphysik dar und technische Anwendungen finden immer mehr Einzug ins alltägliche Leben.

Abbildung 1.2.2: Levitationseffekt demonstriert anhand einer Miniatur-Schwebebahn.

Kapitel 2

Eigenschaften von $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

2.1 Allgemeines

Es gibt viele verschiedene Größen, mit denen man einen Supraleiter charakterisieren kann. Die auffälligste ist natürlich die Sprungtemperatur, also T_c. Darüberhinaus ist die kritische Magnetfeldstärke B_c wichtig, die kritische Stromdichte j_c, Gitterstruktur, Stöchiometrie, Anzahl und Art von Kristalldefekten und Verunreinigungen, die für jedes Material verschiedene Kohärenzlänge der Elektronenpaare, etc. Zusätzlich ist für praktische Anwendungen wichtig, wie spröde ein Material ist, wie kompliziert der Herstellungsprozess ist, alles in allem also eine Großzahl an Kenngrößen, welche zur Charakterisierung des jeweils vorliegenden Supraleiters wesentlich sind.

Nachdem in dieser Arbeit Diffusionsexperimente mit 4-Punkt-Gleichstrommessungen stattfinden sowie das Temperaturverhalten der Proben zu tiefen Temperaturen, jedoch ohne externes Magnetfeld, untersucht wird, beschränkt sich dieses Kapitel auf die Erklärung der Kristallstruktur, der Wichtigkeit des Sauerstoffgehalts sowie der daraus folgenden elektrischen Eigenschaften.

2.2 Kristallstruktur

HTSL haben im Allgemeinen einige große Gemeinsamkeiten: Sie sind schichtartig aufgebaut und weisen hochgradig anisotrope, physikalische Eigenschaften auf. Zusätzlich besitzen alle Schichten aus CuO_x. Bei dem hier vorliegenden $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (wobei δ die Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung mit 7 Sauerstoffatomen ist) handelt es sich vom Prinzip

her um drei übereinander gestapelte Perowskit-Einheitszellen, wobei im Gesamten eine Defektvariante vorliegt. Dies erklärt sich daraus, dass sich in einer vollständigen Perowskitstruktur in diesem Fall 9 Sauerstoffatome befinden müssten.

YBCO liegt in zwei Konfigurationen vor: Einerseits mit orthorhombischer Struktur, wenn $\delta \lesssim 0.6$, andererseits mit tetragonaler Struktur, also $\delta \gtrsim 0.6$. Bis auf die Zusammensetzung der CuO-Ebenen sind beide Phasen ident:

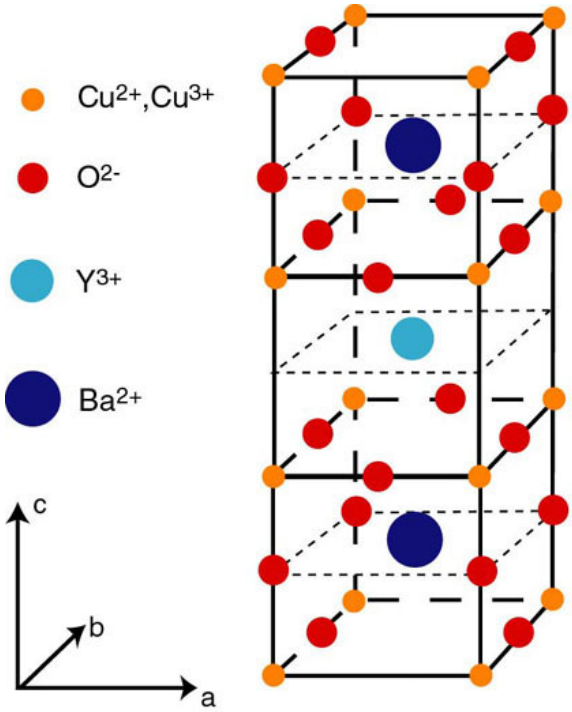

Abbildung 2.2.1: Einheitszelle von $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, in orthogonaler Form. Im tetragonalen Fall befinden sich in den CuO-Ebenen (oberste und unterste in diesem Bild) keine, oder auf a-, und b-Achse verteilte Sauerstoffatome. Mit freundlicher Genehmigung der Helsinki University of Technology [11].

Im Zentrum befinden sich zwei Ebenen aus CuO_2. Im Gegensatz zu den äußeren CuO-Ebenen sind sie in jeder Phase voll mit Sauerstoff-Atomen besetzt. Getrennt werden sie durch das einzige Yttrium-Atom. Offensichtlich spielen die speziellen Eigenschaften des Yttriums jedoch keine Rolle, dieses kann nämlich durch jedes andere Element aus der Gruppe der seltenen Erden (bis auf Praseodym) ersetzt werden, ohne, dass sich bei den supraleitenden Eigenschaften drastische Änderungen ergeben.

Die nächsten Ebenen bilden das Ladungsträgerreservoir. Zunächst gibt es noch die BaO-Ebene, wobei auch Barium isovalent durch Strontium (bis zu 50 %) ersetzt werden kann. Danach folgen die äußeren CuO-Ebenen, in welchen der Sauerstoffgehalt variieren kann. In der tetragonalen Phase kann sich der Sauerstoff beliebig an den freien Stellen parallel zur a-, oder b-Achse anlagern; bei einem höheren Sauerstoffgehalt bilden sich vorzugsweise Ketten, die Richtung der Ketten wird generell als b-Achse bezeichnet. Die restlichen Plätze (also entlang der a-Achse) bleiben frei.

Die Dimensionen der Einheitszelle betragen in c-Achsen Richtung etwa 11.7 Å sowie in a-, und b-Achsen-Richtung etwa 3.8 Å. Anzumerken ist hierbei, dass sich diese Größen bei wachsendem Sauerstoffdefizit geringfügig ändern; so steigt die Länge der a-, und c-Achse mit wachsendem δ, während die b-Achse mit wachsendem δ kleiner wird [12].

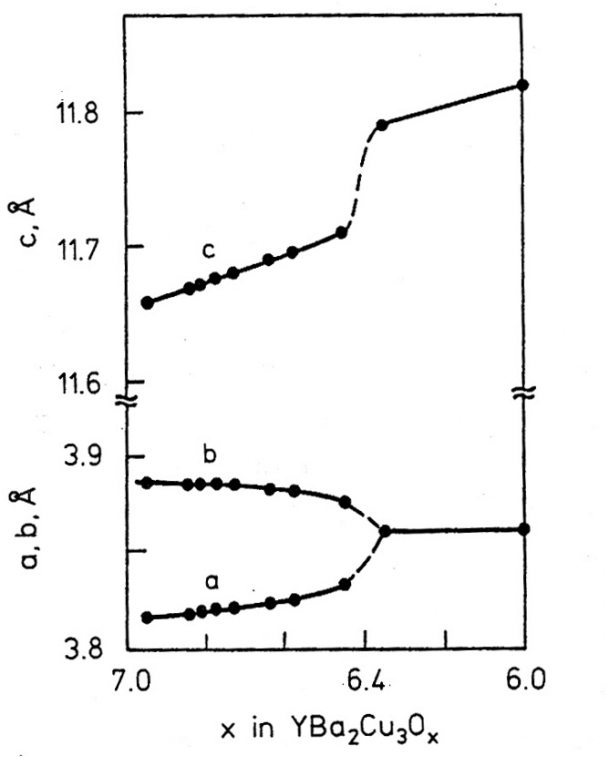

Abbildung 2.2.2: Längenänderung der drei Achsen der Einheitszelle durch unterschiedliche Dotierungen. Da sich unterhalb von $x \approx 6.4$ keine Ketten bilden, ist eine Differenzierung zwischen a-, und b-Achse nicht mehr möglich [13].

2.3 Phasendiagramm

Die elektrischen Eigenschaften von YBCO hängen stark vom Sauerstoffgehalt, also von δ, ab. Im vollständig dotierten Zustand, also $\delta = 0$, liegt die kritische Temperatur, je nach Qualität der Probe, um 90 K, steigt leicht bis zur optimalen Dotierung ($\delta = 0.07$, in diesem Bereich befindet sich das erste Plateau, siehe Abbildung 2.3.1) sinkt jedoch ab diesem Punkt kontinuierlich. Bei $\delta \approx 0.35$ befindet sich ein zweites Plateau mit $T_c \approx 60$ K. Ab einem Wert von $\delta \approx 0.6$ wird der supraleitende Zustand nicht mehr erreicht [12].

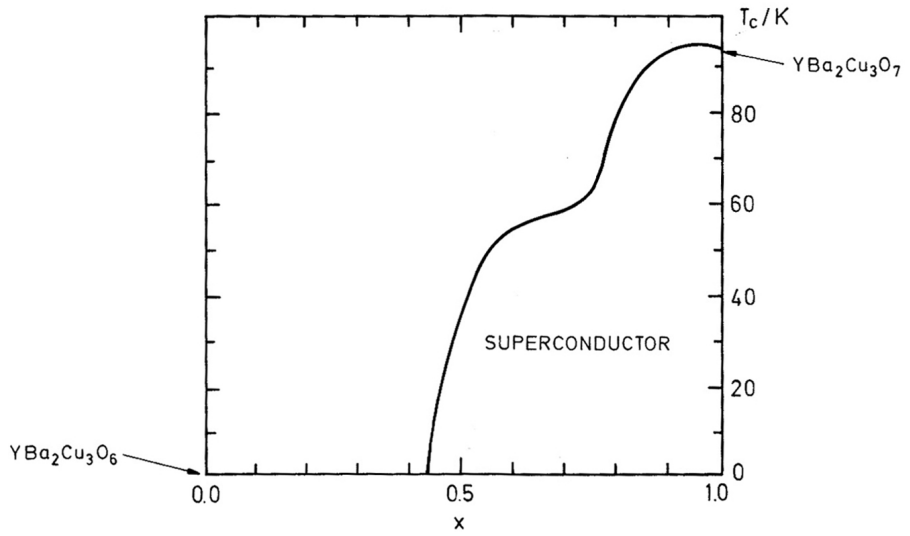

Abbildung 2.3.1: Die kritische Temperatur T_c von $YBa_2Cu_3O_x$ als Funktion des Sauerstoffdefizits [14].

Geht man vom vollständig sauerstoffreduzierten Zustand, also $\delta = 1$, aus, so repräsentiert YBCO einen isolierenden Antiferromagneten. Es muss mit Sauerstoff dotiert werden, um in den metallischen Zustand zu gelangen, nichtmagnetisch und unterhalb einer bestimmten Temperatur supraleitend zu werden. Strukturell gesehen geschieht diese Dotierung durch hinzufügen von Sauerstoff in die äußeren CuO-Ebenen, wo er mit dem Kupfer Ketten bildet. Diese zusätzlichen Sauerstoff-Ionen ziehen aus Gründen der Ladungsbalance Elektronen aus den zentralen CuO_2-Ebenen an. Die übrig gebliebenen Löcher sind frei beweglich, was wiederum zu elektrischer Leitung und unterhalb von T_c zur Bildung von Cooper-Paaren führt.

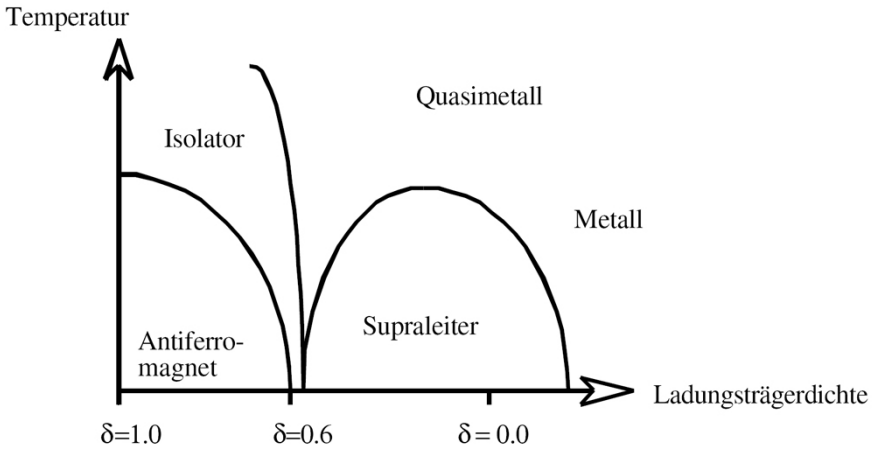

Abbildung 2.3.2: Schematische Darstellung des "elektrischen" Phasendiagramms von YBCO. Aus [15].

Was die Kristallstruktur angeht, so findet man in YBCO zwei Phasen vor, eine orthogonale und eine tetragonale, wobei sich erstere in zwei orthogonale Phasen OI und OII aufteilt. Die tetragonale Phase wird bei Temperaturen über 500 °C beobachtet, was zusammen mit einer beginnenden Unordnung bzw. einem Verlust der Sauerstoffatome in den CuO-Ebenen einhergeht. Die beiden orthogonalen Phasen unterscheiden sich dadurch, dass in der OI Phase die Sauerstoffketten vollständig gefüllt sind, während in der OII Phase jede zweite Kette auch leer bleibt. Die OI und OII Phase stehen zusätzlich in direkter Verbindung mit den zwei T_c-"Plateaus" aus Abbildung 2.3.1 [16].

2.4 Elektrische Eigenschaften

Oxide sind in der Regel Isolatoren, HTSL zeigen im normalleitenden Bereich jedoch eine Art metallisches Verhalten: die Änderung des Widerstands mit der Temperatur entspricht etwa dem von Metallen, ihre Leitfähigkeit ist aber vergleichsweise schwach; in der Literatur werden sie deswegen oft als "strange metals" bezeichnet. Auch in diesem Punkt spiegelt sich die Anisotropie des Kristallaufbaus wider: die Leitfähigkeit entlang der c-Achsen Richtung ist um ein Vielfaches kleiner als entlang der a-, und b-Achse:

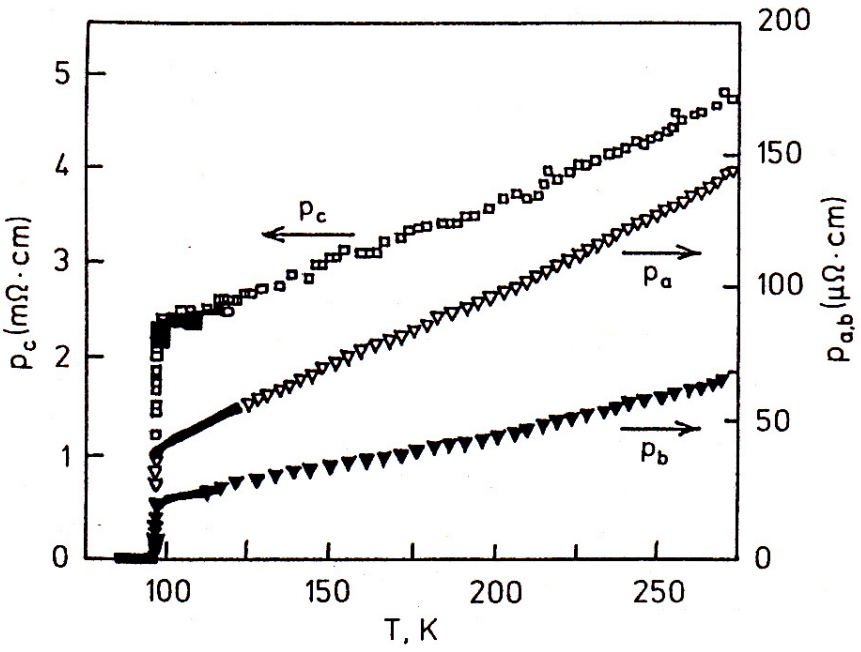

Abbildung 2.4.1: Temperaturverlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes entlang der drei Achsen. Zu beachten ist hier die unterschiedliche Skalierung des Widerstandes zwischen a-, und b-Achse (rechts) bzw. der c-Achse (links) [17].

2.4.1 Makroskopische Beschreibung des elektrischen Widerstandes von $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Grob gesagt kann man für die formale Beschreibung des elektrischen Widerstandes diesen als Zusammensetzung dreier verschiedener Faktoren sehen:

$$\rho = f(\rho_1, \rho_2, \rho_3) \tag{2.1}$$

ρ_1 steht für den intrinsischen, elektrischen, spezifischen Widerstand, den eine YBCO-Probe mit stöchiometrischer Zusammensetzung $\delta = 0$ und metallischer Charakteristik hat. ρ_2 ergibt sich aus dem Umstand, dass der Sauerstoff entweichen kann und dies erhebliche Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften der Probe haben kann, wie man z.B. an der Änderung der Sprungtemperatur sehen kann. Der Faktor ρ_3 schließlich wird der Tatsache geschuldet, dass Gitterdefekte verschiedenster Natur, seien es Defekte, die bei der Herstellung entstanden, oder, was im Rahmen dieser Arbeit wesentlich interessanter ist, solche, die durch Bestrahlung zustande gekommen sind, ebenso berücksichtigt werden müssen.

Näherungsweise können ρ_1 und ρ_2 als unabhängig von ρ_3 betrachtet werden, woraus folgt:

$$\rho = f(\rho_1, \rho_2) + \rho_3 \tag{2.2}$$

Im Allgemeinen akzeptiert [18, 19, 20] ist die Tatsache, dass es zwischen $f(\rho_1, \rho_2)$ und einem möglichen Sauerstoffdefizit einen exponentiellen Zusammenhang gibt:

$$f(\rho_1, \rho_2) = \rho_0 \exp\left(-\delta/\delta_0\right) \tag{2.3}$$

δ_0 ist entweder eine Konstante [20], oder nur eine Funktion der Temperatur T [21]. Offensichtlich gilt bei $\delta = 0$, dass $\rho_2 = 0$ ist und damit $\rho = \rho_1 = \rho_0$. ρ_1 kann wiederum in einfacher Weise (mehr dazu unten) durch die Formel

$$\rho_1 = \rho_1^0 + \alpha T \tag{2.4}$$

beschrieben werden, wobei ρ_1^0 genauso wie α eine Konstante ist. Gleichung 2.4 ist auch eine andere Schreibweise der Matthiesenschen Regel; diese empirische Beobachtung wird bei vielen Metallen gemacht und besagt, dass sich

der spezifische Widerstand aus einem temperaturabhängigen Teil, der durch thermische Phononen verursacht wird, und einem temperaturunabhängigen Teil (zumindest solange die Defektkonzentration klein ist), der auf die Streuung der Elektronenwellen an Störstellen im Kristall zurückzuführen ist, zusammensetzt [22].

Daraus ergibt sich:

$$\rho = [(\rho_1^0 + \alpha T)\, exp(\delta/\delta_0)] + \rho_3 \tag{2.5}$$

Bei jenen Experimenten, die unter 150 °C stattgefunden haben, war die Temperatur zu niedrig, um δ zu verändern, demnach kann auch der Exponentialfaktor als konstant angesehen werden.

2.4.2 Anmerkung zur mikroskopischen Beschreibung des elektrischen Widerstandes

Zum Abschluss dieses Kapitels soll noch auf die Bezeichnung "strange metals" von HTSL eingegangen werden, vor allem auf den Faktor ρ_1 in Formel 2.4. In der klassischen Transporttheorie wird der elektrische Widerstand durch Streuung der Leitungselektronen an den Gitterschwingungen (Phononen) erklärt. Bei vielen normalen Metallen wird in der Folge ein Temperaturverhalten beobachtet, welches sich sehr gut mit der Grüneisen-Formel beschreiben lässt:

$$\rho = A\Big(\frac{T}{\Theta_D}\Big)^5 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^x)} \tag{2.6}$$

Θ_D steht für die Debye-Temperatur des Materials, der A-Term enthält für gewöhnlich Faktoren, die auf die Streuung von Elektronen an Phononen zurückzuführen sind [23].

Für niedrige und hohe Temperaturen ergibt dies einfache Grenzwerte; Bei Raumtemperatur erhält man ein lineares Temperaturverhalten $\rho \sim T$, bei niedrigen Temperaturen $\rho \sim T^5$. Der lineare Bereich sollte nach dem Modell für Temperaturen $T > 0.2\,\Theta_\mathrm{D}$ gelten; bei HTSL jedoch wird ein lineares Verhalten bei niedrigeren Temperaturen beobachtet, was der klassischen Theorie widerspricht. Demnach wird dieser Anteil des elektrischen Widerstandes wahrscheinlich nicht nur durch Phononenstreuung verursacht [24, 25, 26].

Kapitel 3

Diffusion von Sauerstoff

Nachdem in Kapitel 2 gezeigt wurde, wie die elektrischen Eigenschaften von YBCO mit dem Sauerstoffgehalt zusammenhängen, liegt es nahe, sich der Diffusion von Sauerstoff anzunehmen. Unter Diffusion versteht man im Allgemeinen "den durch thermische Anregung hervorgerufenen Platzwechsel von Atomen, Ionen und Molekülen" [27]. Betrachtet man ein abgeschlossenes System, so bewirkt Diffusion den Abbau von Konzentrationsunterschieden und führt letzten Endes zu einer gleichmäßigen Durchmischung der beteiligten Stoffe. Ein klassisches Experiment ist die Durchmischung zweier Flüssigkeiten, wobei einer der beiden Stoffe eingefärbt ist. Vermeidet man Konvektionsströme (z.B. durch langsames Einfüllen), Temperaturgradienten und elektrische Felder, so basiert die Durchmischung auf den Zufallsbewegungen der Moleküle.

Bei Festkörpern spielt die jeweilige Kristallstruktur eine große Rolle im Rahmen des Diffusionsprozesses. Gerade bei dem in dieser Arbeit untersuchten YBCO ist anhand der Struktur (Abbildung 2.2.1) anzunehmen, dass die Diffusion entlang der verschiedenen Achsen unterschiedlich schnell ablaufen wird.

