



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

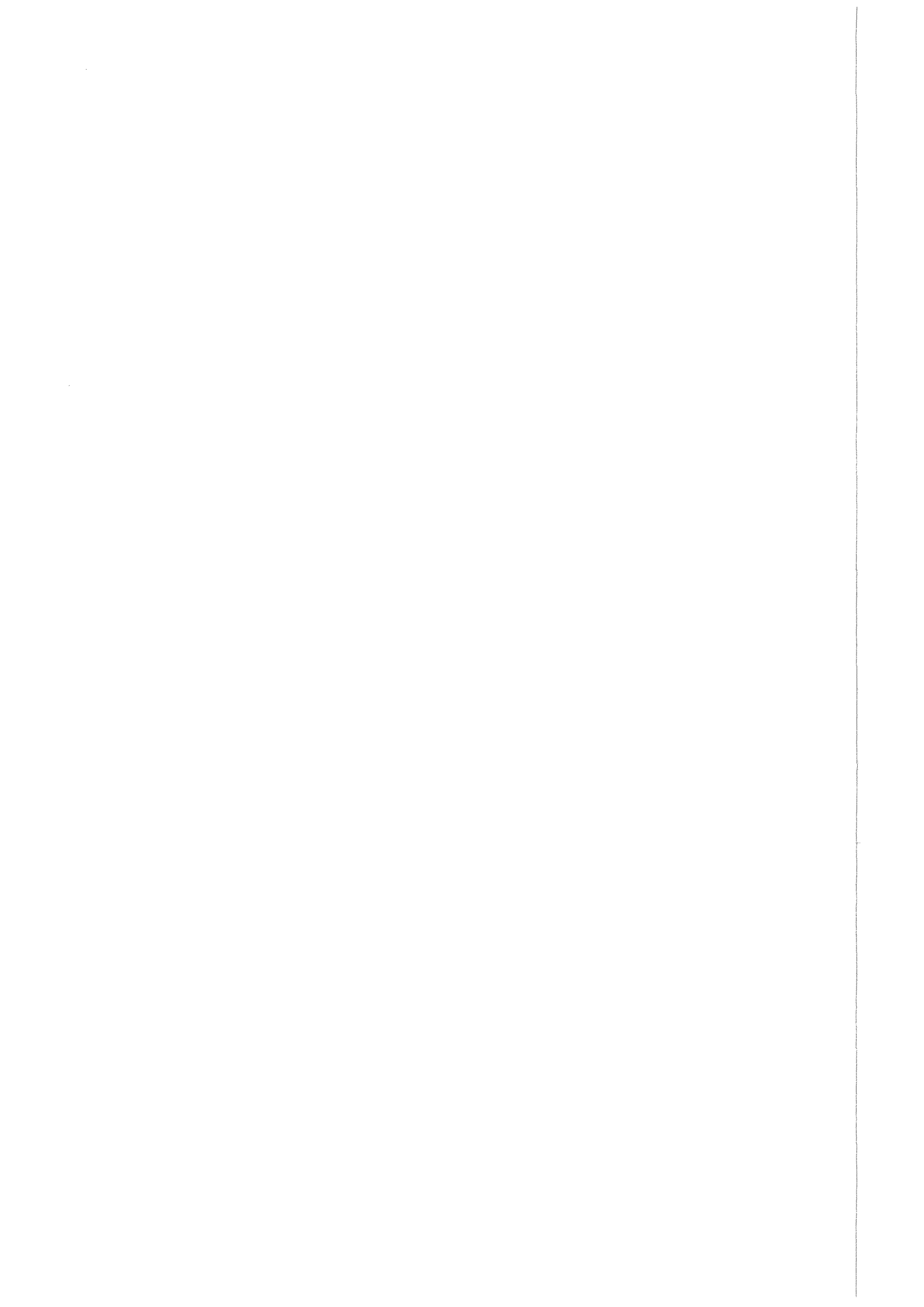
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6117

Uniaxiale Druckexperimente an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Einkristallen

H. Ludwig

Institut für Technische Physik

August 1998



Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6117

**Uniaxiale Druckexperimente an
YBa₂Cu₃O_{6+x}-Einkristallen***

Heiko Ludwig

Institut für Technische Physik

*Von der Fakultät für Physik der Universität (TH) Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1998

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Uniaxiale Druckexperimente an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Einkristallen

Zusammenfassung: Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Apparatur aufgebaut, mit der an Einkristallen der Einfluß uniaxialen Druckes auf die Übergangstemperatur T_c zur Supraleitung gemessen werden kann. Hiermit wurde am Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ die Abhängigkeit der Übergangstemperatur von uniaxialem Druck in c-Achsen-Richtung systematisch untersucht.

Die ermittelten uniaxialen Druckeffekte, sowie berechnete Strukturänderungen unter Druck und Ergebnisse von Messungen der thermischen Ausdehnung erlaubten, die Strukturparameter zu identifizieren, die zu den beobachteten Änderungen der Übergangstemperatur führten.

Es wurden drei unterschiedliche Mechanismen, die zu T_c -Änderungen führen, separiert, indem die Kompression senkrecht zu den CuO_2 -Ebenen, die isotrope Kompression der CuO_2 -Ebenen und die Änderung der Orthorhombizität betrachtet wurden. Die Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften und das $T(n_h)$ -Phasendiagramm wurden diskutiert. Die strukturellen Änderungen bewirken einen Ladungstransfer von den CuO-Ketten zu den CuO_2 -Ebenen, verändern die Parameter der Pseudogap-Phase und beeinflussen den Paarungsmechanismus.

Uniaxial Pressure Experiments on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ Single Crystals

Abstract: In this work an experimental setup was developed to investigate the superconducting transition temperature T_c of single crystals under uniaxial pressure. This setup was used to investigate systematically the influence of uniaxial pressure in c-axis direction on the transition temperature of the high- T_c superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

The experimental results of this work, as well as calculated structural changes under pressure and results from thermal expansion measurements were used to identify those structural parameters, which are responsible for the observed changes of the transition temperature.

Three different mechanisms could be separated, which lead to changes of the superconducting transition temperature. These mechanisms are based on the compression perpendicular to the CuO_2 planes, the isotropic compression of the CuO_2 planes themselves, and the change of the orthorhombicity. The influence of these structural changes on the electronic properties and the $T(n_h)$ -phase diagram is discussed. The structural changes cause a charge transfer from the CuO chains to the CuO_2 planes, change the properties of the pseudogap phase and influence the pairing mechanism.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	3
2 Grundlagen	5
2.1 Strukturänderungen unter Druck	5
2.2 Druckeffekte	7
3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	8
4 Der experimentelle Aufbau	14
5 Die Experimente	22
5.1 Die Proben	22
5.2 Die Ergebnisse	25
6 Das Ladungstransfer-Modell und die $T_c(n_h)$-Abhängigkeit	29
6.1 Das Ladungstransfer-Modell und der uniaxiale Druckeffekt in c-Richtung	29
6.2 Hydrostatischer Druckeffekt und uniaxiale Druckeffekte in a- und b-Richtung	38
7 Druckeffekte und das $T_c(n_h)$-Phasendiagramm	44
7.1 $T(n_h)$ -Phasendiagramm	44
7.2 Einfluß der mikroskopischen Struktur auf die elektronischen Eigenschaften: Hubbard-Modelle	45
7.3 Fermifläche und ARPES-Messungen	49
7.4 Modell für das Phasendiagramm der HTSL	54
7.4.1 Konsequenzen für die $T_c(n_h)$ -Parabel	56

7.5 Diskussion der uniaxialen Druckeffekte	58
7.5.1 Druckeffekt in c-Richtung	58
7.5.2 Druckeffekt durch gleichzeitigen Druck in a- und b-Richtung	59
7.5.3 b-a Druckeffekt	63
7.5.4 Weitere Beiträge zum Druckeffekt in c-Richtung	68
7.5.5 Zusammenfassung der uniaxialen Druckeffekte in der Ortho I-Phase	70
7.5.6 Die Ortho II-Phase	71
8 Zusammenfassung	74
9 Anhang: Interpretation der $T_c(p)$-Abhängigkeit von kalziumdotierten Proben	76
9.1 Vorschlag für ein Phasendiagramm	76
9.2 Druckeffekt von $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$	78
10 Referenzen	81
Index der Referenzen	86

1 Einleitung

Die hohen Übergangstemperaturen der Hochtemperatursupraleiter (HTSL) legten schon in der frühen Phase der HTSL-Forschung die Vermutung nahe, daß eine Erklärung der Supraleitung dieser Materialien allein durch eine Elektron-Phonon Wechselwirkung im Rahmen der etablierten BCS-Theorie Schwierigkeiten bereiten würde. Im Laufe der Zeit fand man Eigenschaften, die mit einer Paarbildung durch Elektron-Phononkopplung nur schwer zu erklären sind. So verschwindet der Isotopeneffekt bei bestimmten HTSL [fr96][wi98], und der Ordnungsparameter besitzt d-Wellensymmetrie [go96]. Auch sind die Eigenschaften der normalleitenden Phase nicht mit einem normalen Fermiflüssigkeitsverhalten zu erklären. In einem weiten Dotierungsbereich zeigen die meisten dieser Materialien oberhalb der Übergangstemperatur zur Supraleitung eine Lücke im Quasiteilchen-Anregungsspektrum [di96][ta91][ya97].

Seit der Entdeckung der HTSL [be86] wird deshalb nach einer alternativen Erklärung für die Supraleitung in diesen Materialien gesucht. Durch Änderung verschiedener Materialparameter untersucht man deren Einfluß auf die supraleitenden Eigenschaften und versucht zu ergründen, welche Materialeigenschaften die Supraleitung beeinflussen. So kann man z. B. durch Variation der Zusammensetzung oder durch Kompression die Materialparameter ändern und die Auswirkung eines solchen Eingriffs untersuchen.

Die Anwendung äußeren Druckes verändert die Parameter der kristallinen Struktur und führt dadurch zu veränderten elektronischen Eigenschaften. Die HTSL besitzen eine ausgeprägte Schichtstruktur mit tetragonaler oder orthorhombischer Symmetrie, so daß man bei Kompression der verschiedenen Kristallachsen unterschiedliche Auswirkungen erwartet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Apparatur zur T_c -Bestimmung unter uniaxialem Druck aufgebaut. Mit dieser Apparatur wurde eine Reihe von $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ -Einkristallen untersucht. Der Beschreibung der Meßapparatur folgen Informationen zu den untersuchten Proben und den daran durchgeführten Messungen.

Die gemessenen T_c -Änderungen, die durch Druck senkrecht zu den für diese Materialien typischen Kupferoxidebenen ausgelöst wurden, werden zunächst an Hand des Ladungstransfer-Modells diskutiert. Die T_c -Änderungen durch Kompression der Kupferoxidebenen ergeben sich sodann aus den uniaxialen Druckexperimenten und aus hydrostatischen Messungen. Eine Erklärung dieser T_c -Änderungen ist innerhalb des bekannten Ladungstransfer-Modells nicht möglich. In der Schlußdiskussion wird deshalb nach einer umfassenderen Erklärung der Druckeffekte gesucht. Eine solche Erklärung ist jedoch nur an Hand einer Theorie möglich, die die Supraleitung in diesen Materialien auf die mikroskopischen bzw. elektronischen

Eigenschaften zurückführt. Zur Zeit liegt noch keine solche Theorie vor, die allgemein anerkannt ist. Ausgehend von den weitgehend als gesichert geltenden Erkenntnissen über die HTSL wird in der Diskussion versucht, ein Weg aufzuzeigen, wie aus den uniaxialen Druckexperimenten Hinweise für eine solche Theorie gegeben werden können.

2 Grundlagen

2.1 Strukturänderungen unter Druck

Hydrostatischer Druck, d.h. gleichmäßiger Druck aus allen Richtungen, verkürzt im allgemeinen die Gitterparameter der Kristallstruktur. Diese Änderung wird durch die linearen Kompressibilitäten beschrieben und kann für die verschiedenen Achsen unterschiedlich sein. Die lineare Kompressibilität β_i beschreibt die normierte Änderung der Länge der Achse i unter hydrostatischem Druck.

Um uniaxialen Druck zu erzeugen, wird auf zwei gegenüberliegenden Flächen eines Kristalls Druck ausgeübt. Dies führt zu einer Verkürzung des Kristalls längs der Druckrichtung. In den anderen Richtungen wird kein Druck ausgeübt, und der Kristall dehnt sich in der Regel in diesen Richtungen aus. Die Änderungen der Gitterparameter unter uniaxialen Druck kann man mit Hilfe der Elastizitätsmodule c_{ij} berechnen.

$$c_{11} \cdot \varepsilon_a + c_{12} \cdot \varepsilon_b + c_{13} \cdot \varepsilon_c = p_a$$

$$c_{12} \cdot \varepsilon_a + c_{22} \cdot \varepsilon_b + c_{23} \cdot \varepsilon_c = p_b$$

$$c_{13} \cdot \varepsilon_a + c_{23} \cdot \varepsilon_b + c_{33} \cdot \varepsilon_c = p_c$$

dabei ist ε_i die normierte Längenänderung der Achse i und p_i der Druck in Richtung der Achse i . Die Drücke p_i werden in der Literatur auch als Spannungen σ bezeichnet und doppelt indiziert, da es neben der Möglichkeit auf zwei gegenüberliegende Seiten zu drücken auch noch die Möglichkeit gibt, zwei Seiten gegeneinander zu verschieben. Dies erfolgt durch eine Scherspannung. In der Nomenklatur der Spannungen wird p_a zu σ_{11} , p_b zu σ_{22} und p_c zu σ_{33} .

In der Literatur werden die normierten Längenänderungen ε als elastische Dehnungen bezeichnet. Analog zu den Scherspannungen gibt es Dehnungen ε , die die Scherung des Kristalls beschreiben, so daß ε ebenfalls doppelt indiziert wird. In dieser Nomenklatur wird ε_a zu ε_{11} , ε_b zu ε_{22} und ε_c zu ε_{33} .

Für den vollen Satz an Dehnungen und Spannungen ergibt sich so eine (6×6)-Matrix von Elastizitätsmodulen. Da im folgenden keine Scherungen betrachtet werden, werden nur die ersten 3 Zeilen und Spalten der Matrix benötigt. Durch die Symmetrie der Matrix gibt es in dieser Untermatrix im allgemeinen nur 6 verschiedene Werte [he76].

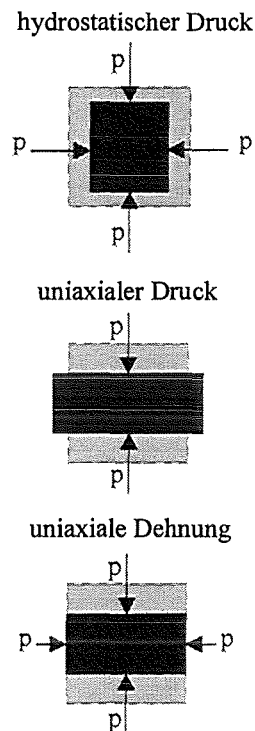


Abbildung 2.1
Formänderung unter hydrostatischem und uniaxialen Druck und bei uniaxialer Dehnung.

Um die Änderung der Gitterparameter unter uniaxialem Druck zu erhalten, setzt man jeweils zwei der uniaxialen Drücke auf null und löst die Matrix nach den ε_i auf.

Setzt man alle Drücke in der obigen Matrix auf den gleichen Wert, so erhält man das Verhalten der Gitterparameter unter hydrostatischem Druck. Man muß dabei beachten, daß der obige Ansatz eine lineare Näherung ist, die nicht berücksichtigt, daß eine Substanz unter zunehmendem Druck immer härter wird. Die Berechnung ist daher nur für kleine Druckänderungen eine gute Näherung. Die relativen Längenänderungen unter uniaxialem und hydrostatischem Druck für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ sind in Tabelle 2.1 angegeben.

Druck	a-Achse [10^{-3} GPa^{-1}]	b-Achse [10^{-3} GPa^{-1}]	c-Achse [10^{-3} GPa^{-1}]
hydrostatisch	-2.5 / -2.1* / -2.2**	-1.1 / -1.3* / -1.8**	-3.8 / -3.0* / -3.5**
uniaxial in a-Richtung	-6.2 / -4.9*	2.7 / 2.1*	1.0 / 0.7*
uniaxial in b-Richtung	2.7 / 2.1*	-5.7 / -4.9*	1.9 / 1.5*
uniaxial in c-Richtung	1.0 / 0.7*	1.9 / 1.5*	-6.7 / -5.2*

Tabelle 2.1: relative Längenänderung Δ/l_0 unter Druck für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ aus elastischen Konstanten nach [lu92] und * [le93]. Negative Werte bedeuten eine Verkürzung. Die **Werte sind einer direkten Bestimmung der Gitterparameter unter Druck entnommen [lu91].

Unter uniaxialem Druck ist die Ausdehnung senkrecht zur Druckachse kein kleiner Effekt. Die Ausdehnung erreicht bei manchen Materialien über 50% der Kompression in Richtung der Druckachse. Dies muß bei dem Entwurf einer Apparatur zu Erzeugung von uniaxialem Druck berücksichtigt werden.

Neben der Änderung der Gitterparameter kann es unter Druck zu einer relativen Verschiebung von Atomen innerhalb der Elementarzelle kommen. Sieht man von Phasenübergängen ab, bei denen sich die Kristallsymmetrie ändert, können sich nur solche Atome verschieben, deren Position durch die Kristallsymmetrie nicht eindeutig festgelegt ist. Deshalb kann es bei einer fcc-Struktur keine Verschiebungen unter Druck geben, da alle Positionen festgelegt sind. Bei den Hoch- T_c -Supraleitern gibt es jedoch Atome, deren Position zumindest längs der c-Achse variieren kann. An HTSL gibt es jedoch nur für hydrostatischen Druck Untersuchungen, die diese Änderungen experimentell bestimmt haben, da Strukturuntersuchungen unter uniaxialem Druck von erheblichen experimentellen Schwierigkeiten begleitet sind. Für uniaxialen Druck stehen deshalb nur Ergebnisse von Simulationsrechnungen zur Verfügung. Ein Ergebnis solcher Rechnungen für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ wird in der Diskussion verwendet.

2.2 Druckeffekte

Die Übergangstemperatur zur Supraleitung T_c kann sich unter Einfluß von Druck ändern. Die Ableitungen von T_c nach hydrostatischem bzw. nach den uniaxialen Drücken bei $p=0$ ergeben die Druckeffekte dT_c/dp_i . Die Summe der uniaxialen Druckeffekte ergibt den hydrostatischen Druckeffekt:

$$\frac{dT_c}{dp_a} + \frac{dT_c}{dp_b} + \frac{dT_c}{dp_c} = \frac{dT_c}{dp_{hydr}}$$

Genauso kann man die Änderung von T_c mit der Änderung der Gitterparameter beschreiben. Man erhält dann die Dehnungseffekte. Die Summe der Dehnungseffekte ergibt den Volumeneffekt für eine isotrope Verkleinerung der Elementarzelle:

$$\frac{dT_c}{d\varepsilon_a} + \frac{dT_c}{d\varepsilon_b} + \frac{dT_c}{d\varepsilon_c} = \frac{dT_c}{dV_{isotrop}}$$

Dieser Volumeneffekt ist für isotrope Materialien das Produkt aus Kompressionsmodul und hydrostatischem Druckeffekt. Für anisotrope Materialien hat der isotrope Volumeneffekt keine Bedeutung, da er experimentell nicht zu realisieren ist.

Druck- und Dehnungseffekte gehen durch die Elastizitätsmodule ineinander über:

$$\frac{dT_c}{d\varepsilon_a} = c_{11} * \frac{dT_c}{dp_a} + c_{12} * \frac{dT_c}{dp_b} + c_{13} * \frac{dT_c}{dp_c}$$

$$\frac{dT_c}{d\varepsilon_b} = c_{12} * \frac{dT_c}{dp_a} + c_{22} * \frac{dT_c}{dp_b} + c_{23} * \frac{dT_c}{dp_c}$$

$$\frac{dT_c}{d\varepsilon_c} = c_{13} * \frac{dT_c}{dp_a} + c_{23} * \frac{dT_c}{dp_b} + c_{33} * \frac{dT_c}{dp_c}$$

Die Druckeffekte kann man auch aus zwei anderen experimentell zugänglichen Größen berechnen. Über das Ehrenfest-Theorem sind die Sprünge in der spezifischen Wärme Δc_p und im linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\Delta \alpha_i$ beim Übergang zur Supraleitung mit den Druckeffekten verknüpft [eh33][se62][te71][me90]:

$$\frac{dT_c}{dp_i} = \frac{\Delta \alpha_i V_m}{\Delta C_p / T_c}$$

Dabei ist T_c die Übergangstemperatur bei $p=0$ und V_m das molare Volumen.

3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

Die Hoch- T_c -Supraleiter (HTSL) sind aus schichtartigen Strukturen aufgebaut. Allen HTSL gemeinsam sind die CuO_2 -Ebenen. Zwischen diesen Ebenen befinden sich Zwischenlagen, die die Struktur stabilisieren. Über die Zusammensetzung der Zwischenlagen wird der Ladungsträgerhaushalt in den CuO_2 -Ebenen geregelt. Nahe beieinander liegende Ebenen, die nur durch eine Lage Kationen getrennt sind, werden zu Ebenenpaketen zusammengefaßt. Je nach Anzahl der Ebenen in solch einem Paket spricht man von Ein-, Zwei- oder Dreischichtverbindungen.

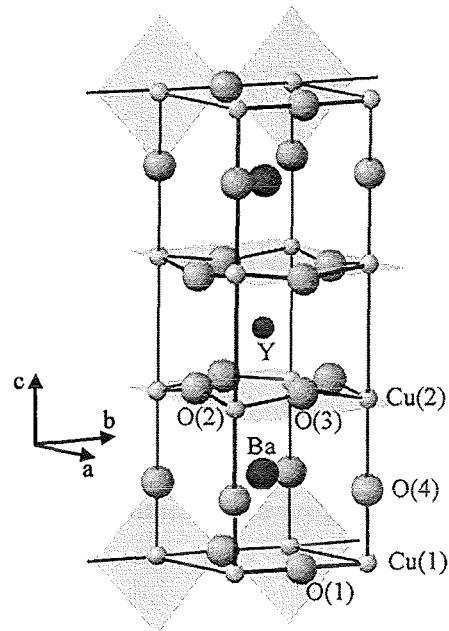


Abbildung 3.1
Struktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Abbildung 3.1 zeigt die Struktur der Zweischichtverbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Die CuO_2 -Y- CuO_2 -Doppelschicht ist das Strukturelement, das für die Supraleitung verantwortlich gemacht wird. Die CuO_2 -Schichten sind in der Abbildung grau unterlegt. Ober- und unterhalb des Ebenenpakets befindet sich jeweils eine BaO-Schicht. Die O(4)-Atome werden als Apex-Sauerstoffatome bezeichnet, da sie die Spitze der Koordinationspyramiden der Cu(2)-Atome bilden. Zwischen den BaO-Schichten befindet sich eine CuO-Schicht. Die Cu(1)- und O(1)-Atome sind so angeordnet, daß sie Ketten in b-Richtung bilden, wobei der in a-Richtung zwischen zwei Cu(1)-Atomen liegende O(5)-Platz nicht besetzt ist. Die O(1)- und die Apex-Sauerstoffatome sind kovalent an die Cu(1)-Atome gebunden und bilden elektronisch das Kettensystem, das in der Abbildung ebenfalls grau unterlegt ist. Durch die Ausbildung der Ketten in der Cu(1)-O(1)-Ebene ist die Struktur orthorhombisch. Es ist möglich, die O(1)-Plätze nur teilweise zu besetzen, so daß die Zusammensetzung kontinuierlich zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ verändert werden kann.

In den CuO_2 -Ebenen sind Kupferatome und Sauerstoffatome kovalent gebunden. Die Cu $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale sind mit den O $2p_x$ - bzw. $2p_y$ -Orbitalen hybridisiert. In der Kette ist das Cu $d_{z^2-y^2}$ - mit dem O $2p_z$ - und dem $2p_y$ -Orbital des Apex- und des Ketten-Sauerstoffatoms hybridisiert. Der Überlapp mit dem Yttrium- und dem Bariumatom ist

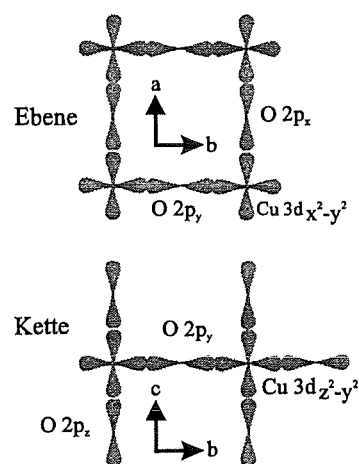


Abbildung 3.2
Orbitale im Ketten- und Ebenensystem

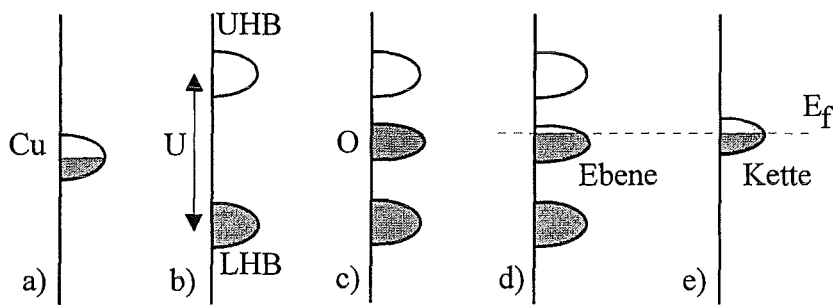


Abbildung 3.3

schematische Bandstruktur: a) Kupferband ohne Aufspaltung, b) mit Aufspaltung U in oberes (Upper) und unteres (Lower) Hubbard-Band. c) mit dem Sauerstoffband. d) Die Lochdotierung in der Ebene erfolgt in das Sauerstoffband. e) Sauerstoffband der Kette: Die Lochkonzentration von Kette und Ebene stehen über die Fermienergie E_f in einem Gleichgewicht. Die Kupferbänder der Kette sind nicht dargestellt.

gering. Abbildung 3.2 zeigt die hybridisierten Orbitale von Ebene und Kette schematisch.

Bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ fehlt das Ketten-Sauerstoffatom. Das Ketten-Kupferatom hat die Valenz $1+$, d.h. das $\text{Cu } 3d_{z^2-y^2}$ -Orbital ist vollständig besetzt und hybridisiert nur mit dem $\text{O } 2p_z$ -Orbital des Apex-Sauerstoffatoms. Das Ebenen-Kupferatom hat die Valenz $2+$, d.h. das $3d_{x^2-y^2}$ -Orbital ist nur einfach besetzt und mit den $\text{O } 2p_x$ bzw. $\text{O } 2p_y$ -Orbitalen der Ebenen-Sauerstoffatome, die vollständig besetzt sind, hybridisiert. Da das Cu -Orbital nur mit einem Elektron besetzt ist, könnte man nun annehmen, daß die Ebene ein halb gefülltes Band besitzt und metallisch leitend ist, wie in Abbildung 3.3a skizziert ist. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ist jedoch ein antiferromagnetischer Isolator, denn durch die Abstoßung, die sich bei der Besetzung des $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$ -Orbitals mit zwei Elektronen ergibt, spaltet das Band auf (Abbildung 3.3b). Die beiden Bänder nennt man unteres (LHB) und oberes (UHB) Hubbard-Band. Durch einen Superaustausch ordnen die Spins der Elektronen im unteren Hubbard-Band antiferromagnetisch. In der Lücke zwischen den beiden Bändern bildet sich ein Sauerstoffband (Abbildung 3.3c) [we88].

Besetzt man nur wenige Ketten-Sauerstoff-Plätze, so ist jedes Ketten-Kupferatom entweder an 2 oder 3 Sauerstoffatome gebunden. Mit zwei Sauerstoffnachbarn hat das Ketten-Kupferatom die Valenz $1+$ wie bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

Mit 3 Sauerstoffnachbarn erhöht das Ketten-Kupferatom seine Valenz auf $2+$ und gibt ein Elektron an das Ketten-Sauerstoffatom ab. Da ein Ketten-Sauerstoffatom immer zwei Kupfer-Nachbarn hat, erhält es genug Elektronen um die Valenz $2-$ zu erhalten. Wenn man noch mehr Sauerstoffatome in die Verbindung bringt, erhalten manche Ketten-Kupferatome 4 Sauerstoffnachbarn und es entstehen CuO -Ketten. In diesem Fall sind nicht genug Elektronen vorhanden, daß alle Sauerstoffatome auf die Valenz $2-$ kommen könnten. Die Valenz der Sauerstoffatome in diesen Ketten wird kleiner als zwei. Energetisch sind die Elektronenzustände in den p_y -Orbitalen der Ketten-Sauerstoffatomen auf einem ähnlichen Niveau wie die

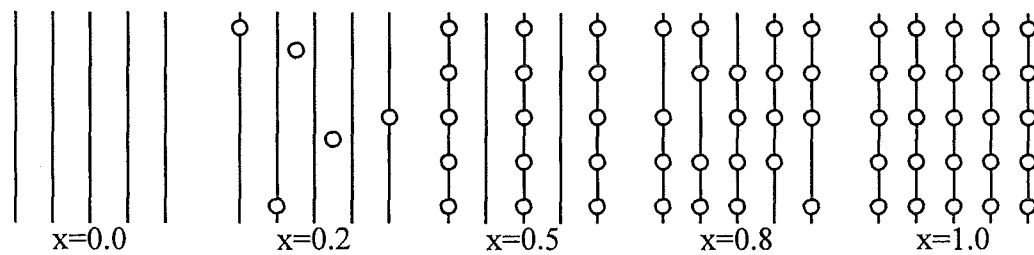


Abbildung 3.4

Schematische Darstellung der Sauerstoffordnung in der Cu(1)-O(1)-Ebene (Kettenebene) in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt. Die Ketten-Kupferatome sind nicht gezeichnet.

$x=0$: alle Ketten sind leer. $x<0.35$: O(1)- und O(5)-Plätze werden statistisch besetzt. Die Struktur ist tetragonal. $0.35<x<0.7$ (Ortho II-Phase): jede zweite Kette wird bevorzugt besetzt. $x>0.7$ (Ortho I-Phase): jede Kette wird gleichermaßen besetzt.

hybridisierten p-Orbitale in den Ebenen, so daß Elektronen von den Ebenen in die Ketten transferiert werden. Auf diese Weise werden durch Erhöhung des Sauerstoffgehalts Löcher in die p_x - bzw. p_y -Orbitale der Ebenen dotiert. Das Sauerstoffband ist nur teilweise besetzt und die Ebenen werden elektrisch leitend (Abbildung 3.3d). Ketten- und Ebenen-Ladungsträger stehen über die gemeinsame Fermienergie im Gleichgewicht (Abbildung 3.3d, 3.3e).

Die Lochdotierung der Ebenen erfolgt jedoch nicht linear mit dem Sauerstoffgehalt, da die Sauerstoffatome auf den O(1)-Plätzen die Tendenz haben, sich in lange Ketten anzuordnen. Abbildung 3.4 zeigt schematisch die Ordnungszustände der Ketten-Sauerstoffatome bei verschiedenen Sauerstoffgehalten. Bis zu einem Sauerstoffgehalt von $x \approx 0.35$ verteilen sich die Sauerstoffatome auf die freien O(1)- und O(5)-Plätze, so daß die Struktur tetragonal ist. Nahezu alle Kupferatome in der Kettenebene haben nur 2 oder 3 Sauerstoffnachbarn, weshalb an die Ebene keine Löcher transferiert werden.

Ab $x \geq 0.35$ besetzen die Sauerstoffatome nur O(1)-Plätze. Die Struktur ist orthorhombisch. Auf Grund der abstoßenden Wechselwirkungen von Sauerstoffatomen auf benachbarten Ketten wird nur jede zweite CuO-Kette besetzt und die Sauerstoffatome bilden lange CuO-Ketten (Ortho II-Phase). Dadurch entstehen mehr 4-fach koordinierte Ketten-Kupferatome, als bei einer statistischen Besetzung der O(1)-Plätze. Die Zahl der Löcher in der Ebene steigt stark an. Bei $x=0.5$ ist jede zweite Kette voll. Weitere Sauerstoffe besetzen O(1)-Plätze zwischen den vollen Ketten. Dabei entstehen nur wenige 4-fach koordinierte Kettenatome in der Kette und die Lochdotierung in der Ebene wächst nur langsam. In der Ortho I-Phase ab etwa $x \geq 0.7$ werden alle Ketten gleichmäßig besetzt.

In Abbildung 3.5 ist die Zahl der Löcher pro Einheitszelle, d. h. die Summe der Löcher in Kette und Ebene, schematisch dargestellt. Die durchgezogene Linie ist die Zahl der Löcher, die sich für eine perfekte Sauerstoffordnung bei $T = 0$ K ergeben würde (Veal et al. [ve91]). Die gestrichelte Linie zeigt die Zahl der Löcher pro Einheitszelle, die sich bei einer maximalen Fragmentierung der Ketten ergibt. Bei Temperaturen $T > 0$ K weicht die Sauerstoffordnung aufgrund thermischer

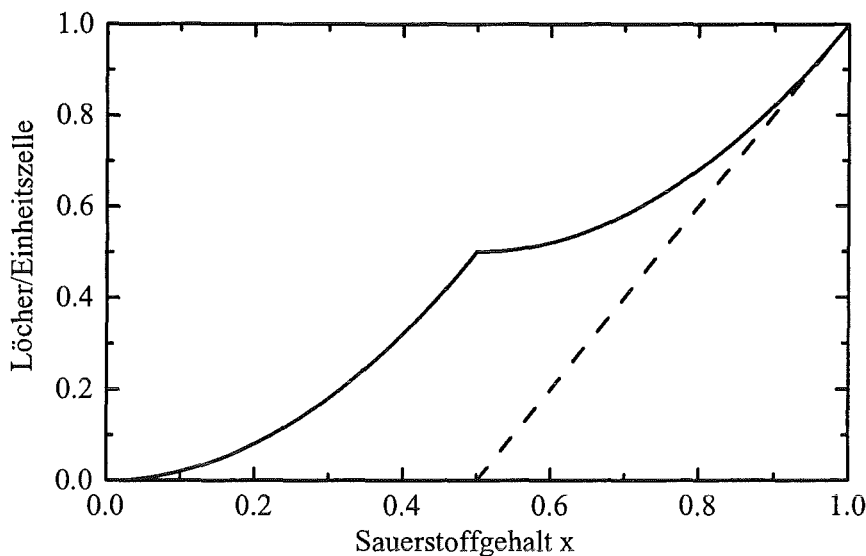


Abbildung 3.5 Anzahl der Löcher pro Einheitszelle nach Veal et al. [ve91].