3.1 Gitterdefekte und Diffusionsmechanismen

In einem "perfekten" Kristall sitzen die einzelnen Atome genau an dem für sie bestimmten Platz. Wie bereits erwähnt weicht YBCO jedoch von der eigentlichen Perowskitstruktur ab, es befinden sich allein durch seine spezielle Struktur bedingt bereits Leerstellen im Kristall. Bei vollständig dotiertem YBCO ($\delta = 0$) sind dies die freien Plätze entlang der a-Achse in den äußeren CuO - Ebenen.

Zunächst einmal soll der Punkt illustriert werden, was für Atombewegungen in einem Kristall auftreten können, wenn Diffusion möglich ist. Abbildung 3.1.1 zeigt die allgemeinsten Bewegungsformen in einer einfachen Legierung:

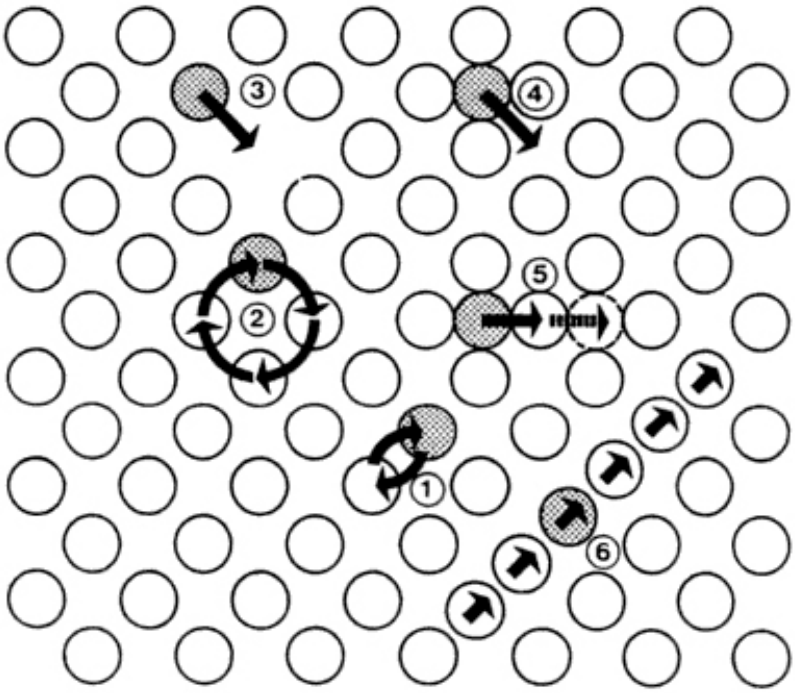

Abbildung 3.1.1: Diffusionsmechanismen in einem Kristall nach Philibert [28]: 1) Direkter Austausch, 2) Ringförmiger Austausch, 3) Leerstellenmechanismus, 4) Migration von Zwischengitteratomen, 5) Sprung bzw. Vermittlung über ein anderes Atom, 6) Dominoeffekt (ein Atom springt auf Platz des nächsten, etc.).

Im Kristallverband kann ein Gitterplatz als Potentialtopf gesehen werden, in dem sich im idealen Fall das jeweils "richtige" Atom befindet. Sitzt hier ein anderes Atom, beispielsweise mit anderem Atomradius, anderer Ladung etc. (dazu kann man natürlich auch fehlende Atome wie im Fall eines Sauerstoffdefizits zählen) so führt dies zu Gitterverzerrungen, die wiederum Auswirkungen auf andere Eigenschaften (hier die Supraleitung) haben können und welche dem System Energie kosten.

Dies bezieht sich natürlich auf die, unter den gegebenen äußeren Umständen (wie vor allem Temperatur, aber in unserem Fall auch Sauerstoffgehalt), vorliegende, ideale Phase. Nach dem Prinzip, dass jedes System einem Energieminimum zustrebt, versucht dieses, die Gitterverzerrungen aufzulösen, wofür

es in der Regel aber (zusätzliche) thermische Energie benötigt, um diverse Diffusionsbarrieren zu durchbrechen. Damit sich die Atome aus ihren bisherigen Plätzen heraus bewegen können, muss nun dieser Fehlbetrag auf die jeweilige **Aktivierungsenergie** aufgebracht werden.

Wendet man die in Abbildung 3.1.1 vorgeschlagenen Diffusionsmechanismen auf die Kristallstruktur von YBCO, Abbildung 2.2.1, an, so ist es vor allem der **Leerstellenmechanismus**, der bei der Diffusion von Sauerstoff zum Tragen kommt, da ja schon durch die nicht vollständig ausgebildete Perowskitstruktur Leerstellen entlang der a-Achse in den Kristall eingebaut sind. Hier zeigt sich auch, warum der Diffusionskoeffizient in den Ebenen jenen parallel zu diesen um Größenordnungen übersteigt; die Sprungdistanzen sind wesentlich kleiner und Leerstellen sind immer vorhanden. Normal zu den Ebenen muss der Sauerstoff durch die Potentialbarrieren der, zumindest bis 800 °C [29], vollständig besetzten BaO sowie CuO_2-Ebenen wandern, was mehr thermische Energie erfordert.

3.2 Frühere Messungen des Diffusionsverhaltens von Sauerstoff in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

3.2.1 In-, und Out-Diffusion von Sauerstoff

Schon bald nach der Entdeckung von YBCO als Hochtemperatur-Supraleiter war klar, dass es der Sauerstoff ist, der in diesem System die "Hauptrolle" übernimmt und der entscheidende Faktor ist, der die elektrischen Eigenschaften des Materials maßgeblich bestimmt. Aus diesem Grund ist es kein Wunder, dass die Diffusion von Sauerstoff bzw. die Aufnahme (In-Diffusion) und Abgabe (Out-Diffusion) von Sauerstoff aus dem Material im Blickpunkt vieler Forschungsarbeiten standen.

Wenn man nochmals Abbildung 2.2.1 betrachtet kann man sich leicht vorstellen, dass auch die Diffusion höchst anisotrop ist. In frühen Arbeiten wurde erkannt, dass die Diffusion parallel zu den CuO-Ebenen um einen Faktor 10^4 bis 10^6 größer ist als normal zu diesen [30, 31]. Die heute weitestgehend akzeptierte Begründung hierfür liegt darin, dass die Diffusion in den Ebenen auf einem Leerstellenmechanismus beruht, der wesentlich weniger Energie benötigt, als interstitielle Diffusion (Bewegung von Zwischengitteratomen).

Andererseits können Korngrenzen, wie sie oft in Quasi-Einkristallen vorkommen, einen schnellen Diffusionspfad darstellen und so Diffusion in die eine

oder andere Kristallrichtung beeinflussen. In einem perfekten Kristall könnte auch zwischen Diffusion in *a*-, oder *b*-Achsen-Richtung unterschieden werden, allerdings werden z.B. bei dem für diese Arbeit angewendeten PLD-Verfahren Zwillingsdefekte eingebracht, wodurch eine getrennte Messung der Diffusionskoeffizienten entlang der verschiedenen Achsen unmöglich ist. Daraus folgt, dass aus D_{a} und D_{b} ein gemischter Wert D_{ab} wird.

Überhaupt darf der Herstellungsprozess der jeweiligen Probe nicht außer Acht gelassen werden. Jegliche Form von Gitterdefekt hat einen entscheidenden Einfluss auf das Verhalten des Sauerstoffs. Eine der Auswirkungen ist zum Beispiel, dass der Diffusionskoeffizient in polykristallinen Proben, welche porös sind und unzählige Korngrenzen aufweisen, wesentlich größer ist als in einkristallinen Materialien oder dünnen Filmen [30, 32, 33].

Ähnliches trifft auch auf Proben zu, welche mit dem "Melt-Texture Growth"-Verfahren hergestellt werden (z.B. [18]). Um das Wachstum dieser Kristalle zu beschleunigen, wird dem Material die Fremdphase Y_2BaCuO_5 (Y211) beigemischt (Anmerkung: die Fremdphase bewirkt im Gegenzug eine Verbesserung der magnetischen Eigenschaften). Ein solches Gemisch beinhaltet in Folge dessen auch Gitterbaufehler wie Zwillingsdefekte, Versetzungen, etc. [34].

Zurück zu den (In-, und Out-)Diffusionseigenschaften der YBCO-Dünnfilme: Die Aktivierungsenergien befanden sich bei all diesen Experimenten in einer Größenordnung von etwa 1 eV (z.B. [35]), wenngleich auch der Hintergrund dieser Prozesse verschieden ist; während bei der Abgabe von Sauerstoff Vorgänge im Inneren des Materials von Bedeutung sind (auch als Bulk-Diffusion bezeichnet) und dieser Prozess von der Dicke der Probe abhängt, ist es bei der Aufnahme von Sauerstoff vor allem die Oberfläche der Probe, die entscheidend beteiligt ist, wobei hier keine (große) Abhängigkeit von der Filmdicke vorliegt [20, 36]. Aus [20] geht auch hervor, dass es einen großen Unterschied macht, ob man die Probe in molekularem (O_2) oder atomaren (O) Sauerstoff auslagert. Für letztere Methode liegt die Aktivierungsenergie wesentlich niedriger, nämlich bei etwa 0.6 eV.

Sieht man sich den Sauerstoffgehalt in vollkommen sauerstoffreduzierten Proben (δ bei 1) in Bezug auf die Auslagerungstemperatur an, so zeigt sich, dass je nach Temperatur eine andere Sättigungskonzentration erreicht wird [37] (Abbildung 3.2.1); dies ist auch eines der wesentlichen Details zu den Messungen über 150 °C.

Ein weiteres wichtiges Detail ist auch die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Sauerstoffkonzentration (siehe Abbildung 3.2.2); Aus diesem

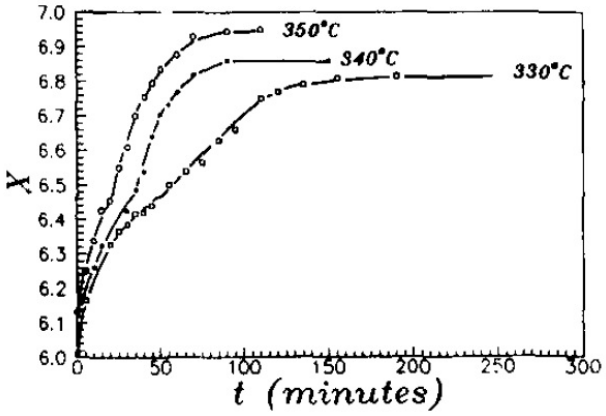

Abbildung 3.2.1: Änderung der Sauerstoffkonzentration in Sauerstoffatmosphäre bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen [37].

Grund kann für die Messungen über 150 °C auch keine Aktivierungsenergie angegeben werden, denn dafür hätte man nach jedem Ausheizen bei einer bestimmten Temperatur wieder den Sauerstoff aus den CuO-Ketten entfernen müssen, was allerdings nicht Ziel dieser Arbeit war. (Abgesehen davon wären hier Sauerstoff-In-Diffusion und Defektausheilung überlagert und mit der vorliegenden Messmethode nicht voneinander zu unterscheiden gewesen.)

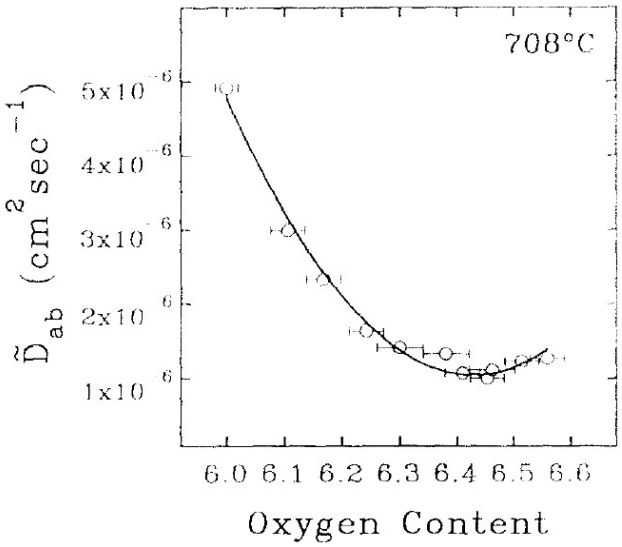

Abbildung 3.2.2: Verhalten des Diffusionskoeffizienten in einkristallinen Proben bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen [38].

3.2.2 Ausheilung von bestrahlten Proben

Experimente mit YBCO, welche Bestrahlungs-, und direkt darauffolgende Ausheilungsvorgänge beschreiben, gibt es bisher nur wenige, trotzdem sollen einige kurz vorgestellt werden.

Defekte können in einem Supraleiter positive wie negative Auswirkungen haben: Zum einen können sie als Pinning-Zentren dienen und so die kritische Stromdichte erhöhen. Andererseits kann eine zu große Defektdichte den supraleitenden Mechanismus selbst beeinträchtigen und so einen negativen Einfluss auf die Sprungtemperatur haben [39]. Die Bestrahlung von Supraleitern bietet die Möglichkeit, nach dem Herstellungsprozess zusätzlich künstliche Defekte ins Material einzubringen.

Es stellt sich allerdings zunächst die Frage, um welche Art von Defekte es sich handelt und in weiterer Folge, wie sich diese thermodynamisch verhalten. Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, kann die Bestrahlung mit schweren Ionen und niedriger Energie zu Zerstörung der Kristallstruktur und einer Amorphisierung des Materials führen. Ausheilexperimente unter diesem Aspekt wurden zum Beispiel von Matsui et al. [40] sowie Tate et al. [41] durchgeführt.

Die Gruppe um Matsui verwendete 450 nm dicke Filme und bestrahlte diese mit 200-keV Ne^+-Ionen mit Dosen zwischen $1x10^{14}$ und $1x10^{16}$ Ionen/cm^2, bei der Gruppe um Tate waren es Filme unterschiedlicher Dicke (80 - 400 nm), welche einer 200-keV Ne^+ bzw. O^+-Bestrahlung ausgesetzt wurden (Dosis $5x10^{14}$ Ionen/cm^2). Die Filme waren danach weitestgehend amorph, simuliert man die Bestrahlung jedoch, sieht man, dass bei den dickeren Filmen eine dünne, fast unbeschädigte Schicht nahe am Substrat bestehen bleibt. Diese Schicht kann selbst als Keimzelle dienen, um die ursprüngliche Struktur (einigermaßen) wieder herzustellen.

Ausgelagert wurden die jeweiligen Proben unter Sauerstoffatmosphäre bei 940°C und 4 Stunden sowie 400°C und 10 Stunden ([40]), bzw. 20 Sekunden bei 870°C ([41]). Bei ersteren konnte das ursprüngliche T_c komplett oder zumindest annähernd wieder erreicht werden, bei letzteren konnte dies nur bei den dickeren Filmen gezeigt werden. Beide haben allerdings gemeinsam, dass die Proben nach der Wärmebehandlung hochgradig polykristallin waren, viele Korngrenzen besaßen und die kritische Stromdichte reduziert war im Vergleich zum Ausgangszustand.

Einen anderen Weg ging die Gruppe um Li [42]. Sie verwendeten 200 nm dicke Filme, welche mit dem d.c. sputtering Verfahren hergestellt wurden und so

von vornherein amorphe "Inseln" besaßen; T_c lag trotzdem bei 89 K. Die Bestrahlung erfolgte mit leichteren D^+-Ionen bei einer Energie von 50 keV und einer Dosis von 1x10^{16} Ionen/cm^2. Die Supraleitung wurde dadurch komplett zerstört und der Film stärker texturiert, behielt aber im Großen und Ganzen seine epitaxiale Form. Nach Auslagern bei 870°C für 20 Sekunden fanden sie zwar noch immer eine polykristalline Struktur vor, T_c stieg jedoch wieder auf 82 K. Daraus schlossen sie, dass der größte Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften beim Ausheilen einer Neuordnung innerhalb des Sauerstoff-Untergitters zu Grunde liegt.

Eine weitere, interessante Arbeit kam von Nakashima et al. [43]. Sie verwendeten mehrschichtige Drähte, wie sie heutzutage immer öfter verwendet werden, um lange und vor allem auch verarbeitbare Drähte aus supraleitendem Material zu erhalten, und bestrahlten diese mit 450 MeV Xe^+ bzw. 500 MeV Au^+-Ionen bei Dosen von 1x10^{10} bis 1x10^{12} Ionen/cm^2. T_c wurde zwar etwas verringert, dafür wurde die kritische Stromdichte bei angelegtem Magnetfeld und einer Temperatur von 77 K verbessert. Ausheilen bei 473 K sowie 673 K für 2 Stunden bewirkte eine Erhöhung der Sprungtemperatur ohne die kritische Stromdichte signifikant zu verändern.

Als letztes soll noch auf [44] eingegangen werden. Hier wurde unter anderem die Ausheilung von bestrahltem YBCO bei Raumtemperatur über längere Zeiträume hinweg beobachtet. Die (am meisten) untersuchten Dünnfilme hatten eine Dicke von 70 nm und wurden ebenso wie die in dieser Arbeit verwendeten Proben mit 75 keV He^+-Ionen beschossen, wobei die Dosis zwischen 0.5 und 1.2x10^{15} Ionen/cm^2 lag, T_c wurde je nach Dosis zwischen 58.8 und 72.1 K beobachtet. Lagert man die Proben nun bei Raumtemperatur aus, erhöht sich T_c mit einer Zeitkonstante, die im Bereich von Jahren liegen dürfte; es wird allerdings angenommen, dass diese Steigerung am Ende nicht mehr als 15 bis 20% beträgt.

3.3 Formale Beschreibung der Diffusion

Die Grundlage für die hier angegebene Beschreibung der Diffusion bilden die Fick'schen Gesetze. Nachdem es sich in diesen Experimenten nicht um einen konstanten Diffusionsstrom handelt, wie er im 1. Fick'schen Gesetz angenommen wird, kommt das 2. Gesetz (auch bekannt als Diffusions,- bzw. Wärmeleitungsgleichung) zum Tragen, das auch die zeitliche Veränderung desselben berücksichtigt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{3.1}$$

Hier steht c für die Konzentration einer (noch zu definierenden) Komponente und D für den Diffusionskoeffizienten der selben. Dieser ist eng mit der jeweiligen Temperatur T sowie der Aktivierungsenergie ΔE verknüpft:

$$D(T) = D_0 \; exp \; \left(-\frac{\Delta E}{k_\mathrm{B} T}\right) \tag{3.2}$$

D_0 ist in der Regel eine Konstante, k_B ist die Boltzmann-Konstante. Höhere Temperatur bedeutet schnellere Diffusion, eine niedrige Aktivierungsenergie hingegen bedeutet, dass für die Überwindung des Potenzialtopfs, in dem sich ein Atom befindet, weniger Energie notwendig ist. Durch Messungen des Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen lässt sich wiederum die Aktivierungsenergie für die Diffusion bestimmen.

Zurück zur Diffusionsgleichung und deren Lösung: Diese hängt, wie bei jedem Diffusionsvorgang, stark von den Rahmenbedingungen ab; der Identifizierung bzw. nummerischen Berechnung des Diffusionskoeffizienten gehen immer Annahmen über das zu untersuchende System voraus, wobei hier vor allem Analogien mit der Selbstdiffusion in Metallen hergestellt werden (ausführliche Beschreibungen der Selbstdiffusion in Metallen sind z.B. in [45] zu finden). Auf diese Annahmen soll zunächst eingegangen werden:

- Die erzeugten Defekte durch die Bestrahlung sind homogen über die Probe verteilt, ebenso wie die, in Folge der Bestrahlung, vorliegenden, interstitiellen Sauerstoffatome.

Die Forderung, die hier gestellt wird, ist die, dass der Konzentrationsgradient in Bezug auf die Sauerstoffverteilung gleich Null ist, da dies einen zusätzlichen Diffusionsmechanismus zur Defektausheilung darstellen würde und eine Unterscheidung der Prozesse, mit der in dieser Arbeit verwendeten Messmethode, nicht möglich wäre.

- Das System versucht, die Sauerstoffatome wieder auf ihren idealen Gitterpositionen zu platzieren; der Diffusionsfluss erfolgt dabei in Richtung idealer Gitterposition.

Diese Annahme bildet den Eckpunkt der später folgenden, mathematischen Ausführungen: Die Diffusion in diesem System wird so definiert, dass sich Sauerstoff auf einem vorgesehenen Gitterplatz positioniert (also entlang der b-Achse in den CuO-Ebenen aus Abbildung 2.2.1), in Folge dessen also die Konzentration an "richtig" platziertem Sauerstoff in der Probe steigt, die durch die Variable c in Gleichung 3.1 repräsentiert wird.

Für den Diffusionsmechanismus wird also ein ähnlicher Prozess wie in [44] vorgeschlagen: Atome, welche durch die Bestrahlung von ihren Plätzen gestoßen wurden und nun als Zwischengitteratome vorliegen, diffundieren in die frei gewordenen Gitterplätze. Weiters wird hier angenommen, dass die Diffusion parallel zu den Ebenen ebenso um ein Vielfaches größer ist als normal zu diesen, wie dies bei In- und Out-Diffusion-Experimenten der Fall ist; damit wird die Sauerstoffdiffusion auf ein zweidimensionales System beschränkt.