Unordnung von den beschriebenen idealen Sauerstoffanordnungen ab. Die Zahl der Ladungsträger pro Einheitszelle ist dann in Richtung der gestrichelten Kurve abgesenkt.

Kühlt man eine Probe langsam ab, nimmt die Ordnung zu und die Lochkonzentration in der Ebene steigt. Strukturuntersuchungen zeigten, daß das Volumen mit zunehmender Ordnung abnimmt [jo90a]. Dies ist ein Hinweis, daß bei konstanter Temperatur hydrostatischer Druck den Grad der Ordnung erhöhen sollte. Aus T_c -Messungen unter hydrostatischem Druck kann man schließen, daß dies für Temperaturen oberhalb von 240 K tatsächlich der Fall ist [me93][fi94][me94][qu95]. Die Relaxationszeit mit der sich die Gleichgewichtsordnung für gegebenen Druck und Temperatur einstellt nimmt mit abnehmender Temperatur stark zu. Unterhalb von 240 K ist diese Relaxationszeit so groß, daß die Sauerstoffordnung praktisch eingefroren ist. Dies bedeutet aber auch, daß die perfekte Sauerstoffordnung, wie sie in Abbildung 3.5 dargestellt ist, nie erreicht wird.

Die elektrischen Eigenschaften sind stark geprägt durch die Zahl der Löcher in den Ebenen und in den Ketten [ze97]. Die Leitfähigkeit in a-Richtung nimmt monoton mit der Zahl der Löcher in den Ebenen zu. In b-Richtung erhält man eine größere Leitfähigkeit als in a-Richtung auf Grund der zusätzlichen Löcher in den Ketten [ki96].

Die Übergangstemperatur zur Supraleitung zeigt eine annähernd parabolische Abhängigkeit von der Lochkonzentration in den Ebenen n_h :

$$T_c = T_{c,\max} \cdot \left(1 - \left(\frac{n_h - 0.16}{0.11}\right)^2\right),$$

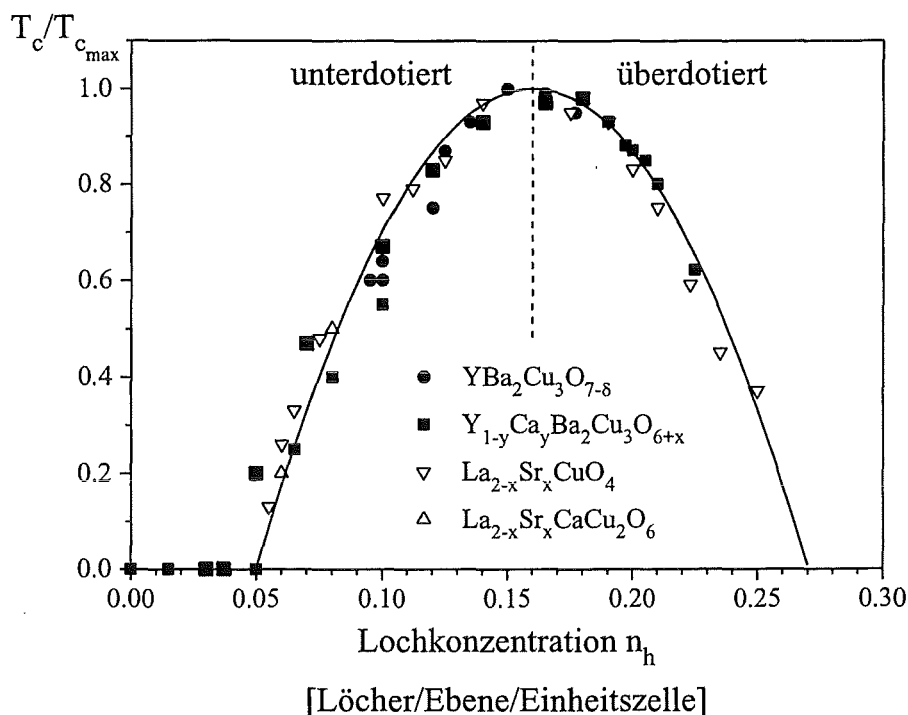


Abbildung 3.6

Abhängigkeit der auf $T_{c,max}$ normierten Übergangstemperatur nach Tallon et al. [ta95].

dabei ist n_h die Zahl der Löcher pro Ebene und Einheitszelle. Im weiteren wird zur Vereinfachung die Einheit von n_h als Löcher pro Ebene bezeichnet. Die $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit ist in Abbildung 3.6 (durchgezogene Linie) dargestellt. Diese Abhängigkeit scheint relativ gut für die meisten Hoch- T_c -Supraleiter zu passen [ta95], wobei $T_{c,max}$, die maximale Übergangstemperatur in einem Kristallsystem, für die verschiedenen Kristallsysteme variiert. $T_{c,max}$ ist für YBa₂Cu₃O_{6+x} etwa 91 K. Die Lochkonzentration, bei der die höchste Übergangstemperatur erreicht wird ($n_h=0.16$ Löcher pro Ebene), bezeichnet man als optimale Dotierung. Diese optimale Dotierung ist die Grenze zwischen unter- und überdotiertem Bereich.

Es ist jedoch zu beachten, daß die Lochkonzentrationen, die verwendet wurden, um die Parabel zu erstellen, zum Teil aus Modellen berechnet und zum Teil aus thermischen und elektrischen Transportmessungen bestimmt wurden. Im letzten Kapitel wird auf diese Problematik näher eingegangen und die universelle Parabel-Anpassung für alle Kristallsysteme zum Teil in Frage gestellt. Mangels besserer Alternativen wird diese Parabel-Abhängigkeit, trotz dieser Bedenken als Näherung für erste Diskussionen verwendet.

Mit der Abhängigkeit der Lochdotierung vom Sauerstoffgehalt und der parabolischen $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit ergibt sich die Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom Sauerstoffgehalt, die in Abbildung 3.7 dargestellt ist. Ab $x \geq 0.35$ steigt T_c stark an. In der Nähe von $x=0.5$ variiert T_c nur wenig, da zusätzliche Sauerstoffatome nur wenige Löcher erzeugen. Diesen Bereich nennt man 60 K Plateau. Ab $x \geq 0.65$ steigt T_c wieder stark an und erreicht ein Maximum bei $x=0.93$. Danach

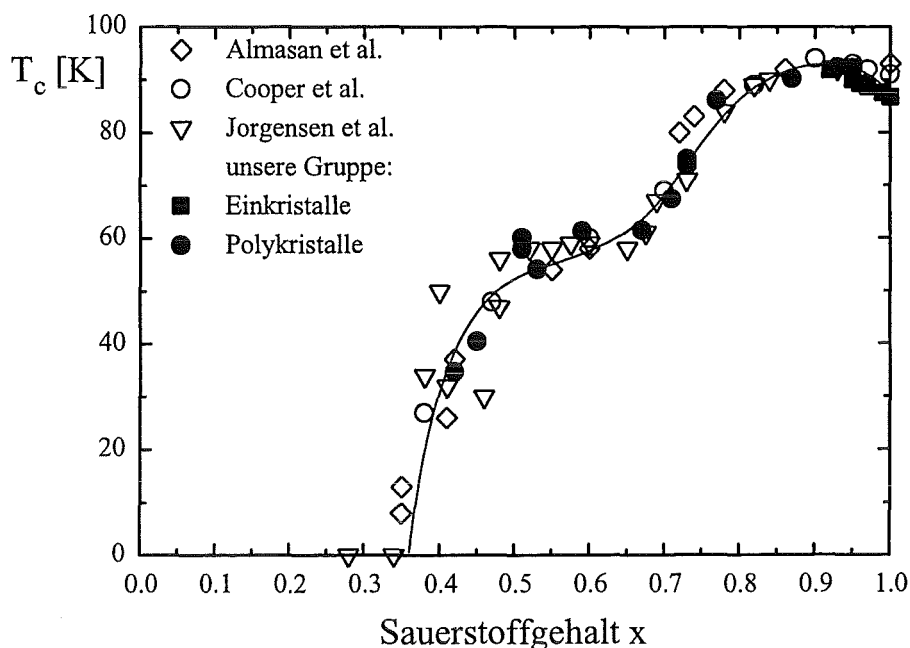


Abbildung 3.7

Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom Sauerstoffgehalt von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ von Poly- und Einkristallen nach Almasan et al. [al92a], Cooper et al. [co91], Jorgensen et al. [jo90b] und von Proben, die in unserer Arbeitsgruppe [be92][we93][me93][qu95][sc97a] untersucht wurden.

fällt T_c wieder ab. Entsprechend Abbildung 3.6 erhält man für Sauerstoffdotierungen kleiner (größer) als $x=0.93$ unterdotierte (überdotierte) Proben.

Vom überdotierten Bereich ist im System $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ nur ein kleiner Teil zugänglich, da bei dem maximalen Sauerstoffgehalt $x=1$ zu wenige zusätzliche Löcher in die Ebene dotiert werden. Ersetzt man jedoch in der Verbindung das dreiwertige Yttrium teilweise durch das zweiwertige Kalzium, so werden weitere Löcher in den CuO_2 -Ebenen erzeugt. Damit ist es möglich den überdotierte Bereich weiter zu erschließen.

4 Der experimentelle Aufbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Apparatur aufgebaut, mit der die T_c -Änderungen von Supraleitern unter uniaxialem Druck bestimmt werden können.

Der uniaxiale Druck wird mit Hilfe von zwei Stempeln auf die Probe übertragen, von denen einer beweglich ist. Dabei muß man darauf achten, daß auf zwei gegenüberliegende Probenflächen ein gleichmäßiger Druck ausgeübt wird. Dies wird erreicht, indem man dafür sorgt, daß sowohl die Probenflächen als auch die Flächen der Druckstempel parallel zueinander ausgerichtet sind. Durch eine Federparallelführung wird dafür gesorgt, daß der bewegliche Stempel nicht gegen den festen Stempel verkippt. Diese Führung hat den Vorteil, daß hier keine Reibung auftritt und der Stempel auch bei tiefen Temperaturen noch frei beweglich ist. Abbildung 4.1 zeigt das Prinzip der Federparallelführung.

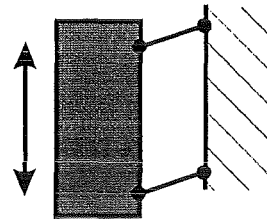


Abbildung 4.1 Prinzip einer Federparallelführung

Die Stempel müssen nur beim ersten Zusammenbau des Kryostateinsatzes, der in Abbildung 4.2 dargestellt ist, justiert werden. Dies geschieht in zwei Schritten. Die Stempel werden locker gegeneinander gepreßt, während man die Befestigungen der Federn festschraubt. Dadurch sollten die Stempel bereits parallel ausgerichtet sein, was mit Zigarettenpapier oder einer Probepressung von Teflonband überprüft werden kann. In einem zweiten Schritt werden die Stempel mit hohem Druck (>150 MPa) gegeneinander gepreßt. Dadurch werden die Kupfersitze der Stempel plastisch verformt und kleinere Abweichungen von der Parallelität werden korrigiert. Die Fließgrenze der weichgeglühten Kupfersitze erhöht sich unter der Verformung soweit, daß bei weiterer Belastung keine weitere Verformung mehr auftritt. Die Belastung der Sitze wird bei den Experimenten immer kleiner als 100 MPa gehalten, so daß von der Parallelität der Stempel auf keinen Fall mehr Abweichungen auftreten sollten. Nach der Justage werden die Stempel am Rand mit GE-Varnish-Kleber (GE 7031 Insulating Varnish, Cryophysics GmbH, Darmstadt) in den Sitzen fixiert.

Als Stempelmaterial wurde Saphir gewählt, um die Verformung der Stempel beim Experiment möglichst gering zu halten. Ein weiches Stempelmaterial würde zu einem Eingraben der Probe in den Stempel führen, wodurch die freie Ausdehnung der Probe senkrecht zur Druckrichtung behindert würde. Die Reibung zwischen Probe und Saphirstempel, die ebenfalls die Ausdehnung der Probe senkrecht zur Druckachse behindert, wird durch eine Lage Teflonband zwischen Probe und Stempel reduziert.

Die Kraft, mit der die Stempel gegeneinander gepreßt werden, wird durch Helium-Druck erzeugt. Ein Faltenbalg wird aus einer He-Flasche mit Drücken bis 150 bar

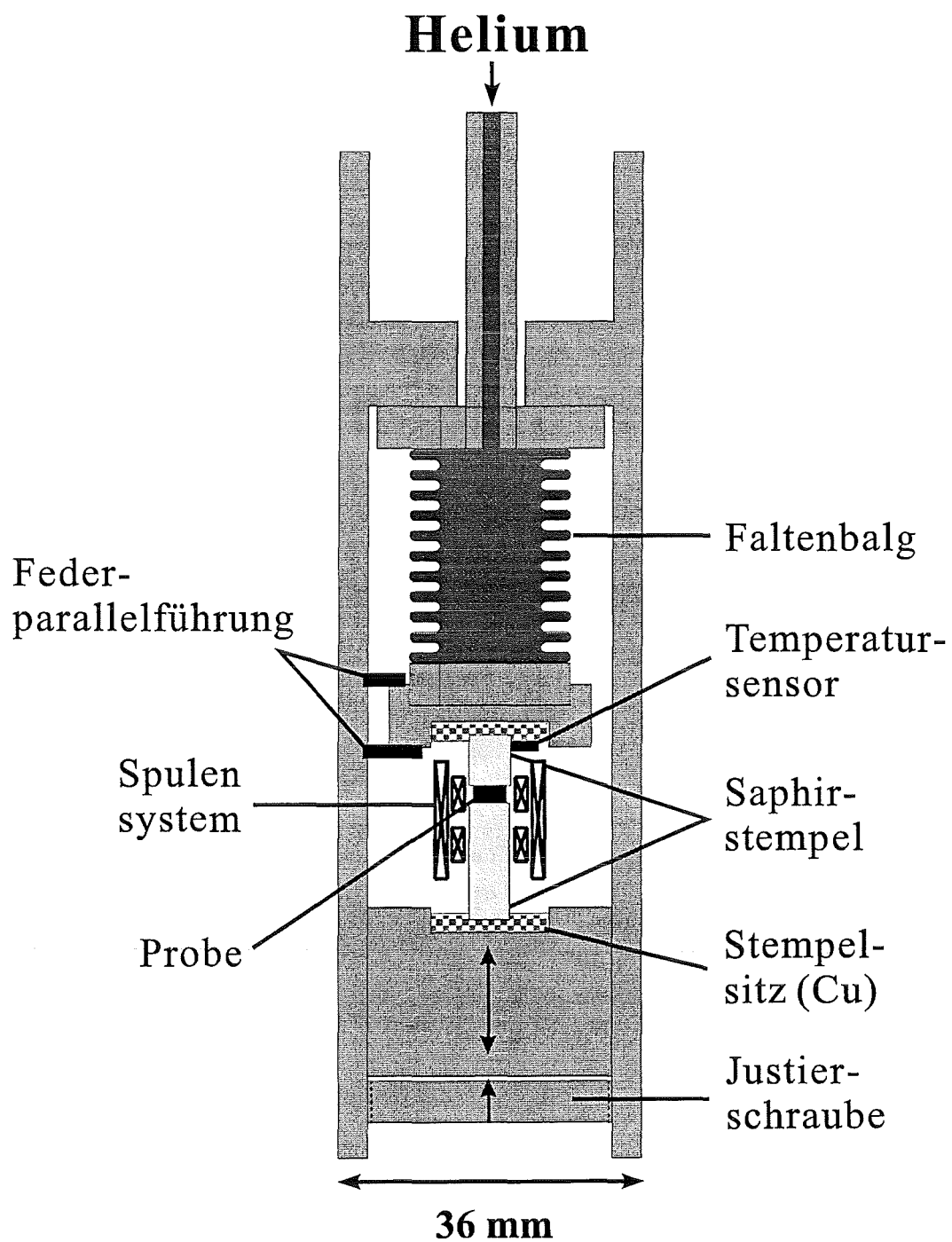


Abbildung 4.2
Übersichtszeichnung des Kryostateinsatzes zur T_c -Bestimmung unter uniaxialen Druck.

geladen. Dadurch wirkt eine Kraft am unteren Ende des Balgs, an dem sich der Sitz des beweglichen Stempels befindet. Bei einem Druck von 100 bar im Balg erfährt die Probe eine Kraft von 1.89 kN. Bei einer Probenfläche von 1 mm^2 entspricht dies einem Druck von 1.89 GPa. Der Gasdruck im Balg wird mit einem Schaevitz P 963-0005 Druckaufnehmer gemessen.

Diese Anordnung hat gegenüber mechanischen Durchführungen, die die Kraft von außen einkoppeln, den Vorteil, daß sie auch bei tiefen Temperaturen noch frei beweglich ist. Dies ist nötig, wenn man den Druck bei tiefen Temperaturen anlegen will, um eine Änderung der Sauerstoffordnung zu vermeiden.

Für die uniaxiale Messung werden zwei gegenüberliegende Seiten eines Einkristalls parallel geschliffen. Dazu wird die Probe mit stark verdünntem GE-Varnish-Kleber auf einen Schleifhalter aufgeklebt. Beim Trocknen reduziert der Kleber in einem Zeitraum von 3-8 h sein Volumen so stark, daß nur ein dünner Klebefilm zwischen Probe und Halter zurückbleibt. Die der Klebung gegenüberliegende Fläche wird plan geschliffen. Danach wird die Probe mit Ethanol abgelöst und mit der geschliffenen Seite auf den Halter aufgeklebt. Danach wird die zweite Seite plan geschliffen. Der Halter ist so konstruiert, daß die Fläche, auf die die Probe aufgeklebt wird, und die Schleifebene immer parallel sind. Dies gewährleistet, daß die beiden geschliffenen Flächen parallel zueinander sind.

Die so präparierte Probe wird mit Teflonband bedeckt und zentrisch zwischen die Saphire justiert. Die Saphire werden über die in Abbildung 4.2 eingezeichnete Justierschraube so nahe wie möglich zusammengebracht, ohne daß die Probe gedrückt wird. Für den Einbau des Einsatzes in den Kryostat wird der Faltenbalg mit einem leichten Druck beladen ($< 2 \text{ bar}$). Dadurch wird die Probe einem leichten uniaxialen Druck ausgesetzt, um ein Verrutschen der Probe zu vermeiden. Vor der ersten Messung bei $p=0$ wird dieser Druck abgelassen.

Die Probertemperatur wird mit einem Pt-1000-Widerstand bestimmt. Der Widerstand befindet sich direkt am oberen Saphirstempel und ist über die gute Wärmeleitfähigkeit des Saphirs an die Probe gekoppelt. Der Einsatz befindet sich während des Experiments in einem Helium-Gasflußkryostat. Die Temperatur wird über den Gasfluß und eine Heizwicklung eingestellt. Der Heliumgasdruck zur Druckerzeugung wird aus einer Gasflasche (200 bar) entnommen. Die Beladung des Faltenbalgs erfolgt aus Sicherheitsgründen über ein kleines Puffervolumen, damit das große Gasvolumen der Vorratsflasche nie mit dem sich im Kryostat befindenden Einsatz in Verbindung steht. Die Beladung über ein kleines Puffervolumen hat außerdem den Vorteil, daß der gewünschte Druck im Faltenbalg sehr viel genauer eingestellt werden kann. Dazu wird zwischen Puffervolumen und Faltenbalg eine kleine Druckdifferenz eingestellt. Über ein Nadelventil kann der Druckzuwachs im Faltenbalg sehr fein geregelt werden.

Die Übergangstemperatur zur Supraleitung wird aus der AC-Suszeptibilität der Probe bestimmt. Die AC-Suszeptibilität wird mit einem Spulensystem gemessen, das die Druckstempel und die Probe umschließt und verschiebbar ist (Abbildung 4.2). Die äußere Spule erzeugt ein Wechselfeld, die beiden inneren Aufnehmerspulen haben gleich viele Windungen und sind gegensinnig gewickelt. Die durch das Wechselfeld induzierten Spannungen in den beiden Aufnehmerspulen heben sich somit auf. Während des Experiments befindet sich die Probe ungefähr in der Mitte der oberen Aufnehmerspule des Spulensystems. Wird die Probe supraleitend, so verdrängt sie das Feld aus ihrem Inneren. In der oberen Aufnehmerspule wird eine kleinere Spannung induziert als in der unteren und an dem Aufnehmerspulensystem wird ein Signal gemessen. Bei einer normalleitenden Probe verschwindet das Signal nahezu. In den Kupfersitzen werden allerdings Wirbelströme angeworfen, die zu Feldverzerrungen führen und die induzierten Spannungen verändern. Da aber sowohl oberer und unterer Saphirsitz wie auch die beiden Aufnehmerspulen identisch sind, kann man diesen Effekt minimieren, indem man das Spulensystem so justiert, daß es sich genau in der Mitte zwischen oberen und unteren Saphirsitz befindet, wodurch sich die durch die beiden Sitze hervorgerufenen Signaländerungen gegenseitig aufheben. Die Abmessungen der Saphirstempel und der Spulen wurden so gewählt, daß Proben mit einer Länge von 1 bis 3 mm bei einer solchen Justage ungefähr in der Mitte der oberen Aufnehmerspule sitzen. Kleine Abweichungen der Probenposition von der Mitte der Aufnehmerspule, die unausweichlich sind, wenn man auf minimalen Untergrund justiert, reduzieren das Probensignal nur wenig.

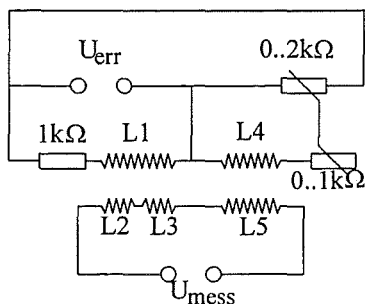


Abbildung 4.3

Schaltung, um das Untergrundsignal zu reduzieren.

L1 Feldspule, L2, L3 Aufnehmerspulen des Spulensystems. L4/L5 Transformator, der eine Kompensationsspannung in den Meßkreis einkoppelt. U_{err} Erregerspannung des Lockin-Verstärkers. U_{mess} Eingang des Lockin-Verstärkers.

Der 1 k Ω -Widerstand reduziert die Variation des Erregerstroms, die durch die Temperaturabhängigkeit des Feldspulenwiderstands hervorgerufen wird. Das 0,1 k Ω - und das 0,2 k Ω -Potentiometer sind 10 Gang Potentiometer, die über eine Spannungsteilerschaltung eine genaue Einstellung der Spannung am Transformator ermöglichen. Dadurch kann die in L5 induzierte Kompensationsspannung, die zum Meßsignal addiert wird, fein eingestellt werden.

Trotz dieser Maßnahmen gelingt die Justage des Spulensystems jedoch nicht perfekt. Um dennoch einen möglichst empfindlichen Meßbereich verwenden zu können, wird das Untergrundsignal elektronisch weiter reduziert. Dazu wird zum Meßsignal eine Spannung addiert, die dem Untergrundsignal entgegengesetzt ist. Abbildung 4.3 zeigt die verwendete Schaltung. Es werden zwei Potentiometer verwendet, um diese Spannung möglichst fein einstellen zu können.

Das Signal wird mit einem Lockin-Verstärker gemessen, der auch die sinusförmige Erregerspannung liefert. Damit ist es möglich, eine Auflösung besser als 1 nV

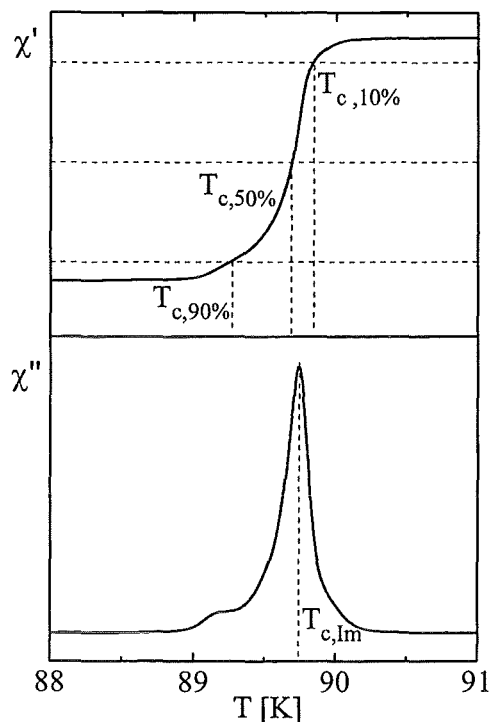


Abbildung 4.4
Real- und Imaginärteil der AC-Suszeptibilität
eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ -Einkristalls

zu erreichen. Man mißt das mit der Erregerspannung in Phase liegenden Signal, das zum Imaginärteil der AC-Suszeptibilität proportional ist, sowie das Signal, das gegen die Erregerspannung um 90° verschoben ist, das dem Realteil der AC-Suszeptibilität der Probe entspricht. Die Berechnung der Suszeptibilität aus den gemessenen Spannungen ist jedoch schwierig, da man hierzu die genaue Probegeometrie, die genauen Abmessungen der Spule und die exakte Position der Probe im Spulensystem berücksichtigen müßte. Für die Bestimmung der Übergangstemperatur ist diese Berechnung jedoch nicht erforderlich.

Abbildung 4.4 zeigt den Real- und Imaginärteil der AC-Suszeptibilität eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ -Einkristalls. Unterhalb der Übergangstemperatur zur Supraleitung wird die Probe diamagnetisch, was zu einem Abfall des Realteils der AC-Suszeptibilität führt. Bei Temperaturen, die nur wenig kleiner sind als T_c , ist das untere kritische Feld H_{c1} noch kleiner als das angelegte Feld. Da die Polarität des angelegten Feldes ständig wechselt, dringt ständig Feld in die Probe ein und verläßt die Probe wieder. Dies führt zu Verlusten in der Probe, die sich in einem Peak bei T_c im Imaginärteil der Suszeptibilität zeigen.

Sowohl der Abfall im Realteil als auch der Peak im Imaginärteil können dazu verwendet werden, die Übergangstemperatur der Probe zu bestimmen. Eine natürliche Definition der Übergangstemperatur ist, unter Vernachlässigung von Fluktuationen, die Temperatur, bei der die Elektronen beginnen, Cooper-Paare zu bilden. Dies ist im Realteil und im Imaginärteil das erste Abweichen von der Nulllinie. Dieser Punkt ist jedoch nur mit einer erheblichen Unsicherheit aus experimentellen Daten zu bestimmen, da durch Probeninhomogenitäten und Fluktuationen die Kurven an diesem Punkt stark abgerundet sind. Will man kleine T_c -Änderungen unter Druck detektieren, ist es wünschenswert, die Übergangstemperatur genauer festlegen zu können. Deshalb wählt man eine möglichst scharfe Struktur der AC-Suszeptibilität zu T_c -Bestimmung aus. Üblicherweise schneidet man den scharfen Abfall des Realteils bei 10%, 50% oder 90% der Übergangshöhe. Die zugehörigen Temperaturen bezeichnet man als $T_{c,10\%}$, $T_{c,50\%}$ und $T_{c,90\%}$. Beim Imaginärteil verwendet man oft die Spitze des Peaks, um T_c festzulegen. Die verschiedenen T_c -Kriterien sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Differenz zwischen $T_{c,10\%}$ und $T_{c,90\%}$ wird als Maß für die Breite des Übergangs verwendet.

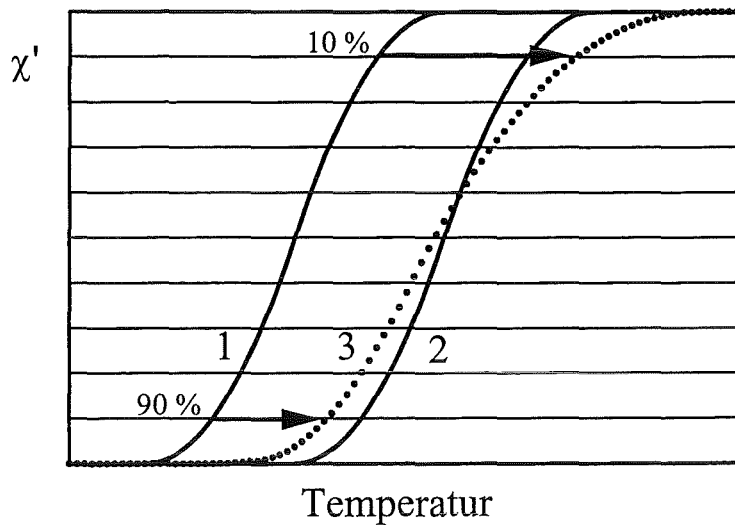


Abbildung 4.5 Beispiel zur Verschiebung des Realteils der AC-Suszeptibilität unter Druck mit und ohne Druckverbreiterung. Kurve 1: $\chi'(p=0)$. Kurve 2: $\chi'(p>0)$. Kurve 3: $\chi'(p>0)$ mit Druckverbreiterung. Kurve 2 und 3 entstehen aus Kurve 1 wie im Text beschrieben.

Unter Druck sollte die Form und die Breite des Übergangs erhalten bleiben. Man erwartet lediglich eine Verschiebung längs der Temperaturachse. In diesem Fall erhält man ein identisches Ergebnis, wenn man verschiedene T_c -Kriterien verwendet, um den Druckeffekt dT_c/dp zu bestimmen.

Bei uniaxialen Druckexperimenten kommt es vor, daß die Druckverteilung auf der Probenoberfläche nicht immer völlig homogen ist, da nach dem Schleifen der Probe immer noch kleine Dickenschwankungen vorhanden sind. Dies führt dazu, daß die Probe bereichsweise unterschiedlichen Drücken ausgesetzt ist. Als Konsequenz wird der Übergang mit zunehmendem Druck breiter. Berechnet man in diesem Fall die Druckeffekte, so erhält man für verschiedene T_c -Kriterien unterschiedliche Werte für dT_c/dp .

Um den wahren Druckeffekt zu ermitteln, benötigt man ein T_c -Kriterium, das von Druckverbreiterungen unabhängig ist. Im Mittel liegt an der Probe der eingestellte Druck an. Unterteilt man die Probe in gleich große Flächenelemente ΔA_i , die jeweils dem Druck p_i ausgesetzt sind, gilt:

$$p \cdot A = \sum_i p_i \cdot \Delta A_i$$

dabei ist p der eingestellte Druck und A die gesamte Probenfläche. Geht man in erster Näherung davon aus, daß jedes Flächenelement einen gleich großen Beitrag zur Suszeptibilität liefert und $T_c(p)$ in dem untersuchten Druckbereich als linear angenommen werden kann, kann man mit einer Mittelung über den ganzen Übergang den wahren Druckeffekt bestimmen. Abbildung 4.5 zeigt schematisch einen Übergang im Realteil der AC-Suszeptibilität ohne Druck (durchgezogene Kurve 1), einen durch Druck verschobenen Übergang ohne Druckverbreiterung

(durchgezogene Kurve 2) und eine Übergang, der unter Druck asymmetrisch verbreitert ist (gestrichelte Kurve 3). Der verbreiterte Übergang wurde rechnerisch erzeugt, indem die Probe in 10 Teilstücke gleicher Fläche unterteilt wurde, die verschiedenen Drücken ausgesetzt sind. Der mittlere Druck auf die gesamte Probenfläche entspricht jedoch dem Druck, der für die Berechnung von Kurve 2 verwendet wurde. Um zu verdeutlichen, wie unterschiedliche T_c -Kriterien zu verschiedenen Druckeffekten führen, wurden horizontale Linien eingezeichnet, die das Ablezen der Übergangstemperaturen bei einem 10%-, 20%- usw. Kriterium erleichtern sollen. Man sieht leicht, daß die T_c -Verschiebung zwischen der Kurve ohne Druck und der druckverbreiterten Kurve vom T_c -Kriterium abhängt. In Abbildung 4.5 ist dies durch Pfeile beim 10%- und 90%-Kriterium angedeutet. Nach dem 10%-Kriterium verschiebt sich die Übergangstemperatur etwa doppelt so stark wie nach dem 90%-Kriterium. Wenn man daraus Druckeffekte ausrechnen würde, erhielte man nach dem 10%-Kriterium einen doppelt so großen Druckeffekt, wie nach dem 90%-Kriterium.

Nimmt man an, daß die Druckverbreiterung nach dem gleichen Mechanismus entsteht, wie er für die Berechnung der verbreiterten Kurve in Abbildung 4.5 verwendet wurde, so kann man ein T_c -Kriterium konstruieren, bei dem die Druckverbreiterung keine Rolle spielt. Die Voraussetzung für die Konstruktion von Kurve 3 war, daß jedes Flächenelement den gleichen Beitrag zur Suszeptibilität liefert. Zur Berechnung eines von Verbreiterungen unabhängigen T_c -Kriteriums bestimmt man, analog dem üblichen 50%-Kriterium, die $T_{c,x\%}$ -Werte bei $x\%$ der Übergangshöhe, mit $x = \Delta x, 2\Delta x, 3\Delta x \dots (100 - \Delta x)$. Δx sollte der Auflösung der Messung entsprechend hinreichend klein sein. Der Mittelwert der verschiedenen T_c -Werte

$$\overline{T_{c,x\%}} = \left(\frac{100}{\Delta x} - 1\right)^{-1} * \sum T_{c,x\%}$$

ist dann in dieser einfachen Näherung unabhängig von der Druckverbreiterung. In Abbildung 4.5 ist dies gleichbedeutend damit, daß die beiden von Kurve 2 und Kurve 3 eingeschlossenen Flächen gleich groß sind.

Mit den gleichen Voraussetzungen, die für die Herleitung des T_c -Kriteriums für den Realteil benutzt wurden, kann man zeigen, daß für den Imaginärteil der AC-Suszeptibilität, der Schwerpunkt des Verlustpeaks ebenso ein T_c -Kriterium ist, das von Druckverbreiterungen unabhängig ist.

Tatsächlich sind jedoch beide Kriterien nicht völlig unabhängig von Druckverbreiterungen, da die Annahme, daß verschiedene Probenteile in gleichen Maß zur Suszeptibilität beitragen, nur eine Näherung ist. Aufgrund von Entmagnetisierungsfaktoren, Abschirmeffekten, Kopplung der Probenteile untereinander und der Position des jeweiligen Probenelements innerhalb der Aufnehmerspule tragen Probenteile unterschiedlich zur Suszeptibilität bei. Um diese Effekte bei der Auswertung völlig korrekt zu berücksichtigen, würde man jedoch Daten benötigen, die nicht zur Verfügung stehen. Der Fehler, der durch diese Effekte entsteht, sollte

jedoch klein sein, verglichen mit den im Experiment gemessenen T_c -Verschiebungen. Die Auswertung der Kurven nach den oben beschriebenen Kriterien stellt somit die beste Näherung dar, die mit den gegebenen Daten durchführbar war.