Zusätzlich ergibt sich durch die Probendimensionen (siehe Kapitel 5), dass diese in einer Dimension (Länge) wesentlich größer ist als in der anderen (Breite). Unter diesen Annahmen können die hier durchgeführten Experimente als Spezialfälle der eindimensionalen Diffusion durch eine Platte gesehen werden, durch welche Material entweder eindringt oder austritt. Dieser Fall wird auch in vielen klassischen Büchern zum Thema Diffusion behandelt (z.B. [46, 47]), darum liefere ich hier nur eine vereinfachte Version der Rechnungen:

Ausgangspunkt ist die Diffusionsgleichung:

$$\frac{dc}{dt} = D\frac{d^2c}{dx^2} \tag{3.3}$$

Ein klassischer Lösungsansatz ist die Seperation der Variablen

$$c = X(x)T(t) \tag{3.4}$$

(wobei T für Zeit und nicht für Temperatur steht) bzw. durch Einsetzen

$$X\frac{dT}{dt} = DT\frac{d^2X}{dx^2} \rightarrow \frac{1}{T}\frac{dT}{dt} = \frac{D}{X}\frac{d^2X}{dx^2}$$

Aus dieser Form geht hervor, dass beide Seiten gleich einer bestimmten Konstanten sein müssen, die der Bequemlichkeit halber mit $-\lambda^2 D$ angeschrieben

wird. Daraus ergeben sich zwei seperate Differentialgleichungen mit einfachen Lösungen:

$$\frac{1}{T}\frac{dT}{dt} = -\lambda^2 D \qquad\qquad \frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2} = -\lambda^2$$

$$\downarrow \qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow$$

$$T = exp(-\lambda^2 Dt) \qquad\qquad X = A\sin\lambda x + B\cos\lambda x$$

λ^2 muss offenbar > 0 sein, damit für alle Werte von t die Lösung endlich bleibt. Zu diesem Zeitpunkt haben wir noch keine Einschränkungen an λ gemacht, d.h., die allgemeinste Lösung wäre jetzt von der Form:

$$c\,(x,\,t) = \int_0^\infty (A(\lambda)\sin\lambda x + B(\lambda)\cos\lambda x)\, exp(-\lambda^2 Dt)\, dx \tag{3.5}$$

Nachdem allerdings zu erahnen ist, dass es sich nicht um ein unendliches, sondern um ein konkretes System mit bestimmten Anfangsbedingungen, d.h. Einschränkungen für den Faktor λ, handelt, verändert sich das Integral in eine Summe aus einer unendlichen Schar an diskreten Werten von λ. Daraus folgt:

$$c\,(x,\,t) = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \sin\lambda_m x + B_m \cos\lambda_m x)\, exp(-\lambda_m^2 Dt) \tag{3.6}$$

wobei sich die A_m, B_m, sowie die λ_m wie erwähnt aus den Anfangsbedingungen ergeben. Diese sind im vorliegenden Fall

$$c = c_0\,,\; 0 < x < b \qquad t = 0 \tag{3.7}$$

$$c = 0\,,\; x \leq 0\,,\; x \geq b \qquad t \geq 0 \tag{3.8}$$

Nachdem es sich aufgrund des Herstellungsprozesses ("Pulsed Laser Deposition", siehe Kapitel 5) um ein quasi-einkristallines System ohne Korngrenzen handelt, wird die Variable b als die Breite der Probe identifiziert. Die erste Anfangsbedingung sagt aus, dass innerhalb der Probe die Verteilung der "richtig" positionierten Sauerstoffatome zu Beginn homogen ist; die Zweite Annahme beschränkt die Prozesse auf das Volumen der Probe. Setzt man diese in (3.6) ein, kann man unmittelbar folgende Schlüsse ziehen:

$$B_m = 0 \qquad \lambda_m = \frac{m\pi}{b}$$

Nimmt man jetzt die vereinfachte Lösung, multipliziert sie auf beiden Seiten mit $sin(p\pi x/b)$ und integriert sie auf beiden Seiten über die Breite b der Probe, so erhält man

$$c\,(x,\,t) = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1}\, sin(\frac{(2n+1)\pi x}{b})\, exp(\frac{-Dt(2n+1)^2\pi^2}{b^2}) \qquad (3.9)$$

Dies gilt allerdings nur für lokale Konzentrationen. Diese sind in der Regel experimentell schwer zugänglich, im Allgemeinen misst man die Konzentration der gesamten Probe, somit muss man wieder über die gesamte Breite integrieren.

Für moderate und große Zeiten wird der erste Term mit $n = 0$ dominant und die weiteren Terme vernachlässigbar. Des weiteren vereinfacht sich die spätere Auswertung des Diffusionskoeffizienten, wenn man sich die relativen Konzentrationsänderungen ausrechnet:

$$\frac{c(t) - c_f}{c_0 - c_f} = \frac{8}{\pi^2}\, exp(-\frac{t}{\tau}) \qquad \tau = \frac{b^2}{\pi^2 D} \qquad (3.10)$$

wobei c_f hier für die Sättigungskonzentration steht.

Mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode ist es jedoch nicht möglich, die Konzentrationen direkt zu messen. Stattdessen werden einfach die spezifischen Widerstände verwendet (was generell bei bisherigen Arbeiten der Fall war, siehe zum Beispiel [18, 19, 33, 35]), also ein linearer Zusammenhang zwischen Defektkonzentration und spezifischem Widerstand wie in Gleichung 2.5 angenommen. Dies sollte bei den Messungen unter 150°C gegeben gewesen sein, da diese Messungen in einem Temperaturbereich stattfanden, wo es höchstens zu kleinen Änderungen im Sauerstoffgehalt kommt, wodurch wiederum der Exponentialfaktor in Gleichung (2.5) als konstant gesehen werden kann. Gleichung (3.10) nimmt damit folgende Form an:

$$\frac{\rho(t) - \rho_f}{\rho_0 - \rho_f} = \frac{8}{\pi^2}\, exp(-\frac{t}{\tau}) \qquad \tau = \frac{b^2}{\pi^2 D} \qquad (3.11)$$

Somit lässt sich durch Messen des elektrischen Widerstandes der Diffusionskoeffizient für jeweils eine bestimmte Temperatur bestimmen.

Kapitel 4

Bestrahlte Supraleiter

Zu den Eigenschaften bestrahlter Proben gibt es schon einige Vorarbeiten, darum soll in diesem Abschnitt nur auf die für diese Arbeit wesentlichen Aspekte eingegangen werden. Für vertiefende Fragen wird hierbei auf [48, 49, 50] verwiesen.

4.1 Warum Supraleiter bestrahlen?

Zu den Anwendungsmöglichkeiten von HTSL gehören natürlich auch elektronische Bauteile, wie sie in Schaltkreisen verwendet werden. Dafür muss das Material strukturiert werden, was die Frage aufwirft, wie solch eine Strukturierung überhaupt erzeugt wird. Industrielle Standardverfahren hierfür sind zum Beispiel Ionenätzen oder Fotolithographie.

Der Nachteil dieser Methoden ist, dass sie die Oberfläche des Materials beschädigen, was negative Auswirkungen auf nachfolgende Prozesse hat, wie z.B. das Auftragen einer epitaxialen Schutzschicht oder anderem Material. Zusätzlich bedarf es bei diesen Verfahren mehrerer Verarbeitungsschritte, was wiederum nicht sehr praktikabel ist um größere Schaltkreise zu produzieren.

Die Bestrahlung von HTSL bietet hier die Möglichkeit, die elektrischen Eigenschaften von dünnen Filmen selbst zu manipulieren; hierbei wird durch immer höhere Bestrahlungsdosen ein HTSL von supraleitendem in ein halbleitendes oder gar isolierendes Verhalten übergeführt [51]. Besonders geeignet scheint die Bestrahlung mit leichten Ionen zu sein, da der Film:

a) nicht amorph wird,

b) über die ganze Dicke der Probe Defekte erzeugt werden und

c) der Ionenstrahl sich im Inneren der Probe nicht stark aufweitet, was eine gute Auflösung bewirkt.

Dies kann dazu genützt werden, um mittels Bestrahlungsmasken Strukturen in ein Material einzubringen, wobei auch etwaige Schutzschichten keine Limitierung darstellen [52]. Hierfür wird eine Schutzmaske über den Film gelegt, wodurch der Strahl bestimmte Bereiche des Films nicht trifft:

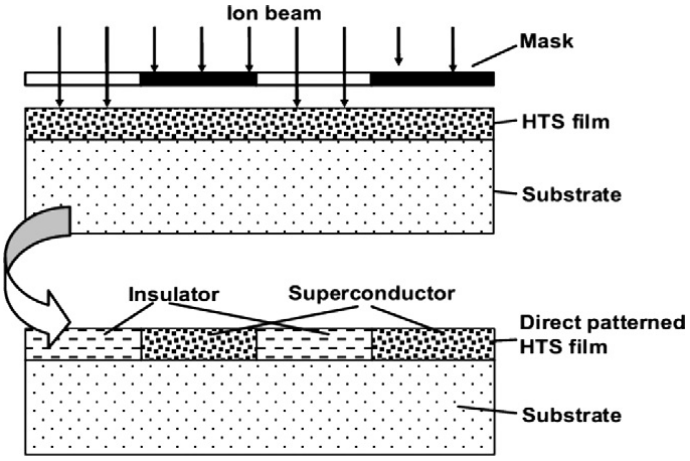

Abbildung 4.1.1: Schematische Darstellung der Strukturierung eines supraleitenden Filmes durch Ionenbestrahlung. Aus [52].

4.2 Allgemeine Beschreibung des Bestrahlungsvorganges

Der Prozess, wie Ionen mit den Gitteratomen eines Festkörpers wechselwirken, läuft vom Grundprinzip nicht anders ab als bei anderen, herkömmlichen Stoßprozessen: Ein eintreffendes Teilchen gibt einen Teil seiner Energie an das Zielobjekt (in weitere Folge *Target*) ab und versetzt es damit aus seiner gegenwärtigen Position. Auf atomarer Ebene jedoch kann der Mechanismus dieses Bremsprozesses auf zwei verschiedene Arten ablaufen, je nach Masse des eintreffenden Ions: Leichte Ionen (z.B. H^+, He^+, N^+, O^+) verlieren ihre Energie durch die Bremswirkung der Elektronen der äußeren Atomschalen des Targets, wohingegen schwere Ionen (z.B. Ar^+, Kr^+, Xe^+, Pb^+) ihre Energie an die Atomkerne des Targets abgeben. Der Ablauf dieser zwei Prozesse wiederum lässt sich (vereinfacht) folgendermaßen erklären:

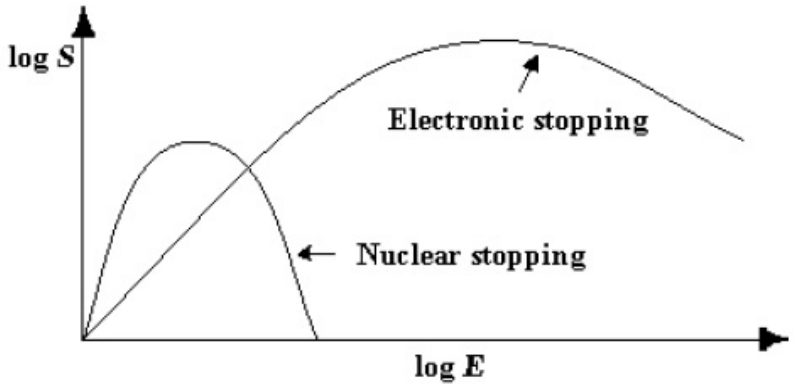

Abbildung 4.2.1: Energieverlust eines eintreffenden Teilchens als Funktion seiner Energie, doppelt logarithmisch aufgetragen. Aus [48].

- Der Energieverlust des eintreffenden Ions am Atomkern ist Ergebnis einer Energieübertragung zwischen dem Projektil und dem Target in Form einer elastischen Wechselwirkung des Ions mit dem Kern.
- Der Verlust an den Elektronen ist Folge einer Ionisation bzw. elektrischen Anregung der Targetatome.

4.3 Einfluss verschiedener Ionensorten, Ionenenergien und Bestrahlungswinkel

4.3.1 Auswirkungen der Bestrahlung auf den elektrischen Widerstand

Bei der Bestrahlung eines Objektes mit verschiedenen Ionensorten, aber gleicher (kinetischer) Energie treten jeweils unterschiedliche Erscheinungen auf. Intuitiv verständlich wird dies dadurch, wenn man sich solche Prozesse in der makroskopischen Welt vorstellt; kleine, aber schnellere Objekte haben einen anderen Effekt als große, aber langsame Objekte auf den Stoßpartner. Jedoch verhält es sich genau entgegen dieser Intuition, wenn man die Auswirkungen gleicher Ionensorten bei unterschiedlicher Ionenenergie betrachtet.

Eine sehr gute Illustrierung der eingangs angedeuteten Effekte bietet ein Vergleich zwischen den Abbildungen 4.3.1, 4.3.2, sowie 4.3.3, vor allem, wenn man für die Vergleiche zwischen den Ionenmassen bzw. den Ionenenergien die Dosis 3.0 x $10^{15}/\mathrm{cm}^2$ heranzieht:

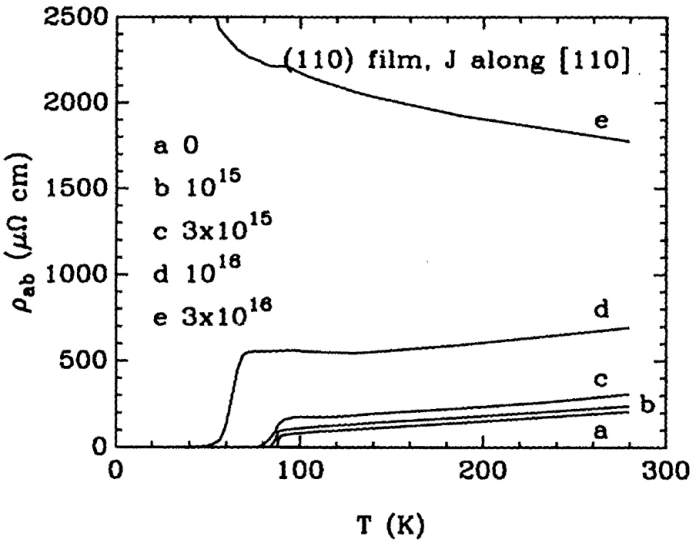

Abbildung 4.3.1: Spezifischer Widerstand von YBCO als Funktion der Bestrahlungsdosis parallel zu den Ebenen nach einem Beschuss von 200 keV Protonen [53].

- Vergleicht man die Effekte bei Bestrahlung von YBCO mit unterschiedlichen **Massen**, so stellt sich im Fall der Bestrahlung mit Protonen (also H^+, Abbildung 4.3.1) heraus, dass sich der Temperaturverlauf nur unwesentlich vom Ausgangszustand der Probe unterscheidet, während man dies von der Bestrahlung mit He^+ (Abbildung 4.3.2) nicht behaupten kann; der supraleitende Zustand wird erst bei sehr tiefen Temperaturen erreicht, der Übergangsbereich ist mit etwa 20 K auch um ein vielfaches größer.

- Nimmt man jetzt die Auswirkungen der Bestrahlung mit der selben Ionensorte, aber unterschiedlichen **Energien** unter die Lupe, so sieht man, dass die Bestrahlung mit höherer Ionenenergie (wiederum Abbildung 4.3.2) weniger Auswirkung auf den Temperaturverlauf hat als jene mit niederer Ionenenergie (Abbildung 4.3.3). Die Projektile schießen schneller an den Zielobjekten vorbei und haben somit auch weniger Gelegenheit, mit diesen in Wechselwirkung zu treten und ihre Energie abzugeben.

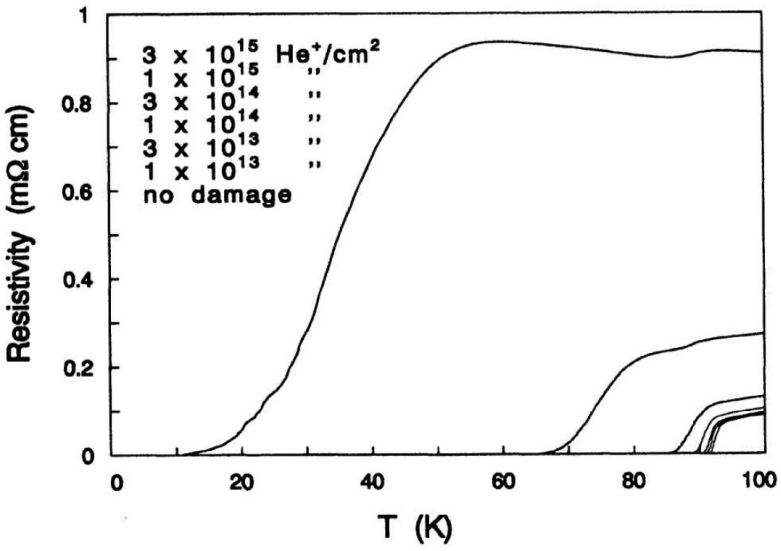

Abbildung 4.3.2: Spezifischer Widerstand nach Bestrahlung mit 200 keV He^+-Ionen [54].

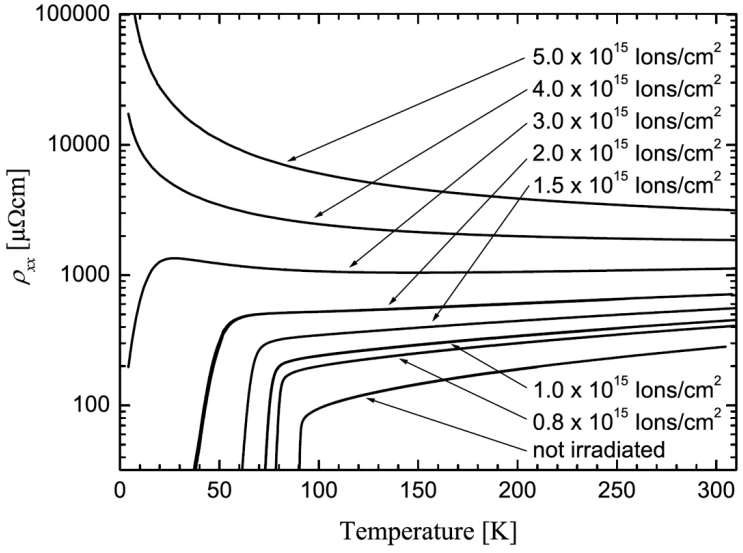

Abbildung 4.3.3: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von YBCO entlang der ab-Ebene nach Bestrahlung mit 75 keV He^+-Ionen mit unterschiedlichen Dosen. Aus [48].

4.3.2 Auswirkungen verschiedener Bestrahlungswinkel

Aus dem Alltag oder aus einfachen Schulexperimenten mit gewöhnlichem Licht weiß man, dass der Einfallswinkel der Strahlung ein entscheidender Faktor ist, wenn man z.B. an den Effekt der Totalreflexion denkt. Ähnlich verhält es sich hier bei der Ionenbestrahlung eines Kristallgitters: Je nach Winkel werden mehr oder weniger Defekte erzeugt. Dies ergibt auch Sinn, wenn man sich in das System eines einfallenden Ions versetzt und dabei die Kristallstruktur von YBCO (Abbildung 2.2.1) bedenkt: Bei einem Winkel von 0°, also parallel zur *c*-Achse, befinden sich sehr viele Atome "hintereinander", sprich, die He^+-Ionen "sehen" weniger Targetatome. Dies ändert sich, wenn man die Probe verkippt.

Abbildung 4.3.4 zeigt die Auswirkungen winkelabhängiger Bestrahlung von YBCO-Proben mit 75 keV He^+-Ionen bei einer Dosis von D = 1 x 10^{15} cm^{-2}:

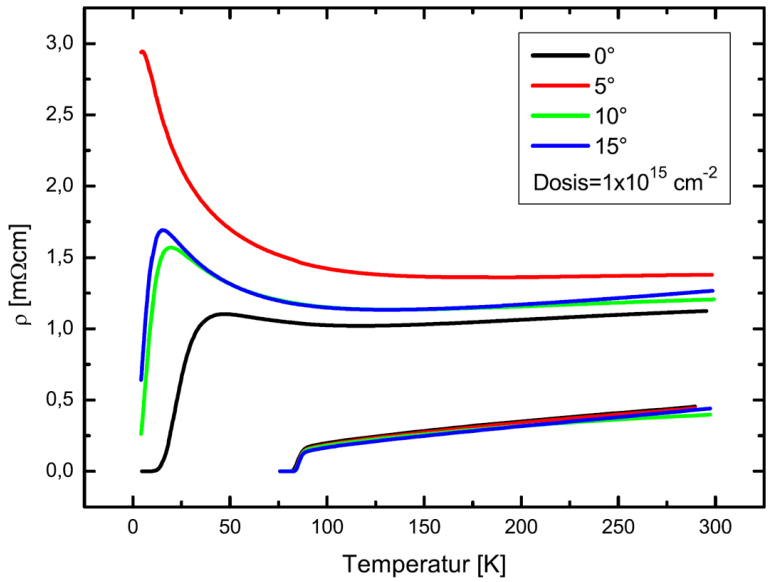

Abbildung 4.3.4: Spezifischer Widerstand einer YBCO-Probe nach Bestrahlung mit gleicher Ionendosis sowie Energie, jedoch unter verschiedenen Einfallswinkeln. Die unteren Graphen stellen die unbestrahlten Proben dar. Aus [49].

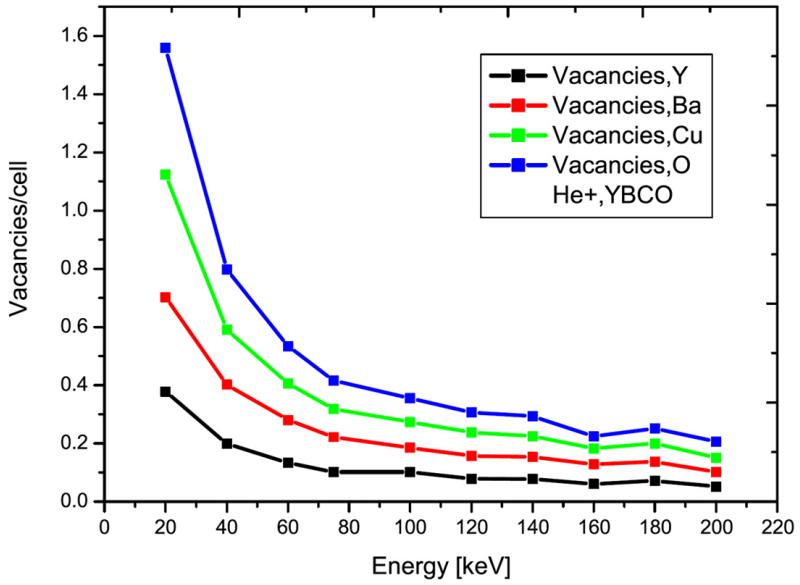

Abbildung 4.3.5: Leerstellen pro Elementarzelle als Funktion der Bestrahlungsenergie mit einem Einstrahlwinkel normal zur Probe. Aus [50].