Zur Bestimmung der Übergangstemperaturen aus den im Experiment bestimmten Suszeptibilitäten wurden zwei Programme entwickelt. Mit dem Programm DREHFIX ist es möglich, Untergrundsignale abzuziehen und Real- und Imaginärteil aus den vom Lockin-Verstärker aufgenommenen Signalen zu berechnen. Dies ist nötig, da die Phasenlage zwischen Erregersignal und gemessenem Signal eine leichte Temperaturabhängigkeit aufweist, so daß Anteile des Realteils dem gemessenen Imaginärteil beigemischt sind und umgekehrt. Da der Realteil etwa ein bis zwei Größenordnungen größer ist als der Imaginärteil, erschwert dies die Auswertung des Imaginärteils. Die gemessenen Werte werden deshalb zunächst mit dem Programm DREHFIX in die richtige Phasenlage gebracht. Mit dem Programm REIMER wird dann nach dem oben beschriebenen Verfahren die Übergangstemperatur aus dem Real- und Imaginärteil ermittelt. Zusätzlich werden auch die Übergangstemperaturen nach einer Reihe von x%-Kriterien abgespeichert, um eine Abschätzung der vorhandenen Druckverbreiterung zu ermöglichen.

Es hat sich gezeigt, daß die Bestimmung der Übergangstemperatur aus dem Realteil zuverlässigere Ergebnisse liefert, da das χ' Signal wesentlich größer als χ'' ist. Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse basieren deshalb auf den Übergangstemperaturen, die aus den Realteilen ermittelt wurden.

5 Die Experimente

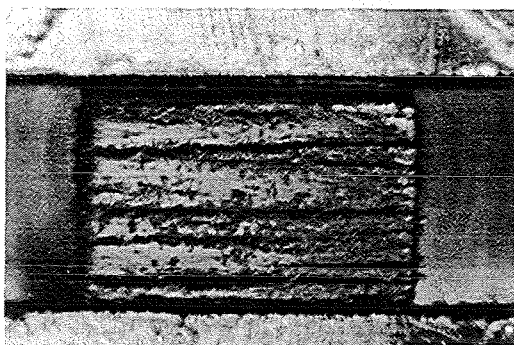
5.1 Die Proben

Es wurden mehrere $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Einkristalle und ein $\text{Y}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ -Einkristall von T. Wolf untersucht. Die Kristalle wuchsen aus einer Schmelze von Y_2O_3 , BaO , CuO und CaO in Yttrium stabilisierten ZrO -Tiegeln [wo89]. Sie hatten nach dem Schleifen typische Abmessungen von $0.5 \cdot 2$ mm in a, b-Richtung und $0.1 \cdot 0.3$ mm in c-Richtung. Kristalle, die mit dem hier untersuchten kalziumdotierten Kristall im gleichen Tiegel gewachsen sind, wurden von B. Obst mittels EDX [ob96] und von P. Schweiss mittels Neutronenbeugung [sc96b] untersucht. Aus den EDX-Untersuchungen ergibt sich ein Kalziumgehalt von 0.25 Kalziumatomen pro Einheitszelle und eine Verunreinigung mit Aluminium von etwa 3% auf den Kupferplätzen. Aus der Neutronenbeugung ergibt sich eine Besetzung des Yttriumplatzes mit 0.22 Kalziumatomen pro Elementarzelle. Die Diskrepanz zwischen dem Kalziumgehalt in der Elementarzelle und der Kalzium-Besetzung des Yttriumplatzes beruht auf einer zusätzlichen Besetzung des Bariumplatzes durch Kalzium [ze97].

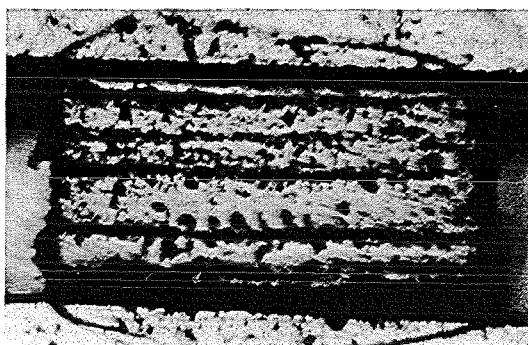
Bei den Kristallen ohne Kalzium wurde der Sauerstoffgehalt variiert. Er wurde in einem Röhrenofen unter Gasfluß eingestellt. Hierfür nutzt man aus, daß der Sauerstoffgehalt in der Probe mit dem Sauerstoffpartialdruck in der Umgebung der Probe im Gleichgewicht steht, wobei der Sauerstoffgehalt stark von der Probentemperatur abhängt. Somit kann durch die Wahl der Probentemperatur und des Sauerstoffpartialdrucks der umgebenden Atmosphäre der Sauerstoffgehalt in der Probe eingestellt werden. Die Zeit, die nötig ist, um ein Gleichgewichtszustand zu erreichen, hängt von der Temperatur ab. Bei Temperaturen unter 400°C und großen Einkristallen kann eine Beladung mehrere Monate dauern. Bei höheren Temperaturen ist eine Beladung schon in wenigen Tagen möglich. Dies hat jedoch den Nachteil, daß die Probe beim Abkühlen zusätzlichen Sauerstoff aufnimmt. Um diesen Effekt zu reduzieren, wird die Probe in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Je höher die Ausgangstemperatur ist, von der die Probe abgeschreckt wird, desto größer ist trotz Abschreckens die Gefahr einer unerwünschten Sauerstoffaufnahme. Deshalb liegen optimale Beladungstemperaturen, bei denen Beladungen nicht zu lange dauern und bei denen das Abschrecken noch zu guten Ergebnissen führt, zwischen 400°C und 550°C . Um alle gewünschten Sauerstoffgehalte mit dieser Randbedingung einstellen zu können, muß man abhängig vom angestrebten Sauerstoffgehalt den Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre variieren. Für die Beladung der Kristalle wurden deshalb reiner Sauerstoff und Gasgemische von Argon und Sauerstoff verwendet, die einen Sauerstoffgehalt von 3 % und 0.1 % hatten. Da die Beladungen immer mit Atmosphärendruck durchgeführt wurden, waren die damit zugänglichen Sauerstoffpartialdrücke 1 bar, 30 mbar und

Schliffbilder des SRL-88 Einkristalls

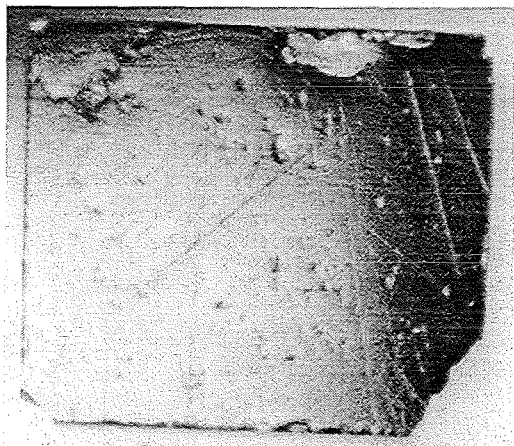
a) ac-Fläche



b) bc-Fläche



c) ab-Fläche



d) ab-Fläche im polarisierten Licht

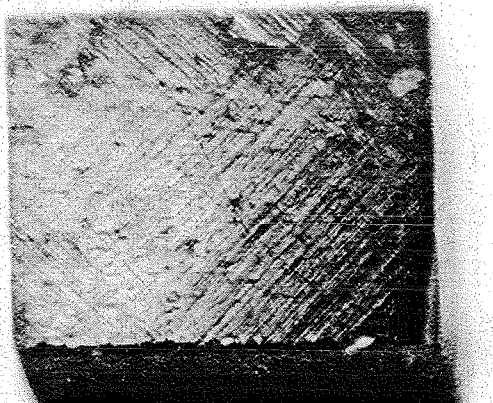


Abbildung 5.1

Bilder des SRL-88 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ Einkristalls. a)-c) Bilder einer ac-, bc- und ab-Fläche.

Abbildung d) zeigt die ab-Fläche aus c) im polarisierten Licht. Aus dem Streifenmuster kann man schließen, daß der Kristall noch zum Teil verzwillingt ist.

1 mbar. Die Wahl der Beladungsbedingungen erfolgte nach den Werten aus einer Arbeit von T.B. Lindemer et al. [li89].

An den Kristallen von T. Wolf konnten auf Grund der kleinen Abmessung in c-Richtung und der damit verbundenen Zerbrechlichkeit nur Untersuchungen unter uniaxialem Druck in c-Richtung durchgeführt werden. Sie wurden dazu verwendet, die T_c -Verschiebungen unter uniaxialem Druck in c-Richtung systematisch in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt zu untersuchen.

Für die Bestimmung der Druckeffekte in a- und b-Richtung stand ein weitgehend entzwillingter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ -Einkristall (SRL-88) von ISTECH (Japan) zur Verfügung. Der Kristall wurde von R. Rykov in der Arbeitsgruppe von S. Tajima hergestellt [ya93]. Bei dem in Japan verwendeten Verfahren wird ein Saatkristall in eine Schmelze getaucht und dann langsam herausgezogen. Dadurch ist es möglich, wesentlich größere Kristalle herzustellen. Nach dem Schleifen hatte der Kristall die

Abmessungen $1.3 \times 1.5 \times 0.7 \text{ mm}^3$ in a-, b- und c-Richtung. Abbildung 5.1a-c zeigt die ac-, bc- und ab-Flächen des Kristalls nach dem Schleifen. Auf den ac- und bc-Flächen sind Streifen in a- bzw. b-Richtung zu erkennen. Dies deutet darauf hin, daß der Kristall aus mehreren Schichten besteht, die in c-Richtung gestapelt sind. Die ab-Flächen zeigen kleine Poren und im polarisierten Licht ein Streifenmuster in einem Winkel von 45° zu a- und b- Richtung (Abbildung 5.1d), wobei die Streifen eine unterschiedliche Dicke aufweisen. Dies läßt sich mit einer unvollständigen Entzwilligung erklären. Aus Neutronenbeugungsuntersuchungen kommt man auf eine Restverzwilligung von etwa 10% [sc97b]. Mit einer EDX-Analyse konnten in diesem Kristall keine Verunreinigungen nachgewiesen werden. Die Zusammensetzung Y:Ba:Cu ist im Rahmen der Fehlergrenzen der EDX-Analyse perfekt 1:2:3 [ob97].

5.2 Die Ergebnisse

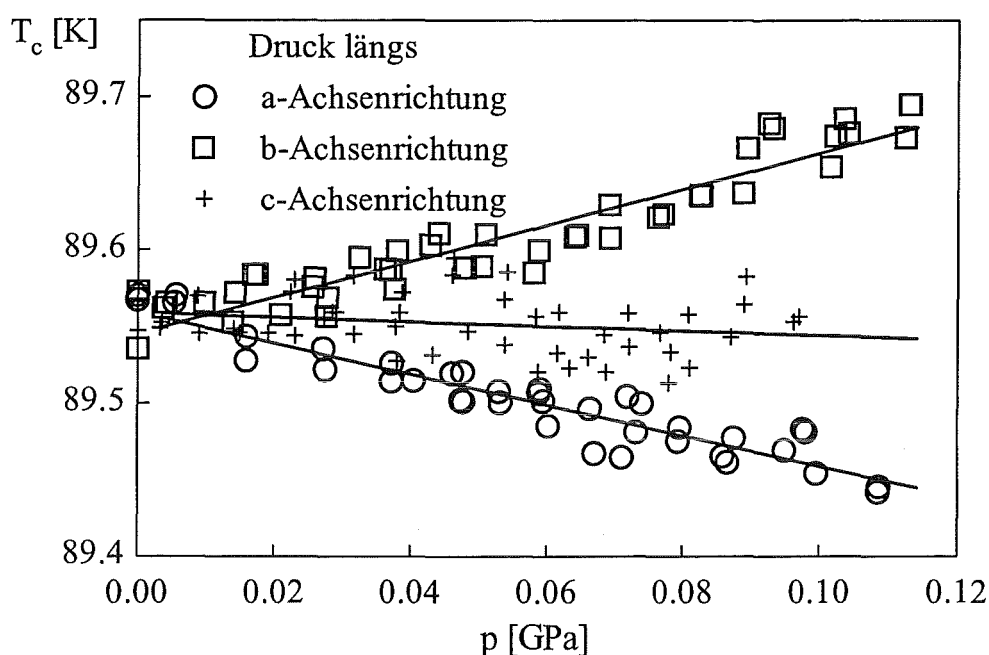


Abbildung 5.2

Übergangstemperaturen des SRL-88-Kristalls unter uniaxialem Druck in a-, b- und c-Richtung.

Bei allen Untersuchungen unter Druck wurde die Proben­temperatur stets unterhalb von 110 K gehalten, um eine druckinduzierte Änderung der Sauerstoffordnung zu vermeiden. Erste Belastungsversuche hatten ergeben, daß die Gefahr einer Zerstörung der Kristalle unter uniaxialem Druck ab einem Druck von etwa 0.3 GPa stark zunimmt. Deshalb wurden die Untersuchungen auf den Druckbereich bis 0.2 GPa beschränkt. Abbildung 5.2 zeigt exemplarisch die Übergangstemperaturen unter Druck für den SRL 88-Kristall, der in allen drei Kristallrichtungen bis zu einem Druck von etwa 0.1 GPa untersucht wurde. Die Übergangstemperaturen wurden nach dem in Kapitel 4 beschriebenen Mittelungsverfahren aus dem Realteil der AC-Suszeptibilität bestimmt. Die Übergangstemperaturen ändern sich im Rahmen der Auflösung der Messung linear mit dem Druck. Aus den Ausgleichsgeraden wurden die Druckeffekte bestimmt. Tabelle 5.1 zeigt die Druckeffekte aller untersuchten Kristalle. Außerdem sind die Probenbezeichnungen, die Übergangstemperaturen ohne Druck, die Sauerstoffgehalte der Proben, sowie Fehlerabschätzungen angegeben. Die Sauerstoffgehalte wurden aus den Beladungsbedingungen abgeschätzt und an Hand der Übergangstemperaturen überprüft. Da die Interpretation der Ergebnisse an Hand der aus den Übergangstemperaturen ermittelten Lochkonzentrationen erfolgt, ist die Abschätzung des Sauerstoffgehalts, die nur einer ersten Darstellung der Ergebnisse in Abbildung 5.3 dient, ausreichend. Genauere Bestimmungen des Sauerstoffgehaltes erfordern Strukturanalysen durch Neutronenbeugung oder chemische Verfahren, die die Probe zerstören.

Probenname	Sauerstoff- gehalt x	T_c	dT_c/dp_c	syst. Fehler	stat. Fehler	P_{quer} Fehler
		[K]	[K/GPa]	[K/GPa]	[K/GPa]	[K/GPa]
Messung unter Druck in c-Richtung						
Twox299z	0.41	32.5	0.6	0.11	0.24	-0.05
Wax22c2	0.46	48.5	1.6	0.22	0.3	-0.05
Twox299e	0.52	54.4	1.35	0.19	0.38	-0.05
Twox299b	0.57	57.2	2	0.26	0.7	-0.05
Twox299y	0.57	57.2	2.5	0.31	0.37	-0.05
Twox299u	0.67	63.4	3.2	0.39	0.39	-0.1
Wax22d1	0.74	77.5	1.9	0.24	1.1	-0.15
Wax22d2	0.74	77.5	2	0.24	0.7	-0.15
Wax22c1	0.95	87.8	-0.25	0.08	0.22	-0.05
SRL88	0.95	89.5	-0.2	0.07	0.16	-0.05
Twox251a	0.97	84.9*	-0.9	0.14	0.25	-0.05
Wax78a (22% Ca)	0.92	67.5	-1.9	0.25	0.41	-0.01
Messung unter Druck in a-Richtung dT_c/dp_a						
SRL88	0.95	89.5	-1.1	0.17	0.27	-0.05
Messung unter Druck in b-Richtung dT_c/dp_b						
SRL88	0.95	89.5	1.1	0.17	0.27	0.05

Tabelle 5.1

Übersicht über die untersuchten Proben. Statistische Fehler, systematische Fehler und Fehler, die durch die Reibung der Probe mit der Unterlage entstehen können, sind im Text erläutert.

* Die Übergangstemperatur dieser Probe ist für diesen Sauerstoffgehalt zu niedrig. Dies beruht auf einer Strontium-Verunreinigung auf dem Bariumplatz [wo96]. Solche Verunreinigungen führen zu einer Absenkung der Übergangstemperatur [ve87].

Zusätzlich zu den Druckeffekten sind in Tabelle 5.1 abgeschätzte Fehlergrenzen angegeben. Die Fehler setzen sich zusammen aus Fehlern bei der Druckbestimmung und der Temperaturmessung sowie aus Fehlern, die aus der Druckverbreiterung resultieren. Dabei kommt der größte Teil des Fehlers aus der Unsicherheit bei der Bestimmung der Probenfläche, die für die Druckbestimmung benötigt wird. Die Fehler wurden in Tabelle 5.1 in statistische Fehler und systematische Fehler unterteilt. Systematische Fehler sind von Messung zu Messung gleich. Da dabei auch relative Fehler auftreten können, wie Fehler bei der Druckbestimmung, variiert dieser Fehler mit dem Druckeffekt. Der statistische Fehler beruht im wesentlichen auf der Unsicherheit bei der Bestimmung der Probenfläche und dem Fehler, der aus der Druckverbreiterung resultiert. Es hat sich gezeigt, daß die in

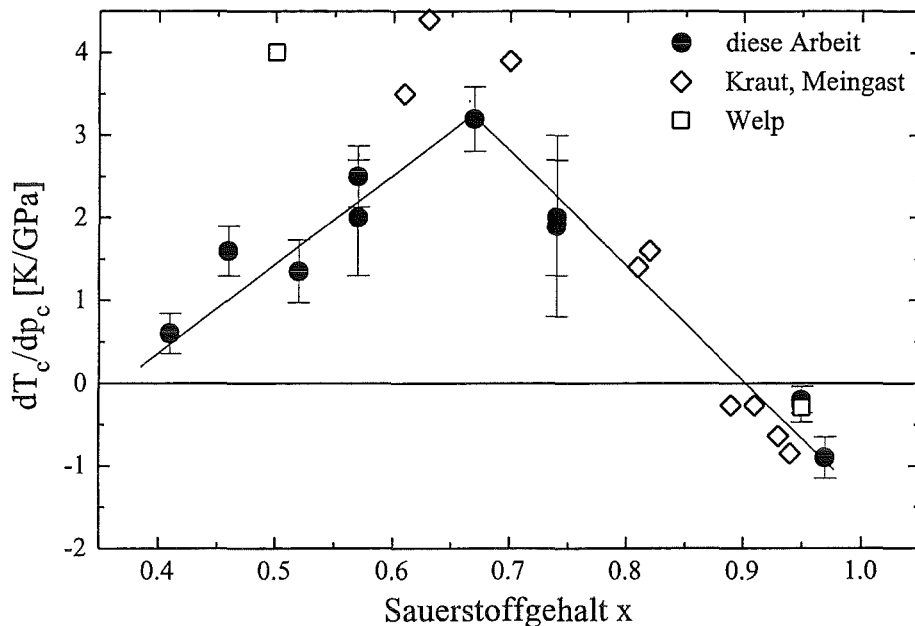


Abbildung 5.3

c-Achsen-Druckeffekt von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt. Die Fehlerbalken geben den maximalen statistischen Fehler der einzelnen Messungen an. Zum Vergleich sind Literaturdaten von U. Welp et al. [we94] angegeben, die mit einer ähnlichen Apparatur aufgenommen wurden. Außerdem sind die von O. Kraut [kr93] und C. Meingast [me96a] mit Hilfe des Ehrenfest-Theorems aus thermischer Ausdehnung und spezifischer Wärme berechneten Werte angegeben.

Kapitel 4 beschriebene Auswertemethode den Fehler aus der Druckverbreiterung reduziert, aber nicht völlig beseitigen kann. Eine Fehlerquelle, bei dem systematischen und statistischen Fehler in Tabelle 5.1 nicht erfaßt wurde, ist in der Spalte p_{quer} eingetragen. Dieser Fehler kommt aus der Reibung zwischen Probe und Druckstempel. Diese Reibung behindert eine freie Ausdehnung der Probe senkrecht zur Druckachse. Dies entspricht einem zusätzlichen Druck in den beiden Richtungen senkrecht zur Druckachse. Nimmt man an, daß sich die Proben bei den Experimenten nicht oder nur zu einem gewissen Prozentsatz ausgedehnt haben, so kann man mit Hilfe der elastischen Konstanten berechnen, inwieweit die Druckeffekte verfälscht wären. Zur Abschätzung des Fehlers wurde angenommen, daß die Probe zu 10 % an ihrer freien Ausdehnung gehindert wird. In der Spalte p_{quer} in Tabelle 5.1 ist eingetragen, um welchen Wert die gemessenen Druckeffekte korrigiert werden müßten, wenn dieser Fehler auftritt. Bis auf die Messung unter uniaxialem Druck in b-Richtung müßten die Druckeffekte zu kleineren Werten korrigiert werden. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß dieser Fehler eine große Rolle spielt. Experimente mit und ohne Schmiermittel zwischen Probe und Stempel haben jeweils die gleichen Druckeffekte ergeben.

In Abbildung 5.3 sind die in dieser Arbeit bestimmten c-Achsen-Druckeffekte über dem Sauerstoffgehalt aufgetragen. Die Fehlerbalken, die den statistischen Fehler aus Tabelle 5.1 repräsentieren, sind ebenfalls eingezeichnet. Zum Vergleich sind Literaturwerte von Welp et al. [we94] aufgetragen, die mit einer ähnlichen

Apparatur gemessen wurden. Außerdem wurden Werte eingetragen, die mit Hilfe des Ehrenfest-Theorems aus Messungen der spezifischen Wärme des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten berechnet wurden [kr93][me96a].

Oberhalb eines Sauerstoffgehalts von 0.7 sinkt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt der c-Achsendruckeffekt. Die Literaturdaten stimmen in diesem Bereich im Rahmen des Fehlers der unterschiedlichen Meßverfahren mit den Werten, die in dieser Arbeit bestimmt wurden, überein.

Unterhalb von einem Sauerstoffgehalt von 0.7 sind die Ketten-Sauerstoffatome so angeordnet, daß sich volle und leere Ketten abwechseln (Ortho II-Phase). In dieser Ortho II-Phase gibt es nur einen Literaturwert [we94] für eine Probe, die deutlich unterhalb von 0.7 liegt. Dieser Wert legt nahe, daß der c-Achsendruckeffekt bis zu kleinen Sauerstoffgehalten weiter anwächst. Die Ergebnisse der hier vorliegenden Arbeit zeigen jedoch zu kleinen Sauerstoffgehalten hin einen deutlichen Abfall des Druckeffekts. Die Ursache für diese Diskrepanz ist nicht klar. Die Fehlergrenzen der Werte der hier vorliegenden Arbeit sind zu klein, um den Unterschied zu erklären. Mögliche Ursachen für den großen, von Welp et al. [we94] bestimmten Druckeffekt können eine große Druckverbreiterung, die bei der T_c -Bestimmung nicht berücksichtigt wurde, Reibung zwischen Probe und Druckstempel oder eine Änderung der Sauerstoffordnung unter Druck sein. Eine ungenaue Sauerstoffbestimmung scheint bei dem Literaturwert unwahrscheinlich, da die Übergangstemperatur von 51 K für einen solchen Sauerstoffgehalt typisch ist.

Die im Vergleich zu den hier ermittelten Werten etwas zu hohen Druckeffekte von Kraut [kr93] und Meingast [me96] im Bereich $x \approx 0.65$ sind möglicherweise durch die bei kleinen Dotierungen zunehmenden Fehlerbalken zu erklären, da die für die Berechnung mit Hilfe des Ehrenfest-Theorems benötigten Sprünge in der spezifischen Wärme und im thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu kleinen Dotierungen hin stark abnehmen.

Eine weiterführende Interpretation der c-Achsen-Druckeffekte und der uniaxialen Druckeffekte in Richtung der a- und b-Achse wird in den folgenden Kapiteln gegeben.

6 Das Ladungstransfer-Modell und die $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit

Für den hydrostatischen Druckeffekt von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ wird in der Literatur ein Loch-Transfer von den CuO-Ketten zu den CuO_2 -Ebenen verantwortlich gemacht, wobei die hieraus resultierende Änderung der Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen zur Änderung der Übergangstemperatur führt. Im folgenden werden zunächst das Ladungstransfer-Modell erklärt und aus den Ergebnissen dieser Arbeit die Parameter des Modells bestimmt. Danach werden die Ergebnisse dieser Arbeit mit hydrostatischen Druckeffekten verglichen. Dieser Vergleich führt auf Effekte, die nicht durch Ladungstransfer erklärt werden können. Deshalb werden im letzten Kapitel Mechanismen besprochen, die über das Ladungstransfer-Modell hinausgehen.

6.1 Das Ladungstransfer-Modell und der uniaxiale Druckeffekt in c-Richtung

Zunächst werden durch äußeren Druck ausgelöste Strukturänderungen betrachtet. Aus elastischen Neutronenbeugungsexperimenten ist die Änderung der Atompositionen unter hydrostatischem Druck [jo90c] bekannt. Die Kupfer- und die Sauerstoffatome in den Ebenen, sowie die Apex-Sauerstoff- und Bariumatome können unter Druck ihre Position in c-Richtung innerhalb der Elementarzelle verändern. Abbildung 6.1 zeigt die Position dieser Atome und der CuO-Kette innerhalb der Elementarzelle. Die Positionen sind normiert auf die relative Lage innerhalb der Elementarzelle, wodurch die Verkürzung der c-Achse in dieser Darstellung nicht enthalten ist. Unter hydrostatischem Druck erhält man eine relative Verschiebung des Apex-Sauerstoffatoms von der Kette weg in

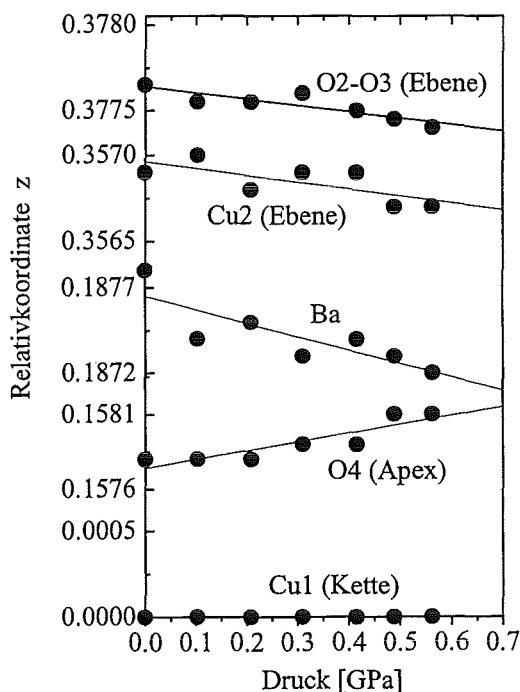


Abbildung 6.1
Relative Atompositionen in c-Richtung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ unter hydrostatischem Druck nach Jorgensen et al. [jo90c].

Richtung Ebene und des Bariumatoms von der Ebene weg in Richtung Kette.

Es gibt in der Literatur keine Untersuchung, in der die Atompositionen unter uniaxialen Druck bestimmt wurden. Deshalb wurden in einer früheren Arbeit [lu92] im Rahmen eines ionischen Modells die Änderungen der Atompositionen unter Druck berechnet. Für diese Berechnung wurde die Gitterenergie als Summe der Madelungpotentiale und abstoßender Potentiale nächster Nachbarn angesetzt. Aus der Ableitung der Gitterenergie nach den Gitterparametern erhält man die uniaxialen Drücke. Die Atompositionen ergeben sich aus der Bedingung, daß die Ableitung der Gitterenergie nach den Atompositionen verschwinden muß. Details zu den Rechnungen finden sich in [lu91][lu92]. Die Berechnung der Atompositionen unter hydrostatischem Druck reproduziert qualitativ die Ergebnisse der Neutronenbeugung. Das Apex-Sauerstoffatom verschiebt sich in Richtung Ebene und das Bariumatom verschiebt sich in Richtung Kette.

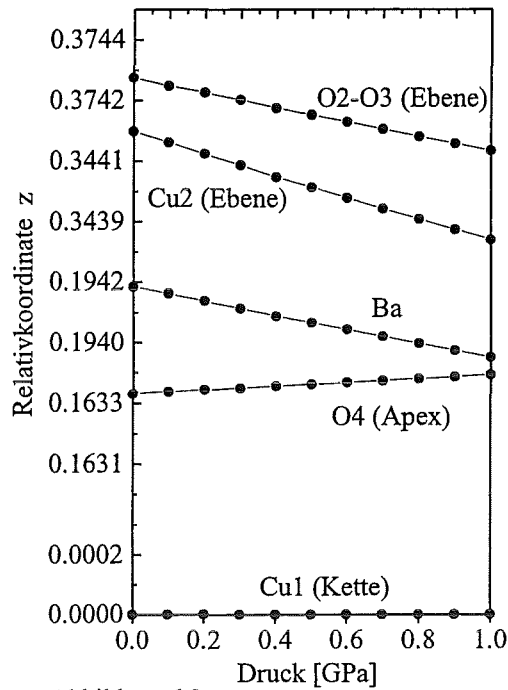


Abbildung 6.2
Aus einem ionischen Modell berechnete relative Atompositionen von $YBa_2Cu_3O_7$ unter uniaxialen Druck in c-Richtung [lu92].

Die Ergebnisse der Berechnung für uniaxialen Druck in c-Richtung sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Wiederum verschiebt sich das Apex-Sauerstoffatom in Richtung Ebene und das Bariumatom in Richtung Kette. Diese Verschiebungen führen zu einem Lochtransfer von der Kette zur Ebene. Eine Tight-Binding-Rechnung von Gupta et al. [gu95][gu94] ergab einen Transfer von $3.5 \cdot 10^{-3}$ Löcher/GPa. Wie dieser Lochtransfer zustande kommt, kann man sich an Abbildung 6.3 veranschaulichen. Zustände in der Ebene und der Kette stehen über die gemeinsame

	0 GPa	1 GPa
Kette	9.31 eV	9.42 eV
Ebene	17.71 eV	17.61 eV

Tabelle 6.1
Änderung der Madelungenergien unter uniaxialen Druck in c-Richtung mit den Strukturdaten aus [lu92]. Kette: Mittelwert der Madelungenergien von O(1), O(4) und Cu(1). Ebene: Mittelwert von O(2), O(3) und Cu(2). Eine positive Madelungenergie entspricht der Energie, die benötigt wird, eine positive Elementarladung an einen Gitterplatz zu bringen.

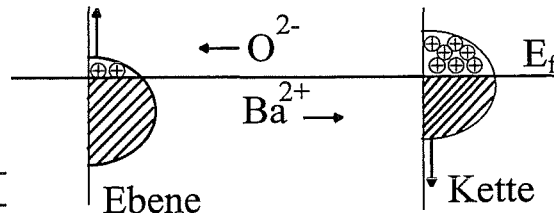


Abbildung 6.3
Schema zur Veranschaulichung des Lochtransfers von Kette zu Ebene auf Grund der Verschiebung von Apex-Sauerstoffatom und Bariumatom.

Fermienergie im Gleichgewicht. Durch die Verschiebung des zweifach positiv geladenen Bariumatoms in Richtung Kette werden die Zustände in der Kette für Elektronen energetisch günstiger und in der Ebene ungünstiger. Die Verschiebung des negativ geladenen Apex-Sauerstoffatoms in Richtung Ebene führt ebenfalls dazu, daß die Kette für Elektronen energetisch günstiger und die Ebene ungünstiger wird. Die Verschiebung der Atome sowie die Bandverschiebungen bezüglich der Fermienergie sind durch Pfeile in Abbildung 6.3 angedeutet. Damit das Gleichgewicht zwischen Ebene und Kette gewahrt bleibt, werden Elektronen von der Ebene an die Kette abgegeben, was einen Lochtransfer von Kette zu Ebene entspricht. Bei Bandstrukturrechnungen ist es im wesentlichen dieser Anteil der Madelungenergien, der zu den Bandverschiebungen und dem Transfer von Ladungen führt. Die Änderung der Madelungenergien ist in Tabelle 6.1 angegeben. Dabei sind für die Ebene die Madelungenergien am O(2)-, O(3)- und Cu(2)- Platz berücksichtigt worden und für die Kette die Änderungen am O(1)-, O(4)- und Cu(1)- Platz. Die Zunahme der Lochkonzentration in der Ebene wird durch Halleffektmessungen bestätigt [ho96][mu91].

Aus der Änderung der Lochkonzentration in der Ebene unter Druck dn_h/dp und der parabolischen $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit aus [ta95]

$$T_c = T_{c, \max} \cdot \left(1 - \left(\frac{n_h - 0.16}{0.11}\right)^2\right), \quad (\text{Gl. 6.1})$$

erhält man die Änderung der Übergangstemperatur unter Druck, die auf Grund des Ladungstransfers stattfindet:

$$\frac{dT_c}{dp} = -165.3 \cdot T_{c, \max} \cdot (n_h - 0.16) \cdot \frac{dn_h}{dp}. \quad (\text{Gl. 6.2})$$

Geht man davon aus, daß sich der druckinduzierte Ladungstransfer dn_h/dp bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ für verschiedene Sauerstoffgehalte nur wenig ändert und deshalb für alle x-Werte einen konstanten Wert annimmt, so stellt Gleichung 6.2 das lineare Ladungstransfer-Modell dar.

Diesen Ansatz kann man direkt an den gemessenen Druckeffekten testen. Dazu werden die gemessenen uniaxialen Druckeffekte in c-Richtung über der Lochkonzentration in der Ebene aufgetragen. Die Werte für die Lochkonzentration n_h werden mittels Gleichung 6.1 aus den Übergangstemperaturen ohne Druck berechnet. Für die Berechnung der Lochkonzentration der Ca-dotierten Probe wurde ein reduzierter $T_{c, \max}$ -Wert verwendet, da die $T_{c, \max}$ -Werte mit zunehmender Ca-Dotierung nahezu linear abnehmen [ta95][sc97a][ze97]. Der Sauerstoffgehalt dieser Probe liegt etwa bei 6,9, womit sich diese Probe in der Ortho I-Phase befindet.

Abbildung 6.4 zeigt die uniaxialen Druckeffekte in c-Richtung in Abhängigkeit von der Lochkonzentration n_h in der CuO_2 -Ebene. In der Ortho I-Phase sieht man eine lineare Abnahme des uniaxialen Druckeffekts in c-Richtung mit

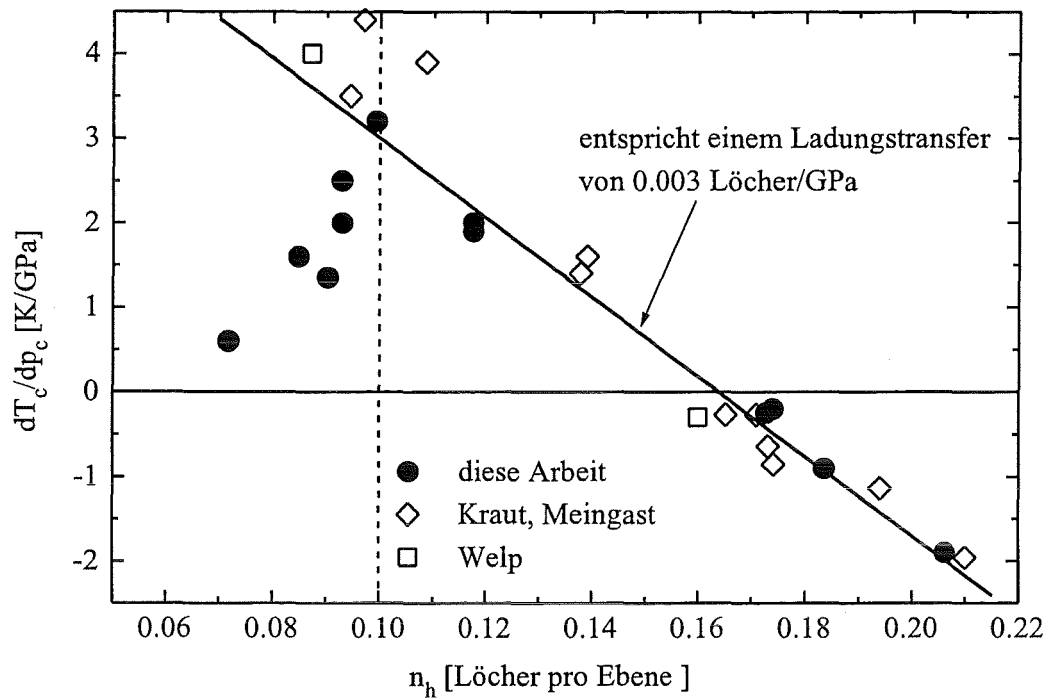


Abbildung 6.4

Die uniaxialen Druckeffekte in c-Richtung aufgetragen über der Lochkonzentration. Die senkrechte gestrichelte Linie markiert den Übergang der Ortho II- zur Ortho I-Phase. Die durchgezogene Linie ist eine lineare Anpassung an die Werte dieser Arbeit für Proben in der Ortho I-Phase. Zusammen mit dem Ladungstransfer-Modell erhält man daraus einen Wert von $3,1 \cdot 10^{-3}$ K/GPa für den Lochtransfer unter uniaxialem Druck in c-Richtung (siehe Text). Zum Vergleich sind Daten aus [kr93][me96a][we94] gezeigt.

zunehmender Lochkonzentration, wie es aus Gleichung 6.2 erwartet wird. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden kann man den Ladungstransfer unter Druck berechnen. Man erhält einen Wert von $3,1 \cdot 10^{-3}$ Löcher/GPa. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem aus Strukturänderungen unter Druck berechneten Wert $3,5 \cdot 10^{-3}$ Löcher/GPa von Gupta et al. [gu95] überein. In der Ortho I-Phase beschreibt also das einfache lineare Ladungstransfer-Modell die experimentellen Befunde recht gut.

Der Druckeffekt, der durch Ladungstransfer hervorgerufen wird, müßte nach diesem einfachen Modell allerdings bei $n_h=0,16$ verschwinden, d.h. die Ausgleichsgerade müßte die x-Achse genau bei 0,16 schneiden. Tatsächlich ist bei 0,16 aber noch ein kleiner Druckeffekt von 0,2 K/GPa vorhanden. Im Rahmen des Fehlerbalkens der experimentellen Daten ist diese Abweichung nicht signifikant. Sollte jedoch bei $n_h=0,16$ tatsächlich ein Wert ungleich null auftreten, so kann dies als Hinweis gesehen werden, daß es unter Druck neben einem Ladungstransfer noch andere Mechanismen gibt, die die Übergangstemperatur ändern. In der Herleitung des Druckeffekts aus dem Ladungstransfer, kann man diesen zusätzlichen Druckeffekt formal mit einer Änderung von $T_{c, \max}$ unter Druck berücksichtigen. Man kommt dann auf Gleichung 6.3:

$$\frac{dT_c}{dp} = \frac{T_c}{T_{c, \max}} * \frac{dT_{c, \max}}{dp} - 165,3 \cdot T_{c, \max} \cdot (n_h - 0,16) \cdot \frac{dn_h}{dp}. \quad (\text{Gl. 6.3})$$

Dabei folgt der erste Term aus der Druckabhängigkeit von $T_{c, \max}$. In diesem Term ist der nicht auf Ladungstransfer beruhende Teil des Druckeffekts enthalten. Der zweite Term entspricht dem Druckeffekt im reinen Ladungstransfer-Modell aus Gleichung 6.2.

Nimmt man an, daß $dT_{c, \max}/dp_c$ für alle Proben etwa gleich groß ist, so muß der zusätzliche Druckeffekt (Term 1 in Gleichung 6.3) auf Grund des Faktors $T_c/T_{c, \max}$ um so stärker abnehmen, je weiter die Proben von der optimalen Dotierung 0.16 entfernt sind. Die Annahme, daß $dT_{c, \max}/dp_c$ konstant ist, muß jedoch nicht zutreffen. Während man für die Annahme $dn_h/dp_c \cong \text{konst.}$ (in der Ortho I-Phase) Argumente aus den Strukturänderungen unter Druck hat, hat man zunächst keinen Hinweis wie $dT_{c, \max}/dp_c$ mit n_h variiert. In der Diskussion der Druckeffekte in a- und b-Richtung wird auf diese Problematik weiter eingegangen.

Im Bereich der Ortho II-Phase ($n_h < 0.1$) zeigen die uniaxialen Druckeffekte in c-Richtung einen deutlich anderen Verlauf als in der Ortho I-Phase. Mit abnehmendem n_h sinken die c-Achsen-Druckeffekte. Der strukturelle Unterschied zur Ortho I-Phase liegt in einer Verdopplung der Elementarzelle in a-Richtung und einer Verschiebung der Apex- und Barium-Positionen innerhalb der Elementarzelle. Für eine Erklärung des Abfalls des Druckeffekts kommen im wesentlichen drei Ursachen in Frage. Die strukturellen Änderungen in der Ortho II-Phase könnten die elektronischen Eigenschaften so verändern, daß eine Zunahme der Löcher in der Ebene nur zu einer kleinen T_c -Erhöhung führt. Dies würde jedoch bedeuten, daß die Ortho II-Phase nicht mehr mit dem parabolischen $T_c(n_h)$ aus Gleichung 6.1 zu beschreiben ist. Eine weitere mögliche Erklärung für den reduzierten Druckeffekt in der Ortho II-Phase wäre ein zusätzlicher negativer Druckeffekt, der ähnlich wie der zusätzliche Druckeffekt bei $n_h = 0.16$ zu dem Druckeffekt durch Ladungstransfer hinzuaddiert werden muß. Im letzten Kapitel wird diese Möglichkeit weiter diskutiert. Als letzte Möglichkeit bleibt eine Abnahme des druckinduzierten Ladungstransfers in der Ortho II-Phase.

Die Möglichkeit, daß die $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit bei niedrigen Übergangstemperaturen nicht mehr parabolisch ist, ist nicht völlig auszuschließen. Die experimentelle Bestimmung der $T_c(n_h)$ -Kurven ist bei niedrigen Übergangstemperaturen mit dem Problem behaftet, daß die Übergangskurven stark verbreitern, so daß die parabolische Abhängigkeit für niedrige Übergangstemperaturen wesentlich schlechter belegt ist als im Bereich des Maximums. Die $T_c(n_h)$ -Kurve könnte in diesem Bereich mehr einer Glockenkurve ähneln, bei der die Steigung nahe den Fußpunkten wieder abnimmt. In der Nähe von $T_{c, \max}$ ist eine solche Kurve von einer Parabel nicht zu unterscheiden.

Die durchgezogenen Kurven in Abbildung 6.5 zeigen die Parabel und eine Glockenkurve, die so gewählt wurde, daß sie der Parabel sehr ähnlich ist. Die durchgezogene Kurve in Abbildung 6.6 zeigt die aus der Glockenkurve und dem Ladungstransfer-Modell berechneten Druckeffekte. Bei der Rechnung wurde

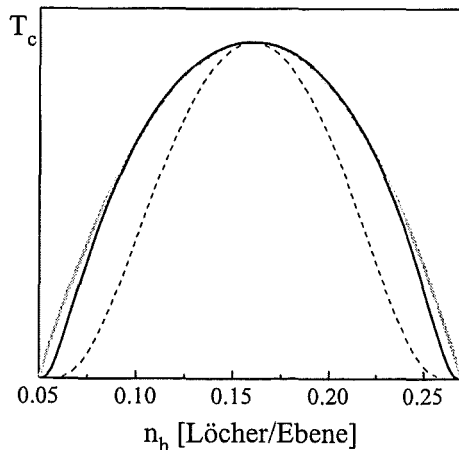


Abbildung 6.5

Schematische Darstellung des $T_c(n_h)$ -Zusammenhangs. Graue Kurve: Parabel nach [ta95]. Durchgezogene schwarze Kurve: Glockenkurve, die der Parabel angenähert wurde. Gestrichelte Kurve: Glockenkurve wie sie für die Erklärung des uniaxialen c-Achsen-Druckeffekts benötigt würde.

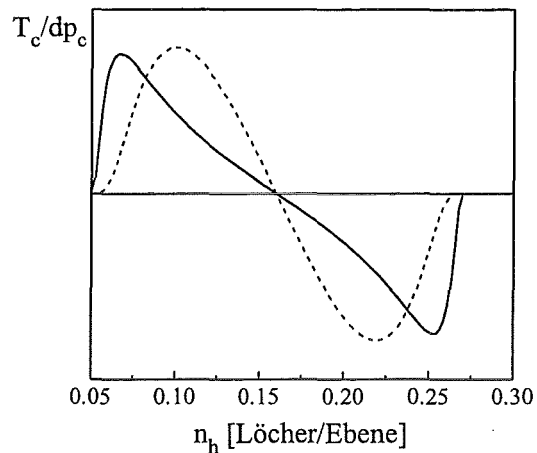


Abbildung 6.6

Schematische Darstellung des Druckeffekts durch Ladungstransfer, wie er aus den beiden Glockenkurven in Abbildung 6.5 entsteht. Die gestrichelte Kurve paßt zwar zu den experimentell bestimmten Druckeffekten, benötigt aber einen unrealistischen $T_c(n_h)$ -Zusammenhang.

angenommen, daß der druckinduzierte Ladungstransfer konstant bleibt. Bei kleinen Lochkonzentrationen erhält man ähnlich wie bei den gemessenen Druckeffekten mit sinkendem n_h einen fast linearen Abfall des Druckeffekts. Verglichen mit den experimentellen Werten beginnt der Abfall jedoch erst bei sehr kleinen Lochkonzentrationen.

Um die experimentellen Druckeffekten in der Ortho I- und Ortho II-Phase, die der gestrichelten Kurve in Abbildung 6.6 entsprechen, einheitlich im Rahmen eines Ladungstransfer-Modells mit konstanten Ladungstransfer zu beschreiben, wird ein $T_c(n_h)$ -Zusammenhang benötigt, der der gestrichelten Kurve in Abbildung 6.5 ähnlich ist. Die Abweichung der gestrichelten Kurve von der $T_c(n_h)$ -Parabel ist größer als der Fehlerbalken der Experimente, die der $T_c(n_h)$ -Parabel zu Grunde liegen. Damit scheidet diese Erklärung für den Abfall des uniaxialen c-Achsen-Druckeffekts an der Ortho I/Ortho II-Phasengrenze als alleinige Ursache aus.

Wenn man das eben diskutierte Modell ausschließt, verbleibt als Erklärung nur ein zusätzlicher negativer Druckeffekt oder ein abnehmender Lochtransfer in der Ortho II-Phase. Auf die Möglichkeit eines zusätzlichen negativen Druckeffekts wird in Kapitel 7 näher eingegangen. Wie sich der druckinduzierte Ladungstransfer in der Ortho II-Phase ändern könnte, wird im folgenden diskutiert.

Für diese Überlegungen benötigt man zunächst die Atompositionen der Ortho II-Phase unter Druck. Leider gibt es keine Untersuchungen der Atompositionen in der Ortho II-Phase unter Druck, die die Verdopplung der Elementarzelle berücksichtigen. Deshalb wird versucht, aus dem Unterschied der Atompositionen zwischen Ortho I- und Ortho II-Phase und den Strukturänderungen der Ortho I-Phase

unter Druck auf die Strukturänderungen der Ortho II-Phase unter Druck schließen. Dazu ist in Abbildung 6.7 die Struktur der Ortho II-Phase nach Grybos et al. [gr94] gezeigt. Die Pfeile deuten an, wie die Atompositionen gegenüber der Ortho I-Phase verändert sind. In der Basisebene wechseln sich volle und leere Ketten ab. Das Bariumatom ist aus seiner zentralen Position über der CuO-Ebene längs der a-Achse in Richtung volle Kette verschoben. Diese Verschiebung ist zu erwarten, da Ba^{2+} von den negativ geladenen Ketten-Sauerstoffatomen der vollen Ketten angezogen wird. Die Verlagerung der Bariumatome erfolgt so weit, bis die Abstoßung der Elektronenhüllen von den Ketten-Sauerstoff- und den Apex-Sauerstoffatomen zu den Bariumatomen genauso groß wird, wie die Anziehung der entgegengesetzten Ladungen.

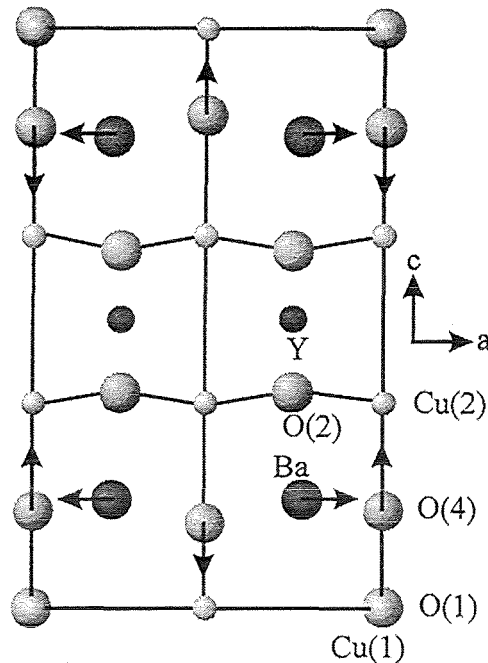


Abbildung 6.7

Verschiebungen Barium- und Apexpositionen in der Ortho II-Phase nach Grybos et al. [gr94].

Dies bedeutet, daß die Bindungslängen zwischen den Bariumatomen und den vollen Ketten schon bei Normaldruck stark komprimiert sind, während die Bindungen in Richtung leerer Ketten eher gedehnt sind. Die Apex-Sauerstoffatome sind über vollen Ketten in Richtung CuO_2 -Ebene und über leeren Ketten in Richtung Kettenebene verschoben. Diese Verschiebungen lassen sich wiederum durch die Abstoßung zwischen den Ketten-Sauerstoffatomen und den Apex-Sauerstoffatomen erklären. Über den vollen Ketten ist diese Abstoßung vorhanden und die Apex-Sauerstoffatome sind deshalb in Richtung Ebene verschoben.

Unter Druck werden die Verschiebungen der Atome im wesentlichen durch die Abstoßung der Elektronenhüllen bestimmt. Für die Apex-Sauerstoffatome bedeutet dies, daß die Apex-Sauerstoffatome über den vollen Ketten wie in der Ortho I-Phase durch die Abstoßung der Ketten-Sauerstoffatome in Richtung Ebene verschoben werden. Für die Apex-Sauerstoffatome über den leeren Ketten fällt diese Verschiebung kleiner aus oder wechselt möglicherweise sogar das Vorzeichen. Damit ist nach der elektrostatischen Erklärung des Ladungstransfers entsprechend Abbildung 6.3 ein kleinerer Ladungstransfer zu erwarten als in der Ortho I-Phase. Die Bariumatome werden in der Ortho I-Phase unter Druck in Richtung Ketten verschoben. Hier dominiert die Abstoßung der Elektronenhüllen der Ebenen-Sauerstoffatome. In der Ortho II-Phase sollte diese Tendenz erhalten bleiben. Jedoch haben die Bariumatome hier die Möglichkeit sich asymmetrisch zu verschieben. Sie können ihre Position in Richtung leere Ketten verlagern. Dies bedeutet wiederum einen kleineren Ladungstransfer. Durch die Verschiebung weg von der Ebene werden die Elektronenzustände in der Ebene wie in der Ortho I-Phase

energetisch angehoben. Da die Bariumatome in Richtung leere Ketten verschoben werden und ihren Abstand zu den vollen Ketten nur wenig ändern, bleiben die Elektronenzustände in den vollen Ketten energetisch auf dem gleichen Niveau. Nur in den vollen Ketten sind Löcher vorhanden, die in die Ebene transferiert werden können. Man erhält also sowohl durch die Verschiebung der Bariumatome als auch durch die Verschiebungen der Apex-Sauerstoffatome einen kleineren Ladungstransfer als in der Ortho I-Phase.

Die Verschiebungen der Atome in der Elementarzelle wurde im vorangegangenen Abschnitt für die ideale Zusammensetzung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ stellvertretend für die Ortho II-Phase und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ stellvertretend für die Ortho I-Phase diskutiert. Qualitativ stimmen diese Überlegungen mit den experimentell beobachteten Zusammenhängen überein. Es wird nunmehr der Bereich zwischen der idealen Ortho I- und Ortho II-Struktur betrachtet, in dem es auch in der Ortho I-Phase leere Kettenstücke und in der Ortho II-Phase benachbarte volle Ketten gibt. Dies führt in der Ortho I-Phase dazu, daß auf Grund der Argumente des vorangegangenen Abschnitts der druckinduzierte Ladungstransfer mit abnehmendem Sauerstoffgehalt etwas abnehmen sollte. Diesem Effekt steht jedoch eine Zunahme der Kompressibilität mit abnehmendem Sauerstoffgehalt entgegen, so daß die Annahme eines nahezu konstanten dn_h/dp in der Ortho I-Phase noch ganz gut erfüllt ist. In der Ortho II-Phase erwartet man zwar einen kleineren, aber aus den gleichen Gründen wie in der Ortho I-Phase ungefähr konstanten Wert für dn_h/dp . Dies würde für den Druckeffekt bedeuten, daß beim Übergang von Ortho I- zu Ortho II-Phase der Druckeffekt scharf auf einen kleineren Wert fällt und zu kleineren Sauerstoffgehalten auf Grund der n_h -Abhängigkeit wieder ansteigt. Im Experiment sieht man jedoch einen monotonen Abfall des Druckeffekts. Dies ist möglicherweise zum Teil dadurch zu erklären, daß es für Sauerstoffgehalte von 6.5 bis 6.7 zunehmend Sauerstoffe auf benachbarten Ketten geben muß und die Absenkung des Ladungstransfers daher kleiner wird, wenn man sich von kleineren Dotierungen kommend der Ortho I/Ortho II-Phasengrenze nähert.

Um diese Überlegungen zu überprüfen, kann man versuchen, aus dem gemessenen Druckeffekt den Ladungstransfer für jede Probe einzeln zu bestimmen. Den druckinduzierten Ladungstransfer (Gleichung 6.4) erhält man durch Umformen aus Gleichung 6.2. Der zusätzliche Druckeffekt von 0.2 K/GPa bei der optimalen Dotierung ($n_h=0.16$ Löcher/Ebene), der nicht durch Ladungstransfer verursacht sein kann, wurde vor der Berechnung von allen gemessenen Druckeffekten abgezogen.

$$\frac{dn_h}{dp} = \frac{dT_c/dp_c}{165.3 \cdot T_{c, \max} \cdot (0.16 - n_h)} \quad (\text{Gl. 6.4})$$

Abbildung 6.8 zeigt die auf diese Weise bestimmten dn_h/dp -Werte in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt x . Der Auftrag über x wurde gewählt, da nach den oben angeführten Argumenten der Ladungstransfer vom Sauerstoffgehalt abhängen

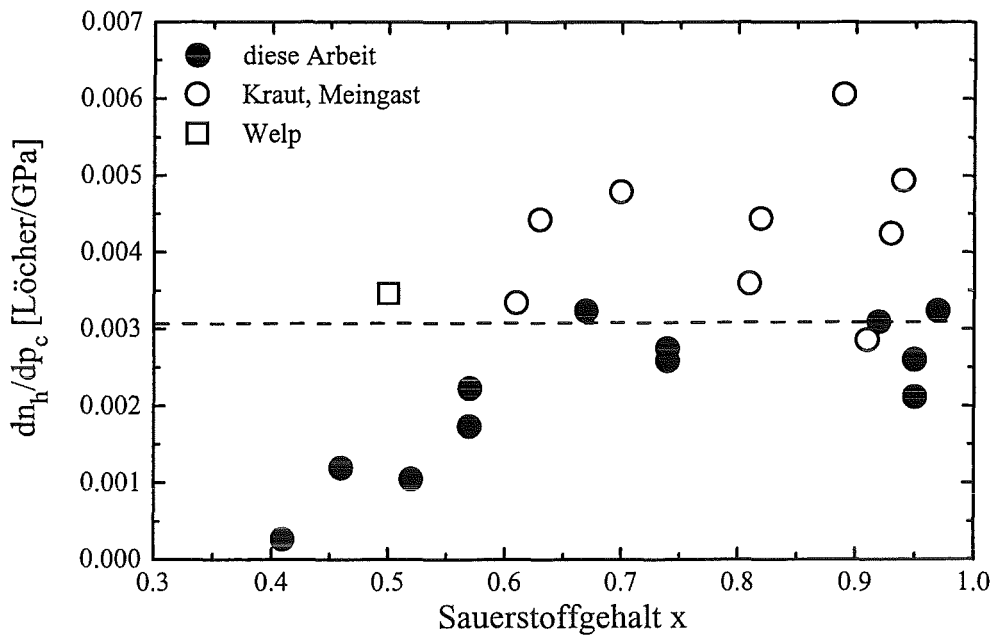


Abbildung 6.8

Nach Gleichung 6.4 für jede Probe einzeln berechneter Ladungstransfer. Die gestrichelte Linie entspricht dem Ladungstransfer für die Ortho I-Phase, der aus der Geraden in Abbildung 6.4 bestimmt wurde.

sollte und nicht von n_h . Man sieht einen linearen Abfall des druckinduzierten Ladungstransfers unterhalb von $x=0.7$. Bei $x=0.5$ ist dn_h/dp ungefähr auf die Hälfte des Wertes der Ortho I-Phase abgefallen. Es ist bemerkenswert, daß bei $x=0.5$, wo nur jede zweite, also die Hälfte der Ketten besetzt ist, der Ladungstransfer ebenfalls auf die Hälfte abgesunken ist.

Die Abnahme des druckinduzierten Ladungstransfers aufgrund der Überstruktur in der Ortho II-Phase scheint zur Zeit die plausibelste Erklärung für den Abfall des uniaxialen c-Achsen-Druckeffekts in der Ortho II-Phase zu sein. Einen zusätzlichen Einfluß durch Abweichungen des $T_c(n_h)$ -Zusammenhangs von der Parabelform oder einen zusätzlichen negativen Druckeffekt kann man jedoch nicht ausschließen. Um diese Frage weiter zu klären, wären Experimente an Proben in der Ortho I- und der Ortho II-Phase von großem Nutzen, die n_h unter uniaxialen Druck in c-Richtung bestimmen.

6.2 Hydrostatischer Druckeffekt und uniaxiale Druckeffekte in a- und b-Richtung

Abbildung 6.9 zeigt neben dem uniaxialen Druckeffekt in c-Achsen-Richtung auch den hydrostatischen Druckeffekt von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ als Funktion der Lochkonzentration [qu95][sc97a]. Um den überdotierten Bereich ebenfalls zu erfassen, wurden Werte für den Druckeffekt von kalziumdotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ hinzugefügt. Der hydrostatische Druckeffekt wurde bisher in der Literatur durch druckinduzierten Ladungstransfer und einem zusätzlichen Druckeffekt, der aus einer Druckabhängigkeit des Parameters $T_{c,\text{max}}$ in Gleichung 6.1 resultiert, erklärt. Die im vorigen Kapitel dargestellten Ergebnisse zeigen, daß zumindest für den Anteil am Druckeffekt, der von Druck auf die c-Achse herrührt, die Erklärung durch Ladungstransfer korrekt ist. Da die uniaxialen Druckeffekte in a- und b-Richtung auf Grund der Geometrie der Kristalle in dieser Arbeit nicht systematisch untersucht werden konnten, wird hier versucht, aus dem Vergleich zwischen hydrostatischem und uniaxialen Druckeffekt in c-Richtung Informationen über die Druckeffekte in a- und b-Richtung zu gewinnen. Dabei nutzt man aus, daß die Summe der uniaxialen Druckeffekte den hydrostatischen Druckeffekt ergibt. Die Differenz zwischen dem hydrostatischen Druckeffekt und dem uniaxialen Druckeffekt in c-Richtung

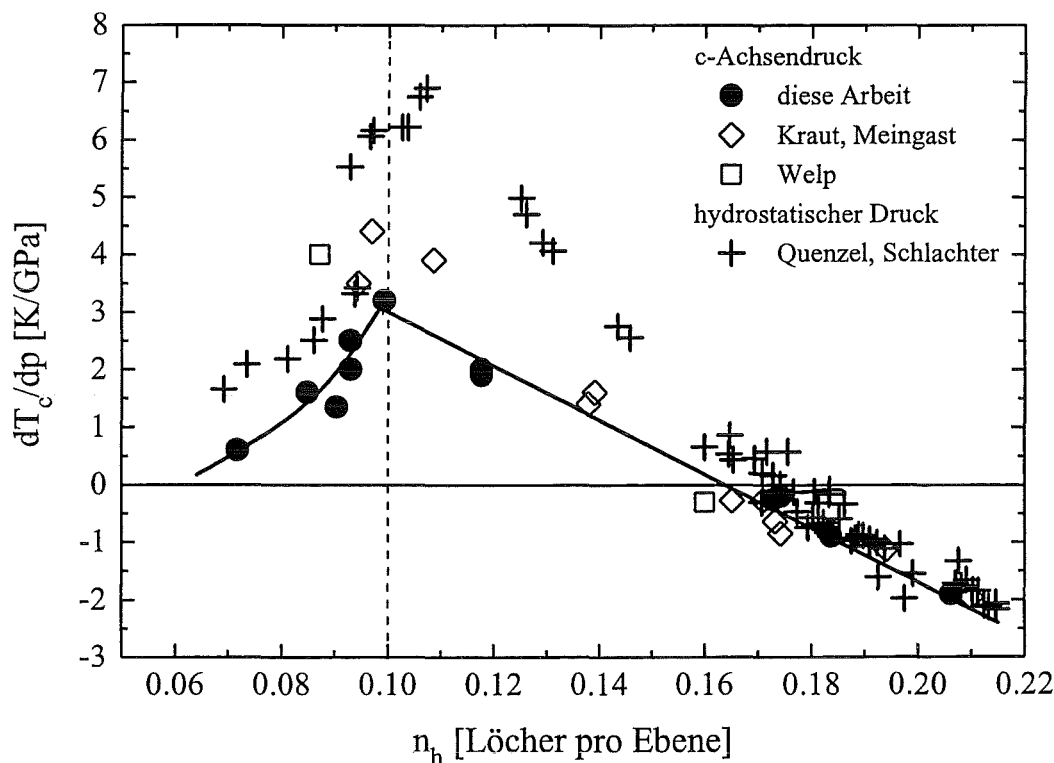


Abbildung 6.9

Vergleich von uniaxialen Druckeffekt in c-Richtung und hydrostatischem Druckeffekt. Die hydrostatischen Druckeffekte stammen von R. Quenzel [qu95] und S. Schlachter [sc97a]. Die gestrichelte Linie markiert die Phasengrenze zwischen Ortho I- und Ortho II-Phase. Die durchgezogene Linie ist in der Ortho I-Phase eine Anpassung an die uniaxialen Werte, in der Ortho II-Phase dagegen ist nur eine Führungslinie eingezeichnet, um den Verlauf der uniaxialen Werte zu verdeutlichen.

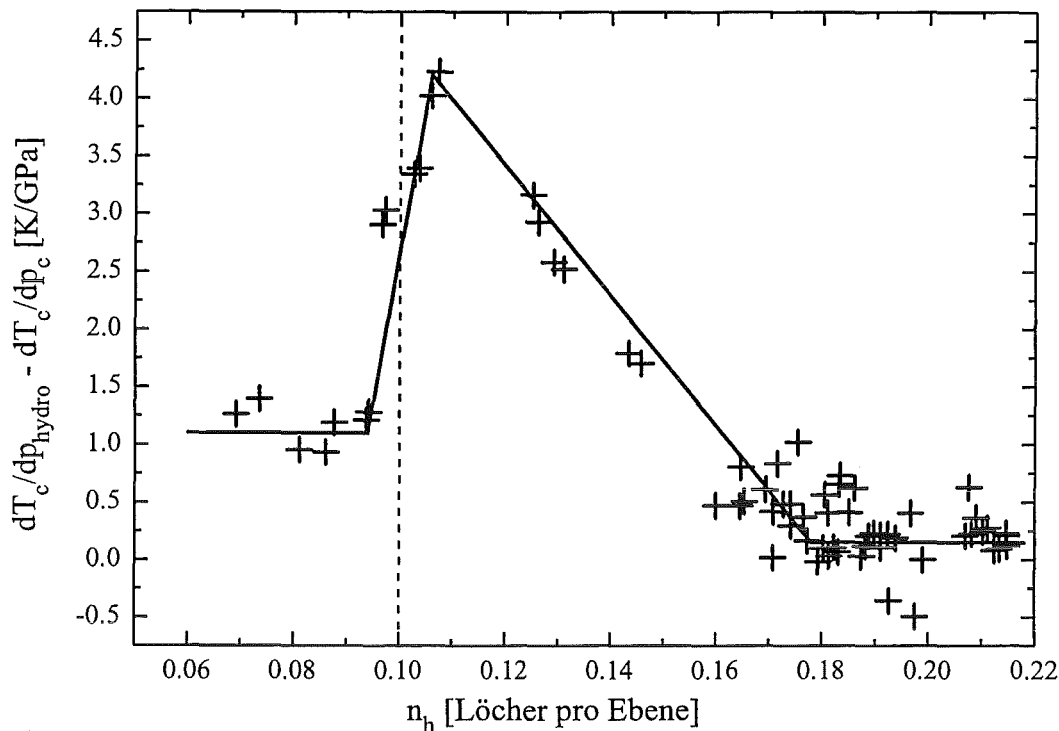


Abbildung 6.10

a+b Druckeffekt: Druckeffekt der sich durch gleichzeitigen Druck in a- und b-Richtung ergibt. Experimentell ist dieser Druckeffekt aus der Differenz des hydrostatischen Druckeffekts und des uniaxialen Druckeffekts in c-Richtung zugänglich. Die Werte wurden aus den Daten von Abbildung 6.9 berechnet. Die durchgezogene Linie ist eine Führungslinie für das Auge. Die gestrichelte Linie markiert den Übergang zur Ortho II-Phase.

entspricht folglich dem Druckeffekt, der durch gleichzeitigen Druck in a- und b-Richtung entsteht. Im folgenden wird dieser Druckeffekt als a+b Druckeffekt bezeichnet.

Die Differenz zwischen hydrostatischem Druckeffekt und c-Achsen-Druckeffekt ist in Abbildung 6.10 über der Lochkonzentration in der Ebene aufgetragen. In der Ortho I-Phase nimmt der a+b Druckeffekt ähnlich wie der c-Achsen-Druckeffekt für Lochkonzentrationen zwischen 0,1 und 0,18 nahezu linear mit der Lochkonzentration ab. Jedoch wird der a+b Druckeffekt für große Lochkonzentrationen nicht negativ, sondern verschwindet nahezu für Lochkonzentrationen größer 0,18 Löcher/Ebene. An der Grenze zur Ortho II-Phase fällt der a+b Druckeffekt abrupt ab und ist in der Ortho II-Phase ungefähr konstant. Dieses Verhalten soll durch die Kurve in Abbildung 6.10 verdeutlicht werden, die lediglich als Hilfslinie für das Auge gedacht ist.

Da der a+b Druckeffekt über einen breiten Bereich linear von n_h abhängt, liegt die Vermutung nahe, daß der a+b Druckeffekt auf ähnliche Weise wie der c-Achsen-Druckeffekt durch druckinduzierten Ladungstransfer erklärt werden kann. Um diese Annahme zu stützen, müßte aber geklärt werden, warum der a+b Druckeffekt bei großen n_h verschwindet und beim Übergang zur Ortho II-Phase abrupt abfällt. Dies ließe sich wiederum mit einer Änderung des Ladungstransfers unter

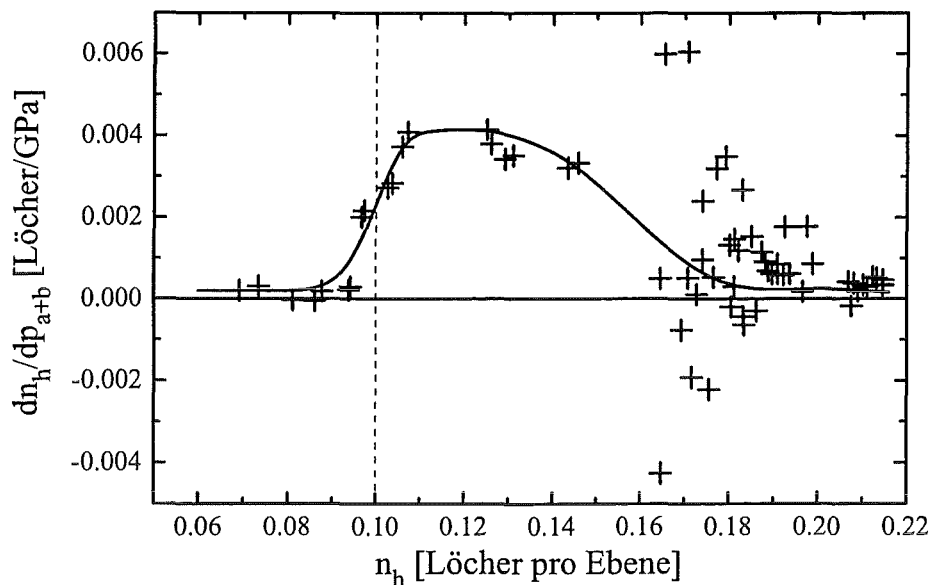


Abbildung 6.11

Sollte der a+b Druckeffekt durch Ladungstransfer hervorgerufen werden, so müßte der Ladungstransfer etwa so mit der Lochkonzentration variieren. Die Werte wurden aus den Werten aus Abbildung 6.10 berechnet. Die durchgezogene Linie ist nur eine Führungslinie für das Auge. Die gestrichelte Linie markiert den Übergang zur Ortho II-Phase.