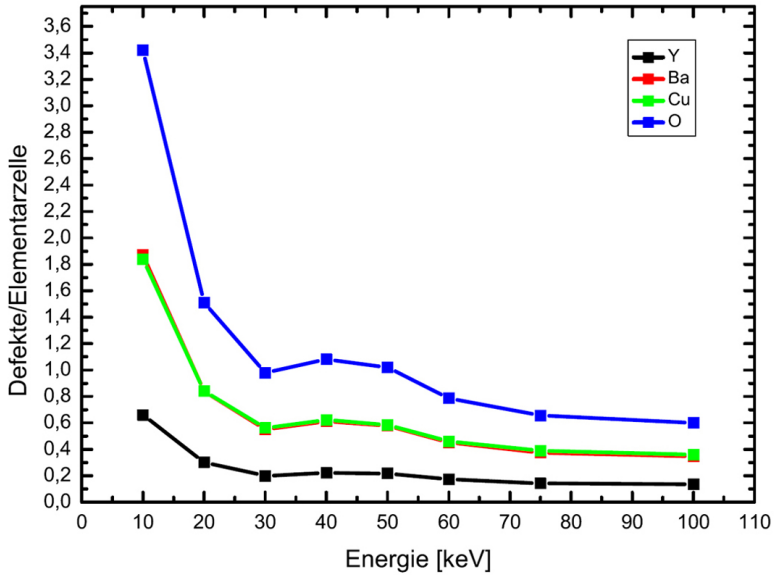

Abbildung 4.3.6: Wiederum Leerstellen pro Elementarzelle, jedoch nach Bestrahlung unter einem Winkel von 5°. Aus [49].

4.4 Simulation der Bestrahlung

4.4.1 Das Simulationsprogramm SRIM

SRIM (Stopping and Ranges of Ions in Matter) sowie das zusätzlich implementierte Modul TRIM (Transport of Ions in Matter) ist ein frei erhältliches Simulationsprogramm, welches von Biersack und Ziegler entwickelt wurde [55, 56]. In dieser Arbeit dient es vor allem dazu, die Schäden, welche durch die Bestrahlung im Material erzeugt wurden, qualitativ abschätzen zu können. Hierbei ist es auch der Unterschied zwischen verschiedenen Ionenenergien bzw. Ionensorten, der illustriert werden soll.

Prinzipiell handelt es sich bei SRIM/TRIM um ein Simulationsprogramm, welches die Reichweiten von Ionen und die repulsiven Kräfte der jeweiligen Targetatome in einem großen Energiebereich berechnen kann (10 eV/amu bis 2 GeV/amu). Das Programm setzt ein amorphes Target voraus und berechnet die durchschnittlichen atomaren Distanzen über die Massendichte sowie den Anteil der einzelnen Atome in der Substanz. Die Kollisionen werden auf quantenmechanischer Ebene behandelt (wobei hier die eintreffenden Teilchen als “Ionen“ und alle Targetatome als “Atome“ bezeichnet werden).

Treffen Ionen auf das Target, wird dieser Vorgang durch abgeschirmte Coulomb - Wechselwirkungen beschrieben, was zu Interaktionen der beteiligten Elektronenhüllen führt. Diese werden einerseits durch Einbeziehen der vollständigen Elektronen-, bzw. Bandstruktur des Targets berücksichtigt, andererseits wird der Ladungszustand der Ionen im Target durch das Modell der effektiven Ladung, welche geschwindigkeitsabhängig ist, beschrieben.

TRIM ist eine auf Monte-Carlo Simulationen basierende Methode, welche bei jeder Kollision eines Ions mit einem Atom detaillierte Berechnungen in Bezug auf den Energietransfer zwischen den Teilchen durchführt. Das Programm ist in der Lage, die kinetischen Phänomene, die sich aus der Energieübertragung zwischen Ion und Atom ergibt, sowie die darauffolgenden Kollisionskaskaden, zu berechnen und grafisch darzustellen. Hier wird ein Teilchen nur soweit verfolgt, bis seine Energie unterhalb der Versetzungsenergie der Targetatome liegt.

4.4.2 Einschränkungen von SRIM

Zwei der wichtigsten Einschränkungen sollen in der Beschreibung des Programmes aber nicht fehlen:

Zum einen wird die Gitterstruktur des Targets nicht berücksichtigt, doch gerade in einem Material wie YBCO kann dies von entscheidender Bedeutung sein, wie dies auch in den vorherigen Kapiteln gezeigt wurde. Für solch komplexe Targets können sich im Tiefenprofil der Kollisionskaskaden völlig unterschiedliche Muster ausbilden, als dies bei einer Berücksichtigung der Kristallstruktur der Fall wäre.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Angabe der Energie, die erforderlich ist, um ein Atom von seinem Gitterplatz zu entfernen. Diese sind bei YBCO jedoch experimentell schwer zugänglich, in der Literatur liegen nur sehr wenige Daten über die Versetzungsenergien der Atome an den einzelnen Gitterplätzen vor. Für die schwereren Atome, also Y, Ba und Cu wurde in den folgenden Simulationen eine Versetzungsenergie von 20 eV verwendet. Die Energien der verschieden gebundenen Sauerstoffatome wurden den Experimenten von Tolpygo et al. [57] entnommen; diese ermittelten für den Sauerstoff in den CuO_2-Ebenen einen Wert von 8.4 eV, für die CuO-Ebenen hingegen 2.8 eV. Nachdem es keine Angaben für den Sauerstoff in den BaO-Ebenen gab, wurde hier ebenfalls ein Wert von 8.4 eV angenommen.

4.4.3 Beispiele der Simulation verschiedener Bestrahlungsarten

Die Dicke der YBCO-Filme in den folgenden Beispielen beträgt jeweils 190 nm, die Anzahl der eintreffenden Ionen beträgt 1000 und der Einfallswinkel beträgt 0° (Nachdem die Gitterstruktur nicht berücksichtigt wird ist eine Variation des Einfallswinkels unbedeutend). Schäden im Substrat (MgO) wurden nicht berücksichtigt.

Legende:

Ionen
Yttrium
Barium
Kupfer
Sauerstoff

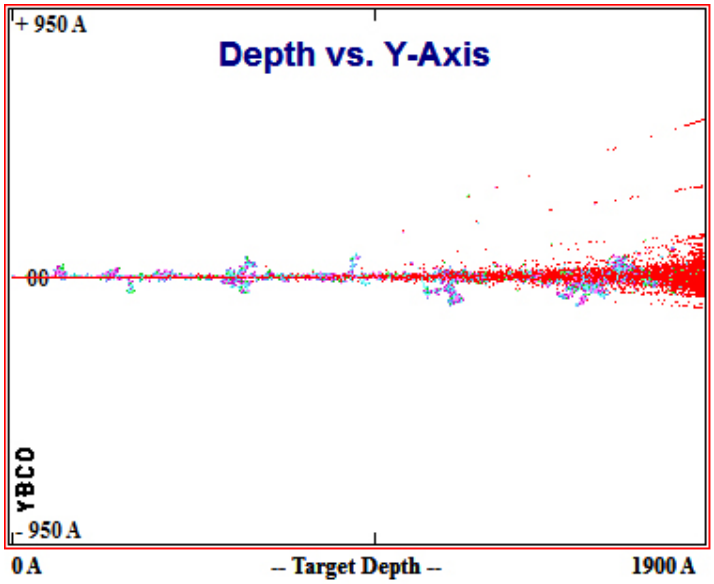

Abbildung 4.4.1: Kollisionskaskaden nach Bestrahlung mit 1MeV He^+-Ionen. Wie in Abschnitt 4.3.1 anhand der experimentellen Ergebnisse zu sehen ist, bewirkt eine größere Ionenenergie in der Regel weniger Bestrahlungsschäden.

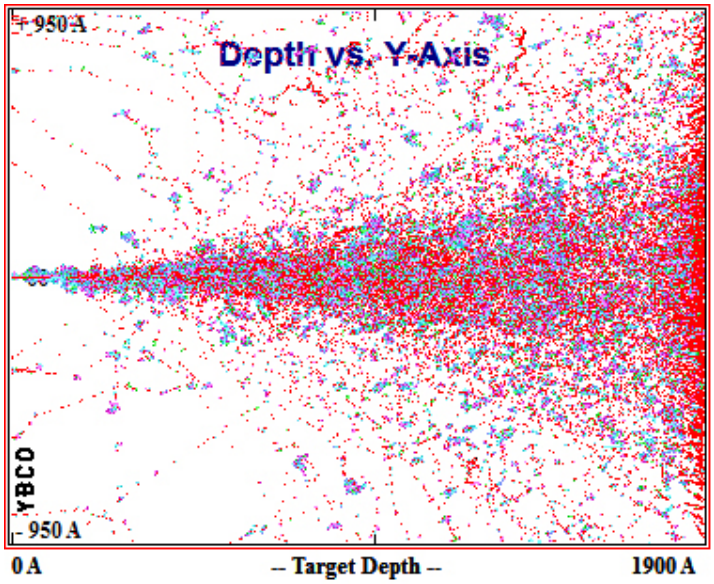

Abbildung 4.4.2: Bestrahlung mit 75keV He^+-Ionen. Im Gegensatz zu Abbildung 4.4.1 werden hier Defekte auch im Inneren der YBCO-Schicht erzeugt.

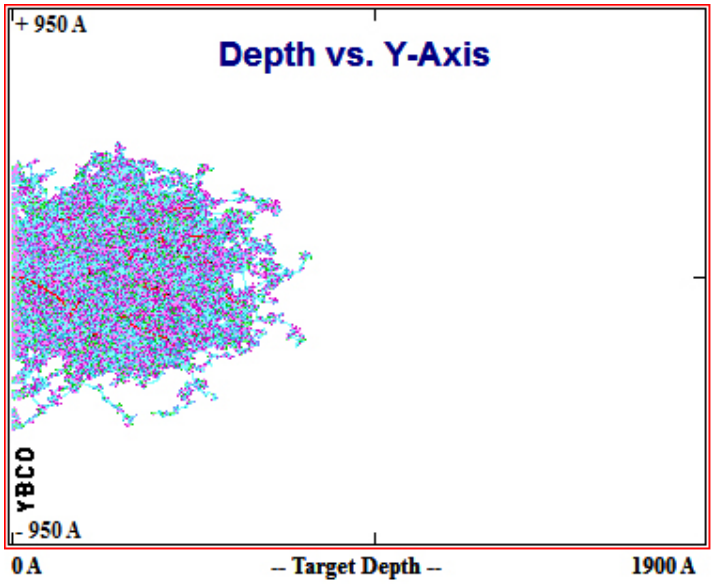

Abbildung 4.4.3: Kollisionen nach Bestrahlung mit 75keV Xe^+-Ionen. Zu sehen ist die deutliche Amorphisierung des Filmes.

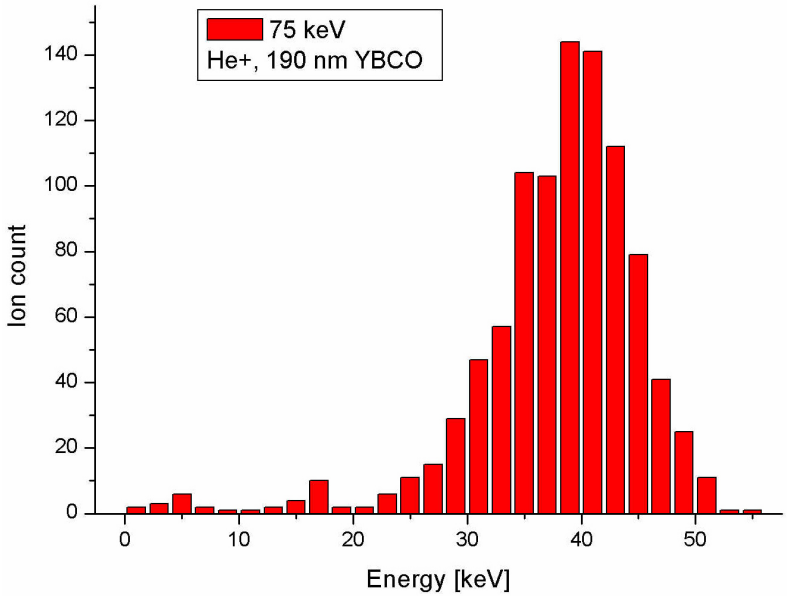

Abbildung 4.4.4: Anzahl und Energie der He^+-Ionen nach dem Passieren der 190 nm dicken Schicht YBCO mit einer Anfangsenergie von 75 keV. Wie zu sehen ist, können nur sehr wenige bis kaum Atome komplett abgebremst werden bzw. ohne Energieverlust die Schicht durchdringen.

Kapitel 5

Die Proben

5.1 Probenherstellung - PLD und RHEED

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden an der Johannes-Kepler-Universität Linz mit Hilfe des sogenannten *Pulsed Laser Deposition* Verfahrens (in weiterer Folge *PLD*) hergestellt. Diese Methode hat sich in den letzten Jahren in der Wissenschaft sehr gut etabliert, da die mit PLD erzeugten Proben eine sehr hohe Qualität aufweisen und wichtige Parameter wie Filmdicke, Kristallwachstum und Orientierung leicht zu kontrollieren sind. Eine Besonderheit ist auch, dass sich eigentlich instabile Phasen leicht erzeugen und "einfrieren" lassen [58].

Zu den Standard-Elementen einer PLD-Anlage gehört ein Laser, der gepulst, aber mit hoher Energie auf ein Target trifft, welches die stöchiometrische Zusammensetzung des später erwünschten Dünnfilmes besitzt. Ist die vom Target aufgenommene Energie groß genug, so werden einige Bestandteile der Oberfläche verdampft und bilden eine Plasmawolke, welche in der Regel einige wenige Zentimeter lang ist. In dieser Entfernung sollte sich auch das Substrat befinden, welches beheizt wird, um ein optimales Kristallwachstum zu ermöglichen.

Da sich während des Bestrahlens einer Stelle die Oberfläche des Targets der Reflexions-, bzw. Absorptionskoeffizient des Materials beständig ändert, kann dies Einfluss nehmen auf den Depositionsvorgang. Damit dieser Prozess konstant abläuft, wird das Target rotiert, um nicht immer die selbe Stelle anzuvisieren. Typische Pulszeiten liegen im Bereich von 10 - 50 ns mit einer Wiederholfrequenz von einigen Hertz. Während der Pulszeit werden Energiedichten von einigen J/cm^2 auf das Material übertragen [60].

Einer der großen Vorteile dieses Verfahrens ist die räumliche Trennung von

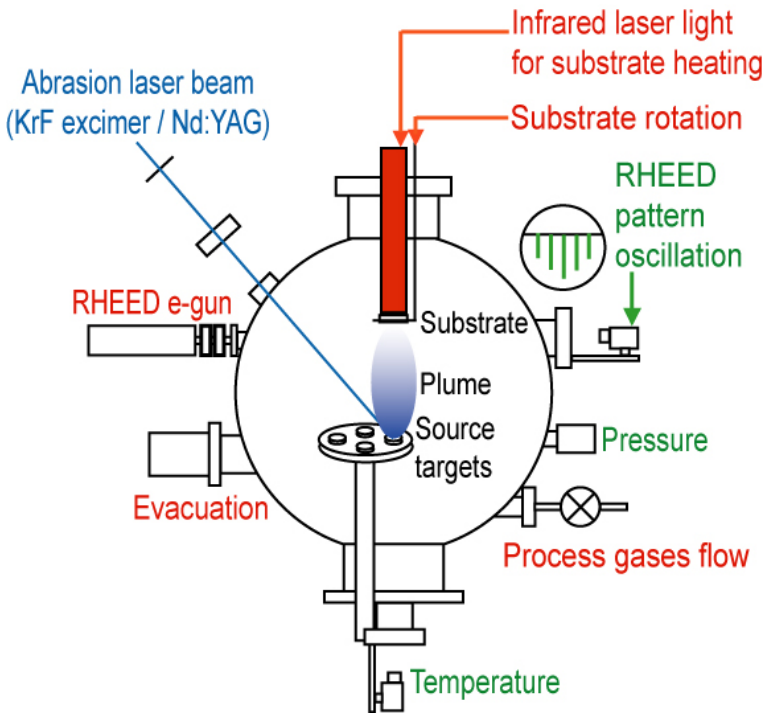

Abbildung 5.1.1: Schematische Darstellung einer PLD - Kammer [59].

Laserquelle und Target. Dadurch ist es möglich, zum einen den Verdampfungsvorgang mit beliebiger Energie durchzuführen, andererseits lässt sich die Atmosphäre, in der dies geschieht, leicht beeinflussen, sei es in reaktiver (z.B. Sauerstoff) oder nicht reaktiver (z.B. Vakuum oder Argon) Umgebung. Bei einer Deposition in nicht-reaktiver Umgebung muss der YBCO-Dünnfilm im nachhinein bei hohen Temperaturen (über 800°C) ausgeheizt werden, was sich für die Beschaffenheit der Oberfläche nachteilig auswirken kann.

Aus diesem Grund wird der gesamte Vorgang in einer niedrigen Sauerstoffatmosphäre durchgeführt (0.01 bis 1 mbar). Die Probe muss danach nicht ausgeheizt werden, um den gewünschten Sauerstoffgehalt zu erreichen. Einzig der Abkühlprozess muss in einer genau definierten Weise erfolgen, damit am Ende die richtige Konzentration an Sauerstoff vorherrscht.

Um den Wachstumsprozess beobachten zu können, greift man auf das sogenannte *RHEED*-Verfahren zurück (*Reflection High Energy Electron Diffraction*). Hierbei werden Elektronen mit einer Energie im niedrigen keV-Bereich unter einem sehr flachen Winkel, typischerweise 2 - 5°, auf ein Material geschossen, von diesem reflektiert, und auf einem Schirm sichtbar gemacht. Nachdem das Kristallwachstum Schicht für Schicht vor sich geht, erhält man

immer dann ein Interferenzmaximum, wenn die Oberfläche besonders glatt ist. So kann man in gewisser Weise die Schichten “zählen“, die aufgetragen werden [61].

5.2 Eigenschaften, Aufbau und Bestrahlung der Proben

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben handelt es sich jeweils um YBCO - Dünnfilme, welche auf einem Substrat aus MgO mit (100)-Orientierung aufgewachsen sind. Auf jeder Probe, welche 5 mm x 10 mm groß ist, befinden sich zwei Felder mit Brücken aus YBCO, von denen eine bestrahlt wurde und eine nicht; letztere wurde nur einmal als Referenz gemessen. Die Brücken selbst sind 1 mm lang, 100 µm breit und 190 nm dick. Um die Proben kontaktieren zu können wurden Kontaktflächen aus Gold aufgebracht.

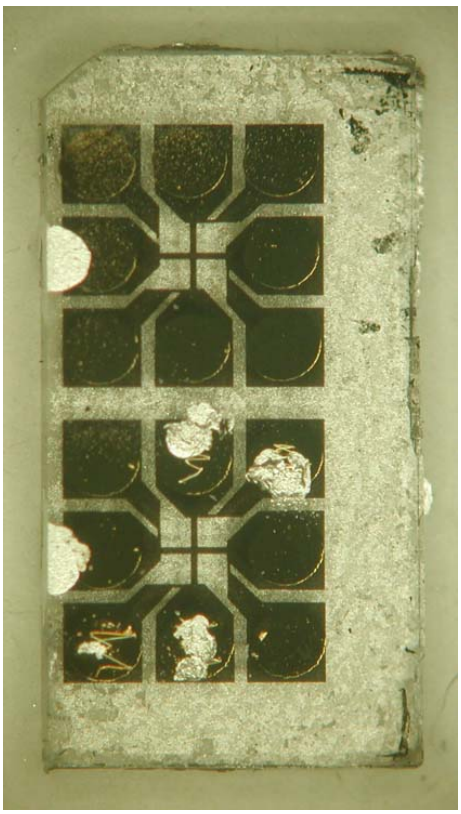

Abbildung 5.2.1: Probe A im Originalzustand ohne angebrachte Kontakte. Das obere Feld enthält die bestrahlten Brücken, das untere die unbestrahlten.

Von der Probe führen 50 µm dicke Goldfäden weg, welche mit Epoxidharzkleber (EPO-TEK®-H20E) fixiert wurden. Dabei handelt es sich um einen Zwei-Komponenten-Kleber auf Silberbasis, welcher durch Wärmebehandlung seine Festigkeit erhält (in diesem Fall wird eine Temperatur von 100°C mit einer Auslagerungszeit von 60 Minuten gewählt, um die Probe nicht zu stark zu beeinflussen). Der Kontaktwiderstand liegt im Bereich weniger Ohm, was im Vergleich zum Probenwiderstand noch immer sehr gering ist.

Bestrahlt wurden die Proben ebenfalls an der Johannes-Kepler-Universität Linz. Alle Proben wurden mit He^+-Ionen mit einer Energie von 75 keV unter einem Einstrahlwinkel von 5° bestrahlt.

Als wichtigstes Unterscheidungsmerkmal zwischen den Proben bleibt nur die Bestrahlungsdosis übrig:

	Bestrahlungsdosis [10^{15}/cm^2]
Probe A	0.7
Probe B	1.4

Tabelle 5.1: Bestrahlungsdosen der verwendeten Proben.