Druck erklären. Deshalb werden, wie im vorangegangenen Kapitel für den c-Achsen-Druckeffekt, aus dem a+b Druckeffekt Werte für den Ladungstransfer unter a+b Druck berechnet. Dies geschieht wieder mit Hilfe von Gleichung 6.4. Dabei tritt das Problem auf, daß im Maximum der $T_c(n_h)$ -Parabel (bei einer Lochkonzentration von 0.16 Löcher/Ebene) der Druckeffekt durch Ladungstransfer verschwinden muß. Der a+b Druckeffekt hat bei dieser Lochkonzentration jedoch einen Wert von etwa 1 K/GPa. Er kann somit bei dieser Lochkonzentration nicht auf Ladungstransfer beruhen. Man kann hieraus jedoch nicht schließen, daß unter a+b Druck generell kein Ladungstransfer stattfindet.

Es bleibt daher noch die Möglichkeit zu prüfen, ob der a+b Druckeffekt sich möglicherweise aus einem noch unbekanntem Effekt, der bei $n_h=0.16$ deutlich wird, und einem Ladungstransfereffekt zusammensetzt. Da es gerade der lineare Verlauf des a+b Druckeffekts über einen weiten Bereich war, der die Erklärung durch Ladungstransfer nahelegte, wird für die weitere Analyse davon ausgegangen, daß der zusätzliche Anteil für alle Proben etwa konstant ist und die Variation des a+b Druckeffekts durch den Anteil des Ladungstransfers hervorgerufen wird. Um die für diese Erklärung benötigte Änderung der Lochkonzentration unter a+b Druck zu berechnen, wird deshalb von allen a+b Druckeffekt-Werten zunächst 1 K/GPa abgezogen, bevor die Analyse nach Gleichung 6.4 durchgeführt wird.

In Abbildung 6.11 ist die berechnete Abhängigkeit von dn_h/dp über der Lochkonzentration dargestellt. Die Streuung der experimentell bestimmten Druckeffekte wird in der Nähe von 0.16 Löcher/Ebene durch das Verschwinden der Steigung der $T_c(n_h)$ -Parabel bei $n_h=0.16$ Löcher/Ebene verstärkt.

Die $dn_{\text{h}}/dp_{\text{ab}}$ Werte nehmen von einem kleinen Wert im überdotierten Bereich mit abnehmender Lochkonzentration zu bis auf einen Wert von mehr als $4 \cdot 10^{-3}$ Löcher pro GPa. An der Grenze zur Ortho II-Phase fallen die Werte abrupt auf nahezu null und bleiben null in der ganzen Ortho II-Phase. Dieser Verlauf ist durch die durchgezogene Linie in Abbildung 6.11 angedeutet. Diese Abhängigkeit unterscheidet sich vollkommen vom druckinduzierten Ladungstransfer unter uniaxialem c-Achsendruck (Abbildung 6.8). Dort ist der druckinduzierte Ladungstransfer in der Ortho I-Phase konstant und in der Ortho II-Phase nimmt der Ladungstransfer linear mit dem Sauerstoffgehalt ab.

Um zu verstehen, ob solche Änderungen des Ladungstransfers plausibel sind oder ob die Annahme, daß der a+b Druckeffekt zumindest zum Teil durch Ladungstransfer hervorgerufen wird, falsch ist, ist es nötig, die Strukturänderungen unter a+b Druck zu diskutieren.

Ebensowenig wie für uniaxialen Druck gibt es für a+b Druck Strukturbestimmungen. Die Atompositionen unter a+b Druck wurden deshalb, genauso wie für uniaxialen Druck in c-Richtung, mit einem ionischen Ansatz berechnet. Abbildung 6.12 zeigt die Atompositionen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ unter a+b Druck. Im Gegensatz zu hydrostatischem Druck und uniaxialem Druck in c-Richtung verändert sich die Position des Apex-Sauerstoff- und des Bariumatoms zwischen Kette und Ebene unter a+b Druck nicht. Man erwartet also keinen Lochtransfer von Kette zu Ebene. W.E. Pickett [pi97] hat Bandstrukturechnungen für uniaxiale Dehnung in a- und in b-Richtung durchgeführt. Hierfür hat er zunächst die Änderung der Atompositionen berechnet. Die von Pickett berechneten Atompositionen zeigen qualitativ ein ähnliches Verhalten, wie die aus dem ionischen Modell berechneten. Die Bandstrukturechnungen ergaben, daß sowohl für a- als auch für b-Achsendruck keine Löcher von den Ketten zur Ebene transferiert werden. Die Zahl der Löcher, die unter a+b Druck transferiert werden, ist die Summe der Löcher, die unter a- und unter b-Druck transferiert werden, und ist damit ebenfalls null. Um den a+b Druckeffekt mit Ladungstransfer zu erklären, benötigte man jedoch bereits für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ einen nicht unerheblichen Wert von 10^{-3} Löcher/GPa. Dies ist ein Drittel des Werts für uniaxialen Druck in c-Richtung. Auf Grund der sehr geringen

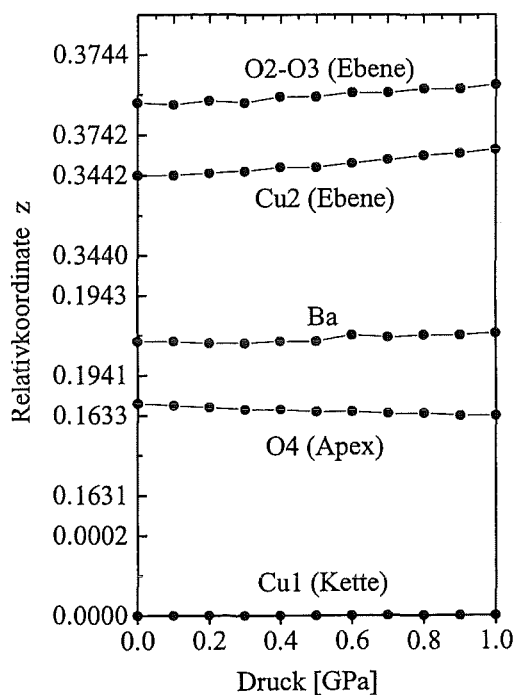


Abbildung 6.12
Aus einem ionischen Modell berechnete relative Atompositionen in c-Richtung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ unter a+b Druck [lu92].

Veränderung der relativen Atompositionen ist also eine Erklärung des a+b Druckeffekts mit Ladungstransfer nicht möglich.

Die Überlegungen bzw. Rechnungen, die bei a+b Druck keinen Ladungstransfer erwarten lassen, wurden jedoch ausschließlich für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ gemacht, d.h. unter der Annahme, daß alle Ketten vollständig besetzt sind. Entfernt man Sauerstoff aus der Verbindung, müssen diese Überlegungen nicht mehr stimmen. Ob das Entfernen von Sauerstoff aus den Ketten dazu führen kann, daß unter a+b-Druck ein Ladungstransfer stattfindet, soll nun diskutiert werden.

Bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ hat das Bariumatom eine symmetrische Umgebung, denn es ist mittig über zwei vollen Ketten plaziert. Fehlen jedoch Sauerstoffatome, so können Bariumatome zwischen einer vollen und einer leeren Ketten sitzen. Das Bariumatom wird, wie in der Ortho II-Phase, längs der a-Richtung in Richtung der vollen Kette verschoben. Unter a+b Druck werden sich, aufgrund der nunmehr asymmetrischen Position, die Änderungen der Kräfte auf das Bariumatom deshalb nicht mehr kompensieren und das Bariumatom wird deshalb sein Position etwas verlagern. Für die Apex-Sauerstoffatome über leeren Ketten-Sauerstoffplätzen gilt ähnliches. Die Zahl der von diesem Effekt betroffenen Apex-Sauerstoffatome und Bariumatome nimmt mit zunehmendem Sauerstoffdefizit zu. Wenn diese Verschiebungen dazu führten, daß unter a+b Druck ein Ladungstransfer stattfände, so könnte man eine Zunahme des Ladungstransfers unter a+b Druck mit abnehmendem Sauerstoffgehalt erwarten. Dies wäre eine qualitative Erklärung des Verlaufs in Abbildung 6.11 für Lochkonzentrationen zwischen 0.18 und 0.1 Löcher pro Ebene.

Quantitativ ist diese Erklärung jedoch nicht zu halten. Ein Ladungstransfer infolge der veränderten Atompositionen in der Nähe von Sauerstoffleerstellen sollte klein sein. Bei einem Sauerstoffgehalt von 6.75 sind maximal die Hälfte der Barium- und nur ein Viertel der Apex-Sauerstoffatome von diesen Verschiebungen betroffen. Nach Abbildung 6.11 müßte sich der Ladungstransfer von 7.0 zu 6.7 (von 0.17 zu 0.1 Löcher/Ebene) mehr als verdreifachen, was bei der geringen Zahl der betroffenen Atome kaum zu erwarten ist.

Außerdem sollten durch die Kompression in a- und b-Richtung Verschiebungen längs der c-Richtung, die im wesentlichen für den Ladungstransfer verantwortlich sind, kleiner sein als bei direkter Kompression in c-Richtung. Wenn Ladungstransfer für den a+b Druckeffekt verantwortlich wäre, müßte nach Abbildung 6.11 der Ladungstransfer bei einem Sauerstoffgehalt von 6.7 (0.1 Löcher/Ebene) größer sein als bei uniaxialen Druck in c-Richtung. Dies ist ebenfalls nicht plausibel.

Ein weiterer Punkt der gegen Ladungstransfer spricht, ist das Verhalten des a+b Druckeffekts in der Ortho II-Phase. Um dieses Verhalten mit Ladungstransfer zu erklären, müßte der druckinduzierte Ladungstransfer unter a+b Druck schnell auf

null fallen. Die Verschiebungen der Apex-Sauerstoff- und Bariumatome sind jedoch in der Ortho II-Phase besonders ausgeprägt, so daß man in diesem Szenario eher einen größeren Ladungstransfer erwarten würde.

Zusammenfassend kann man sagen, daß man aus den Strukturänderungen unter Druck keinen oder für sauerstoffdefizitäre Proben höchstens einen kleinen Ladungstransfer unter a+b Druck erwartet. Dieser kleine Ladungstransfer sollte in der Ortho II-Phase zunehmen. Um die Ergebnisse aus Abbildung 6.10 im Ladungstransfer-Bild zu erklären, benötigt man jedoch einen großen Ladungstransfer unter a+b Druck, der in der Ortho II-Phase verschwindet. Daher kommt Ladungstransfer nicht als Erklärung für den a+b Druckeffekt in Frage, d.h. man muß nach anderen Mechanismen suchen, die die Übergangstemperatur unter Druck verändern.

Ein Ansatz hierzu könnte die Druckabhängigkeit von $T_{c,max}$ sein. Sie könnte eine T_c -Veränderung unter a+b Druck ohne Änderung der Lochkonzentration erklären. In Gleichung 6.3, die sich bei der Herleitung des Ladungstransfer-Modells ergibt, taucht die Abhängigkeit des Druckeffekts vom Parameter $T_{c,max}$ formal auf. Ein konstanter Druckeffekt dieses Parameters führt jedoch auf einen maximalen Effekt bei optimaler Dotierung, der sowohl für Über- wie für Unterdotierung um so kleiner wird, je weiter man sich von der optimalen Dotierung entfernt. Dies steht im Widerspruch zur n_h -Abhängigkeit des a+b Druckeffekts.

Um dennoch $dT_{c,max}/dp_{a+b}$ für die Erklärung des a+b Druckeffekts heranzuziehen, müßte man eine starke Abhängigkeit von $dT_{c,max}/dp_{a+b}$ von der Lochkonzentration annehmen. Auch wenn noch nicht klar ist, welche (strukturellen) Parameter für $T_{c,max}$ verantwortlich sind, fällt es schwer aus den Strukturänderungen unter a+b Druck eine solche n_h -Abhängigkeit zu konstruieren.

Da somit Ladungstransfer für die Erklärung des a+b Druckeffekts nicht in Frage kommt, muß man nach anderen Parametern suchen, die unter a+b Druck verändert werden. Der universelle, parabolische $T_c(n_h)$ -Zusammenhang von Tallon et al. [ta95] ist für diese Aufgabe jedoch ungeeignet, da er nicht in der Lage ist, zwischen unter- und überdotierten Proben zu unterscheiden.

Ein unterschiedliches Verhalten von unter- und überdotierten Proben tritt nicht nur bei Druckexperimenten zutage, sondern zeigt sich auch in einer Reihe von elektronischen Eigenschaften der lochdotierten Hoch- T_c -Supraleiter sowohl im normalleitenden als auch im supraleitenden Zustand. Das herausragendste Phänomen ist dabei die Existenz einer Energielücke im Anregungsspektrum der Quasiteilchen oberhalb von T_c [di96][ta91][ya97], die bei unterdotierten Proben stark ausgeprägt ist und für stark überdotierte Proben verschwindet. Im folgenden Kapitel wird der Zusammenhang der uniaxialen Druckeffekte mit den elektronischen Eigenschaften der Hoch- T_c -Materialien diskutiert.

7 Druckeffekte und das $T_c(n_h)$ -Phasendiagramm

Im vorigen Kapitel wurde untersucht, inwieweit das Ladungstransfer-Modell geeignet ist, die uniaxialen Druckeffekte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ zu verstehen. Lediglich der c-Achsendruckeffekt ließ sich im Rahmen dieses Modells befriedigend beschreiben. Hierdurch ist es offensichtlich, daß nach anderen Mechanismen gesucht werden muß, wie durch Druck die Übergangstemperatur geändert werden kann. Hilfreich wäre es hierbei, Parameter zu finden, die die Übergangstemperatur beeinflussen. Solche Parameter könnte man einer Theorie der HTSL entnehmen, doch zur Zeit gibt es noch keine allgemein anerkannte Theorie, die die Eigenschaften der HTSL erklärt. Deshalb werden zunächst einige der wichtigsten Eigenschaften der HTSL vorgestellt. Anschließend wird diskutiert, wie sich die uniaxialen Druckeffekte in das bisherige Wissen über die HTSL einordnen lassen und welche zusätzlichen Hinweise sich aus den Druckeffekten für eine zukünftige Theorie ergeben. Im nächsten Abschnitt wird das Phasendiagramm der Hoch- T_c -Materialien erläutert und auf einige herausragenden Eigenschaften der verschiedenen Phasen eingegangen.

7.1 $T(n_h)$ -Phasendiagramm

Abbildung 7.1 zeigt das typische Phasendiagramm der lochdotierten HTSL. Oberhalb der gepunkteten Linie zeigen sie fast im gesamten Dotierungsbereich metallisches Verhalten. Darunter tauchen, abhängig von der Dotierung, unterschiedliche Phasen auf. Bei kleinen Dotierungen gehen die Materialien in einen

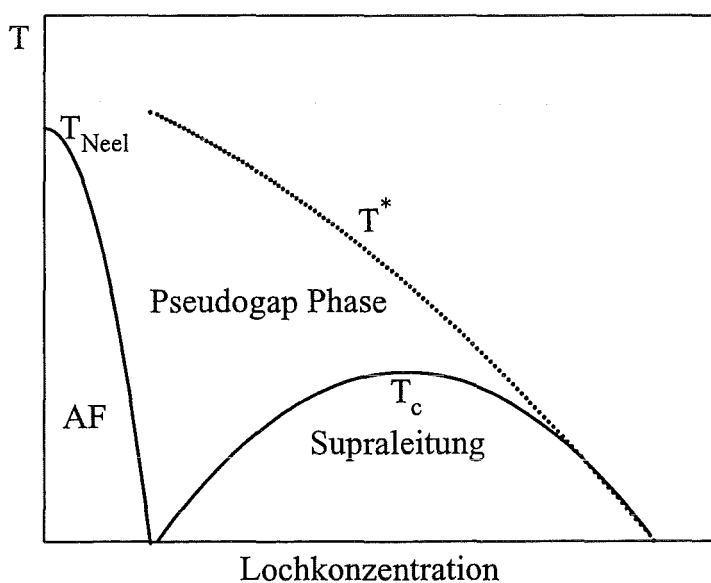


Abbildung 7.1
Schematisches Phasendiagramm von lochdotierten HTSL in Abhängigkeit von Dotierung und Temperatur.

langreichweitig antiferromagnetisch geordneten, isolierenden Zustand über. Bei hohen Dotierungen entwickelt sich beim Abkühlen aus dem metallischen Verhalten der supraleitende Zustand. Bei mittleren Dotierungen geht der metallische Zustand zunächst in die Pseudogap-Phase über, die, obwohl sie nicht supraleitend ist, eine Energielücke im elektronischen Anregungsspektrum zeigt und aus der sich bei noch tieferen Temperaturen der supraleitende Zustand entwickelt. Im Bild der parabolischen $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit erstreckt sich die Pseudogap-Phase vom unterdotierten bis in den überdotierten Bereich.

7.2 Einfluß der mikroskopischen Struktur auf die elektronischen Eigenschaften: Hubbard-Modelle

Für das Verständnis des Phasendiagramms ist es nützlich, die mikroskopische Struktur mit den elektronischen Eigenschaften in Verbindung zu bringen. Das Hubbard-Modell ist ein Ansatz, mit dem zumindest Teile des Phasendiagramms beschrieben werden können. Die gemeinsame strukturelle Eigenart der HTSL sind die CuO₂-Ebenen. In diesen Ebenen sind die Kupfer- und Sauerstoffatome auf einem quadratischen oder nur leicht davon abweichenden Gitter angeordnet. Im undotierten Fall (z.B. YBa₂Cu₃O₆ oder La₂CuO₄) findet man O²⁻- und Cu²⁺-Ionen in der Ebene. Die Sauerstoffatome liegen in einer 2p⁶-Konfiguration und die Kupferatome in einer 3d⁹-Konfiguration vor. Die Sauerstoff 2p-Orbitale sind damit alle mit je zwei Elektronen besetzt. Da es 5 Cu 3d-Orbitale gibt, müssen 4 Orbitale mit zwei Elektronen besetzt sein und das energetisch am höchsten liegende lediglich mit einem Elektron. Die 3d_{xy}-, 3d_{xz}- und 3d_{yz}-Orbitale des Kupferatoms bilden π -Bindungen mit den Sauerstofforbitalen, d. h. ihnen stehen keine Sauerstofforbitale direkt gegenüber. Sie liegen deshalb energetisch tiefer als das 3d_{x²-y²}-Orbital und das 3d_{3z²-r²}-Orbital, die in σ -Bindungen mit Sauerstofforbitalen hybridisiert sind. Dem 3d_{3z²-r²}-Orbital steht das 2p_z-Orbital des Apex-Sauerstoffatoms gegenüber. Dem 3d_{x²-y²}-Orbital stehen die 2p_{x,y}-Orbitale der Ebenen-Sauerstoffatome gegenüber. Da der Abstand des Ebenen-Kupferatoms zum Apex-Sauerstoffatom größer ist als der zu den Ebenen-Sauerstoffatomen, ist das 3d_{3z²-r²}-Orbital gegenüber dem 3d_{x²-y²}-Orbital energetisch bevorzugt. Daher ist das 3d_{x²-y²}-Orbital nur einfach besetzt.

In Abbildung 7.2 sind die hybridisierten Cu 3d_{x²-y²}- und O 2p_{x,y}-Orbitale dargestellt. Man würde nun erwarten, daß sich ein halb besetztes Band ausbildet, das im wesentlichen Cu 3d-Charakter hat. In einem solchen Band ist jedoch für eine elementare Anregung ein Hüpfprozeß von einem Kupferatom zu einem benachbarten Kupferatom notwendig. Für die

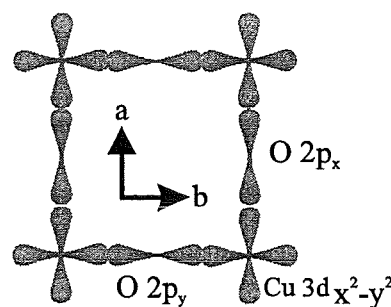


Abbildung 7.2
Kupfer- und Sauerstoff-Orbitale in der Ebene.

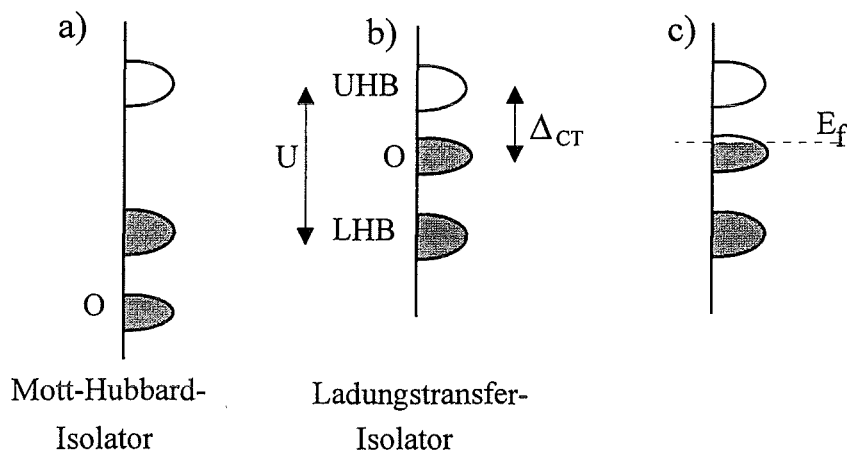


Abbildung 7.3

Bänderschema mit oberen (UHB) und unterem (LHB) Hubbard-Band. a) Mott-Hubbard-Isolator, b) Ladungstransfer-Isolator, c) lochdotierter Ladungstransfer-Isolator. U bezeichnet die Aufspaltung zwischen LHB und UHB. Beim Ladungstransfer-Isolator ist die Ladungstransfer-Lücke Δ_{CT} der Bandabstand zwischen Sauerstoffband und oberem Hubbard-Band.

Energiebilanz eines solchen Hüpfprozeß muß man am ersten Kupferatom die Ionisierungsenergie von Cu^{2+} nach Cu^{3+} aufbringen, während man beim zweiten Kupferatom die Energie für den Übergang von Cu^{2+} nach Cu^{1+} zurück erhält. Vernachlässigt man die Abstoßung der Elektronen innerhalb eines Orbitals, so sind die beiden Energien gleich groß. Auf Grund der Form der $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale ist der mittlere Abstand der Elektronen bei der Doppelbesetzung eines solchen Orbitals jedoch sehr klein, so daß die Coulomb-Abstoßung der Elektronen einen großen Beitrag liefert. In den meisten Arbeiten wird dieser Wert mit $U_{dd}=4 \cdot 10$ eV angenommen. Dieser abstoßende Beitrag führt zu einer Aufspaltung des Bandes bei halber Füllung.

Die Lage der O 2p-Zustände bezüglich des aufgespaltenen Kupferbandes läßt sich nicht mit Hilfe solch einfacher Betrachtungen bestimmen. Neben dem Einfluß der Hybridisierung mit den Kupferorbitalen legt die Umgebung der CuO_2 -Ebene die relative Lage der Sauerstoffbänder bezüglich der Lage der 3d-Bänder fest. In Fällen, in denen das Sauerstoffband unterhalb beider Kupferbänder liegt, spricht man von einem Mott-Hubbard-Isolator. Bei den Hoch- T_c -Supraleitern liegen die Sauerstoffbänder in der Lücke des aufgespaltenen Kupfer 3d Bandes. Man bezeichnet diesen Fall als Ladungstransfer-Isolator [za85]. Die Abbildungen 7.3a und 7.3b zeigen die beiden Fälle. Entfernt man aus dem System Elektronen, so wandert die Fermienergie in das Sauerstoffband und die entstehenden Löcher haben vorwiegend Sauerstoffcharakter.

Der einfachste Hamiltonoperator zur Beschreibung des Systems ist der Hamiltonoperator des Ein-Band-Hubbard-Modells. Dabei wird der Einfluß der Sauerstofforbitale vernachlässigt und nur das aufgespaltene Kupferband berücksichtigt. Die aus der Aufspaltung entstehenden Bänder nennt man oberes und unteres

Hubbard-Band [mo49][hu63]. Der Hamiltonoperator des Ein-Band-Hubbard-Modells ist:

$$H = t \sum_{i,j,\sigma} \left(c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} + h.c. \right) + U \sum_i c_{i,\uparrow}^+ c_{i,\uparrow} c_{i,\downarrow}^+ c_{i,\downarrow}$$

dabei ist t das Hüpfintegral zwischen zwei benachbarten Kupferplätzen. t ist mit der Absenkung der kinetischen Energie durch die Verschmierung der Elektronen über den Kristall, der Bandbreite des Kupferbandes bzw. dem Überlapp benachbarter Orbitale verknüpft. U ist die zusätzliche Energie die benötigt wird, um einen Kupferplatz mit zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin zu besetzen (siehe auch Abbildung 7.4). c_i^+ (c_i) sind Erzeuger (Vernichter) eines Elektrons am Platz i . σ bezeichnet den Spin.

In diesem einfachen Modell ist der antiferromagnetische Grundzustand bei geringer Dotierung leicht zu verstehen. Bei den HTSL ist $t \ll U$, weshalb im undotierten Fall ein Hüpfen der Elektronen bei Temperaturen $kT \ll U$ nicht möglich ist. Man erhält einen Isolator. Jedoch kann das System seine Energie absenken, wenn es eine antiferromagnetische Ordnung ausbildet. Bei einer antiferromagnetischen Ordnung ist ein virtuelles Hüpfen zu benachbarten Gitterplätzen möglich. Die damit verbundene Austauschwechselwirkung J gibt die Energieskala für die Stärke der antiferromagnetischen Ordnung:

$$J \propto \frac{t^2}{U}.$$

Bei einer ferromagnetischen Ordnung ist dieses Hüpfen auf Grund des Pauliverbots nicht möglich. Es ist nicht klar, ob das Ein-Band-Hubbard-Modell genügt, um die wesentlichen Eigenschaften des Phasendiagramms zu beschreiben. Deshalb wird häufig das Drei-Band-Hubbard-Modell für die Beschreibung der Hoch- T_c -Materialien verwendet. Im Drei-Band-Hubbard-Modell (Emery-Modell [em87]) werden die Sauerstoffplätze explizit berücksichtigt, und es entsteht eine Beschreibung mit drei Bändern. Der Hamiltonoperator für dieses Modell lautet:

$$\begin{aligned} H = & E_d \sum_{i,\sigma} d_{i,\sigma}^+ d_{i,\sigma} + E_p \sum_{l,\sigma} p_{l,\sigma}^+ p_{l,\sigma} \\ & + t_{pd} \sum_{i,l,\sigma} \left(d_{i,\sigma}^+ p_{l,\sigma} + h.c. \right) + t_{pp} \sum_{l,m,\sigma} \left(p_{l,\sigma}^+ p_{m,\sigma} + h.c. \right) \\ & + U_{dd} \sum_i d_{i,\uparrow}^+ d_{i,\uparrow} d_{i,\downarrow}^+ d_{i,\downarrow} + U_{pp} \sum_l p_{l,\uparrow}^+ p_{l,\uparrow} p_{l,\downarrow}^+ p_{l,\downarrow} \end{aligned}$$

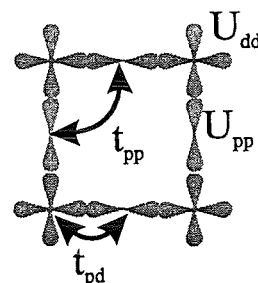


Abbildung 7.4

dabei sind jetzt d_i^+ (d_i) und p_i^+ (p_i) Erzeuger (Vernichter) eines Elektrons am Kupfer- bzw. Sauerstoffatom. E_d und E_p sind die Energien eines Elektrons am Kupfer- bzw. Sauerstoffatom. Damit wird die Lage des Sauerstoffbandes in Abbildung

7.3b,c bezüglich der Kupferbänder und damit die Ladungstransfer-Energie Δ_{CT} , festgelegt. t_{pd} ist das Hüpfintegral von Sauerstoff- zu Kupferatom und t_{pp} das Hüpfintegral zwischen Sauerstoffatomen. Mit U_{dd} und U_{pp} werden die Coulombenergien für eine Doppelbesetzung an einem Kupfer- und einem Sauerstoffplatz berücksichtigt. Die Parameter sind in Abbildung 7.4 veranschaulicht.

Im undotierten Fall erhält man im Drei-Band-Hubbard-Modell wieder einen Grundzustand, bei dem die Spins der Elektronen auf Kupferplätzen langreichweitig antiferromagnetisch geordnet sind. Die Sauerstoffplätze sind jeweils mit zwei Elektronen besetzt. Dotiert man das System mit Löchern, entstehen Sauerstoffplätze, die mit nur einem Elektron besetzt sind. Da es für die einzelnen Elektronen am Sauerstoffplatz günstiger ist, sich antiparallel zu den Kupferspins auszurichten, vermittelt ein einfach besetzter Sauerstoffplatz eine ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den benachbarten Kupferspins. Dadurch wird die antiferromagnetische Ordnung der Kupferspins geschwächt. Zunächst verschwindet die langreichweitige antiferromagnetische Ordnung, und es bleibt eine antiferromagnetische Nahordnung mit einer Korrelationslänge, die mit zunehmender Dotierung abnimmt. Dies wurde auch experimentell z. B. mit inelastischer Neutronenstreuung gezeigt [ro93].

Die Löcher an den Sauerstoffplätzen führen dazu, daß die Fermienergie in das Sauerstoffband wandert (vgl. Abbildung 7.3c). Das System ist nicht mehr isolierend. Dies geschieht bei $T=0$ jedoch nicht bei einer beliebig kleinen Dotierung, sondern erst ab einem kritischen Wert. Dies kommt daher, daß das Valenzband kein reines Sauerstoffband ist. Durch die σ -Bindung zwischen den O 2p- und dem Cu 3d-Orbitalen ist dem Valenzband ein Kupferanteil beigemischt, so daß die langreichweitige Ordnung der Kupferspins auch die Bewegung der Sauerstofflöcher verhindert. Erst wenn die langreichweitige Ordnung der Kupferspins zerstört ist, werden die Löcher beweglich. Aber auch ohne langreichweitige Ordnung wird die Bewegung der Löcher im Valenzband jedoch durch die Streuung an den Kupferspins behindert.

Die Wechselwirkung der einfach besetzten Sauerstoffplätze mit den Kupferspins wird vermutlich besser durch die Zhang-Rice-Zustände beschrieben [zh87]. Da es für ein einzelnes Elektron günstiger ist, sich antiparallel zum Kupferspin auszurichten, bildet sich im Grundzustand ein Zhang-Rice-Singulett aus, bei dem das Sauerstoffloch über alle vier Sauerstoffnachbarn eines Kupfers verschmiert ist. Die elementaren Anregungen ergeben sich dann aus der Dispersion eines solchen Singulett. Daneben gibt es noch Anregungen in das Zhang-Rice-Triplett, wofür jedoch eine Bandlücke überwunden werden muß.

7.3 Fermifläche und ARPES-Messungen

Die Hubbard-Modelle beschreiben die Streuung der Elektronen untereinander im einfachen Modellsystem der CuO_2 -Ebenen. Die Dispersion der Elektronen in realen Hoch- T_c -Systemen wird aus Bandstrukturrechnungen gewonnen, die die Korrelation der Elektronen jedoch nur zum Teil berücksichtigen können. Solche Rechnungen ergeben für das Valenzband eine Dispersion, die Berechnungen mit einem Tight-Binding-Ansatz recht nahe kommt. Diese Bandstruktur wird experimentell durch winkel aufgelöste Photoemissionsspektroskopie (ARPES) bestätigt [ve94][sh95].

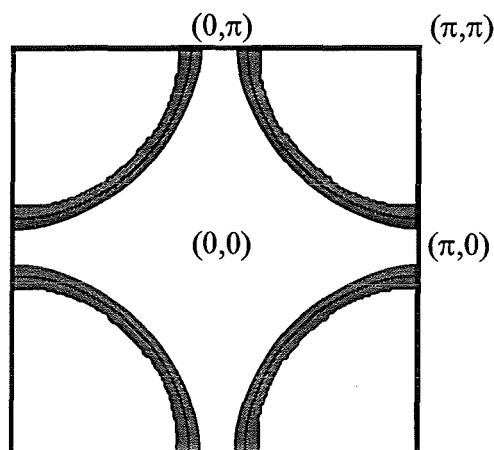


Abbildung 7.5 Schematische Fermifläche einer CuO_2 -Ebene nach einem Tight-Binding-Ansatz ohne Überlapp längs der Diagonalen. Der graue Bereich ist die Änderung der Fermifläche bei einer Lochdotierung zwischen 0 und 0.3 Löcher/ CuO_2 und starren Bändern.

Abbildung 7.5 zeigt die sich ergebende Fermifläche in der ersten Brillouin-Zone. Dabei wurden nur Bänder berücksichtigt, die von der CuO_2 -Ebene herrühren. Da die Dispersion senkrecht zu den Ebenen sehr gering ist, soll diese zweidimensionale Darstellung für das folgende genügen. Die Fermifläche ist lochartig (Kreise um (π, π)). Die von den Lochkreisen umschlossene Fläche entspricht jedoch nicht allein der Zahl der Löcher auf den Sauerstoffplätzen, sondern beinhaltet auch die Zahl der Kupferlöcher. Hier tritt der Kupfer-Sauerstoff-Hybridcharakter des Valenzbandes zutage. In den Phasen, in denen man von einer Fermifläche sprechen kann, ändert sich die Form der Fermifläche in einem weiten Dotierungsbereich des in Abbildung 7.1 gezeigten Phasendiagramms nur wenig. Lochtaschen um $(\pm\pi/2, \pm\pi/2)$, die für kleine Dotierungen vorhergesagt wurden [ab90][ve94], konnten bisher experimentell nicht nachgewiesen werden [di97a].

Die Veränderung der Fermifläche bei Dotierung ist mit Hilfe von ARPES untersucht worden. Bei ARPES-Messungen werden Elektronen mit Hilfe von Photonen aus dem Kristall herausgelöst. Bei zweidimensionalen Systemen, wie den HTSL, werden bei fester Detektorposition nur Elektronen eines einzigen k -Werts detektiert. Die energieabhängige Intensität, die im Detektor nachgewiesen wird, ist das spektrale Gewicht zu diesem k -Wert mal der Fermiverteilung. Für ein ideales Fermigas erhält man für das spektrale Gewicht zu jedem k einen δ Peak bei $E(k)$, sofern $E(k)$ kleiner als die Fermienergie ist. Ist $E(k)$ größer als die Fermienergie, erhält man keine Intensität. Man erhält damit für die besetzten Zustände die $E(k)$ -Dispersion. Aus den k -Werten, bei denen die Peaks gerade verschwinden, läßt sich die Fermifläche konstruieren.

Für eine Fermiflüssigkeit, in der die Elektronen untereinander und mit dem Gitter Energie austauschen können, ist die spektrale Dichte zu einem festen k -Wert ein breiter Peak. Die Stärke der Streuung bestimmt die Breite des Peaks. In diesem Fall erhält man wiederum aus den Peakpositionen die $E(k)$ -Dispersion. Bei den HTSL sind die Peaks in der spektralen Dichte stark verbreitert durch die Streuung der Elektronen an den lokal antiferromagnetisch geordneten Spins. Die Auswertung der Peaks ergibt für die CuO_2 -Ebenen eine Fermifläche, wie sie in Abbildung 7.5 dargestellt ist.

Bei einem normalen Metall erhält man beim Übergang zur Supraleitung eine Lücke im Anregungsspektrum, da die Elektronen mit der Bindungsenergie Δ gepaart sind. In ARPES-Spektren erhält man für k -Werte, an denen im normalleitenden Zustand die Fermifläche ist, im supraleitenden Zustand Peaks, die um Δ zu niedrigeren Energien verschoben sind. Bei den Hoch- T_c -Supraleitern ist diese Energielücke anisotrop. Im supraleitenden Zustand ist die Energielücke in Richtung der kristallographischen Achsen am größten und verschwindet in Richtung der Flächendiagonalen der CuO_2 -Ebenen [di96]. Diese Form der Energielücke entspricht einem supraleitenden Ordnungsparameter mit d -Wellensymmetrie:

$$\Delta_k = \Delta_0 \cdot (\cos k_x - \cos k_y).$$

Das negative Vorzeichen entspricht dabei einer Phasenverschiebung um π . Daß diese Phasenverschiebung tatsächlich auftritt, wurde an Josephson-Kontakten zwischen klassischen Supraleitern mit einem Ordnungsparameter mit s -Wellensymmetrie und Hoch- T_c -Supraleitern gezeigt [wo95]. Aber auch Kontakte zwischen Hoch- T_c -Supraleitern zeigen diese Phasenverschiebung, wenn man die Kristalle in der ab -Ebene gegeneinander verdreht [ts94]. Interessant ist nun die Entwicklung der Energielücke mit der Temperatur. Dies wurde ebenfalls mit ARPES-Messungen untersucht. Für überdotierte Proben öffnet sich die Energielücke bei T_c auf der ganzen Fermifläche gleichzeitig und man erhält:

$$\Delta_k(T) = \Delta_0(T) \cdot (\cos k_x - \cos k_y).$$

Dieses Verhalten ist in Abbildung 7.6a skizziert, wobei die Energielücke winkelabhängig aufgetragen wurde. Die verschiedenen Kurven entsprechen verschiedenen Temperaturen.

Für unterdotierte Proben ist das Verhalten anders. Beim Abkühlen öffnet sich bereits im normalleitenden Zustand beim Übergang in die Pseudogap-Phase eine Energielücke im Anregungsspektrum der Quasiteilchen. Dies wurde mit NMR [ya97][ta91], INS [ro92][ro93], Tunnel-Messungen [mi98] und ARPES-Messungen [di96][lo96] gefunden. Aber auch Messungen der spezifischen Wärme [lo94] und von Transportgrößen [bu93][it93][ta94] legen die Existenz einer Energielücke nahe. Die Phasengrenze zwischen dieser Pseudogap-Phase und der metallischen Phase liegt bei der Temperatur T^* . Diese ist bei kleinen Dotierungen groß und

nimmt zu höheren Dotierungen ab, um bei leichter Überdotierung in die Übergangstemperatur zur supraleitenden Phase überzugehen (siehe Abbildung 7.1). Für höhere Dotierungen gibt es keine Pseudogap-Phase mehr. Der Verlauf von T^* legt eine Verbindung zu der antiferromagnetischen Nahordnung der Spins an den Kupferplätzen nahe, die eine ähnliche Abhängigkeit von der Dotierung zeigt.

Eine Reihe von Theorien beschäftigt sich mit der Herkunft des Pseudogaps und seiner Verbindung zur supraleitenden Phase. Im folgenden werden einige Erklärungsversuche kurz umrissen.

- I. Eine der ersten Vorstellungen war, daß das Einsetzen der antiferromagnetischen Nahordnung das Öffnen des Pseudogaps bewirkt. Deshalb verschwindet die Pseudogap-Phase mit zunehmender Dotierung. Die Supraleitung wird durch einen davon unabhängigen Mechanismus hervorgerufen. Die magnetische Ordnung steht in Konkurrenz zur Supraleitung. Deshalb hat man bei kleinen Dotierungen eine kleine Übergangstemperatur zur Supraleitung. Erst mit Abnahme der antiferromagnetischen Nahordnung steigt die Übergangstemperatur auf ihren maximalen Wert. Der Abfall der Übergangstemperatur im überdotierten Bereich muß in dieser Vorstellung mit dem Mechanismus zusammenhängen, der die Supraleitung verursacht und bedarf einer weiteren Erklärung. In diesem Bild benötigt man zwei Ordnungsparameter, einen für die antiferromagnetische Ordnung und einen für die Supraleitung. Dementsprechend werden auch zwei unabhängige Energielücken benötigt.
- II. Aus der Resonant Valence Bond (RVB) Theorie ergibt sich eine andere Erklärung für die Pseudogap-Phase. Hier faßt P.W. Andersson [an87] die fermionischen und die bosonischen Freiheitsgrade des Systems in neue Quasiteilchen, die Spinonen und die Holonen. Die Spinonen sind neutrale Spin $1/2$ -Teilchen und benötigen die antiferromagnetische Nahordnung. Die Holonen sind Teilchen mit der Ladung $+e$ ohne Spin und entstehen mit der Lochdotierung des Systems. Eine zunehmende Dotierung schwächt die antiferromagnetische Nahordnung, wodurch die Kondensationstemperatur der Spinonen sinkt. Die Holonen sind Bosonen und führen eine Bose-Einstein-Kondensation aus. Mit zunehmender Dotierung steigt die Zahl der Holonen und damit die Bose-Einstein-Temperatur. Supraleitung existiert nur dort wo sowohl Holonen als auch Spinonen kondensiert sind, weshalb im unterdotierten Bereich die Supraleitung durch den Anstieg der Bose-Einstein-Temperatur gefördert wird, während im überdotierten Bereich die Abnahme der Kondensationstemperatur der Spinonen zu einer Abnahme von T_c führt. Die Pseudogap-Phase ist in diesem Bild die Phase, in der nur die Spinonen kondensiert sind. Die vollständige Trennung von Spin- und Ladungsfreiheitsgraden ist jedoch nur ein vereinfachtes Bild, da Spinonen und Holonen nicht völlig unabhängig voneinander sind. Deshalb muß im Rahmen dieser Theorie die Korrelation zwischen Holonen und Spinonen in geeigneter Weise berücksichtigt werden.

- III. Ein anderer Ansatz geht im Gegensatz zu I. davon aus, daß das Pseudogap Ausdruck einer Cooper-Paar-Bildung ist. Die Tatsache, daß mit dem Entstehen der Cooper-Paare noch keine Supraleitung eintritt, wird auf zwei Arten erklärt.
- III.a Betrachtet man bei einem klassischen Supraleiter den Übergang zur Supraleitung genauer, so geschehen dort zwei Dinge gleichzeitig. Es werden Cooper-Paare gebildet, und die Paare kondensieren in einen gemeinsamen Grundzustand. Die Kondensation der Paare läßt sich als Bose-Einstein-Kondensation verstehen. Bei klassischen Supraleitern ist die Zahl der beteiligten Elektronen so groß, daß die Zahl der gebildeten Paare schon nahe unterhalb der Temperatur, bei der die ersten Paare gebildet werden, so groß wird, daß die Bose-Einstein-Kondensationstemperatur größer als die Bildungstemperatur der Paare ist.
Bei den Hoch- T_c Supraleitern ist die Zahl der beweglichen Ladungsträger wesentlich kleiner, so daß die Bose-Einstein-Temperatur in die Größenordnung des supraleitenden Übergangstemperatur kommt [al92b][al94] [ue97]. Um auf realistische Werte zu kommen, benötigt man einen weiteren Parameter um die Bose-Einstein-Übergangstemperatur auf die richtige Größe zu reduzieren. Ein solcher Parameter könnte eine erhöhte effektive Masse der Paare sein. Mit den effektiven Massen, die für normaleleitende Elektronen in diesen Materialien bestimmt wurden, kommt man ungefähr auf die richtigen Werte für T_c .
- III.b Eine weitere Erklärung für eine Phase mit Cooper-Paaren, die nicht supraleitend ist, wurde schließlich von Emery und Kivelson gegeben [em95a][em95b][em97]. Neben der Existenz der Paare ist auch eine Phasenkohärenz der Paare Voraussetzung für den supraleitenden Zustand. Anschaulich ist klar, daß bei einer geringen Anzahl von Paaren, die dazu noch eine kleine Kohärenzlänge aufweisen, der mittlere Überlapp der Wellenfunktion zweier benachbarter Paare gering ist. Dadurch sind thermisch aktivierte Phasenfluktuationen möglich, die die Ausbildung des supraleitenden Grundzustands verhindern. Die charakteristischen Größen, die die Temperatur bestimmen bei der die Phasenfluktuationen einsetzen, sind nach Emery die Zahl der Paare und deren Kohärenzlänge. Diese Fluktuationen werden von den Autoren als klassische Phasenfluktuationen bezeichnet. Messungen der spezifischen Wärme [br95] und der thermischen Ausdehnung [pa98] zeigen, daß in der Nähe der Übergangstemperatur tatsächlich starke Fluktuationen auftreten.

Neuere ARPES-Messungen [di97b][no97][ra97] können für die Aufklärung der Ursache der Pseudogap-Phase einen wesentlichen Beitrag liefern. Diese Messungen deuten darauf hin, daß die Lücke im Anregungsspektrum der Quasiteilchen beim Übergang in die Pseudogap-Phase erst in Richtung der kristallographischen Achsen gebildet wird, d.h. in der Nähe von $(\pm\pi, 0)$ und $(0, \pm\pi)$ in der Brillouin-Zone. Der Bereich der Brillouin-Zone mit Energielücke breitet sich mit abnehmender Temperatur von dort aus. Das bedeutet, daß die Bereiche um die

$(\pm\pi, \pm\pi)$ -Richtung, in denen es noch keine Energielücke gibt, mit abnehmender Temperatur kleiner werden. Die Pseudogap-Phase geht dann in den supraleitenden Zustand über, wenn die Bereiche, in denen es eine Lücke im Anregungsspektrum gibt, sich so sehr ausgedehnt haben, daß es nur noch in Richtung der vier Punkte $(\pm\pi, \pm\pi)$ keine Lücke gibt. Dieses Verhalten ist in Abbildung 7.6b skizziert. Die Kurven zeigen die Energielücke für verschiedene Temperaturen. Die Energielücke in der Pseudogap-Phase ist gepunktet eingezeichnet. Die dickere, durchgezogene Linie markiert die Energielücke direkt bei T_c . Da bei den ARPES-Messungen [di97b][no97] die Auswertung des Untergrundsignals nicht eindeutig ist, stellen die in Abbildung 7.6b gezeigten Kurven nur die schematische Darstellung einer Interpretation dieser ARPES-Untersuchungen dar. Im supraleitenden Zustand gleicht die k -Abhängigkeit der Energielücke unterdotierter Proben der k -Abhängigkeit der Energielücke überdotierter Proben. Jedoch hat die Energielücke unterdotierter Proben bereits bei T_c einen großen Wert ($\Delta_0(T_c) > 0$) im Gegensatz zu überdotierten Proben, wo die Energielücke erst bei T_c entsteht ($\Delta_0(T_c) = 0$). Dieses ungewöhnliche Verhalten spiegelt sich in einer Reihe von Messungen wieder. Während $\Delta_0(T=0 \text{ K})$ im überdotierten Bereich in etwa mit T_c skaliert, nimmt im unterdotierten Bereich $\Delta_0(T=0 \text{ K})$ zu, obwohl T_c mit abnehmender Dotierung sinkt [mi98]. $\Delta_0(T=0 \text{ K})$ zeigt im unterdotierten Bereich den gleichen Verlauf wie die Übergangstemperatur zur Pseudogap-Phase T^* . Im überdotierten Bereich, wo sich der Verlauf der T^* Werte an den Verlauf der T_c Werte anschließt, paßt der Verlauf

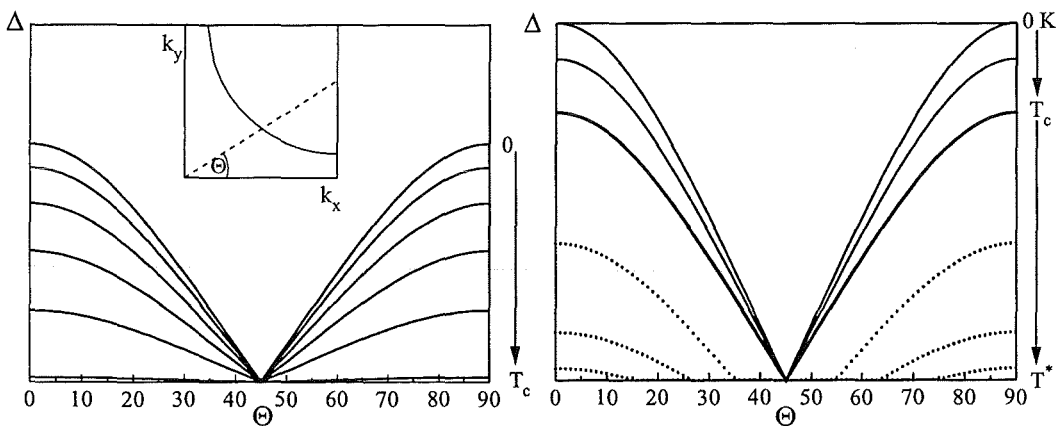


Abbildung 7.6a

Abbildung 7.6b

Entwicklung der winkelabhängigen Energielücke Δ mit der Temperatur. Der Inset zeigt im ersten Quadrant der Brillouin-Zone die Definition von Θ .

a) Im überdotierten Bereich (ohne Pseudogap-Phase) entsteht die Energielücke bei T_c im ganzen Winkelbereich, abgesehen von den Punkten bei $\Theta = 45^\circ$. Mit abnehmender Temperatur wächst Δ . Abbildung b) zeigt $\Delta(\Theta, T)$ im unterdotierten Bereich, wie es aus einer Interpretation der ARPES-Messungen [di97b][no97][ra97] folgt. Bei T^* entsteht die Energielücke zunächst in der Nähe von $\Theta = 0^\circ$ und $\Theta = 90^\circ$. Die entspricht der a- und b-Richtung. Mit abnehmender Temperatur wächst die Energielücke und der Bereich um $\Theta = 45^\circ$ mit $\Delta = 0$ wird kleiner. Bei der Temperatur, bei der der Bereich ohne Energielücke auf einen Punkt geschrumpft ist, findet der Übergang zur Supraleitung statt. Unterhalb von T_c wächst die Energielücke im ganzen Winkelbereich weiter an.

von $\Delta_0(T=0 \text{ K})$ zu T_c . Der nahtlose Übergang von der Anregungslücke der Pseudogap-Phase in die Anregungslücke der supraleitenden Phase, sowohl beim Abkühlen unterdotierter Proben, als auch bei Änderung der Dotierung, legt eine Verknüpfung von Supraleitung und Pseudogap nahe, wie z. B. im Szenario von Emery und Kivelson. Im folgenden wird in Anlehnung an dieses Phasenfluktuations-Modell ein allgemeines Szenario beschrieben, in dessen Rahmen die uniaxialen Druckexperimente interpretiert werden, ohne allerdings die Phasenfluktuationen und deren Ursache vorauszusetzen. Hierbei ist das Szenario von den bisher angeführten Erkenntnissen zum Phasendiagramm und den uniaxialen Druckexperimenten inspiriert.

7.4 Modell für das Phasendiagramm der HTSL

Für die Diskussion der uniaxialen Druckexperimente wird ein Modell verwendet, das das Phasendiagramm der lochdotierten HTSL beschreibt. Die Voraussetzungen und Annahmen, die dafür gemacht werden, sind in den folgenden sieben Punkten beschrieben. Dabei sind die Punkte 1 und 2 experimentell belegt. Punkt 3 ist Ausgangspunkt einer Vielzahl von Erklärungsversuchen für die Hoch- T_c Materialien. Punkt 4 ist eine naheliegende aber nicht zwingende Folgerung aus Punkt 3. Neuere ARPES-Untersuchungen sind mit Punkt 5, 6 und 7 konsistent.

1. Bei kleinen Dotierungen führt die antiferromagnetische Ordnung der Kupferspins zu einem isolierenden Grundzustand.
2. Ab einer kritischen Dotierung wird die langreichweitige dreidimensionale antiferromagnetische Ordnung zerstört. Es bleibt jedoch eine antiferromagnetische Nahordnung, deren Stärke mit zunehmender Dotierung abnimmt.
3. Die Bewegung von Ladungsträgern in einem Gitter mit antiferromagnetisch geordneten Kupferspins führt zu einer Elektron-Elektron (Loch-Loch)-Wechselwirkung mit d-Wellensymmetrie.
4. Die Stärke der Elektron-Elektron (Loch-Loch)-Wechselwirkung ist verknüpft mit der Stärke der antiferromagnetischen Nahordnung.
5. Die Elektron-Elektron (Loch-Loch)-Wechselwirkung führt zu einer Paarung der Elektronen. Die Paarung beginnt bei der Temperatur T^* .
6. Im überdotierten Bereich entwickelt sich bei derselben Temperatur auf der ganzen Fermifläche eine Energielücke, die d-Wellensymmetrie hat. Der Beginn der Paarung bedeutet auch den Übergang zur Supraleitung.
7. Im unterdotierten Bereich öffnet sich bei T^* die Energielücke erst auf einem Teil der Fermifläche. Mit sinkender Temperatur breitet sich der Bereich der

Fermifläche, in dem es eine Energielücke gibt, weiter aus. Sobald die ganze Fermifläche von der Energielücke betroffen ist, findet der Übergang zur Supraleitung statt.

Insbesondere Punkt 7 führt zu interessanten Interpretationen im Zusammenhang mit dem Phasenfluktuations-Modell von Emery und Kivelson [em95a][em95b][em97]. Hierbei geht man zunächst von einem Verschwinden der Energielücke auf einem Teil der Fermifläche aus. Quasiteilchen mit k -Werten, für die es eine Energielücke gibt, sind gepaart und könnten mit anderen Paaren in einen gemeinsamen Grundzustand kondensieren. Die Elektronen werden aber ständig in Zustände mit anderen k -Werten gestreut. Dabei erhalten sie auch k -Werte, für die es keine Energielücke gibt. Die Paare brechen auf und verlieren die Phaseninformation. Wenn von diesem Prozeß genügend Elektronen betroffen sind, wird die Phasenkohärenz so stark geschwächt, daß Phasenfluktuationen auftreten. Mit dieser Argumentation kann man die Phasenfluktuationen aus dem Verschwinden der Energielücke auf einem Teil der Fermifläche begründen und man behält als offene Frage, wodurch die Energielücke in der Nähe der (π, π) -Richtung in der Pseudogap-Phase unterdrückt wird.

Man kann aber auch umgekehrt argumentieren. Wenn man davon ausgeht, daß es Phasenfluktuationen gibt, so kann man, wie im folgenden beschrieben, aus der d -Wellensymmetrie der Energielücke begründen, warum die Energielücke in der Pseudogap-Phase auf einem Teil der Fermifläche verschwindet. Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen führt zu einer Energielücke, die d -Wellensymmetrie hat, d.h. es gibt Bereiche in der Brillouin-Zone, in denen die Energielücke verglichen mit thermischen Anregungen klein ist. Daß thermische Anregungen die Paare mit einer solch kleinen Energielücke nicht zerstören, wird durch die Phasenkohärenz mit Paaren aus anderen Bereichen der Brillouin-Zone, die eine größere Energielücke haben, verhindert. Kommt es nun zu Phasenfluktuationen, so verschwindet die Stabilisierung über die Phasenkohärenz und in den Bereichen, die ohne Phasenfluktuationen eine kleine Energielücke hätten, werden die Paare durch thermische Anregungen zerstört. Damit ist das Verschwinden der Energielücke in einem Bereich der Brillouin-Zone aus den Phasenfluktuationen zu erklären.

Das Szenario, das in Punkt 1.-7. aufgebaut wurde, ist sicher nicht das einzige, das mit den bisher gesammelten experimentellen Daten in Einklang steht. Es soll jedoch im weiteren die Basis bilden, um zu zeigen, wie die Ergebnisse von Druckexperimenten Hinweise bzw. Ansatzpunkte für die Lösung der offenen Fragen in diesem Szenario liefern können. Es sind dies im wesentlichen Fragen nach dem Mechanismus, der für die Bildung der Cooper-Paare verantwortlich ist und nach dem Zusammenhang der Supraleitung mit der Pseudogap-Phase.

Von experimenteller Seite können dabei empirische Zusammenhänge die Überlegungen in die richtige Richtung lenken. Das Phasendiagramm (Abbildung 7.1) ist

im Prinzip für alle lochdotierten Hoch- T_c -Materialien gültig, jedoch unterscheiden sich die Werte für T_{Neel} , T^* und T_c bei den unterschiedlichen Familien der Hoch- T_c -Materialien erheblich. Die Abhängigkeiten von T_{Neel} , T^* , und T_c von mikroskopischen Größen sind ein guter Hinweis für neue bzw. ein kritischer Test für bestehende Theorien. Neben einer Änderung der Zusammensetzung der Materialien ist die Änderung der Struktur durch Druck von besonderem Interesse. Die Anisotropie der Struktur (die Hoch- T_c -Materialien sind meist tetragonal oder orthorhombisch) verkompliziert die Interpretation der Druckexperimente, gibt aber auch die Möglichkeit, durch uniaxiale Druckexperimente zusätzliche Informationen zu gewinnen.

7.4.1 Konsequenzen für die $T_c(n_h)$ -Parabel

Bei allen Familien der Hoch- T_c -Materialien scheint T_c in etwa einer nach unten geöffneten Parabel zu folgen, wenn man jeweils nur einen Dotierungskanal (Sauerstoffgehalt, Kationersetzungen) benutzt. Für die untersuchten Hoch- T_c -Familien ergaben sich nach unten geöffnete Parabeln, deren Maxima für die verschiedenen Familien unterschiedlich sind, deren Fußpunkte, d.h. die Lochkonzentrationen bei denen T_c verschwindet, jedoch immer gleich sind. Normiert man diese Parabeln auf das jeweilige maximale T_c , so ergibt sich eine einheitliche $T_c(n_h)$ -Parabel [ta95], die bei der ersten Diskussion der Meßergebnisse verwendet wurde, um den untersuchten Proben eine Lochkonzentration zuzuordnen (vgl. Abbildung 3.6). Außerdem wurde diese Abhängigkeit benutzt, um den uniaxialen Druckeffekt in c-Richtung auf einen Ladungstransfer von den Ketten zu den Ebenen zurückzuführen.

Bei dem Szenario, das in den Punkten 1.-7. aufgebaut wurde, wird die Übergangstemperatur T_c zur Supraleitung im überdotierten Bereich durch die Abnahme von T^* bestimmt. Im unterdotierten Bereich sind andere Parameter für T_c verantwortlich. Die universelle Beschreibung mit der nach unten geöffneten Parabel würde dieses Szenario stark einschränken. Die T^* -Kurve im überdotierten Bereich müßte mit den gleichen Parametern skalieren, wie die T_c -Kurve im unterdotierten Bereich. Ob solch eine Annahme ernsthaft in Betracht gezogen werden muß, hängt zunächst davon ab, ob tatsächlich ein universeller parabolischer $T_c(n_h)$ -Verlauf existiert. Es ist deshalb notwendig, das Zustandekommen der Parabel aus [ta95] genauer zu betrachten.

Da der Fehler bei der Bestimmung der Übergangstemperatur, zumindest bei homogenen Proben, klein ist, ist es im wesentlichen die Bestimmung der Lochkonzentration, die die Fehlergrenzen der Parabel bestimmt. In [ta95] wurden die Lochkonzentrationen entweder mit Bindungs-Valenz-Summen (BVS) [al85][br78] berechnet oder aus Transportmessungen, vorwiegend Thermokraftmessungen und Halleffektmessungen, bestimmt. Die BVS-Berechnungen sind

eine Näherung, die vernünftige Ergebnisse in binären Verbindungen liefern, in denen die Bindungsabstände lediglich durch die an einer Bindung beteiligten Atome bestimmt werden. In den HTSL dagegen, werden die Bindungsabstände in ab-Richtung durch alle Ebenen der Schichtstruktur gemeinsam bestimmt. So wird z.B. die orthorhombische Verzerrung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ durch die Besetzung der Ketten bestimmt. Versucht man nun aus den Bindungslängen in der CuO_2 -Ebene auf die Valenz der Atome in dieser Ebene zu schließen, so wird dieses Ergebnis durch den Einfluß der anderen Ebenen verfälscht. Ein weiterer Kritikpunkt an BVS-Berechnungen ist, daß dabei keine Madelungpotentiale berücksichtigt werden, die in einer Schichtstruktur mit zwei Ladungsreservoirs (wie die 123-Verbindungen) wesentlichen Einfluß auf die Verteilung der Ladung zwischen den Reservoirs haben. BVS-Berechnungen sind deshalb nicht geeignet, um die Lochkonzentration in HTSL zu bestimmen [br89]. Aber auch die Bestimmung von Lochkonzentrationen aus Transportmessungen ist nicht unumstritten. Dabei wurden die Formeln für eine klassische Fermiflüssigkeit benutzt. Dies ist problematisch, da sich die HTSL ganz offensichtlich nicht allein im Rahmen einer Fermiflüssigkeitstheorie beschreiben lassen. Es sind zumindest Erweiterungen nötig, deren Parameter stark von der Ladungsträgerkonzentration abhängen. Ein letzter Kritikpunkt an der universellen Beschreibung der $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit ergibt sich aus der Beschreibung selbst. In dieser Auftragung passen die auf $T_{c,\text{max}}$ normierten Übergangstemperaturen aller untersuchten Substanzen im Rahmen des Meßfehlers auf eine Parabel. Im $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -System wurde zunächst nur der Sauerstoffgehalt variiert, um die Lochkonzentration einzustellen. Auf diese Weise erhält man für jeden Ca-Gehalt einen eigenen $T_{c,\text{max}}$ -Wert. Mit diesen $T_{c,\text{max}}$ -Werten erhält man eine Übereinstimmung mit der universellen Parabel, deren Maximum bei einer Lochkonzentration von 0.16 Löchern/Ebene liegt. Variiert man jedoch im $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -System bei festem Sauerstoffgehalt x den Ca-Gehalt y , so erhält man aus der Parabel und der $T_{c,\text{max}}(y)$ -Abhängigkeit [sc96a] eine neue Kurve, deren Maximum zu kleineren Lochkonzentrationen verschoben ist. Die Verschiebung ist zwar gering (von 0.16 auf etwa 0.15 bei einer Probe mit einem Sauerstoffgehalt von 0.7), sie zeigt jedoch, daß die universelle Beschreibung in sich nicht konsistent ist. Dies bedeutet, daß die Unsicherheiten, die bei der Bestimmung der $T_c(n_h)$ -Parabel mit diesen Methoden auftreten, so groß sind, daß man daraus keinen starren Zusammenhang zwischen den Übergangstemperaturen im unter- und überdotierten Bereich ableiten kann.

Trotz all dieser Probleme ist das Bild mit der umgekehrten Parabel nicht völlig nutzlos. Die Skalierung der Lochkonzentrationen ist zwar nicht exakt, aber der Zusammenhang zwischen den der $T_c(n_h)$ -Parabel zugrundeliegenden Lochkonzentrationen und den tatsächlichen Lochkonzentrationen sollte innerhalb einer Dotierungsreihe monoton sein. Daher sollten die T_c -Werte innerhalb einer Dotierungsreihe einer Kurve folgen, die einer nach unten geöffneten Parabel ähnelt, die aber nicht unbedingt symmetrisch sein muß. Die Kurve für verschiedene Familien

müssen nicht unbedingt aufeinander liegen. Sowohl die Position der Maxima als auch die der Fußpunkte können verschieden sein.

Die Zuordnung der Lochkonzentrationen, die bei der bisherigen Diskussion der Meßergebnisse vorgenommen wurde, gilt daher nur näherungsweise. Der Zusammenhang zwischen den berechneten Lochkonzentrationen und den tatsächlichen ist jedoch monoton, da alle Proben nur über einen Dotierungskanal dotiert wurden. Wie im Anhang noch dargelegt wird, sollte auch die berechnete Lochkonzentration der einzigen mit Kalzium dotierten Probe eine gute Näherung darstellen, da diese Probe im überdotierten Bereich liegt.

7.5 Diskussion der uniaxialen Druckeffekte

Im folgenden wird an Hand des Phasendiagramms der Einfluß uniaxialen Drucks auf T_c im $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System diskutiert. Dabei wird gezeigt, daß mindestens drei verschiedene Mechanismen für die T_c -Änderungen unter Druck verantwortlich sind, die durch eine Kombination der uniaxialen Druckeffekte weitgehend voneinander separiert werden können. In den drei folgenden Unterkapiteln werden diese drei Mechanismen behandelt. Nach einer Zusammenfassung der Ergebnisse folgt in einem weiteren Kapitel die Diskussion der Absenkung des Druckeffekts in der Ortho II-Phase.

7.5.1 Druckeffekt in c-Richtung

Der uniaxiale Druckeffekt in c-Richtung wurde in den vorigen Kapiteln auf einen Lochtransfer von den Ketten zu den Ebenen zurückgeführt. Die Herleitung des Ladungstransfers aus den Strukturänderungen ist in dem jetzt diskutierten Szenario immer noch gültig. Durch die Änderung der Lochkonzentration in der Ebene wird mit uniaxialen Druck in c-Richtung das Phasendiagramm durchlaufen. Wenn sich außer der Lochkonzentration keine weiteren Parameter ändern, die T_c und T^* beeinflussen, so wird mit uniaxialen Druck in c-Richtung die Steigung der $T_c(n_h)$ -Kurve abgefragt. Im Prinzip ließe sich mit uniaxialen Druck in c-Richtung auch die Steigung der $T^*(n_h)$ -Kurve abfragen, sofern eine T^* -Messung unter uniaxialen Druck mit ähnlicher Präzision wie eine T_c -Messung durchgeführt werden könnte. Daß uniaxialer Druck in c-Richtung zu Ladungstransfer führt, scheint nach der Argumentation von Kapitel 6 klar zu sein. Ob unter uniaxialen Druck in c-Richtung weitere Effekte eine Rolle spielen könnten, wird nach der Besprechung der anderen uniaxialen Druckeffekte diskutiert.

7.5.2 Druckeffekt durch gleichzeitigen Druck in a- und b-Richtung

Der Einfluß gleichzeitigen uniaxialen Drucks in a- und b-Richtung ließ sich, wie in Kapitel 6.2 gezeigt, nicht durch Ladungstransfer erklären. Eine Erklärung an Hand der universellen Parabel aus [ta95] war ebenfalls problematisch, denn der a+b Druckeffekt müßte auf eine Änderung des Parameters $T_{c,max}$ zurückgeführt werden. Die Experimente haben jedoch gezeigt, daß der a+b Druckeffekt in der Ortho I-Phase bei kleinen Dotierungen am größten ist und im überdotierten Bereich völlig verschwindet. Sowohl der Verlauf im unterdotierten Bereich als auch die Asymmetrie des a+b Druckeffekts zwischen unter- und überdotierten Proben läßt sich kaum durch eine Druckabhängigkeit des Parameters $T_{c,max}$ erklären.

Die Interpretation des Phasendiagramms in diesem Kapitel legt jedoch eine einfache Erklärung des a+b Druckeffektes nahe. Im überdotierten Bereich wird in diesem Modell die Übergangstemperatur T_c durch T^* bestimmt, während im unterdotierten Bereich eine andere Größe, die im folgenden Parameter X heißen soll, maßgebend ist. Diese Unterteilung entspricht den Annahmen 6. und 7. in Kapitel 7.4. Die Grenze zwischen den beiden Bereichen liegt bei der Dotierung, bei der die Pseudogap-Phase verschwindet und damit oberhalb der optimalen Dotierung. Zur Vereinfachung werden die Begriffe unter- und überdotiert jedoch weiterhin benutzt, um die beiden Bereiche zu bezeichnen.

Nimmt man an, daß der a+b Druckeffekt den Parameter X beeinflusst, so ist die hieraus resultierende Druckempfindlichkeit der Übergangstemperatur auf Grund des Phasendiagramms auf den unterdotierten Bereich begrenzt. Auch der Verlauf des a+b Druckeffekts im unterdotierten Bereich läßt sich aus dem Phasendiagramm erklären. In einer ersten Näherung nimmt man an, daß die Änderung des Parameters X durch a+b Druck für alle Proben ähnlich ist und daß die Differenz zwischen T^* und T_c als Maß für die Stärke der Unterdrückung der Supraleitung in der Pseudogap-Phase benutzt werden kann. Resultiert nun aus einer bestimmten Änderung ΔX für alle Proben eine vergleichbare, relative Änderung von $T^* - T_c$, so erhält man den maximalen Effekt auf T_c bei kleinen Dotierungen. Mit zunehmender Dotierung nimmt dieser Effekt wie $T^* - T_c$ ab, d.h. der a+b Druckeffekt ist etwa proportional zu $T^* - T_c$. Man erhält also eine Erklärung für den experimentell gefundenen Verlauf des a+b Druckeffekts aus dem Phasendiagramm (Abbildung 7.1). Es wäre wünschenswert, auch im Hinblick auf eine Theorie der HTSL, mehr über den Parameter X zu erfahren. Wenn man dieser Erklärung des a+b Druckeffekts folgt, so ist zu erwarten, in den Strukturänderungen unter a+b Druck Hinweise auf den Parameter X zu finden.