Kapitel 6

Messaufbauten

6.1 Ofen

Der Messaufbau zum Ausheizen der Probe lässt sich grob in zwei Bereiche unterteilen:

1. Die Ofenanlage
2. Die Messapparatur

Zur *Ofenanlage* gehört einmal der Ofen selbst. Dabei handelt es sich um einen Rohrofen RO 4/25 der Firma Heraeus Instruments. Geregelt wird er von einem Regelgerät RE 1.1 derselben Firma. Die Probe befindet sich in einer Quarzglasröhre, welche an einem Ende mit einem Gasbehälter verbunden ist, am anderen Ende mit einer Wasserflasche, zur Feststellung, ob ein leichter Überdruck des jeweiligen Arbeitsgases (Argon bei den Messungen unter 150°C, Sauerstoff bei jenen über 150°C, Erklärung im Kapitel "Resultate") vorliegt.

Die *Messapparatur* beinhaltet ein Keithley 2000 Messgerät, das den Widerstand eines kalibrierten Pt100-Temperatursensors misst, um die Probentemperatur zu bestimmen. Um den elektrischen Widerstand der Probe selbst zu messen stehen ein Keithley 6221 zur Generierung des Probenstromes sowie ein Keithley 2182A für die Spannungsmessung zur Verfügung. Verbunden sind die drei Messgeräte über einen IEEE-Anschluss mit einem Messcomputer, der alle Daten protokolliert bzw. Steuerbefehle erteilt. Das verwendete Messprogramm ist Testpoint. Somit kann letztendlich der Widerstand der Probe, die Probentemperatur und der jeweilige zeitliche Verlauf ausgelesen werden.

Abbildung 6.1.1: Die gesamte Messanordnung, im Vordergrund befindet sich der Temperaturregler, im Hintergrund der eigentliche Ofen.

Nachdem die Messungen bei Temperaturen stattfinden, die für gewöhnliche Kabel zu hoch sind, werden spezielle Kabel der Firma Helukabel (Multitherm 400-ES 4x0,5 QMM) verwendet, welche für eine maximale Temperatur von 400°C ausgelegt sind. Abgedichtet werden diese mit Hilfe von Schrumpfschläuchen, Bienenwachs (aufgrund der schlechten Brennbarkeit) und Teflonband. Die Widerstände des Temperatursensors sowie der Probe werden jeweils über eine 4-Punkt-Messung bestimmt, um keine Verfälschung des Widerstandes durch die Kabel zur erhalten. Darüberhinaus wird der Widerstand durch eine Mittelung über beide Stromrichtungen bestimmt, um Thermospannungen herauszurechnen.

Probe und Pt100-Sensor befinden sich in einem Schiffchen aus Quarzglas (siehe Abbildung 6.1.3). Da die die verwendeten Kabel recht steif und etwas zu groß für die Probe sind, wird ein eigens konstruierter Stecker verwendet, welcher auf der anderen Seite über 50 µm dicke Goldfäden mit der Probe verbunden ist. Dadurch wird für mechanische Stabilität gesorgt, zusätzlich wird so das Ein-, und Ausbauen der Probe vereinfacht bzw. beschleunigt.

Abbildung 6.1.2: Gesamter Probenhalter. Oben befinden sich die 4 Anschlüsse für die Probe, unten für den Pt100-Sensor.

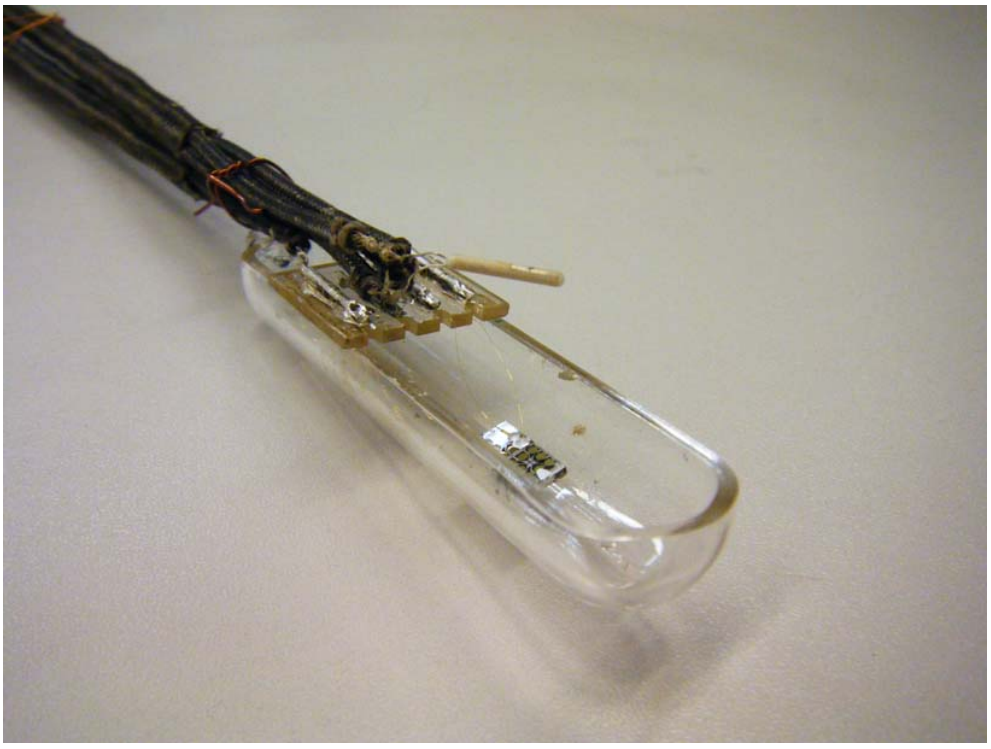

Abbildung 6.1.3: Schiffchen mit Stecker, Pt100 und Probe. Der Stecker besteht einfach aus einer Quarzglasplatte mit eingeritzten Rillen für eine leichtere Drahtführung sowie 4 Pins.

6.2 Kühlanlage

Rein vom Prinzip her läuft die Messung ähnlich einfach ab wie im vorigen Abschnitt: Es wird der elektrische Widerstand mittels 4-Punkt-Methode gemessen und sein Verhalten mit diesmal sinkender Temperatur studiert. Für die Widerstandsmessung stehen die gleichen Geräte zur Verfügung wie beim Ausheizen, sprich ein Keithley 2182A Nanovoltmeter für die Spannungsmessung und eine Keithley 6221 Stromquelle, die ebenfalls 10 μA liefert, und zwar in jedem Fall Gleichstrom.

Der Probenhalter (Abbildung 6.2.1) besteht aus Reinkupfer (gute Wärmeleitfähigkeit und nicht magnetisch, was für Hallmessungen sehr wichtig ist) und weist sechs Kontaktstellen in Form eingearbeiteter Pins auf. Um Induktionsspannungen und somit Störungen der Messung zu verhindern sind immer zwei dieser Kabel paarweise verdrillt und bilden somit ein Kontaktpaar. Die Kontaktierung erfolgt hier standardmäßig mit Silberlack am jeweiligen Kontakt-Pin, der Kontakt an der Probe selbst ist schon vorher für die Heizexperimente mittels Zwei-Komponenten-Kleber hergestellt worden. Zusätzlich wird an der Unterseite der Probe (sowie später am Kaltkopf des Probenhalters) eine Wärmeleitpaste (Apiezon L®) angebracht, um einen möglichst guten thermischen Kontakt herzustellen. Diese Paste reicht in der Regel auch aus, um eine gute Fixierung der Probe zu gewährleisten.

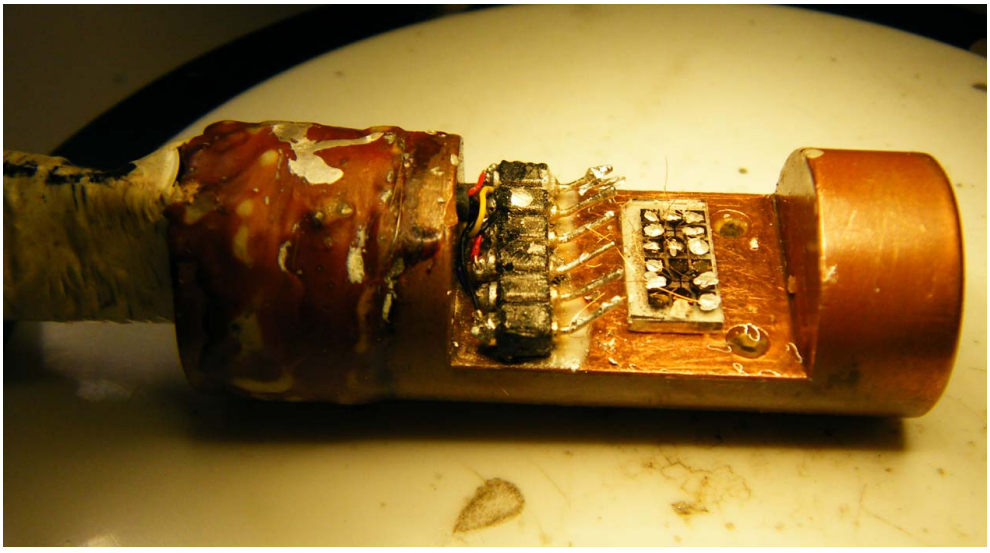

Abbildung 6.2.1: Probenhalter mit Probe A für die Messungen im Kryostaten. Hier wurde der unbestrahlte Steg für Vergleichsmessungen kontaktiert.

Nach präparieren bzw. kontaktieren der Probe wird der Probenhalter mit einer Kupferhülle verschlossen und an den Kryostaten (Abbildung 6.2.2) angeschraubt. Die thermische Isolierung besteht aus einer Schutzhülle aus Aluminium, über die eine zweite Hülle, ebenfalls aus Aluminium, angebracht wird, um im Bereich der Probe für eine möglichst gute Abschirmung und somit für eine möglichst homogene Temperatur bzw. Kühlung zu sorgen. Für etwaige Magnetfeldmessungen ließe sich dieser Aufbau auch zwischen zwei Polschuhe eines Magneten schieben. Vor jeder Messung wird des weiteren auch ein Vakuum im Kryostaten und somit auch im Probenbereich erzeugt, was die Effizienz beim Kühlen weiter steigert und sich somit tiefere Temperaturen erreichen lassen.

Das Messprogramm ist wieder Testpoint, mit ähnlich simplem Aufbau wie bei den Ausheizexpermienten, es wird der elektrische Widerstand als Funktion der Temperatur gemessen. Für die Temperaturmessung stehen am Probenkopf ein Pt100-Sensor und am Kaltkopf ein RhFe-Temperatursensor zur Verfügung. Die Sensoren wurden schon für vergangene Messungen kalibriert und mussten daher nicht extra neu vermessen werden.

Als Kühlgerät wird zunächst ein sogenannter *Closed Cycle* Cryocooler verwendet. Die Vorteile gegenüber einer Heliumkanne, liegen auf der Hand: Es bedarf keines flüssigen Heliums als Kühlmittel und vom Aufbau her ist ein Closed Cycle Apparat ideal für den Dauerbetrieb. Zunächst wird Helium als Arbeitsgas in einem Kompressor komprimiert, via Hochdruckleitung zum Kaltkopf weitergeleitet und dort in zwei Kühlstufen expandiert, was eine Abkühlung desselben zur Folge hat.

Um die Abkühlung kontrolliert ablaufen zu lassen steht ein ITC-503 Temperature Controller der Firma Oxford zur Verfügung. Nachdem sich die Kühlung selbst nicht regeln lässt, wird mit diesem Gerät über eine Heizung am Kaltkopf der Kühlleistung entgegengewirkt. Das führt dazu, dass sich die Temperatur am Probenkopf erst nach einer gewissen Zeit einstellt. Insgesamt eignet sich diese Methode gut für das Abfahren einer Temperaturrampe, also lineares hinauf-, bzw. hinunterfahren zu einer bestimmten Temperatur in einer bestimmten Zeit. Programmiert werden die einzelnen Schritte am Gerät selbst und werden nicht vom Messcomputer gesteuert.

Abbildung 6.2.2: Messanordnung für die Kühlmessung: a) ITC-503 zur Temperaturregelung, b) Keithley 2182A Nanovoltmeter, c) Keithley 6221 Stromquelle, d) Thermische Abschirmung des Probenspießes, e) Heliumkompressor, f) Vakuumpumpe.

Kapitel 7

Resultate

7.1 Einleitung

7.1.1 Begriffserklärung

Die Messungen und die dazugehörigen Resultate spalten sich in mehrere Komponenten auf: Zum einen wäre die Testphase, die auf den Hintergrund und die Entwicklung des Messaufbaus eingeht. Zum anderen wären die Messungen selbst, die sich in

- ausheizen bei niedrigen Temperaturen (bis 150°C, “Low Temperature Annealing“), sowie
- ausheizen bei hohen Temperaturen (über 340°C, ”High Temperature Annealing“)

aufspalten, dies natürlich bei beiden Proben. Darüber hinaus wurde nach jedem Auslagern der Temperaturverlauf des elektrischen Widerstandes zu niedrigen Temperaturen hin gemessen. Der Bereich dieser Messungen lag in der Regel etwa zwischen 295 K (Raumtemperatur) und 13 - 14 K, in Einzelfällen nur 20 K bzw. manchmal 7 K, wenn eine andere, baugleiche Apparatur benützt wurde.

7.1.2 Testphase

Zuerst musste ein Messprogramm geschrieben werden. Dazu wurde, wie schon erwähnt, Testpoint verwendet. Eine Beschreibung der Benutzeroberfläche ist im Anhang zu finden. Das Programm protokollierte sämtliche, für die Messung relevanten, Daten, wie an der Probe abfallende Spannung sowie den daraus errechneten Widerstand, Spannungsabfall am Pt100-Temperatursensor

und die daraus berechnete Temperatur, und natürlich auch den Zeitverlauf, der für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten essentiell ist. Ein weiteres Protokollfeld diente auch zum Ablegen anderer wichtiger Daten wie die zu erreichende Auslagerungstemperatur, die Dauer, bis diese erreicht wurde, den Probenstrom (der aber für alle Messungen gleich bei 10 μA lag), die Wartezeit nach jedem Umpolen des Stromes und Widerstand bei erstmaligem Erreichen der Solltemperatur.

Um die Anlage zu testen wurden anfangs alte, jedoch von ihrer Bauart andere, als in dieser Arbeit gemessenen, Proben verwendet. Hier zeigte sich sehr schnell, dass die an und für sich standardmäßige Kontaktierung mit Silberlack bei hohen Temperaturen nicht vorteilhaft war, sondern im Gegenteil, es führte zu einer Schädigung der Kontaktfelder, was sich wiederum negativ auf die langfristige Benützung der Probe auswirken würde.

Aus diesem Grund wurde die Kontaktierung auf den, in Kapitel 5.2 schon erwähnten, Zwei-Komponenten-Kleber umgestellt. Dieser hat den Vorteil, dass er extrem stark haftet und keinerlei Schäden an den Kontaktfeldern hervorruft (bei Probe A zumindest bis 377°C, mehr dazu im Punkt "High Temperature Annealing" bei Probe A), mehr noch, er scheint die Kontaktfelder vor äußeren Einflüssen, wie reinem Sauerstoff, zu schützen; die nicht benützten Kontaktfelder an der Probe konnten nach dem Ausheizen bei hohen Temperaturen nicht mehr verwendet werden. Die Nachteile sind allerdings auch auf jeden Fall von Bedeutung; er lässt sich eben nicht mehr vom Kontaktfeld entfernen, ohne dieses zu beschädigen, und darüber hinaus bildet sich auf ihm scheinbar eine elektrisch nicht leitende Oxidschicht, sprich, eine neuerliche Kontaktierung nach einem kompletten Abreissen des Drahtes ist nicht mehr möglich!

Dies hat zur Folge, dass bei der erstmaligen Kontaktierung mit großer Vorsicht gearbeitet und bei jedem Aus-, und Einbau der Probe in den Ofen oder in die Kühlanlage auf den Zustand der Drähte geachtet werden muss. Die Anforderungen an Probe bzw. Kontaktierung waren damit im Vergleich zu Messungen, wo "nur" der elektrische Widerstand bzw. die Hall-Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen gemessen wird, um einiges größer; allein an Probe B wurden insgesamt 25 Messungen durchgeführt, wobei die längste Messung mit Argon (bei 64°C) etwa 90 Stunden dauerte, bei reinem Sauerstoff und einer Höchsttemperatur von 398°C betrug die Messdauer etwa 7 Stunden.

Die Tests waren auch insofern hilfreich, als dass die Apparatur sukzessive verbessert werden konnte, wodurch letzten Endes jener Aufbau zustande

kam, wie er in Kapitel 6 beschrieben wird. Mittels Pt100-Widerstand wurde schließlich auch der Temperaturgradient im Ofen bei einer Temperatur von 405°C und Durchströmung mit Argon gemessen, um zu sehen, wie groß der Unterschied einerseits zwischen Temperaturanzeige der Steuereinheit des Ofens und gemessenem Widerstandswert des Pt100-Sensors ist, und andererseits, wie gleichmäßig die Temperatur im Ofen verteilt ist (genauer gesagt nur in Längsrichtung zum Quarzglasrohr, quer dazu war dies aufgrund mangelnder Einsicht ins Ofeninnere bzw. Manövrierfähigkeit der Kabel nicht möglich):

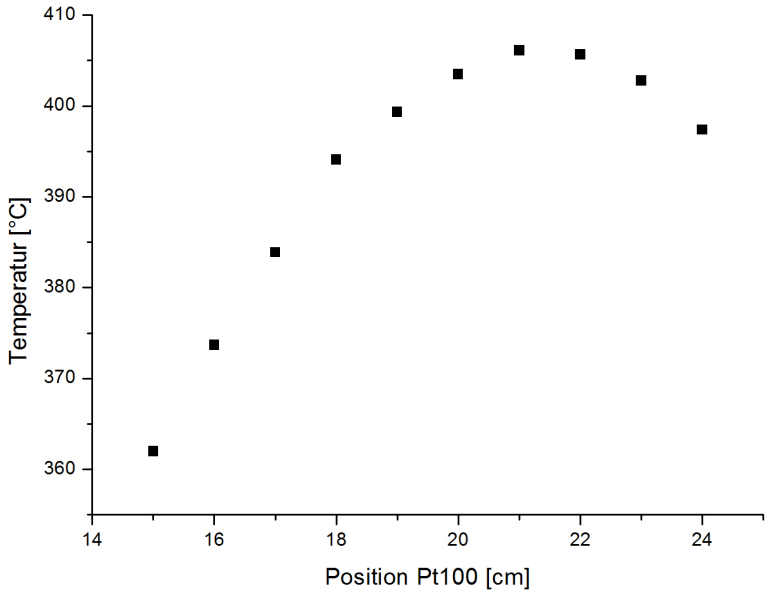

Abbildung 7.1.1: Temperaturverteilung im Ofen bei einer eingestellten Temperatur von 405°C und Argon-Durchfluss. Ein weiteres hineinschieben war aufgrund der Größe des Anschlussstücks für die Kabelführung und die Gaszufuhr nicht möglich.

Wie in Abbildung 7.1.1 zu sehen ist zeigte sich, dass es sehr wichtig war, Probe und Pt100 in direkter Nachbarschaft zu platzieren, da der Bereich (einigermaßen) homogener Temperatur nur etwa 4 cm breit war.

Die Steuerung der Temperatur funktionierte so, dass man eingeben musste, in welcher Zeit welche Temperatur erreicht werden soll. Dies erfolgte jedoch nicht immer sehr gleichmäßig, weshalb die angegebenen Temperaturen mit einem Fehler von bis zu 2°C versehen werden müssen.

7.2 Low Temperature Annealing

Ausheizmessungen mit dieser Art von Probe wurden bis dato noch nicht durchgeführt und Diffusionsmessungen beinhalten irreversible Vorgänge (alle Atome wieder an ihre vorherigen Positionen zu bringen wäre wohl sehr schwer), was die Prozedur erheblich riskioreicher gestaltet. Es standen auch keine vergleichbaren Messdaten zur Verfügung, aus denen man abschätzen könnte, bei welcher Temperatur man beginnen und in welchen Intervallen man vorangehen sollte, darum musste man sich vorsichtig herantasten. Einzig die Messungen von [44] zeigten, dass es auch bei Raumtemperatur einen schwachen Langzeit-Ausheileffekt geben kann. Aus diesen Gründen wurde bei einer Temperatur von 100°C angefangen, was im Vergleich zu den in Kapitel 3.2 beschriebenen In-, und Out-Diffusion-Messungen anderer Gruppen wesentlich niedriger war. Das Arbeitsgas war bei diesen Messungen Argon.

Zuletzt, bevor es zu den Messergebnissen bei beiden Proben kommt, soll noch einmal der Ausgangszustand der Proben gezeigt werden:

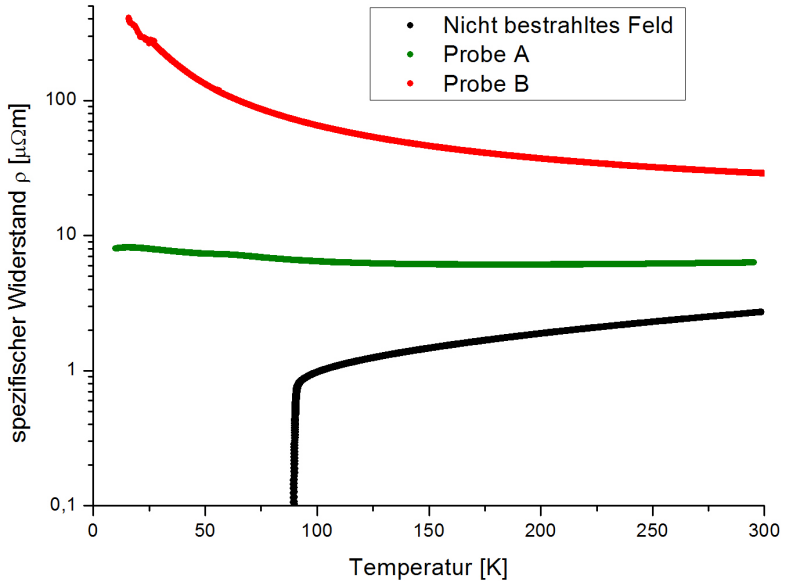

Abbildung 7.2.1: Temperaturverlauf des spezifischen, elektrischen Widerstandes der Proben nach der Bestrahlung. Die Kurve des nicht bestrahlten Feldes wurde nur bei Probe A aufgenommen, da davon auszugehen ist, dass sich die Eigenschaften in diesen Punkten nicht bzw. nur sehr wenig unterscheiden.