Die Diskussion der Strukturänderungen unter Druck (Kapitel 6.2) hat ergeben, daß bei a+b-Druck die relativen Atompositionen in der Elementarzelle in der Ortho I-Phase nur sehr wenig verändert werden. Im wesentlichen werden unter a+b Druck die a- und b-Achse verkürzt und die c-Achse verlängert. Die

Orthorhombizität, der Unterschied zwischen a- und b-Achsenlänge, nimmt nur wenig zu. Es ist nützlich die Größenordnungen dieser Veränderungen mit den T_c -Änderungen zu vergleichen. Deshalb sind die relativen Änderungen der Strukturparameter und die relative Änderung der Übergangstemperatur in Tabelle 7.1 aufgelistet.

Atompositionen	$5 \cdot 10^{-5} \text{ GPa}^{-1}$
Orthorhombizität	$3 \cdot 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$
a-Achse	10^{-3} GPa^{-1}
b-Achse	10^{-3} GPa^{-1}
c-Achse	$8 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$
T_c	bis zu $6 \cdot 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$

Tabelle 7.1

Relative Änderungen der Strukturparameter [lu92] und der Übergangstemperatur unter a+b Druck. Der Wert für die Atompositionen stellt einen Mittelwert dar. Die Werte für die verschiedenen Atompositionen variieren zwischen 10^{-5} und 10^{-4} GPa^{-1} .

Der Wert für die relative T_c -Änderung wurde für den maximalen a+b Druckeffekt berechnet, der bei einer Probe mit $T_c=70 \text{ K}$ bei etwa 4.5 K/GPa liegt.

Die relative T_c -Änderung unter a+b Druck übersteigt die Veränderungen der Gitterparameter um mehr als eine Größenordnung und die Veränderung der Atompositionen um drei Größenordnungen. Es ist naheliegend die stärksten strukturellen Veränderungen mit den T_c -Änderungen zu verknüpfen. Man kann die schwächeren Änderungen jedoch nicht ohne weitere Überlegungen ausschließen. Deshalb werden im folgenden die verschiedenen Strukturparameter einzeln diskutiert.

Wären die schwächeren Strukturänderungen, wie die Veränderung der Atompositionen und die Änderung der Orthorhombizität für die T_c -Änderungen verantwortlich, so müsste man sehr große T_c -Änderungen erhalten, wenn man diese Parameter stärker ändert. Uniaxialer Druck nur in a-Richtung führt qualitativ zu den gleichen Änderungen wie a+b Druck, bezüglich der Orthorhombizität und der Verschiebung der Atome innerhalb der Elementarzelle. Jedoch sind diese Veränderungen unter Druck in a-Richtung etwa dreimal so groß. Wenn solche Veränderungen für den a+b Druckeffekt verantwortlich wären, so müsste der Druckeffekt bei Druck in a-Richtung auch etwa dreimal so groß sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Der Druckeffekt in a-Richtung ist für die meisten Proben negativ und dort wo der a+b Effekt groß ist, vom Betrag vergleichbar oder kleiner. Damit kann die Änderung der Atompositionen innerhalb der Elementarzelle und die Veränderung der Orthorhombizität als Ursache für den a+b Druckeffekt ausgeschlossen werden. Somit bleibt nur noch die Änderung der Gitterparameter.

Wäre die Vergrößerung der c-Achse für den a+b Druckeffekt verantwortlich, so sollte die Asymmetrie des a+b Druckeffekts von unter- zu überdotiertem Bereich in noch stärkerem Maß beim Druckeffekt in c-Richtung zu sehen sein, da dort die c-Achse noch stärker verändert wird. Der c-Achsendruckeffekt lässt sich jedoch einheitlich im unter- und überdotierten Bereich durch Ladungstransfer beschreiben und zeigt keine Anzeichen eines solchen asymmetrischen Verhaltens.

Somit bleibt nur die gemeinsame Verkürzung der a- und der b-Achse, die als strukturelle Ursache für die Änderung der Übergangstemperatur in Frage kommen.

Um die Erkenntnis, daß die gemeinsame Verkürzung der a- und b-Achse die Übergangstemperatur im unterdotierten Bereich erhöht und damit den Parameter X beeinflusst, für eine Theorie der HTSL zu nutzen, ist es notwendig diese Strukturänderung in eine Änderung von elektronischen Eigenschaften zu übersetzen. Dabei sind die Fragen zu beantworten: welche Eigenschaften werden durch die Verkürzung der a- und der b-Achse beeinflusst werden, oder mit anderen Worten, was ist der Parameter X, und wie wird die relative Änderung der Gitterparameter in eine mehr als zehnmals so große relative Änderung der Übergangstemperatur übersetzt.

Die Auswirkungen der a+b Kompression kann man auf einfache Weise an den Parametern des Drei-Band-Hubbard-Modells diskutieren, die sehr eng mit der mikroskopischen Struktur verknüpft sind. Das Drei-Band-Hubbard-Modell (Abbildung 7.4) hängt von den Parametern U_{dd} , U_{pp} , Δ_{CT} , t_{pp} und t_{pd} ab. Der Einfluß von a+b Druck wird im folgenden für jeden Parameter diskutiert.

Die Coulombenergien für eine Doppelbesetzung im Kupfer 3d- bzw. den Sauerstoff 2p-Orbitalen U_{dd} und U_{pp} sollten bei einer Kompression der ab-Ebene leicht zunehmen, da der Raum für die in der Ebene liegenden Orbitale eingeschränkt wird, wodurch sich die Elektronen näher kommen und die Abstoßung zunimmt. Die Größe der Orbitale skaliert im extremsten Fall, d.h. wenn man keinen zusätzlichen Überlapp zuläßt, mit den Gitterparametern. U_{dd} und U_{pp} sollten sich daher maximal mit dem Kehrwert der Gitterparameter ändern, da diese Energien aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung auftreten. Die maximale relative Änderung ist also in der gleichen Größenordnung wie die Änderung der Gitterparameter ca. 10^{-3} /GPa. Der tatsächliche Wert dürfte jedoch wesentlich kleiner sein, da die Orbitale einer starken Kompression durch einen größeren Überlapp vermeiden können.

Die Ladungstransfer-Energie Δ_{CT} , d.h. die Lage des Sauerstoffbands bezüglich der Kupferbänder, wird im wesentlichen durch die Umgebung der Kupfer- und der Sauerstofforbitale bestimmt. Da die relativen Atompositionen sich nur wenig ändern, sollte sich Δ_{CT} ebenfalls nur wenig ändern.

Die Hüpfintegrale t_{pd} von Sauerstoff zu Kupfer und t_{pp} von Sauerstoff zu Sauerstoff hängen vom Überlapp der Orbitale ab. Betrachtet man den extremen Fall starrer Orbitale, so wächst der Überlapp mit abnehmender a- und b-Achsenlänge. Wenn der Überlapp gering ist, wie das bei den Hoch- T_c -Materialien der Fall ist, so wächst der Überlapp prozentual stärker als die Gitterparameter abnehmen. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 7.7 als geometrisches Analogon zwei Kreise,

die sich bereits mit 10 % ihrer Fläche überlappen. Eine relative Änderung des Abstands (a) der Mittelpunkte um 10^{-3} , führt zu einer relativen Änderung des Überlapps (A) um ca. 10^{-2} . Die prozentuale Zunahme nimmt mit zunehmendem Überlapp ab, d.h. die normierte Zunahme zeigt eine Tendenz zur Sättigung. Das Bild der überlappenden Kreise soll hier nur veranschaulichen, daß kleine Abstandsänderungen große relative Veränderungen des Überlapps der Orbitale bewirken können. Im Fall der CuO_2 -Ebenen überlappen die hantelförmigen d- und p-Orbitale der Kupfer- und Sauerstoffatome. Auch bei dieser Geometrie tritt bei starren Orbitalgeometrien ein solcher Verstärkungseffekt auf. Wie sich der Überlapp und die Hüpfintegrale tatsächlich ändern, kann man natürlich aus dem einfachen geometrischen Bild nicht berechnen. Die Orbitale bilden bindende und anti-bindende Zustände aus und ändern sicherlich ihre Form mit variierendem Abstand. Dies kann man nur mit Hilfe von quantenmechanischen Methoden berechnen.

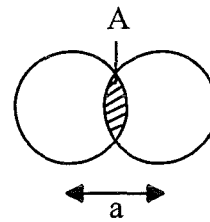


Abbildung 7.7 siehe Text

Festzuhalten ist jedoch für die weiteren Überlegungen, daß die Hüpfintegrale sehr sensibel auf die Bindungslänge reagieren und eine verstärkte Umsetzung einer kleinen Abstandsänderung in eine große T_c -Variation möglicherweise hier seine Ursache hat. Anzumerken ist noch, daß der Verstärkungseffekt für das direkte Sauerstoff-Sauerstoff-Hüpfen besonders groß sein könnte, da der Überlapp der Sauerstofforbitale sehr klein ist. Hinweise, daß der $a+b$ Druckeffekt ebenso wie dieser Effekt tatsächlich sättigt, sind möglicherweise in den Druckexperimenten von F. Hornung zu finden [ho98], in denen der $a+b$ Druckeffekt bei Drücken oberhalb von einigen GPa verschwindet.

Da die Auswirkungen auf U_{dp} , U_{pp} und Δ_{CT} , die bei einer gleichzeitigen Verkürzung der a - und der b -Achse zu erwarten sind, sehr klein sind und die zu erwartenden Veränderungen der Hüpfintegrale sehr groß, liegt die Vermutung nahe, daß die Hüpfintegrale für die T_c -Änderungen unter $a+b$ Druck verantwortlich sind, d.h. das Anwachsen der Hüpfintegrale durch einen größeren Überlapp unter $a+b$ Druck führt im unterdotierten Bereich zu einer T_c -Erhöhung.

Zusammen mit der zu Beginn gemachten Annahme, daß der $a+b$ Druckeffekt auf einer Änderung des Parameters X beruht, der im unterdotierten Bereich die Energielücke unterdrückt, kann man nun schließen, daß der Parameter X von den Hüpfintegralen abhängen muß.

Theorien, die T_c im unterdotierten Bereich aus mikroskopischen Größen berechnen, sollten diese Abhängigkeit reproduzieren. Gerade der Zusammenhang mit dem direkten Sauerstoff-Sauerstoff Hüpfen t_{pp} könnte hier von Interesse sein, da hier die größten Effekte zu erwarten sind und t_{pp} wesentlichen Einfluß auf die

Dispersion längs der (π, π) -Richtung hat, in der die Anregungslücke in der Pseudogap-Phase unterdrückt ist.

Im überdotierten Bereich verschwindet der a+b Druckeffekt nahezu. Dort wird T_c durch T^* bestimmt. Zumindest für den überdotierten Bereich kann man mit den gleichen Überlegungen, wie für den unterdotierten Bereich schließen, daß T^* nur schwach von den Hüpfintegralen abhängt. Aus dem kontinuierlichen Verlauf der T^* -Kurve ist zu erwarten, daß T^* im unterdotierten Bereich ebenfalls nur wenig von den Hüpfintegralen abhängt.

7.5.3 b-a Druckeffekt

Druck in nur eine der Achsenrichtungen der Ebene führt ebenfalls zu einer T_c -Änderung. Direkte Messungen dieses Effekts haben mit zwei Schwierigkeiten zu kämpfen. Man benötigt entzwillingte Proben, und die Einkristalle müssen in eine Richtung belastet werden, in der sie mechanisch weniger stabil sind, da die Ausdehnung der Proben in c-Richtung meist nur wenige 0.1 mm beträgt. Eine entzwillingte Probe, die in c-Richtung etwa 0.7 mm dick war, konnte im Rahmen dieser Arbeit sowohl in a- als auch in b-Richtung untersucht werden. Die Probe wies jedoch noch eine Restverzwillingung auf, so daß die gemessenen Werte von

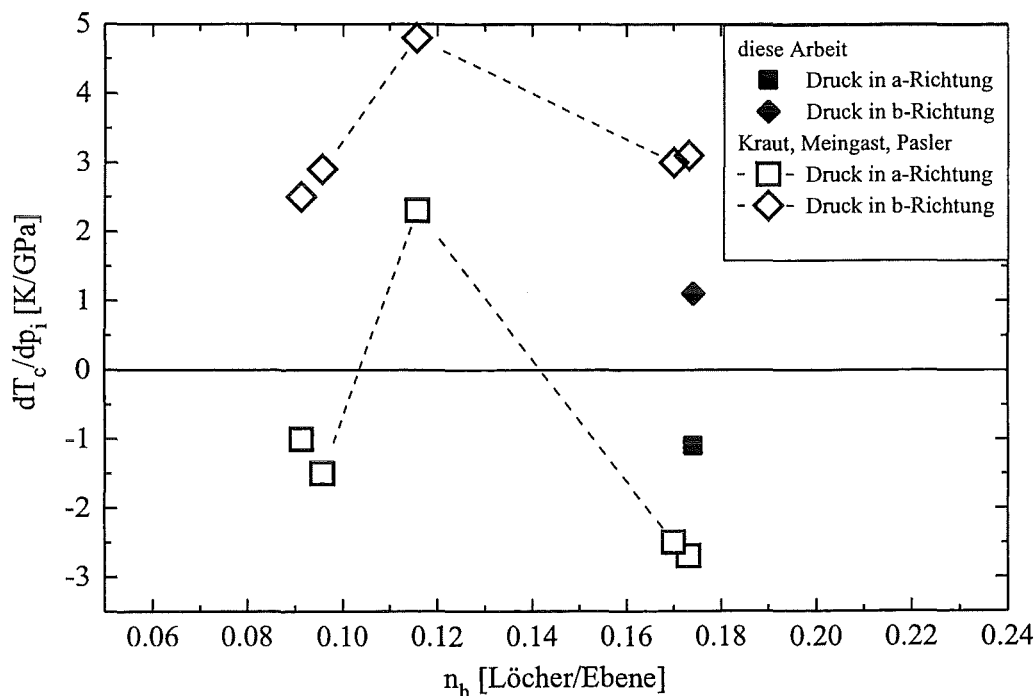


Abbildung 7.8

Uniaxialer Druckeffekt durch Druck in a-Richtung und uniaxialer Druckeffekt durch Druck in b-Richtung von $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ berechnet mit Hilfe des Ehrenfest-Theorems aus den Sprüngen in der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme [kr93][me96a][pa97]. Der Betrag der Werte, die in dieser Arbeit ermittelt wurden, ist zu klein, da die untersuchte Probe nicht vollständig entzwillingt war.

-1.1 K/GPa und +1.1 K/GPa für Druck in die a- bzw. in die b-Richtung vermutlich zu klein sind. Wie sich die Übergangstemperatur einer zum Teil verzwilligten Probe unter uniaxialem Druck in a- bzw. b-Richtung ändert ist nicht trivial. Eine Aufspaltung des Übergangs zur Supraleitung, die man naiverweise erwarten könnte, da in den verschiedenen Domänen einer verzwilligten Probe a- und b-Achsen parallel sind, wurde experimentell nicht beobachtet. Daher ist es kaum möglich, aus den Meßergebnissen den Einfluß der Verzwilligung herauszurechnen. Für die Diskussion werden deshalb die Werte für die uniaxialen Druckeffekte in a- bzw. b-Richtung verwendet, die mit Hilfe des Ehrenfest-Theorems aus den Sprüngen in der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme berechnet wurden. Abbildung 7.8 zeigt die Werte für eine Reihe von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Proben mit verschiedenen Sauerstoffgehalten. Der Auftrag der berechneten Druckeffekte erfolgt über der Lochkonzentration.

Da uniaxialer Druck nur in a-Richtungen oder nur in b-Richtung zu einer Verkürzung des Kristalls in die jeweilige Richtung führt, sollte ein solcher Druck genauso wie a+b Druck die Hüpfintegrals beeinflussen. Wenn die Veränderung der Hüpfintegrals der einzige Effekt wäre, der für eine Änderung der Übergangstemperatur verantwortlich ist, so würde man sowohl für den a- als auch den b-Druckeffekt positive Werte erwarten, die im überdotierten Bereich verschwinden. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn man findet auch im überdotierten Bereich große Druckeffekte. Der a-Druckeffekt ist bis auf einen Wert sogar negativ. Dies deutet darauf hin, daß unter Druck in nur eine der beiden Achsenrichtungen die Übergangstemperatur nicht nur durch die Zunahme der Hüpfintegrals geändert wird. Es gibt also mindestens zwei Mechanismen, die unter Druck in a- oder b-Richtung für die T_c -Änderungen verantwortlich sind.

Die beiden Effekte lassen sich jedoch möglicherweise trennen. Die größte strukturelle Änderung unter a+b Druck ist eine isotrope Verringerung der ab-Fläche, da sich a- und b-Achse etwa gleich stark verkürzen. Im Gegensatz dazu ändern sich unter uniaxialen Druck in nur eine der beiden Richtungen neben der Größe der ab-Fläche auch die Orthorhombizität und die relativen Atompositionen innerhalb der Elementarzelle (Abbildung 7.9a,b). Den Effekt durch die Verkleinerung der ab-Fläche, kann man aber weitgehend herausrechnen, wenn man die beiden Druckeffekte von einander subtrahiert. Um ein positives Vorzeichen zu erhalten wird von dem Druckeffekt in b-Richtung der Druckeffekt in a-Richtung abgezogen. Dies entspricht einem Experiment bei dem man in b-Richtung drückt und in a-Richtung mit dem gleichen Druck (Zug) zieht. Im folgenden soll dies b-a Druck heißen. Dies ist experimentell zwar nicht umsetzbar, aber diese Größe ist vor allem deshalb interessant, da unter b-a Druck die ab-Fläche etwa erhalten bleibt. Dadurch könnten die für a+b Druck diskutierten Veränderungen der Hüpfintegrals, die mit der Verkleinerung der ab-Fläche verbunden sind, zum größten Teil verschwinden. Dies ist für t_{pd} , das durch den Überlapp von Kupfer- und Sauerstofforbitalen bestimmt wird (siehe Abbildung 7.4), nicht streng erfüllt. Da unter b-a Druck der

Kupfer-Sauerstoff-Abstand in b-Richtung ab und in a-Richtung zunimmt, nimmt t_{pd} in b-Richtung zu und in a-Richtung ab. Der Mittelwert bleibt jedoch etwa gleich. t_{pp} wird durch den Abstand benachbarter Sauerstoffe bestimmt. Dies ist die Hälfte der Flächendiagonale, die sich unter b-a Druck jedoch nur wenig ändert. Somit sollte auch t_{pp} nur wenig variieren. Der Mechanismus, der für die T_c -Änderungen unter a+b Druck verantwortlich ist, sollte deshalb bei b-a Druck kaum eine Rolle spielen. Der b-a Druckeffekt sollte demnach im wesentlichen durch einen anderen Mechanismus bestimmt sein, als der a+b Druckeffekt. Um Hinweise auf diesen Mechanismus zu erhalten, werden wieder die strukturellen Änderungen unter b-a Druck diskutiert.

Die strukturellen Änderungen, die unter b-a Druckeffekt auftreten, sind eine starke Abnahme der Orthorhombizität und die Veränderung der relativen Atompositionen innerhalb der Elementarzelle, wie in Abbildung 7.9c dargestellt. Unter b-a Druck treten die stärksten Veränderungen der Atompositionen durch eine gemeinsame Verlagerung des Apex-Sauerstoffatoms und des Bariumatoms von Kette in Richtung Ebene auf.

Da diese Atompositionen für das Gleichgewicht der Löcher zwischen Kette und Ebene verantwortlich sind, muß zunächst die Frage beantwortet werden, ob es unter b-a Druck zu einem Ladungstransfer von Kette zu Ebene kommt. Analog der Diskussion des Ladungstransfers bei uniaxialen Druck in c-Richtung kann man aus der Verschiebung des negativ geladenen Apex-Sauerstoffatoms in Richtung Kette auf einen Lochtransfer von Kette in Richtung Ebene schließen, während die Verschiebung des positiv geladenen Bariumatoms in Richtung Ebene jedoch einen Lochtransfer von Ebene in Richtung Kette bewirkt. Damit hat man hier zwei gegenläufige Effekte, die sich zumindest zum Teil kompensieren.

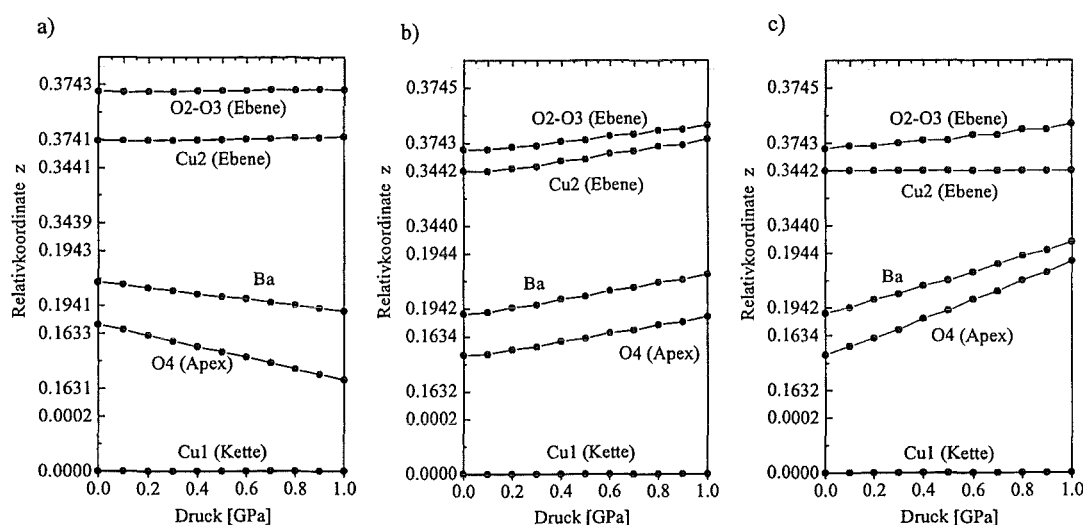


Abbildung 7.9

Aus einem ionischen Modell berechnete relative Atompositionen von YBa₂Cu₃O₇ unter uniaxialen Druck in a) a-Richtung, b) b-Richtung und c) bei positivem Druck in b-Richtung und Zug in a-Richtung [lu92].

Bandstrukturrechnungen von W.E. Pickett [pi97] ergeben, daß bei uniaxialen Druck in a- oder b-Richtung kein Ladungstransfer zwischen Kette und Ebene auftritt, was die einfachen Überlegungen mit den Apex-Sauerstoffatomen und den Bariumatomen bestätigt.

Die gemeinsame Verschiebung von dem Apex-Sauerstoffatom und dem Bariumatom in Richtung Ebene bewirkt jedoch einen anderen Effekt, auf den bereits Pickett hingewiesen hat. Da das positiv geladene Bariumatom näher an den Ebenen-Sauerstoffatomen ist als am Ebenen-Kupferatom und das negativ geladene Apex-Sauerstoffatom näher am Ebenen-Kupferatom als an den Ebenen-Sauerstoffatomen, kommt es zu einer Veränderung der Differenz der Madelungenergien am Ebenen-Kupferatom und am Ebenen-Sauerstoffatom. Der Sauerstoffplatz wird aus Sicht eines Elektrons energetisch günstiger, während der Kupferplatz ungünstiger wird. Im Bild des Ladungstransfer Isolators rückt das Sauerstoffband näher an das untere Hubbard-Band, d.h. Δ_{CT} wird größer (Abbildung 7.10). Pickett berechnet eine Änderung der Madelungenergien von etwa 0.02 eV/GPa. Dies entspricht bei einer Ladungstransferenergie von $\Delta_{CT}=4$ eV einer Zunahme von 0.5%/GPa.

Die restlichen Parameter des Drei-Band-Hubbard-Modells sind die Doppelbesetzungsenergien U_d und U_p . U_p eines Sauerstoffatoms längs der b-Achse nimmt unter b-a Druck zu und U_p eines Sauerstoffatoms längs der a-Achse nimmt ab. U_d könnte in etwa gleich bleiben, da das d-Orbital in der einen Richtung gestaucht wird, während es in der anderen Richtung mehr Platz erhält. Die Größe der Änderung der Energien U ist wiederum schwer abzuschätzen. Die relative Änderung darf die relative Änderung der Gitterparameter nicht übersteigen. Vermutlich ist die tatsächliche Änderung der U jedoch wesentlich kleiner, da die Orbitale anstatt sich stark zu deformieren, ihren Überlapp mit den Nachbarorbitalen ändern. Die größten Änderungen unter b-a Druck sind damit die Änderung der Orthorhombizität, die bei einem Druck von 1 GPa bereits auf weniger als die Hälfte reduziert wird, und die Änderung der Ladungstransferenergie.

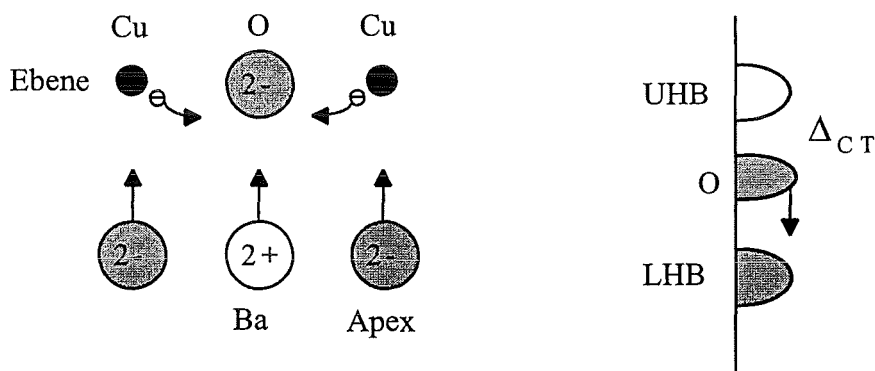


Abbildung 7.10

Bei b-a Druck wird, auf Grund der gleichzeitigen Verschiebung von Apex und Barium in Richtung Ebene, die links skizziert ist, im Drei-Band-Bild das Sauerstoff-Band gegenüber den Kupferbändern (LHB und UHB) in der Ebene energetisch abgesenkt.

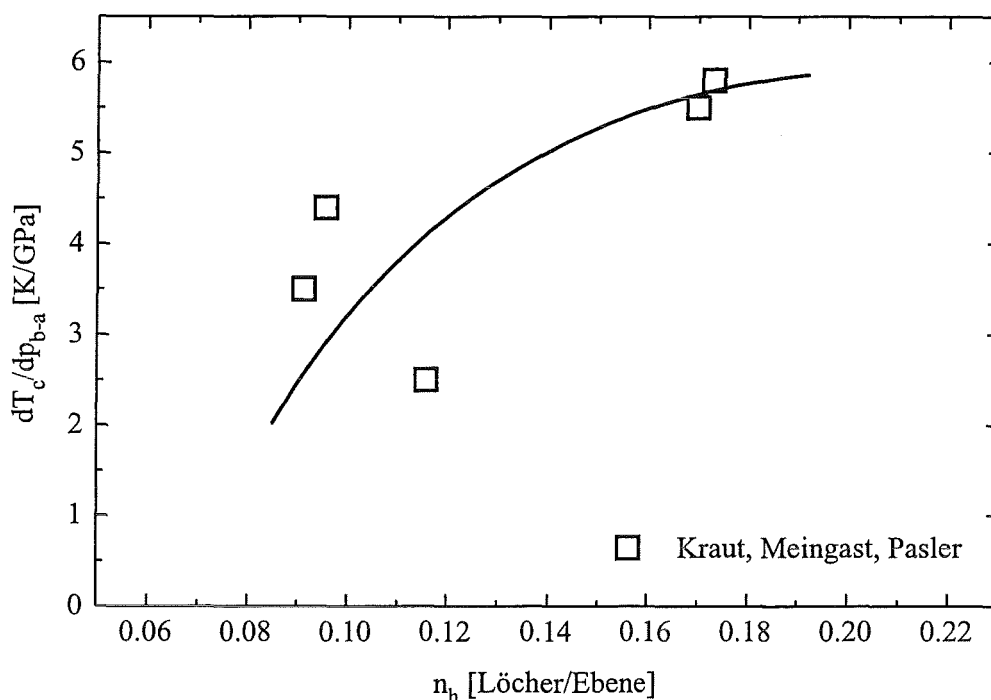


Abbildung 7.11

b-a Druckeffekte berechnet aus den uniaxialen Druckeffekten in Abbildung 7.8

[kr93][me96a][pa97].

Abbildung 7.11 zeigt den b-a Druckeffekt. Es fällt auf, daß der Effekt zum überdotierten Bereich hin zunimmt. Dort wird T_c durch T^* bestimmt. Dies bedeutet, daß der b-a Druckeffekt im Gegensatz zum a+b Druckeffekt T^* beeinflusst. Hieraus kann man wiederum schließen, daß die unter b-a Druck beeinflussten Parameter, d.h. die Orthorhombizität oder die Ladungstransferenergie, einen Einfluß auf T^* haben sollten.

Aus den Ergebnissen des a+b Druckeffektes weiß man, wie weiter oben diskutiert, daß T^* nur wenig von den Hüpfintegralen abhängen sollte. Dies schränkt die möglichen Theorien für eine Erklärung von T^* bzw. von T_c im überdotierten Bereich erheblich ein.

Die Aussagen des b-a Druckeffekts im unterdotierten Bereich sind erheblich schwächer. Die mit Hilfe des Ehrenfest-Theorems berechneten Werte der uniaxialen Druckeffekte sind dort mit einem größeren Fehlerbalken behaftet, da die für die Berechnung benötigten Sprünge in der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme mit kleiner werdender Dotierung stark abnehmen. Direkte Messung der uniaxialen a- und b-Druckeffekte an unterdotierten Proben sind hier wünschenswert. Abgesehen davon wird die Erklärung des b-a Druckeffekts dadurch erschwert, daß es im unterdotierten Bereich einen weiteren Parameter gibt, der die Differenz zwischen T^* und T_c bestimmt. Man kann aus den bisherigen Überlegungen nicht schließen, ob b-a Druck auf diesen Parameter X hier einen Einfluß hat.

Geht man jedoch davon aus, daß durch b-a Druck im ganzen Dotierungsbereich nur T^* geändert wird, da sich unter b-a Druck die ab-Fläche nicht ändert, so bietet sich eine Erklärung des in Abbildung 7.11 angedeuteten Verlaufs des b-a Druckeffekts an. Dazu muß man einen Zusammenhang zwischen T_c und T^* annehmen. In dem bisher diskutierten Szenario sollte sich T_c aus einer Funktion ergeben die von T^* und X abhängt.

In einem einfachen Ansatz könnte man T_c als Produkt von T^* und einer Funktion ansetzt, die von X abhängt: $T_c = f(X, n_h) \cdot T^*(n_h)$. Um den Verlauf von T_c und T^* im Phasendiagramm (Abbildung 7.1) zu reproduzieren muß $f(X, n_h)$ bei kleinen Dotierungen ähnlichen wie T_c stark ansteigen und für große Dotierungen gegen eins streben. Eine Änderung von T^* durch b-a Druck um einen konstanten Betrag würde bei einem solchen Zusammenhang zu einer T_c -Änderung führen, die im wesentlichen zu $f(X, n_h)$ proportional ist. In diesem Bild erhält man einen b-a Druckeffekt, der für kleine Dotierungen klein ist, mit zunehmender Dotierung schnell anwächst und für große Dotierungen einem konstanten Wert zustrebt, der der Änderung von T^* unter b-a Druck entspricht (Abbildung 7.12c). Nimmt man dagegen an, daß unter b-a Druck die relative Änderung von T^* konstant ist, so erhält man in diesem Fall ein Verhalten des b-a Druckeffekts, das im unterdotierten Bereich dem ersten Fall gleicht. Im überdotierten Bereich nimmt der Effekt wieder ab, da die absolute Änderung von T^* mit zunehmender Dotierung abnimmt. Der Verlauf des b-a Druckeffekts sollte in diesem Fall dem Verlauf der $T_c(n_h)$ -Parabel gleichen.

Im unterdotierten Bereich ergeben beide Szenarien einen ähnlichen Verlauf, der im Rahmen der recht großen Unsicherheit der experimentellen Daten mit diesen übereinstimmt. Da im überdotierten Bereich, in dem sich die beiden Szenarien im wesentlichen unterscheiden, experimentelle Daten fehlen, ist es hier nicht möglich zwischen den beiden Szenarien zu entscheiden. In Abbildung 7.12c ist der Fall einer konstanten T^* -Änderung angedeutet.

7.5.4 Weitere Beiträge zum Druckeffekt in c-Richtung

Bei der Diskussion des uniaxialen Druckeffekts in c-Richtung in Kapitel 6, wurden nur die Folgen eines Ladungstransfers berücksichtigt, die sich aus der Änderung der relativen Positionen des Apex-Sauerstoffatoms und des Bariumatoms ergaben. Die Änderungen der anderen Strukturparameter wurden nicht berücksichtigt, da die Auswirkungen nicht bekannt waren. Dies wird nun mit Hilfe der für den a+b Druckeffekt und den b-a Druckeffekt gemachten Interpretationen nachgeholt. Der Effekt durch Ladungstransfer muß immer noch vorhanden sein, es könnte jedoch noch ein zusätzlicher Effekt auftreten.

Da bei Druck in c-Richtung die a- und die b-Achse länger werden, sollte bei c-Achsendruck zusätzlich zur T_c -Änderung durch Ladungstransfer im unterdotierten Bereich eine T_c Absenkung auftreten, die einem negativen a+b-Druck entspricht. Beiträge durch b-a Druckeffekte dürften vernachlässigbar sein, da die Orthorhombizität nur um 3 %/GPa zunimmt und Apex- und Bariumatome in entgegengesetzte Richtungen verschoben werden.