7.2.1 Probe A

Grafik 7.2.2 zeigt den Verlauf des Widerstandes beim Auslagern der Probe A bei 102°C. An dieser Stelle soll auch ein Wort über das Abbruchkriterium der Messungen verloren werden (nachdem es sehr schwer ist, eine "unendlich lange Zeit" für den Wert von ρ_f aus Formel 3.11 zu warten): Sieht man sich den Verlauf eines klassischen exponentiellen Abfalls an, so zeigt sich, dass die größte Änderung während der Zeitspanne von einem vielfachen der Relaxationszeit τ auftritt. Für diese Dauer blieb die Probe in jedem Fall im Ofen. Danach wurde zumindest so lange gewartet, bis der aktuelle Wert nicht mehr als 2% vom theoretisch erreichbaren Endwert abweicht, wobei natürlich versucht wurde, diesen Unterschied so klein wie möglich zu halten.

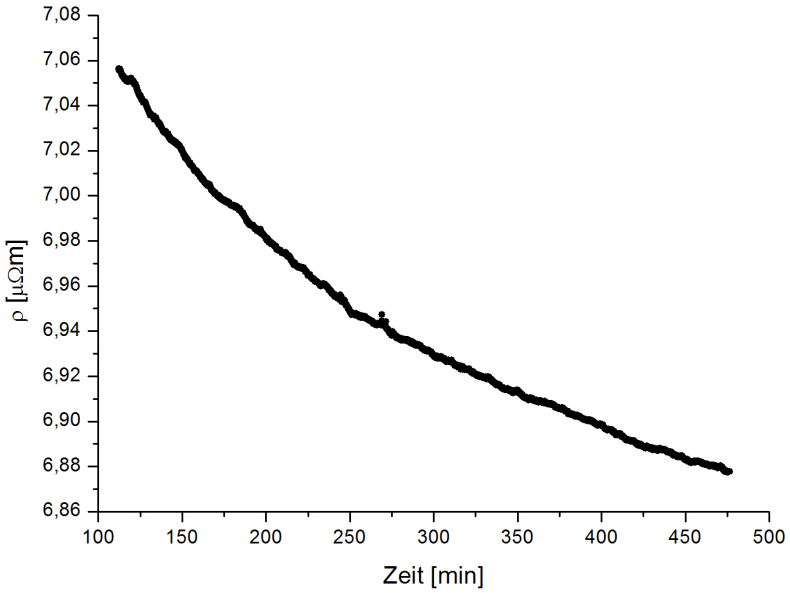

Abbildung 7.2.2: Zeitlicher Verlauf des Widerstandes bei 102°C, Probe A.

Um nun den Diffusionskoeffizienten für diese Temperatur zu bestimmen, muss nur noch Gleichung 3.11 umgeformt werden:

$$ln\left(\frac{\pi^2}{8}\frac{\rho(t)-\rho_f}{\rho_0-\rho_f}\right) = -\frac{t}{\tau} \tag{7.1}$$

Der Anstieg k in Grafik 7.2.3 entspricht somit

$$k = -\frac{1}{\tau} = -\frac{\pi^2 D}{b^2} \tag{7.2}$$

mit b als Breite der Probe.

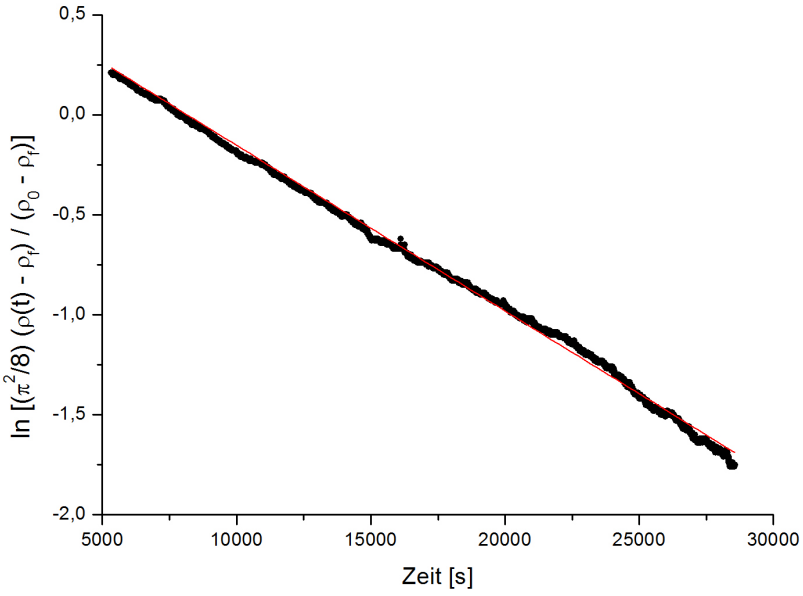

Abbildung 7.2.3: Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Probe A bei 102° C mittels linearem Fit der logarithmierten Widerstandswerte. Auch lässt sich somit zeigen, dass es sich bei diesem Widerstandsverlauf um einen klassischen exponentiellen Abfall handelt. Bei den Werten auf der Zeitachse handelt es sich im Übrigen immer um die verstrichene Zeit seit Beginn der Messung, nicht seit dem Erreichen der Solltemperatur.

Der Wert des Diffusionskoeffizienten beträgt somit für diese Messung:

$$D_{A,102°C} = 8.40 \cdot 10^{-14}\, m^2/s$$

Auf diese Art und Weise wurden alle Diffusionskoeffizienten bei Probe A und B in diesem Abschnitt bestimmt, eine Auflistung der Ergebnisse ist im Kapitel "Schlussbemerkungen" zu sehen. Nach jeder Messung im Ofen wurde der Widerstandsverlauf im Closed Cycle verfolgt, die Ergebnisse davon werden am Ende dieses Unterabschnittes gezeigt. Die nächsten Messungen fanden

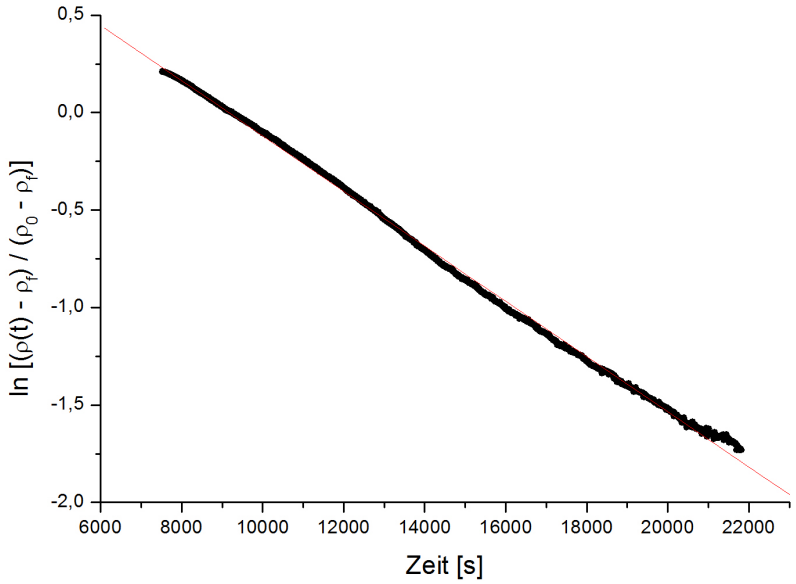

Abbildung 7.2.4: Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Probe A bei 126° C.

bei immer höheren Temperaturen statt, dies waren zunächst 126°C (Abbildung 7.2.4). Der Wert des Diffusionskoeffizienten liegt wie erwartet höher als bei der vorherigen Messung:

$$D_{A,126°C} = 1.45 \cdot 10^{-13}\, m^2/s$$

Die nächste Messung erfolgte bei 145°C, bei dieser Messung kam jedoch ein unerfreulicher Effekt zu tragen, der Widerstand sank nicht mehr, sondern blieb auf einem konstanten Wert (Abbildung 7.2.5. Erwartet war zunächst eine schnellere Abnahme des Widerstandes als bei den vorherigen Messungen, dies war jedoch nicht der Fall. Es ist anzunehmen, dass sich an dieser Stelle zwei Effekte überlagern: Einerseits ein weiteres Ausheilen der Strahlungsdefekte, was für eine Widerstandsabnahme sorgt, andererseits der Verlust von Sauerstoff, der zu einer Widerstandszunahme führt. In diesem speziellen Fall dürfte der Verlust noch klein genug sein, wodurch sich die zwei Effekte einigermaßen kompensieren. Geht man zu Gleichung 2.5 zurück, so ist anzunehmen, dass mit einem größeren Sauerstoffverlust der Exponentialfaktor die Oberhand gewinnt; dies wird auch bei Probe B gezeigt.

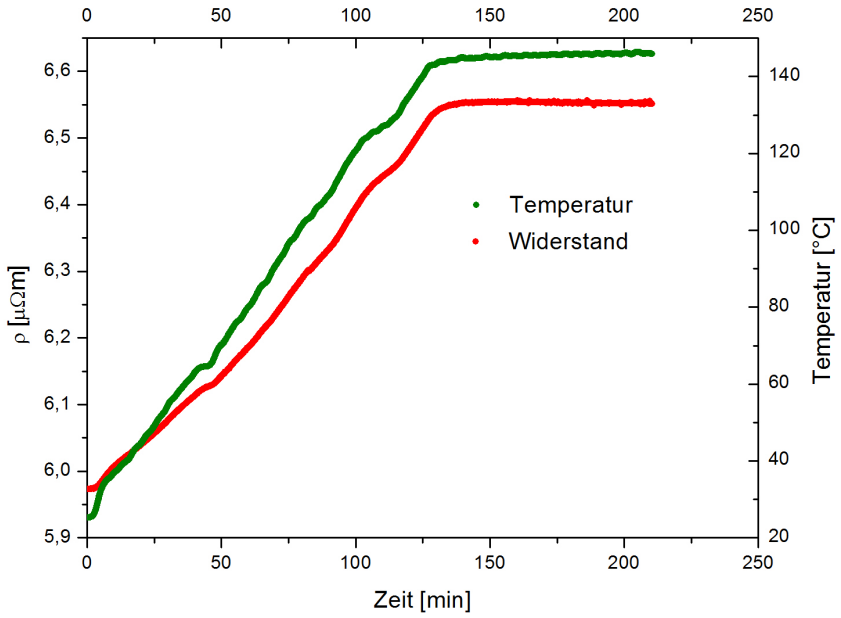

Abbildung 7.2.5: Verlauf des Widerstandes von Probe A bei etwa 145° C.

Zu diesem Zeitpunkt war nicht klar, ob die Probe durch diese Temperaturbehandlung Schäden erleidet, daher wurden die Ausheizexperimente mit der Probe A an diesem Punkt gestoppt und auf Probe B gewechselt. Nachdem nur zwei erfolgreiche Diffusionsmessungen stattgefunden haben, standen zu wenige Messpunkte für einen akzeptablen Arrheniusplot zur Verfügung, um die Aktivierungsenergie der Diffusion bei Probe A nach Formel 3.2 zu bestimmen.

Zum Abschluss soll noch in einer zusammenfassenden Grafik gezeigt werden, welche Auswirkung das Auslagern bei bestimmten Temperaturen auf den Verlauf des elektrischen Widerstandes zu niedrigen Temperaturen hin hat:

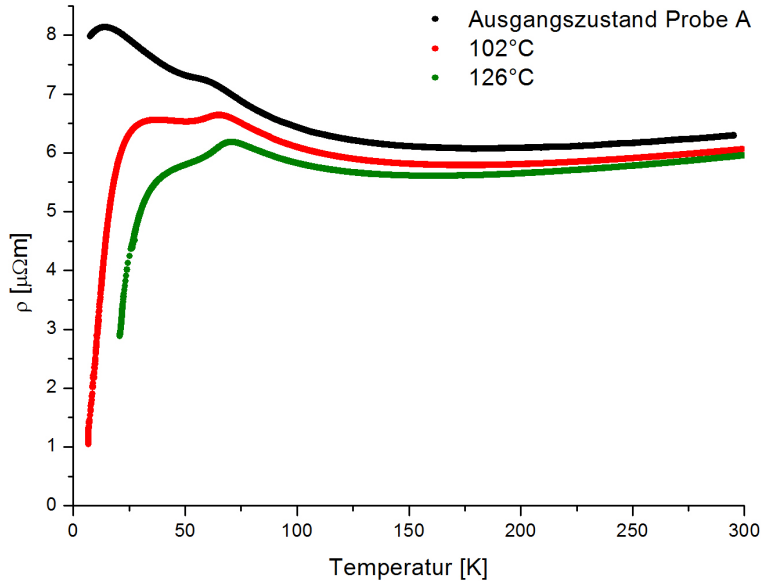

Abbildung 7.2.6: Temperaturverlauf der Probe A nach verschiedenen thermischen Behandlungen.

Wie in Abbildung 7.2.1 zu sehen war, konnte zunächst bei keiner der beiden Proben eine kritische Sprungtemperatur gemessen werden; überhaupt kann nur bei Probe A noch ein leichter supraleitender Ansatz gesehen werden. Nach dem Auslagern bei 102°C sowie bei 126°C sank der Widerstand und die Supraleitfähigkeit der Probe konnte wieder hergestellt werden, wenngleich der Wert der Sprungtemperatur noch weit von dem Wert einer nicht bestrahlten Probe entfernt ist.

Erwähnenswert ist auch der auffällige "Buckel" im Widerstandsverlauf der Probe A. Die Herkunft dieser Anomalie ist nicht restlos geklärt, systematische Fehler während der Messung oder in der Messeinrichtung scheinen jedoch unwahrscheinlich; der "Buckel" wandert letzten Endes mit zunehmender Auslagerungstemperatur zu höheren Temperaturen, und des weiteren tritt eine solche Erscheinung bei Probe B nicht zu Tage.

7.2.2 Probe B

Probe B zeigte anfangs, wie in Abbildung 7.2.1 zu sehen war, eine durchgehend halbleitende Charakteristik. Mit den Erfahrungen von den Messungen an Probe A wurde dieses Mal bei 64°C und in kleineren Schritten voran gegangen, wobei wieder zwischen jeder Messung im Ofen eine im Closed Cycle erfolgte. Zum Vergleich mit der Diffusion in Probe A wird wieder auf eine Messung bei knapp über 100°C eingegangen:

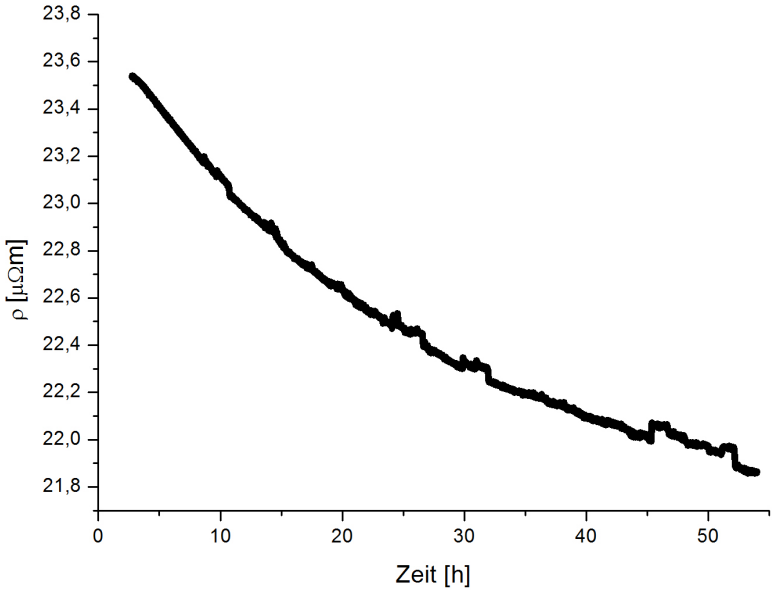

Abbildung 7.2.7: Zeitlicher Verlauf des Widerstandes bei 101°C, Probe B.

Die relative Änderung des Widerstandes ist wesentlich größer als bei der selben Temperatur bei Probe A, welche einer nur halb so großen Bestrahlungsdosis ausgesetzt war; dies ist wahrscheinlich auf die höhere Schädigung des Materials zurückzuführen. Sehr interessant allerdings ist ein Vergleich der Relaxationszeiten der Proben, was schon durch die unterschiedliche Zeitskalierung in den Grafiken 7.2.2 und 7.2.7 deutlich zu sehen ist:

Während die Relaxationszeit bei Probe A und um 100°C bei etwa 206 Minuten lag, waren es bei Probe B 25,6 Stunden; damit unterscheiden sie sich um mehr als einen Faktor 7.

Die Mittelwerte der Temperaturen bei den Messungen bei Probe B betrugen 64°C, 81°C, 101°C, 119°C und 142°C. Für all diese Messungen konnten die jeweiligen Diffusionskoeffizienten bestimmt werden (Werte im Anschluss an dieses Kapitel) und somit in einen Arrheniusplot eingetragen werden, womit die Aktivierungsenergie der Diffusion nach Gleichung 3.2 bestimmt werden konnte:

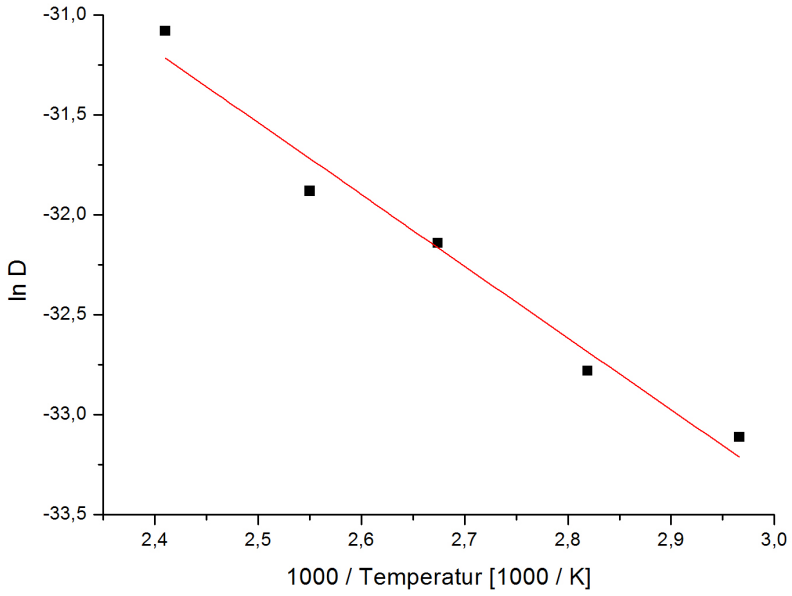

Abbildung 7.2.8: Arrheniusplot der Diffusion bei Probe B.

Aus der Steigung der Ausgleichgeraden ergibt sich (wenn man diesen Wert mit der Boltzmann-Konstanten k_B multipliziert) eine Aktivierungsenergie von:

$$\Delta E_B = 0.31 \pm 0.03\,\text{eV}$$

Wie auch bei Probe A wurde versucht, bei noch höheren Temperaturen zu messen. Beim Versuch, auf 160°C aufzuheizen (Abbildung 7.2.9), trat ein ähnlicher Effekt wie bei der anderen Probe zu Tage, der Widerstand steigt in diesem Fall:

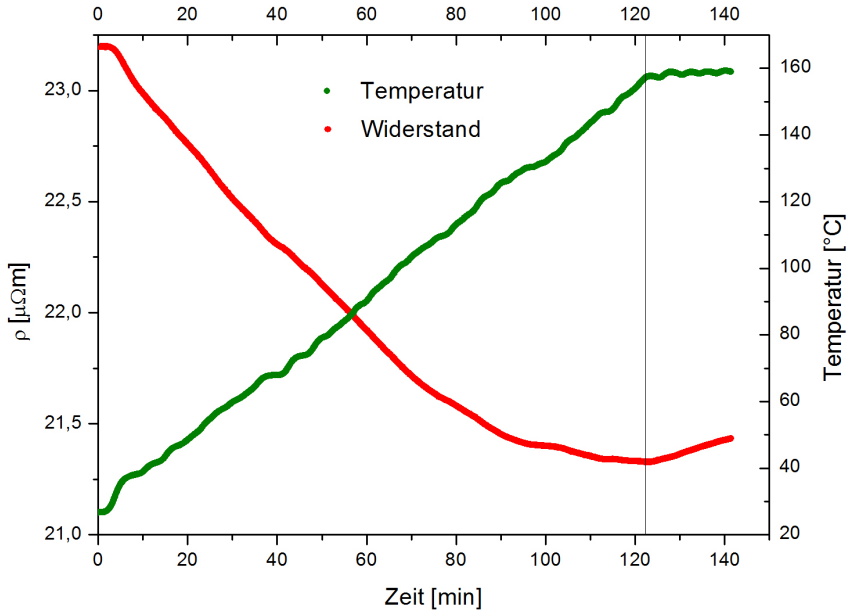

Abbildung 7.2.9: Verlauf des Widerstandes von Probe A bei etwa 160° C. Die zeitliche Koinzidenz von Widerstandszunahme und Erreichen der Solltemperatur ist hier mit einer schwarzen Linie markiert, wobei auch davor der halbleitertypische Abfall des Widerstandes mit der Temperatur schwächer wird.

Die Auswirkungen der einzelnen Wärmebehandlungen sind in Abbildung 7.2.10 zu sehen. Im Gegensatz zu Probe A behielt Probe B bis zur letzten Messung ihren halbleitenden Charakter, wobei sich der Widerstand bei tiefen Temperaturen mit zunehmender Auslagerungstemperatur stark verringert:

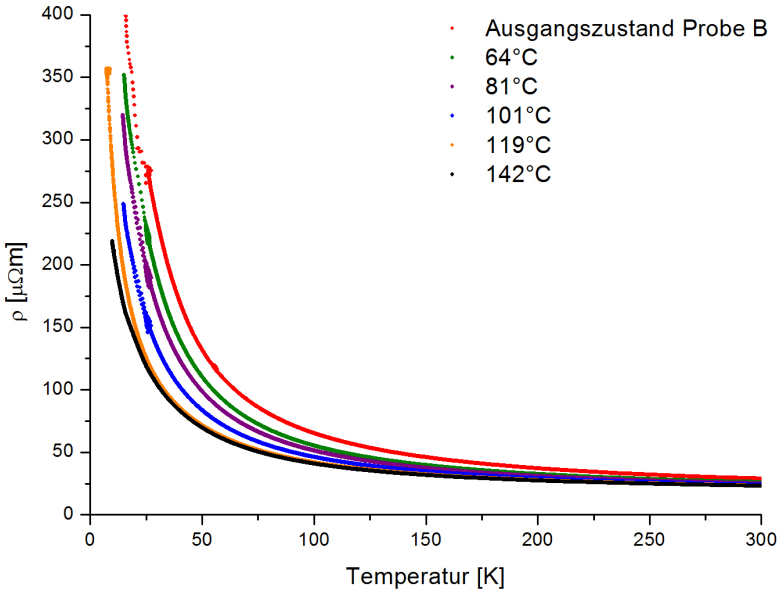

Abbildung 7.2.10: Temperaturverlauf der Probe B nach verschiedenen thermischen Behandlungen.

7.3 High Temperature Annealing

Zunächst stellte sich die Frage, wann und ob Sauerstoff in diese Art von Probe mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode wieder aufgenommen wird; dafür wurde beim Arbeitsgas von Argon auf reinen (molekularen) Sauerstoff gewechselt. Anhaltspunkte über das Verhalten des Sauerstoffdefizits bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen fanden sich in [37], insbesondere Abbildung 3 der besagten Quelle.

7.3.1 Probe B

Verwendet wurde zunächst Probe B. Die Versuche, Sauerstoff bei niedrigen Temperaturen ins Material einzubringen brachten allesamt ähnliche Ergeb-

nisse, wie sie schon in den Abbildungen 7.2.5 und 7.2.9 zu sehen waren: Entweder zeigten die Messwerte keine Änderung des Widerstandes (dies war bei Versuchen mit 100°C (Probe A) und 140°C der Fall), oder einen weiteren Anstieg des Widerstandes (so geschehen bei Messungen mit 160°C oder sogar 250°C).

Letztere Messung brachte auch zu Tage, dass sich das äußere Erscheinungsbild der gesamten Probe beim Auslagern in Sauerstoffatmosphäre ändert: das Substrat erhielt einen leichten, grau-braunen Ton, während die nicht benützten Kontaktfelder eine grünliche Farbe annahmen, ähnlich der Patina von Kupfer; dieses Bild änderte sich bis zum Ende der Messungen nicht:

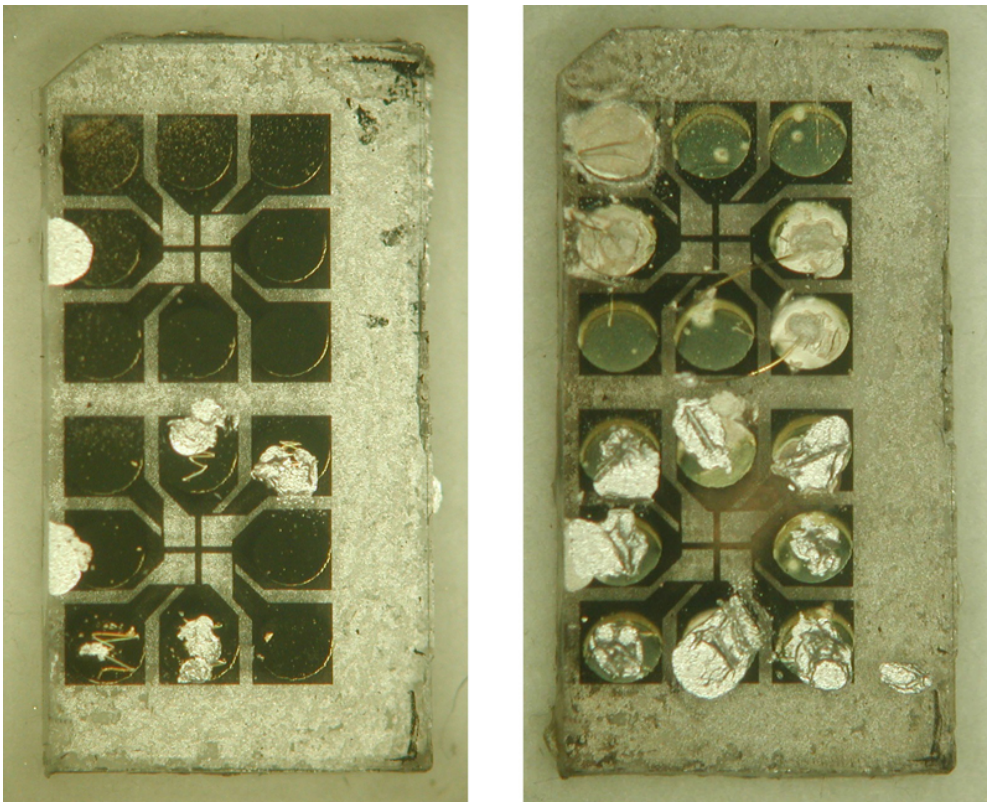

Abbildung 7.3.1: Äußere Erscheinung der Probe B vor Beginn der Messungen (links), sowie nach der letzten Messung bei 398°C (rechts).

Als die Temperatur 340°C überschritten hat, zeichnete sich eine Änderung ab: Der Widerstand stieg nicht mehr an, sondern fing an, deutlich zu sinken. Beginnend mit einem Anfangswert von etwa 110 μΩm nahm der Widerstand um über 30% ab:

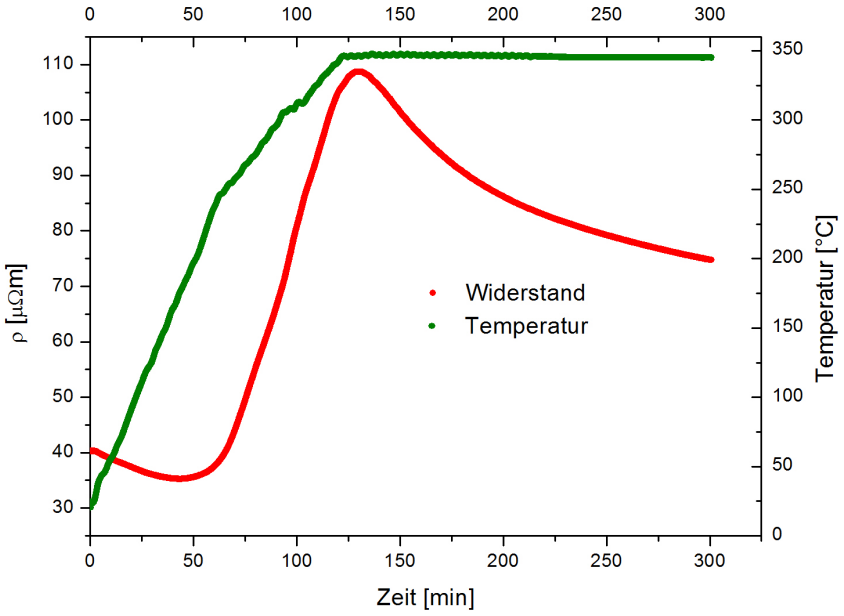

Abbildung 7.3.2: Zeitlicher Verlauf des Widerstandes während dem Aufheizen und Auslagern bei 346°C.

Der Verlauf der Widerstandsabnahme entsprach im Gegensatz zu den Diffusionsmessungen während Low Temperature Annealing nicht einem einfachen exponentiellen Abfall, sondern vielmehr einer Kohlrausch-Funktion, auch "Stretched Exponential"-Funktion genannt, wie sie in Abbildung 7.3.3 zu sehen ist (A ist eine Konstante):

$$\rho(t) = \rho_f + A\,exp[-(t/\tau)^{\beta}] \tag{7.3}$$

Bei einem Exponenten von $\beta = 1$ ergibt sich ein klassischer exponentieller Abfall, wie es auch bei den ersten Diffusionsmessungen der Fall war (z.B. Abbildung 7.2.2). Trägt man den Verlauf der Kurve auf die selbe Art auf wie in den Gleichungen 7.1 und 7.2 so erwartet man bei $\beta = 1$ eine Gerade; in Abbildung 7.3.4 ist jedoch eine leichte Abweichung von diesem Verhalten zu sehen, was auf einen Exponenten $\beta \neq 1$ schließen lässt.

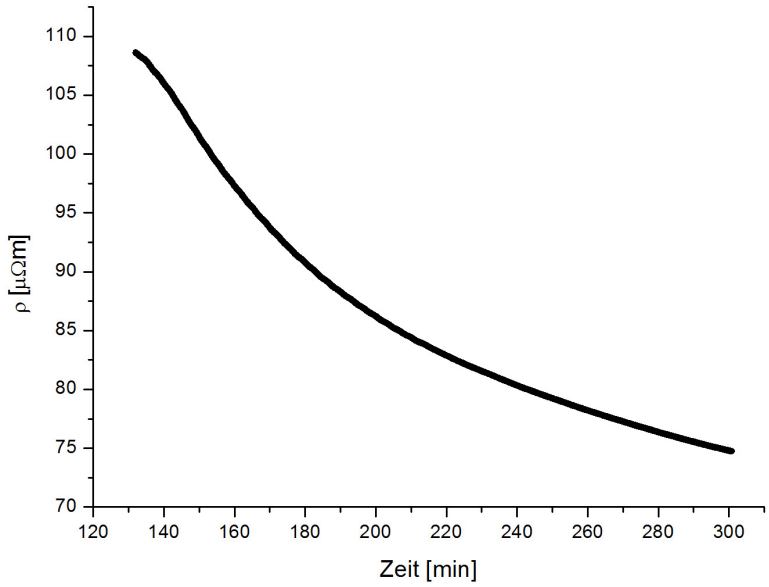

Abbildung 7.3.3: Abnahme des Widerstandes bei einer Temperatur von 346° C.

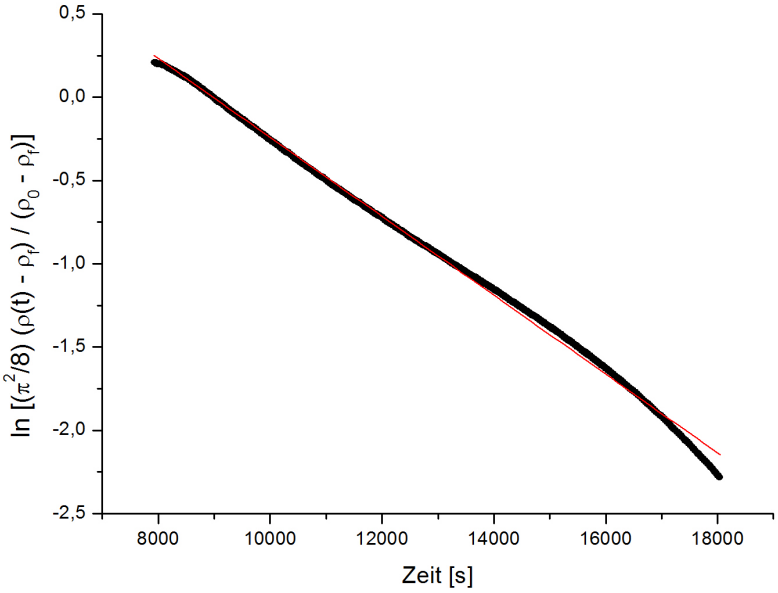

Abbildung 7.3.4: Auftragung des Widerstandsverlaufs nach Gleichung 7.1.

Das Abbruchkriterium der Messungen wurde aufgrund des neuen Verlaufs auf diese Bedingungen adaptiert: Qualitativ bedeutete es, dass die Messung beendet wurde, sobald keine große Widerstandsänderung mehr zu erwarten ist; Quantitativ musste die Änderungsrate einen Wert von 2% des aktuellen Wertes pro Stunde unterschreiten.

Nicht unerwähnt soll auch die Tatsache bleiben, dass die Probe für den Abkühlprozess nicht im Ofen belassen wurde; in diesem Fall hätte sie nochmals den "Bereich des Sauerstoffverlustes" von 150°C bis 340°C durchschritten, womit die positiven Effekte der vorherigen Wärmebehandlung eliminiert worden wären; abgesehen davon hängt der gesamte, auftretende Sauerstoffverlust auch von der Geschwindigkeit ab, mit der dieser Bereich durchschritten wird, diese ließ sich hier allerdings nicht kontrollieren. Aus diesem Grund wurde die Probe sofort aus der Apparatur ausgebaut, das heißt, de facto auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die Auswirkungen des Auslagerns bei der jeweiligen Temperatur wurden wieder im Closed Cycle beobachtet:

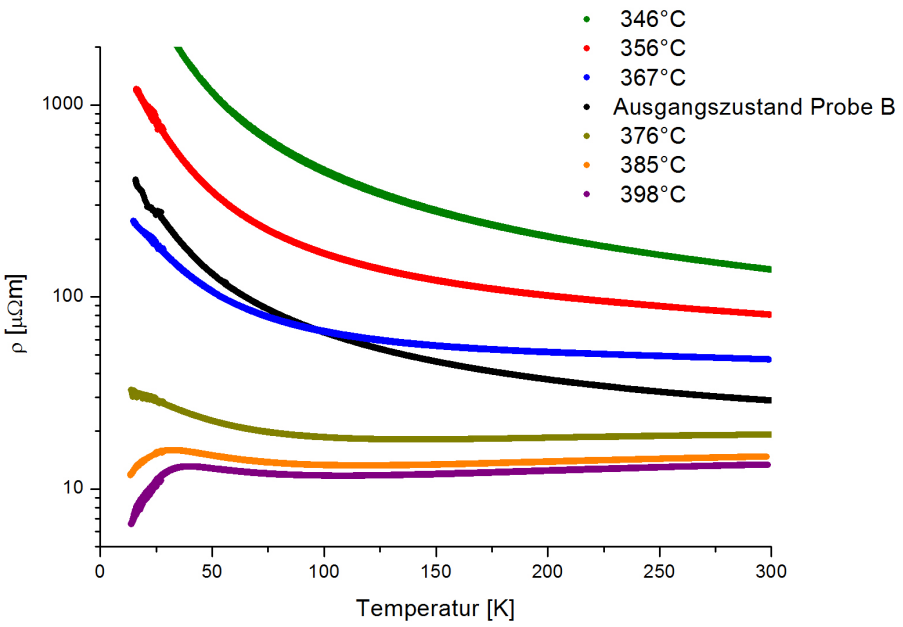

Abbildung 7.3.5: Temperaturverlauf des Widerstandes nach verschiedenen, thermischen Behandlungen über 340°C. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde der Verlauf der 346°C-Kurve beschnitten, es handelt sich jedoch um einen klassisch halbleitenden Verlauf mit $\rho \to \infty$ für $T \to 0$.

Im Gegensatz zu den Messungen im Low Temperature Annealing Bereich konnte bei den letzten Messungen (385°C, orange, und 398°C, violett) ein supraleitendes Verhalten wieder hergestellt werden; um einen vollständigen Übergang darzustellen war die erzielte niedrigste Temperatur zu hoch, jedoch ist zu sehen, dass die Übergangsbreite in jedem Fall im zweistelligen Kelvin-Bereich liegt. Interessant ist auch ein Vergleich der 367°C-Messung (blau) mit dem Ausgangszustand der Probe (schwarz): Die Verläufe befinden sich zwar in der selben Größenordnung, der Anstieg aber ist sehr unterschiedlich; dies lässt darauf schließen, dass sich die elektronische Struktur der Probe in der Zwischenzeit geändert hat.

Nachdem die Kabel, die bei der Messung im Ofen verwendet wurden, nur für eine maximale Temperatur von 400°C ausgelegt waren, wurden die Messungen mit Probe B an dieser Stelle beendet.

7.3.2 Probe A

Den Abschluss der Messungen bildete die Untersuchung des Widerstandsverhaltens während High Temperature Annealing bei Probe A. Wie bei der anderen Probe änderte sich der Widerstandsverlauf erst bei einer Temperatur von etwa 340°C:

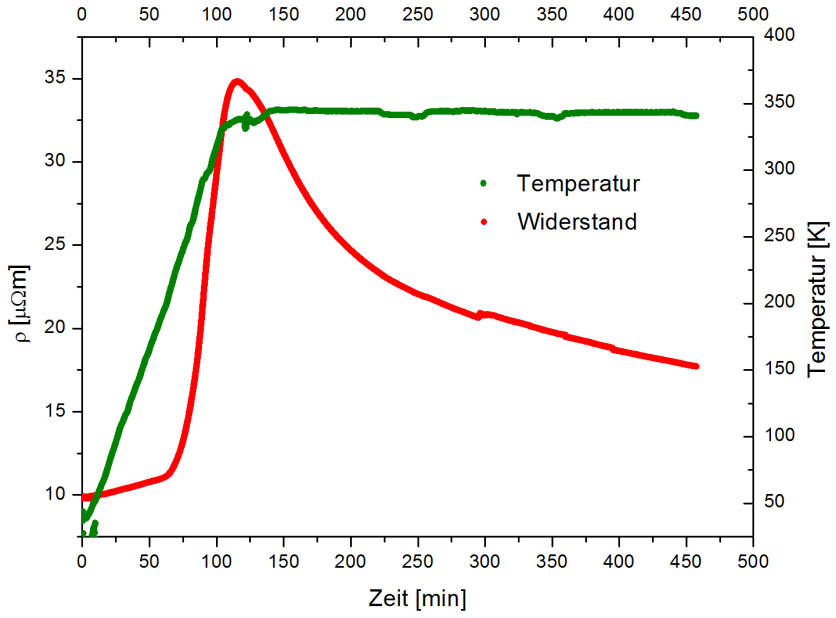

Abbildung 7.3.6: Zeitlicher Verlauf des Widerstandes während dem Aufheizen und Auslagern der Probe A bei 345° C.

Der Verlauf der Ausheilungskurven entsprach wie zuvor einer Kohlrausch - Funktion, der Widerstand sank auch anfangs mit jeder Wärmebehandlung Abbildung 7.3.7). Nach dem Ausheizen bei 377°C jedoch stieg der Widerstand bei Raumtemperatur leicht an; im Gegenzug stieg dafür die Sprungtemperatur. Während der Messung bei 387°C unterschritt der Widerstand zwar wie erwartet das Niveau der vorherigen Messung, nach dem Herausnehmen der Probe stieg der Widerstand bei Raumtemperatur jedoch sprunghaft an und blieb auf diesem Wert; in Zahlen ausgedrückt waren dies 660 Ω bei 387°C und danach 680 Ω bei Raumtemperatur.

Auch zeigten nachfolgende Messungen des Temperaturverlaufs im Closed Cycle zwar weiterhin einen metallischen Verlauf, die Sprungtemperatur hat sich

jedoch verringert und der Widerstand nahm zu. Bei einem nochmaligen Versuch bei 387°C konnte der frühere Widerstandswert nicht mehr hergestellt werden, was dafür spricht, dass in der Zwischenzeit ein irreversibler Effekt aufgetreten ist, eventuell eine Schädigung in der Probe wie z.B. ein leichter Riss. Auch können Schäden an den Kontakten nicht komplett ausgeschlossen werden, bei Tests mit anderen Proben zeigte sich jedoch, dass sich solche Fehler wesentlich stärker bemerkbar machen. Als Ursache könnte das Abschrecken auf Raumtemperatur in Frage kommen.

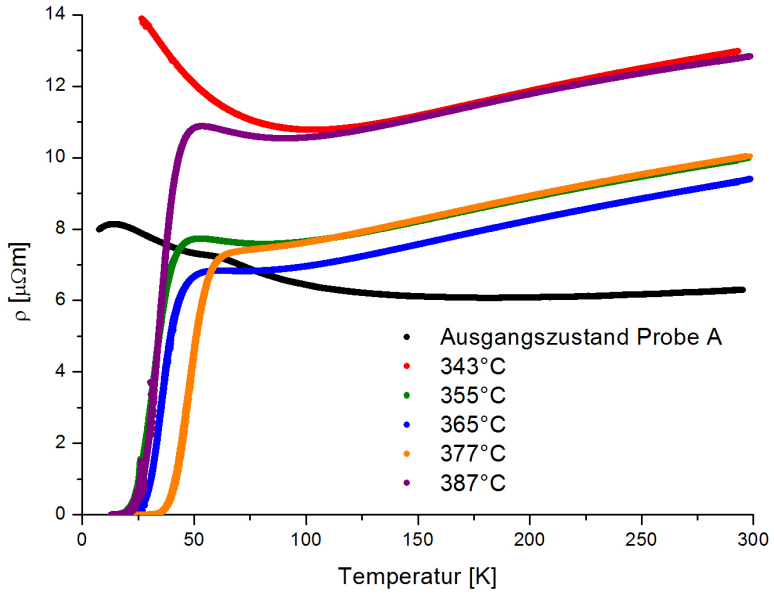

Abbildung 7.3.7: Temperaturverlauf des Widerstandes nach verschiedenen, thermischen Behandlungen über 340°C bei Probe A. Wie im Text erwähnt muss angezweifelt werden, ob es sich bei der 387°C Kurve um ein repräsentatives Verhalten einer YBCO-Probe mit derselben Bestrahlungsdosis handelt.

Zum Schluss wurde noch versucht, die früheren Eigenschaften mittels Auslagern bei 395°C wieder herzustellen, was jedoch nicht gelang. Nachdem der höchste, mit dieser Anlage sicher messbare Temperaturwert erreicht wurde, mussten die Messungen an Probe A bei dieser Temperatur beendet werden.

Kapitel 8

Schlussbemerkungen

Es konnte gezeigt werden, dass die thermische Behandlung von ionenbestrahlten YBCO-Filmen zu einer Reduzierung des elektrischen Widerstandes führt. Als Ursache wird die Ausheilung der eingebrachten Defekte und damit einer zumindest teilweisen Wiederherstellung der ursprünglichen Kristallstruktur angenommen. Unterhalb einer Temperatur von 150°C ist der Sauerstoffgehalt in den Proben konstant, wodurch Diffusionskoeffizienten für verschiedene Temperaturen gemessen werden konnten:

T [°C]	D_A [10^{-15}m^2/s]	D_B [10^{-15}m^2/s]	τ_A [h]	τ_B [h]
64		4.2		67.4
81		5.8		48.3
101		11.1		25.6
102	84.0		3.4	
119		14.3		19.7
126	145		1.9	
142		31.8		8.8

Tabelle 8.1: Gemessene Diffusionskoeffizienten D bzw. Relaxationszeiten τ bei verschiedenen Temperaturen T für Probe A (0.7 x 10^{15}/cm^2) sowie Probe B (1.4 x 10^{15}/cm^2)

Für Probe B wurde auf diese Weise durch einen Arrheniusplot die Aktivierungsenergie der Diffusion bestimmt, sie liegt bei 0.31 ± 0.03 eV.

Dieser Wert liegt in der Größenordnung der Werte von Aktivierungsenergien, wie sie in Abschnitt 3.2.1 im Rahmen der Experimente zur In-, und Out-Diffusion von Sauerstoff gezeigt wurden ([20, 31, 32, 33, 35, 36, 37]), unterschreitet diese jedoch. Dies scheint insofern plausibel, als dass die Rahmenbedingungen dieser Experimente mit jenen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, verschiedene waren in Bezug auf Probenherstellung, Dicke, Messmethodik, etc. In einem Punkt jedoch unterscheiden sich die hier durchgeführten Messungen entscheidend von den, in den besagten Quellen, erwähnten: Der diffundierende Sauerstoff befindet sich schon in der Probe, da durch die Bestrahlung sich nichts am Wert des Sauerstoffdefizits δ geändert hat. Somit muss auch keine Oberflächenbarriere überwunden werden, wie sie z.B. in [20] erwähnt wird, um in die Probe zu diffundieren. Dies scheint eine mögliche Erklärung für den relativ niedrigen Wert der hier gemessenen Aktivierungsenergie.

Ab einer Temperatur von etwa 150°C fängt der Widerstand an zu steigen, was auf Sauerstoffverlust, also einem Anwachsen des Sauerstoffdefizits δ zurückgeführt wird. Dieser Trend hält bis zu einer Temperatur von etwa 340°C an, ab dann sinkt der Widerstand erneut bei beiden Proben, wobei die Ursache hier in Sauerstoffaufnahme und weiterer Defektausheilung liegen dürfte. Je nach Auslagerungstemperatur scheint sich der Sauerstoffgehalt auf einem bestimmten Niveau zu sättigen.

Mit diesen Temperaturen konnte der Widerstand der Proben weiter gesenkt werden, wobei Probe A ab einer Temperatur von 377°C von diesem Verhalten abweicht; es scheint sich hier jedoch um Fehler im Material zu handeln, die aufgrund äußerer Umstände aufgetreten sind. Die zuerst gemessenen Widerstandswerte konnten nicht mehr rekonstruiert werden. Trotzdem lässt sich hier der selbe Trend wie bei Probe B ablesen, wo im Gegensatz zu den Ausheilprozessen bei niedrigeren Temperaturen ein supraleitendes Verhalten aufzutreten beginnt.

Literaturverzeichnis

[1] H. K. Onnes, Comm. Leiden **108** (1908)

[2] H. K. Onnes, Comm. Leiden **120b** (1911)

[3] W. Meissner, R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften **21**, 787 (1933)

[4] F. London, H. London, Proc. Roy. Soc. (London) **A 149**, 72 (1935)

[5] K. Fossheim, A. Sudbø: Superconductivity, Physics and Applications, John Wiley & Sons Ltd. (2004)

[6] V. L. Ginsburg, und L. D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **20**, 1044 (1950)

[7] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957)

[8] J. G. Bednorz, K. A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986)

[9] M. Wu et al., Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987)

[10] A. Schilling, M. Cantoni, J. Guo, H. Ott, Nature **363**, 56-58 (1993)

[11] Helsinki University of Technology, http://www.tkk.fi/Units/AES/ projects /prlaser/material.htm, in correspondence with Antti Heikki Hakola

[12] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus, W.K. Kwok: Structural properties of oxygen-deficient $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, Phys. Rev. B **41**, 1863-1877 (1990)

[13] R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck, L.W. Rupp: Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient $Ba_2YCu_3O_x$, Physica C **165**, 419-433 (1990)

[14] M. Cyrot, D. Pavuna: Introduction to Superconductivity and High-T_c Materials, World Scientific (1992)

[15] W. Göb, Vortex-Eigenschaften von Hochtemperatur-Supraleitern, Dissertation, Universität Wien (2000)

[16] N. M. Plakida: High-Temperature Superconductivity: Experiment and Theory, Springer (1995)

[17] T.A. Friedmann, M.W. Rabin, J. Giapintzakis, J.P. Rice, D.M. Ginsberg: Direct measurement of the anisotropy of the resistivity in the a-b plane of twin-free, single-crystal, superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, Phys. Rev. B **42**, 6217-6221 (1990)

[18] H. Zhang, H. Ye, K. Du: Electric resistance relaxation and oxygen diffusion in melt-texture grown YBCO bulk post-annealed at high temperature, Supercond. Sci. Technol. **15**, 1268-1274 (2002)

[19] C. Zhen, L. Li, Z. Wang: Diffusion mechanism of oxygen in orthorhombic and tetragonal c-textured epitaxial $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films, Supercond. Sci. Technol. **12**, 158-161 (1999)

[20] K. Yamamoto, B.M. Lairson, J.C. Bravman, T.H. Geballe: Oxidation kinetics of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films in the presence of atomic oxygen and molecular oxygen by in-situ resistivity measurements, J. Appl. Phys. **69**, 7189-7201 (1991)

[21] G. Grader, P. K. Gallagher, J. Thomson, M. Gurvitch: Rates of Change in High Temperature Electrical Resistivity and Oxygen Diffusion Coefficient in $Ba_2YCu_3O_x$, Appl. Phys. A **45**, 179-183 (1988)

[22] C. Kittel: Einführung in die Festkörperphysik, John Wileys & sons Inc., 2005

[23] H. Ibach, H. Lüth: Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen, 5. Auflage, Springer, 1999

[24] N.P. Ong in Physical Properties of HTSC Vol II, ed. D.M. Ginsberg, World Scientific, 459 (1990)

[25] Y. Iye in Physical Properties of HTSC Vol III, ed. D.M. Ginsberg, World Scientific, 285 (1992)

[26] P.W. Anderson in Science **256**, 1526 (1992)

[27] L. Bergmann, C. Schäfer: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6, Festkörper, Walter de Gruyter & Co. (1992)

[28] J. Philibert: atom movements: diffusion and mass transport in solids, Les éditions de Physique (1991)

[29] J.-P. Locquet, J. Vanacken, B. Wuyts, Y. Bruynseraede, K. Zhang, I.K. Schuller: Oxygen Bonding in High-Temperature Superconductors, Europhys. Lett. **7**, 469-472 (1988)

[30] S.J. Rothman, J.L. Routbort, U. Welp, J.E. Baker: Anisotropy of oxygen tracer diffusion in single-crystal $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, Phys. Rev. B **44**, 2326-2331 (1991)

[31] S. Tsukui, T. Yamamoto, M. Adachi, Y. Shono, K. Kawabata, N. Fukuoka, A. Yanase, Y. Yoshioka: Anisotropic Oxygen Diffusion in $YBa_2Cu_3O_y$ Single Crystals observed by SIMS, Physica C **185**, 929-930, (1991)

[32] J.R. LaGraff, D. Payne: Chemical diffusion of oxygen in single-crystal and polycristalline $YBa_2Cu_3O_x$ determined by electrical-resistance measurements, Phys. Rev. B **47**, 3380-3390 (1993)

[33] A. Erb, B. Greb, G. Müller-Vogt: In-situ resistivity measurements during the oxygenation of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and $Gd_{0.8}Y_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals, Physica C **259**, 83-91 (1996)

[34] C.-J. Kim, G.W. Hong: Defect formation, distribution and size reduction of Y_2BaCuO_5 in melt-processed YBCO superconductors, Supercond. Sci. Technol. **12**, R27-41 (1999)

[35] S. Kittelberger, U. Bolz, R.P. Huebener, B. Holzapfel, L. Mex: Oxygen diffusion in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films with different microstructures, Physica C **302**, 93-101 (1998)

[36] A. Michaelis, E.A. Irene, O. Aucellio, A.R. Krauss: A study of oxygen diffusion in and out of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films, J. Appl. Phys. **83**, 7736-7743 (1998)

[37] Y. X. Chen, J. Zhang, Z. Wu: Oxygen diffusion in c-axis-oriented $YBa_2Cu_3O_x$ films, Supercond. Sci. Technol. **5**, 463-466 (1992)

[38] J.R. LaGraff, D.A. Payne: Concentration-dependent oxygen diffusivity in $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, Physica C **212**, 470-477 (1993)

[39] J.A. Kilner, Y.P. Li: Ion implantation and mass transport in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films and substrates, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **139**, 108-119 (1998)

[40] S. Matsui, Y. Ochiai, H. Matsutera, J. Fujita, T. Yoshitake, Y. Kubo: Annealing effects for implanted Y-Ba-Cu-O superconductors, J.Appl.Phys. **64**, 936-938 (1988)

[41] T.J. Tate, M.J. Lee, Y. Li, J.A. Kilner, Y.H. Li, C.A.Leach, D. Lacey, A.D. Chaplin, R.E. Somekh, P. Przyslupski, P.G. Quincey: Crystal regrowth of YBCO thin films by Ion Implantation and Rapid Thermal Annealing, Physica C **235**, 569-570 (1994)

[42] Y. H. Li, C. Leach, T.J. Tate, M.J. Lee, Y.P. Li, J.A. Kilner, P.G. Quincey: Effects of 50 keV $^2H^+$-ion implantation and rapid thermal annealing on the microstructure of YBCO thin films, Journal of Materials Science **30**, 5927-5930 (1995)

[43] K. Nakashima, N. Chikumoto, A. Ibi, S. Miyata, Y. Yamada, T. Kubo, A. Suzuki, T. Terai: Effect of ion-irradiation and annealing on superconductive property of PLD prepared YBCO tapes, Physica C **463**, 665-668 (2007)

[44] W. Markowitsch, B. Steiger, W. Lang, M.A. Bodea, J.D. Pedarnig: Optically induced changes and long-term relaxations of resistivity and critical temperature in He^+ irradiated $YBa_2Cu_3O_x$, Thin Solid Films **518**, 7070-7074 (2010)

[45] W- Pfeiler: Alloy Physics, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2007)

[46] J. Crank: The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press Oxford (1975)

[47] W. Jost: Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Academic Press Inc. (1952)

[48] T. Enzenhofer: Eigenschaften von Hochtemperatur-Supraleitern nach Bestrahlung mit leichten Edelgasionen, Diplomarbeit, Universität Wien (2003)

[49] M. Marksteiner: Einfluss winkelabhängiger Ionenbestrahlung in Hochtemperatursupraleitern, Diplomarbeit, Universität Wien (2006)

[50] M. Dineva-Stavreva: Monte-Carlo Simulation der Defekterzeugung durch Ionenstrahlen in Hochtemperatursupraleitern, Dissertation, Universität Wien (2006)

[51] W. Lang, T. Enzenhofer, M. Peruzzi, J.D. Pedarnig, D. Bäuerle, C. Horner, E. Cekan, E. Platzgummer, H. Löschner: Tailoring the transport properties of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films by light-ion irradiation, Inst. Phys. Conf. Ser. **181**, 1549-1555 (2004)

[52] W. Lang, M. Dineva, M. Marksteiner, T. Enzenhofer, K. Siraj, M. Peruzzi, J.D. Pedarnig, D. Bäuerle, R. Korntner, E. Cekan, E. Platzgummer, H. Löschner: Ion-beam direct-structuring of high-temperature superconductors, Microelectronic Engineering **83**, 1495-1498 (2006)

[53] J.Z. Wu, N. Yu, W. K. Chu: Anisotropy of the ion-beam radiation effect in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films, Phys. Rev. B **48**, 9929-9931 (1993)

[54] S. Vadlamannati, P. England, N. G. Stoffel, A. Findikoglu, Q. Li, T. Venkatesan, W.L. McLean: 200-keV He^+-ion irradiation effects on the properties of pulsed-laser-deposited $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films, Phys. Rev. B **43**, 5290-5295 (1991)

[55] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, M. D. Ziegler: SRIM: The Stopping and Range of Ions in Matter, LuLu Press Co., 2008

[56] J.Ziegler, SRIM & TRIM, siehe www.SRIM.org

[57] S. Tolpygo, J.-Y. Lin, M. Gurvitch, S.-Y. Hou, J.M. Phillips: Effect of oxygen defects on transport properties and T_c of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$: Displacement energy for plane and chain oxygen and implications for irradiation-induced resistivity and T_c-suppression, Phys. Rev. B **53**, 12462-12474 (1996)

[58] R. Poprawe: Lasertechnik für die Fertigung: Grundlagen, Perspektiven und Beispiele für den innovativen Ingenieur, Springer (2004)

[59] http://www.pascal-co-ltd.co.jp/English/PLD01E_Principle.html (Stand: 3. Dezember 2010)

[60] G. Kienel: Vakuumbeschichtung 4, Anwendungen Teil I, VDI-Verlag (1993)

[61] J.A. Venables: Introduction to Surface and Thin Film Processes, University Press, Cambridge (2000)

Ich habe mich bemüht, sämtliche Inhaber der Bildrechte ausfindig zu machen und ihre Zustimmung zur Verwendung der Bilder in dieser Arbeit eingeholt. Sollte dennoch eine Urheberrechtsverletzung bekannt werden, ersuche ich um Meldung bei mir.

Anhang: Messprogramm Ausheizen

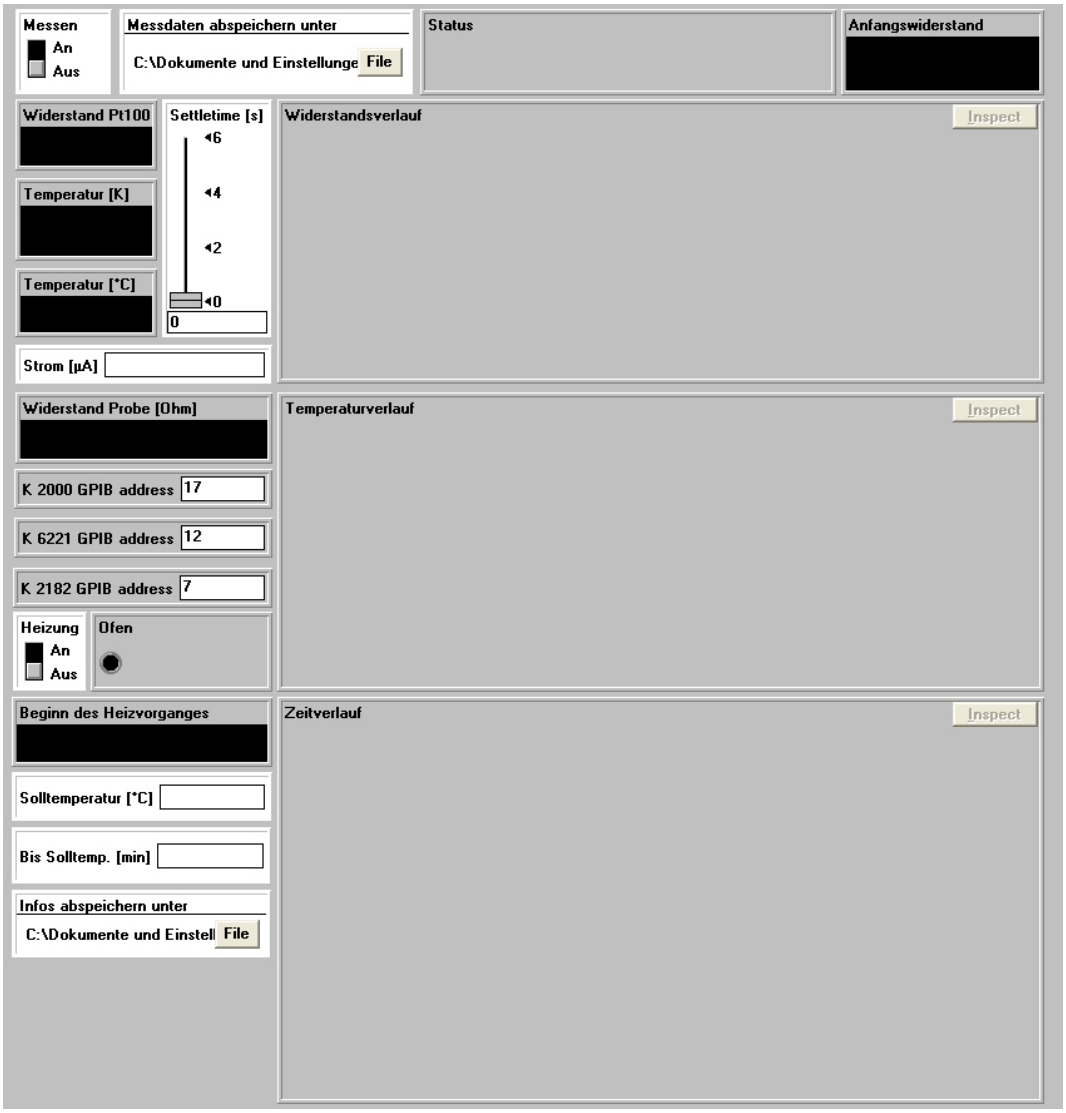

Abbildung A.1: GUI für das Messprogramm beim Ausheizen der Proben.

Messen startet die Messung.

Messdaten abspeichern unter definiert die Ausgabedatei, in welche die

relevanten Messdaten gespeichert werden wie Temperatur, Zeit, Widerstand etc.

Settletime definiert die Zeit, die nach dem Umpolen des Stromes gewartet werden soll, bevor eine Spannungsmessung stattfindet.

Temperatur C Die aktuelle Temperatur in Grad Celsius.

Strom [**μA**] legt den Probenstrom in μA fest.

Widerstand Probe Der aktuelle elektrische Widerstand der Probe in Ohm.

K2000, K6221, K2182 GPIB Adress hier kann die GPIB-Adresse des jeweiligen Messgeräts manuell festgelegt werden, was etwaige Gerätewechsel vereinfacht.

Grafik Widerstandsverlauf Auftragung Widerstand gegen Temperatur.

Grafik Temperaturverlauf Auftragung Temperatur gegen Zeit.

Grafik Zeitverlauf Das wichtigste Fenster, Auftragung Widerstand gegen Zeit.

Die restlichen Felder haben keine wichtige Funktion sondern dienen nur der Bequemlichkeit bzw. erlauben eine schnellere Beurteilung des Messverlaufs: Der Schalter bei “Heizung“ bewirkt nur eine Anzeige der Zeit, bei der die Messung angefangen hat. Mit “Infos abspeichern unter“ werden sämtliche Mess-Spezifikationen notiert, wie Probenstrom, Solltemperatur, Temperaturgradient etc. Das Feld “Anfangswiderstand“ zeigt den Probenwiderstand bei erstmaligem erreichen der Solltemperatur an. Das Statusfeld schließlich zeigt nur an “Messung läuft“ oder “Messung läuft nicht“.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Personen bedanken, die mir diese Diplomarbeit ermöglicht haben.

Ein Dank geht an Professor Lang, für die Bereitstellung und Betreuung der Diplomarbeit, sowie Dr. Ionut Puica, für verschiedenste Hilfeleistungen im labortechnischen Bereich. Weiters bedanke ich mich beim Team um Professor Johannes Pedarnig von der Johannes-Kepler-Universität Linz für die Herstellung und Bestrahlung der Proben.

Ein besonderer Dank geht an meine Studien-, und Laborkollegen, für ihre Hilfe bei den nicht immer unkomplizierten Messungen, für das Schaffen einer angenehmen Arbeitsatmosphäre und für lange und interessante (nicht) physikalische Gespräche: Tobias Kitzler, Markus Sauer, Bernd Steiger und Thomas Penz.

Ein großes Dankeschön möchte ich auch an meine Familie richten, die dieses Studium überhaupt erst ermöglicht und mich über alle Jahre unterstützt hat.

Zu guter Letzt auch Danke an all meine Freunde, die mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite stehen und natürlich auch Danke an meine Band Skamäleon, für Stunden guter Musik und schöner Erfahrungen.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name:	Philip Rohringer
Geburtsdatum:	3. Februar 1985
Geburtsort:	Wien, Österreich
Staatsbürgerschaft:	Österreich
Familienstand:	Ledig
Adresse:	1160 Wien, Koppstraße 95a/1/7

Bildungsweg

09/1991 - 07/1995:	Volksschule Wien XVI, Herbststraße
09/1995 - 07/2003:	Bundesrealgymnasium Wien XVI, Schuhmeierplatz
	Matura mit ausgezeichnetem Erfolg
07/2003 - 03/2004:	Präsenzdienst
10/2004 - 01/2011:	Studium der Physik an der Universität Wien