Der zusätzliche negative Effekt durch die Vergrößerung der ab-Fläche bedeutet, daß die aus dem Auftrag des uniaxialen c-Druckeffekts in Abbildung 6.4 bestimmten Ladungstransferwerte zu klein sind. Man kann aus der Vergrößerung der ab-Fläche die Korrektur abschätzen. Die Änderung der ab-Fläche entspricht bei einem uniaxialen Druck in c-Richtung von 1 GPa ungefähr einem negativen a+b Druck von 0.25 GPa. Bei einer Probe, bei der der uniaxiale Druckeffekt in c-Richtung und der a+b Druckeffekt maximal sind, sind die experimentell bestimmten Werte für den c-Achsen-Druckeffekt etwa 3.5 K/GPa und für den a+b Druckeffekt etwa 4 K/GPa. Berücksichtigt man die Ausdehnung der ab-Ebene, so ergibt sich somit für den Druckeffekt durch Ladungstransfer bei Kompression der c-Achse ein Wert von etwa 4.5 K/GPa. Für den Ladungstransfer erhält man etwa $4 \cdot 10^{-3}$ Löcher/GPa statt $3 \cdot 10^{-3}$ Löcher/GPa. In dem Maß wie der a+b Druckeffekt mit zunehmender Dotierung verschwindet, nimmt diese Korrektur zum Ladungstransfer ab und verschwindet im überdotierten Bereich. Aus dem linearen Verlauf des uniaxialen Druckeffekts in c-Richtung (Abbildung 6.4) ergibt sich daher eine Zunahme des Ladungstransfers mit abnehmendem Sauerstoffgehalt. Dies ließe sich durch die Zunahme der Kompressibilität mit abnehmendem Sauerstoffgehalt erklären.

Abschließend läßt sich sagen, daß die T_c -Änderungen in der Ortho I-Phase unter uniaxialen Druck in c-Richtung durch den Ladungstransfer von den Ketten zu den Ebenen dominiert werden. Lediglich im unterdotierten Bereich ergibt sich durch die Vergrößerung der ab-Fläche ein kleiner zusätzlicher negativer Einfluß auf T_c , der mit abnehmender Lochkonzentration zunimmt.

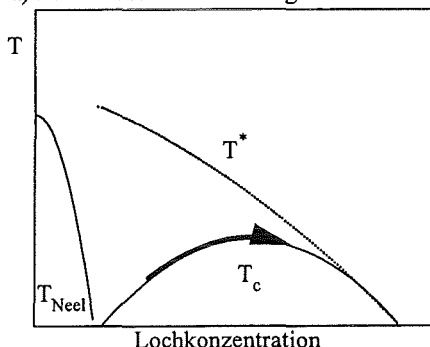
7.5.5 Zusammenfassung der uniaxialen Druckeffekte in der Ortho I Phase

Die Interpretation der uniaxialen Druckeffekte für Proben in der Ortho I-Phase wird an Hand des Phasendiagramms in Abbildung 7.12a-c zusammengefaßt. Abbildung 7.12a soll den Einfluß uniaxialen Drucks in c-Richtung veranschaulichen. Von einem kleinem zusätzlichen Effekt im unterdotierten Bereich durch die Vergrößerung der ab-Fläche abgesehen, bewirkt uniaxialer Druck in c-Richtung im wesentlichen einen Ladungstransfer von den Ketten zu den Ebenen, so daß die $T_c(n_h)$ -Kurve durchlaufen wird. Die Abhängigkeit des uniaxialen Druckeffekts in c-Richtung von der Lochkonzentration ist hauptsächlich geprägt durch die Steigung der $T_c(n_h)$ -Kurve.

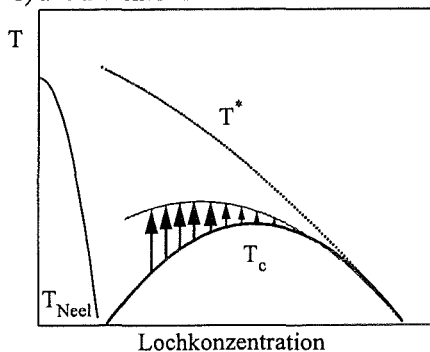
Bei gleichzeitigem Druck in a- und b-Richtung (Abbildung 7.12b) wird in dem diskutierten Szenario die Unterdrückung der Anregungslücke in der Pseudogap-Phase abgeschwächt. Dies resultiert vermutlich aus einem stärkeren Überlapp der Orbitale in der Ebene. Durch diesen Effekt wird die Differenz zwischen T^* und T_c verringert. Dadurch ergibt sich im unterdotierten Bereich ein positiver Druckeffekt, der im überdotierten Bereich mit der Pseudogap-Phase verschwindet. a+b Druck hat vermutlich keinen Einfluß auf die obere Phasengrenze T^* der Pseudogap-Phase.

Abbildung 7.12c zeigt den uniaxialen Druckeffekt in b-Richtung, von dem der uniaxiale Druckeffekt in a-Richtung abgezogen wurde. Unter b-a Druck ändert sich die Größe der ab-Fläche nicht, so daß der Mechanismus, der für den a+b Druckeffekt verantwortlich ist, hier möglicherweise keine Rolle spielt. b-a Druck ändert im wesentlichen die Orthorhombizität und die Ladungstransferenergie Δ_{CT} . T_c wird im ganzen Dotierungsbereich durch b-a Druck vergrößert. Dies ist im Rahmen dieser Interpretation zumindest im überdotierten Bereich auf eine Erhöhung von T^* zurückzuführen. Ob im unterdotierten Bereich der Unterschied zwischen T^* und T_c beeinflußt wird,

a) Druckeffekt in c-Richtung



b) a+b Druckeffekt



c) b-a Druckeffekt

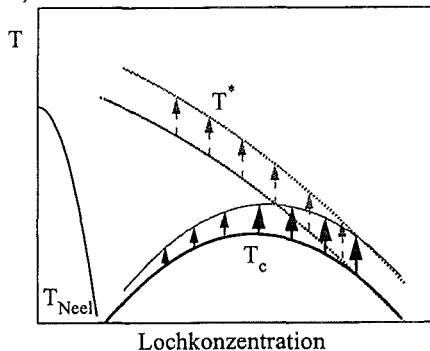


Abbildung 7.12
Zusammenfassung der Auswirkungen uniaxialen Druckes auf das Phasendiagramm.

ist nicht klar. Eine annähernd konstante Erhöhung von T^* im gesamten Dotierungsbereich, könnte zu einem leichten Abfall des b-a Druckeffekts zu kleineren Dotierungen führen, wie es sich aus den vorhandenen thermischen Ausdehnungsdaten andeutet.

7.5.6 Die Ortho II-Phase

Im vorigen Kapitel wurden die uniaxialen Druckeffekte, die im $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ System in der Ortho I-Phase auftreten, an Hand des Phasendiagramms interpretiert. Eine Erklärung des Abfalls der uniaxialen Druckeffekte für Sauerstoffgehalte kleiner als 6.7 steht noch aus.

In der Ortho II-Phase bei Sauerstoffgehalten kleiner als 0.7 füllen die Sauerstoffatome in der Kettenebene die Ketten nicht mehr gleichmäßig. Es wird jede zweite Kette nahezu vollständig gefüllt, während die dazwischen liegenden Ketten leer bleiben. Dadurch bildet sich eine Überstruktur in Richtung der a-Achse aus. Diese Überstruktur zeigt sich jedoch nicht nur in der Kettenebene, sondern auch in den Positionen der anderen Atome in der Elementarzelle. So sind die Apex-Sauerstoffatome über einer vollen Kette näher an den CuO_2 -Ebenen als die Apex-Sauerstoffatome über einer leeren Kette. Die Bariumatome sitzen nicht mittig über einer CuO_2 -Fläche, sondern sind in Richtung voller Ketten verschoben. Die Auswirkung auf die Positionen der Kupfer- und Sauerstoffatome in der CuO_2 -Ebene sind wesentlich kleiner. Jedoch wird über die Apex-Sauerstoff- und die Bariumatome die Überstruktur in der Kettenebene auch in der CuO_2 -Ebene spürbar. Dies wird in den veränderten Madelungenergien für die Kupfer- und Sauerstoffplätze in der Ebene deutlich.

Für den uniaxialen Druckeffekt in c-Richtung wurde bereits bei der ersten Diskussion in Kapitel 6 darauf hingewiesen, daß diese Überstruktur dazu führen kann, daß unter uniaxialen Druck in c-Richtung in der Ortho II-Phase möglicherweise weniger Löcher von Kette zu Ebene transferiert werden. Daneben ist noch ein weiterer Effekt zu berücksichtigen, der alle uniaxialen Druckeffekte betrifft. Der Einfluß der Überstruktur auf die CuO_2 -Ebene wird durch Druck verändert. Uniaxialer Druck in c-Richtung bringt die CuO_2 -Ebene näher an die Barium-Apex-Ebene und die Kettenebene, so daß die CuO_2 -Ebene die Überstruktur stärker spürt. Uniaxialer Druck in b-Richtung sollte die Überstruktur in der Barium-Apex-Ebene verstärken, da die Sauerstoffatome über den vollen Ketten näher an die CuO_2 -Ebene rücken, während die Apex-Sauerstoffatome über den leeren Ketten ihre Positionen nur wenig verändern. Dieser Effekt sollte auch bei a+b Druck auftreten.

Die Überstruktur bedeutet eine Verdopplung der Elementarzelle und eine Halbierung der Brillouin-Zone in a-Richtung. In einem einfachen Bandbild führt eine

solche Halbierung der Brillouin-Zone zu einer zusätzlichen Bandlücke. Abbildung 7.13a zeigt den $E(k)$ -Zusammenhang des Ebenen-Valenzbands nach einem Tight-Binding-Ansatz, mit dem man die typischen Fermiflächen reproduzieren kann. In Abbildung 7.13b ist eine zusätzliche Bandlücke bei $(\pi/2, x)$ eingefügt. Abbildung 7.14 zeigt die zugehörigen Fermiflächen. Die verschiedenen Linien entsprechen verschiedenen Dotierungen. Man erkennt, daß die zusätzliche Bandlücke zu einer Deformation der Fermifläche in der Nähe der (π, π) -Richtung führt. Dieser Effekt ergibt sich ebenfalls, wenn auch weniger deutlich, wenn man statt der Bandlücke eine Deformation der Bänder bei $(\pi/2, x)$ einfügt, was für die

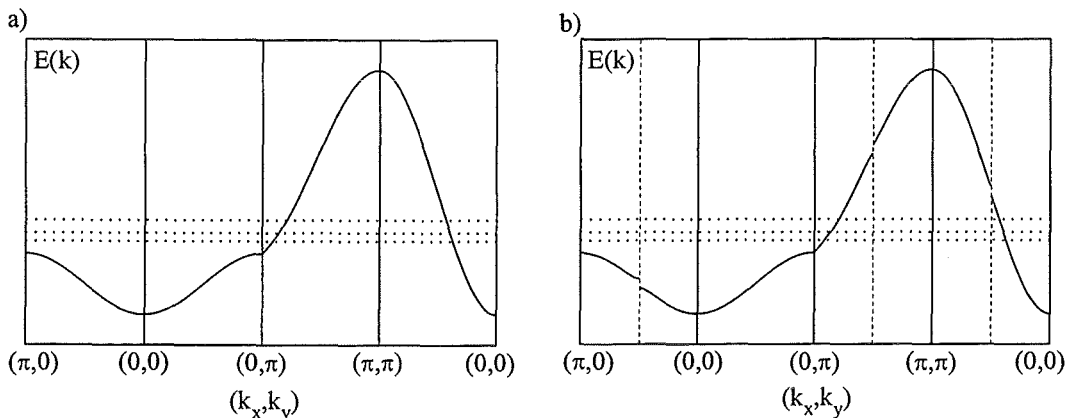


Abbildung 7.13

$E(k)$ -Zusammenhang des Ebenen-Valenzbands nach einem Tight-Binding-Ansatz

a) Ortho I-Phase b) Ortho II-Phase. Für die Ortho II-Phase wurde angenommen, daß die Überstruktur durch die sich abwechselnden vollen und leeren Ketten zu einer Bandlücke bei $(\pi/2, x)$ führt. Die gepunkteten Linien sind die Fermienergien, die verwendet wurden, um die Fermiflächen in Abbildung 7.14 zu berechnen. Die Fermienergien entsprechen bei diesen $E(k)$ -Zusammenhängen Dotierungen von 0.05, 0.16 und 0.27 Löchern/Ebene.

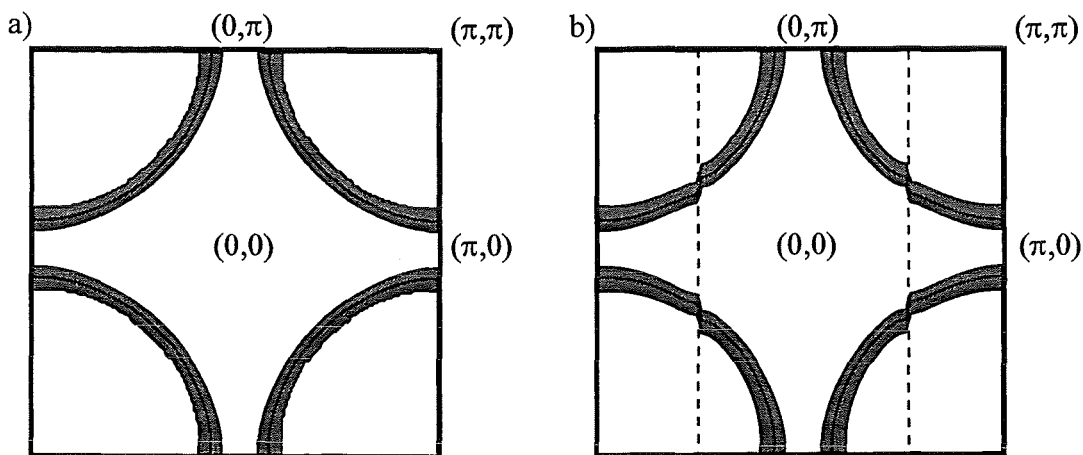


Abbildung 7.14a

Abbildung 7.14b

Fermiflächen aus den $E(k)$ -Abhängigkeiten in Abbildung 7.12.

a) Ortho I-Phase b) Ortho II-Phase. Gestrichelt ist die halbierte Brillouin-Zone eingezeichnet, die einer Verdopplung der Elementarzelle in a -Richtung entspricht. Der graue Bereich entspricht einer Variation der Lochkonzentration zwischen 0.05 und 0.27 Löchern/Ebene, wenn man den $E(k)$ -Zusammenhang unabhängig von der Lochkonzentration annimmt. Die durchgezogenen Fermiflächen entsprechen den Fermienergien, die in Abbildung 7.13 gepunktet eingezeichnet sind.

Auswirkung der Überstruktur auf die CuO_2 -Ebene vermutlich realistischer ist. Bisher konnten noch keine experimentellen Hinweise auf eine solche Deformation gefunden werden. Dies ist verständlich, da die zu erwartenden Änderungen der Bandstruktur in der Größenordnung der Auflösung von ARPES-Untersuchungen sind.

Die Deformation der Fermifläche könnte eine zusätzliche Schwächung der Paare mit k -Werten in der Nachbarschaft der (π, π) -Richtung bewirken. Auf diese Weise kann eine Zunahme der Überstruktur die Unterdrückung der Energielücke in der Pseudogap-Phase verstärken und die Übergangstemperatur zur Supraleitung absenken. Somit würde eine Verstärkung der Überstruktur durch Druck zu einem zusätzlichen negativen Druckeffekt führen. Dieser zusätzliche negative Druckeffekt könnte die Ursache für den abrupten Abfall des $a+b$ Druckeffekts beim Übergang in die Ortho II-Phase sein. Derselbe Effekt könnte auch zu dem Abfall des uniaxialen Druckeffekts in c -Richtung beitragen.

8 Zusammenfassung

Die Übergangstemperatur der Hoch- T_c -Supraleiter wird in besonderem Maß von Eigenarten der Struktur und des Elektronensystems bestimmt. Zur Zeit existiert noch keine allgemein anerkannte Theorie, die in der Lage ist, die Zusammenhänge zu beschreiben. Aufgrund der strukturellen Anisotropie ist es im $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -System möglich durch die Wahl einer uniaxialen Druckrichtung, unterschiedliche strukturelle und elektronische Parameter zu verändern und damit deren Einfluß auf die Supraleitung zu untersuchen.

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurde eine Apparatur entworfen und aufgebaut, mit der die Übergangstemperatur T_c zur Supraleitung von keramischen Hoch- T_c -Einkristallen unter uniaxialem Druck untersucht werden kann. Insbesondere wurde im $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System der Einfluß von uniaxialem Druck in c -Richtung auf die Übergangstemperatur systematisch untersucht.

Mit Hilfe von berechneten Strukturänderungen unter Druck, den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten und aus Messungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten berechneten Druckeffekten ist versucht worden, Parameter zu finden, die die Übergangstemperatur zur Supraleitung beeinflussen. Im Rahmen einer Interpretation des $T(n_h)$ -Phasendiagramms wurden drei unterschiedliche Mechanismen, die zu T_c -Änderungen führen, separiert und die dafür verantwortlichen strukturellen Änderungen diskutiert.

In der Ortho I-Phase wurde eine lineare Abhängigkeit des c -Achsen-Druckeffekts von der Lochdotierung der CuO_2 -Ebenen gefunden. Diese Abhängigkeit läßt sich auf einen Lochtransfer von den CuO -Ketten zu den CuO_2 -Ebenen zurückführen, der hauptsächlich durch die druckinduzierte Verschiebung der Apex-Sauerstoff- und Bariumatome zustande kommt. Der uniaxiale Druckeffekt in c -Richtung spiegelt die Ableitung der $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit wider. In der Ortho II-Phase ist der uniaxiale Druckeffekt in c -Richtung reduziert, wofür in erster Linie die Überstruktur in dieser Phase verantwortlich ist, die zu einer Reduktion des Ladungstransfers führt.

Der Vergleich des uniaxialen Druckeffekts in c -Richtung mit dem hydrostatischen Druckeffekt liefert das Verhalten der Übergangstemperatur bei Kompression der CuO_2 -Ebenen. In der Ortho I-Phase ist dieser $a+b$ Druckeffekt für kleine Dotierungen am größten und nimmt zu größeren Dotierungen nahezu linear ab. Im überdotierten Bereich verschwindet der $a+b$ Druckeffekt nahezu. Dieses Verhalten hat große Ähnlichkeit mit dem Dotierungsverhalten der Pseudogap-Phase. Es wurden deshalb die möglichen Zusammenhänge des $a+b$ Druckeffekts mit dem $T(n_h)$ -Phasendiagramm und die Auswirkungen von Druck in nur eine der beiden Ebenenrichtungen diskutiert. Im Rahmen eines der möglichen Pseudogap-Szenarios führt $a+b$ Druck zu einer T_c -Erhöhung ohne die Übergangstemperatur T^* in die

Pseudogap-Phase zu beeinflussen. Diese Verringerung von $T^* - T_c$ wird vermutlich durch eine Vergrößerung des Überlapps benachbarter Orbitale in der Ebene bewirkt.

Uniaxialer Druck in nur eine der beiden Ebenenrichtungen hingegen beeinflusst zusätzlich zu dem Effekt, der unter a+b Druck auftritt, auch noch die Übergangstemperatur zur Pseudogap-Phase T^* . Zieht man den Druckeffekt in a-Richtung von dem in b-Richtung ab, so erhält man einen Druckeffekt, der im wesentlichen auf einer T^* -Änderung beruht. Diese Änderung von T^* kann auf die veränderte Orthorhombizität oder auf eine Zunahme der Ladungstransfer-Energie zurückgeführt werden.

Damit kann man die wesentlichen Effekte, die unter Druck bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ auftreten wie folgt zusammenfassen:

Druckrichtung	Strukturänderung	Änderung im Phasendiagramm
in c-Richtung	Verschiebung von Apex-Sauerstoff- und Bariumatomen	Ladungstransfer Kette \rightarrow Ebene
gleichzeitig in a- und b-Richtung	Stärkerer Überlapp benachbarter Orbitale in der Ebene	Zunahme von T_c im unterdotierten Bereich bei $T^* = \text{const.}$
in b- minus a-Richtung	Änderung der Orthorhombizität oder der Ladungstransferenergie	Zunahme der Übergangstemperatur T^* zur Pseudogap-Phase

Diese Ergebnisse zeigen, wie durch uniaxialen Druck die Anisotropie der Hoch- T_c -Supraleiter genutzt werden kann, die Supraleitung mit einzelnen strukturellen Parametern zu verknüpfen, um daraus Hinweise auf die der Supraleitung zugrundeliegenden Zusammenhänge zu gewinnen.

9 Anhang: Interpretation der $T_c(p)$ -Abhängigkeit von kalziumdotierten Proben

Da bei der vorliegenden Arbeit nur eine einzige kalziumhaltige Probe untersucht wurde, wird die Diskussion des Einfluß von Kalzium auf die Druckeffekte hier im Anhang geführt. Die Druckexperimente an kalziumfreien Proben haben nahegelegt, daß sich der $T_c(n_h)$ -Zusammenhang der lochdotierten Hoch- T_c -Materialien nicht mit einer universellen Parabel wie in [ta95] beschreiben läßt, da die Übergangstemperatur zur Supraleitung im unter- und überdotierten von unterschiedlichen Parametern abhängt. Diese Aussage sollte aber nicht nur gelten, wenn die für die Supraleitung relevanten Parameter durch Druck geändert werden, sondern auch wenn die mikroskopische Struktur durch Veränderung der Zusammensetzung geändert wird. Hinweise darauf ergeben sich aus der Variation des Kalziumgehalts im $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ System.

9.1 Vorschlag für ein Phasendiagramm

In [ta95] wird der $T_c(n_h)$ -Verlauf von $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ mit der universellen Parabel beschrieben. Dabei wird mit zunehmendem Kalziumgehalt ein Abnehmen des $T_{c,max}$ Parameters festgestellt. Wie in Kapitel 7.4.1 wurde die Bestimmung der Lochkonzentration in [ta95] nur indirekt vorgenommen. Eine direktere Bestimmung der Lochkonzentrationen wurde von M. Merz mit XAFS durchgeführt [me98]. Dabei hat sich ergeben, daß im überdotierten Bereich die Übergangstemperaturen von Proben mit verschiedenen Kalziumgehalten sehr gut skalieren, im unterdotierten Fall jedoch starke Abweichungen auftreten können. So wurde an einer Probe mit $y=0.22$ und $x=0.0$ eine Lochkonzentration von 0.1 Löcher/Ebene bestimmt. Diese Probe war nicht supraleitend. Dagegen wird eine Probe mit $y=0$ und $x=0.5$ und der gleichen Lochkonzentration von 0.1 Löcher/Ebene bei 60 K supraleitend. Dies zeigt, daß es neben der Lochkonzentration noch weitere Parameter gibt, die die Übergangstemperatur bestimmen. Wegen der unterschiedlichen Abhängigkeiten im unter- und überdotierten Bereich, kann man die T_c -Werte nicht mit einer universellen Parabel beschreiben.

In Abbildung 9.1 ist ein Phasendiagramm skizziert, das schematisch die Abhängigkeit von T^* und T_c von der Lochkonzentration einer Ca-freien und einer Ca-dotierten Probe wiedergibt, wie es die Messungen von M. Merz und die Interpretation der uniaxialen Druckexperimente nahelegen. Die $T_c(n_h)$ -Abhängigkeiten der beiden Proben sind zwar Parabeln, aber der Fußpunkt bei niedrigen Dotierungen und die Lochkonzentration, bei der das maximale T_c auftritt, sind verschieden. Dies bedeutet auch, daß unter- und überdotierter Bereich nicht mehr an eine universelle Lochkonzentration gekoppelt sind. Der Fehler durch eine Bestimmung

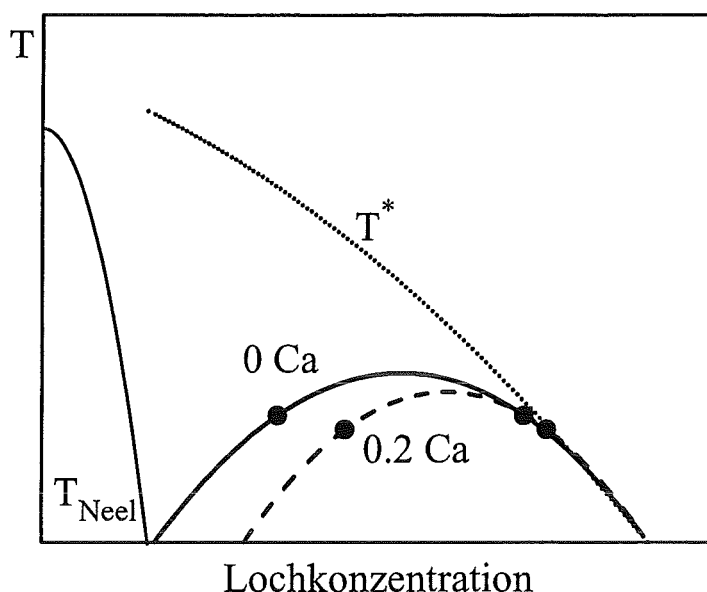


Abbildung 9.1

Vorschlag für ein schematisches Phasendiagramm von $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Die Punkte markieren unter- und überdotierte Proben, deren T_c 75 % der optimalen Übergangstemperatur für den jeweiligen Kalziumgehalt beträgt. Entsprechend der universellen Parabel [ta95] sollten die Proben im unter- bzw. überdotierten Bereich jeweils die gleiche Lochkonzentration aufweisen. Nach diesem Phasendiagramm unterscheiden sich jedoch die Lochkonzentrationen beider unterdotierten Proben stark. Im überdotierten Bereich ist dieser Unterschied wesentlich kleiner.

der Lochkonzentration mit der universellen Parabel ist maximal für kleine Dotierungen und verschwindet nahezu im überdotierten Bereich.

Es wäre wünschenswert, die Lochkonzentrationen, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, entsprechend Abbildung 9.1 neu zu berechnen. Es existieren jedoch noch zu wenige direkte Bestimmungen der Lochkonzentrationen, um für die verschiedenen Kalziumgehalte den genauen Kurvenverlauf in Abbildung 9.1 eintragen zu können. In dieser Arbeit wurde eine Probe untersucht die einen Kalziumgehalt von 0.22 hatte. Diese war jedoch stark überdotiert, so daß die aus der universellen Parabel berechnete Lochkonzentration nur einen kleinen Fehler aufweisen sollte.

Der Einfluß des Ca-Gehalts auf das Phasendiagramm von $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ scheint in der Unterdrückung der Supraleitung in der Pseudogap-Phase zu liegen. Das Phasendiagramm kann sich aber auch durch eine Änderung der Übergangstemperatur T^* ändern, wie für b-a Druck in Abbildung 7.12c angedeutet wurde. Ein Hinweis auf einen solchen Effekt findet man, wenn man das $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -System mit dem $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ -System vergleicht. Obwohl in beiden Systemen die optimale Übergangstemperatur zur Supraleitung bei etwa 90 K liegt, ist die Übergangstemperatur T^* zur Pseudogap-Phase im $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ -System höher. Das bedeutet, daß im $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ -System die Unterdrückung der Supraleitung in der Pseudogap-Phase stärker ausgeprägt sein muß. Dies wird durch Messungen der thermischen Ausdehnung [me96b] bestätigt,

in denen gezeigt wird, daß im $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ -System Fluktuationen sehr viel stärker ausgeprägt sind, als im $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -System [pa98].

9.2 Druckeffekt von $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

In ihrer Diplomarbeit [sc97a] hat S. Schlachter den hydrostatischen Druckeffekt von $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Proben mit verschiedenen Kalziumgehalten und Sauerstoffgehalten untersucht. Sie benutzte die universelle Parabel, um die Lochkonzentrationen der Proben zu bestimmen, und erhielt im überdotierten Bereich für alle Kalziumgehalte die gleichen hydrostatischen Druckeffekte. Folgt man der Argumentation aus Kapitel 7, so deutet dies darauf hin, daß unter hydrostatischem Druck der Einfluß auf T^* bei kalziumdotierten Proben ebenso verschwindet, wie für kalziumfreie Proben.

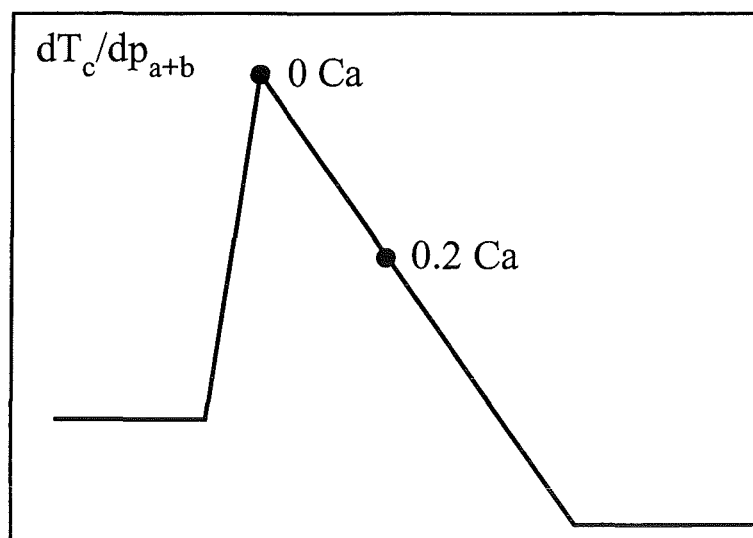
Im unterdotierten Bereich beobachtete sie eine Abnahme der Druckeffekte mit zunehmendem Kalziumgehalt. Aus der universellen Parabel ist nicht zu erklären, warum die Druckeffekte im unter- und überdotierten Bereich unterschiedlich auf Kalzium reagieren. Im Rahmen des hier diskutierten Szenarios ist ein unterschiedliches Verhalten im unter- und überdotierten Bereich jedoch durchaus zu erwarten.

Wodurch die Abnahme des Druckeffekts im unterdotierten Bereich hervorgerufen wird, soll im folgenden diskutiert werden. Hierzu wird der hydrostatische Druckeffekt als Summe des a+b Druckeffekts und des uniaxialen Druckeffekts in c-Richtung betrachtet.

Zur Diskussion des a+b Druckeffekts ist es notwendig die Auftragung des Druckeffekts über der Lochkonzentration $\frac{dT_c}{dp}(n_h)$ genauer zu betrachten, da in [sc97a] die Lochkonzentrationen mit Hilfe der universellen Parabel bestimmt wurden. Wenn der tatsächliche $T_c(n_h)$ -Verlauf dem aus Abbildung 9.1 entspricht, entnimmt man der universellen Parabel im unterdotierten Bereich für Kalzium dotierte Proben zu kleine Lochkonzentrationen (siehe Abbildung 9.1).

Um die Auswirkungen der falschen Lochkonzentration auf die $\frac{dT_c}{dp}(n_h)$ -Auftragung zu untersuchen, wird zunächst angenommen, daß der a+b Druckeffekt unabhängig vom Kalziumgehalt ist und folglich nur von der Lochkonzentration abhängt. Dies wäre plausibel, wenn die zusätzliche Unterdrückung der Anregungslücke in der Pseudogap-Phase durch Kalzium durch einen Lokalisierungseffekt oder durch eine Streuung an den Kalziumionen hervorgerufen würde, so daß die Absenkung ein zusätzlicher Effekt ist der nur vom Kalziumgehalt abhängt. a+b Druck könnte in diesem Fall die Unterdrückung der Anregungslücke unabhängig vom Kalziumgehalt beeinflussen.

Wenn der a+b Druckeffekt nur von der Lochkonzentration abhängt und nicht vom Kalziumgehalt, so ist der a+b Druckeffekt einer unterdotierten Probe mit Kalzium



Lochkonzentration

Abbildung 9.2

a+b Druckeffekt. Die beiden Punkte markieren eine Probe mit einem Kalziumgehalt von $y=0.2$ und eine Probe ohne Kalzium. Berechnet man für die beiden Proben aus Abbildung 9.1 das $T_c/T_{c,max}$ -Verhältnis so findet man für beide den identischen Wert. Damit müßten sie nach der universellen $T_c(n_h)$ -Parabel die gleiche Lochkonzentration aufweisen. Nach dem Phasendiagramm in Abbildung 9.1 ist die Lochkonzentration jedoch stark unterschiedlich, so daß sie unterschiedliche a+b Druckeffekt zeigen sollten, sofern der a+b Druckeffekt mit der Lochkonzentration korreliert ist.

kleiner als bei einer kalziumfreien Probe mit gleichem $T_c/T_{c,max}$, da die Probe mit Kalzium eine höhere Lochkonzentration aufweist. Dies sollen die Punkte in Abbildung 9.1 im unterdotierten Bereich und in Abbildung 9.2 veranschaulichen. Abbildung 9.2 zeigt noch einmal schematisch den a+b Druckeffekt. Die beiden Punkte sind bei den Lochkonzentrationen eingezeichnet, die Proben mit einer Übergangstemperatur von $T_c=0.75 \cdot T_{c,max}$ und einem Kalziumgehalt von $y=0$ und $y=0.2$ entsprechen. Man sieht deutlich die Abnahme des a+b Druckeffekts. Nach der Skalierung mit der universellen Parabel würden diese beiden Proben in einer $\frac{dT_c}{dp}(n_h)$ -Auftragung bei der gleichen Lochkonzentration eingetragen. Durch die Fehlbestimmung der Lochkonzentration, wird also ein Absinken des Druckeffekts mit wachsendem Kalziumgehalt vorgetäuscht.

Schätzt man die Größe dieses Effekts ab, so reicht er jedoch nicht ganz aus, um die Abnahme des hydrostatischen Druckeffekts für unterdotierte Proben zu erklären. Es ist also durchaus möglich, daß der a+b Druckeffekt eine Abhängigkeit vom Kalziumgehalt besitzt, wenn er über der korrekten Lochkonzentration aufgetragen wird.

Im überdotierten Bereich ist durch a+b Druck keine Abhängigkeit des hydrostatischen Druckeffekts vom Kalziumgehalt zu erwarten, da dort die Bestimmung der Lochkonzentration unkritischer ist und der a+b Druckeffekt nahezu verschwindet.

Nun muß noch der mögliche Einfluß der Kalziumdotierung auf den uniaxialen Druckeffekt in c-Richtung diskutiert werden. Eine Abnahme des c-Achsen-Druckeffekts mit zunehmendem Kalziumgehalt könnte zu der Abnahme des hydrostatischen Druckeffekt unterdotierter Proben beitragen.

Zunächst ist wieder der Effekt durch falsche Lochkonzentration zu berücksichtigen. Die $T_c(n_h)$ -Verläufe für verschiedene Kalziumgehalte lassen sich näherungsweise durch Parabeln beschreiben (Abbildung 9.1). Da der uniaxiale Druckeffekt in c-Richtung zu der Steigung des $T_c(n_h)$ -Verlaufs proportional ist, führt dies dazu, daß Proben mit gleichen $T_c/T_{c,max}$ -Werten ähnliche Werte für die uniaxialen Druckeffekt in c-Richtung aufweisen, obwohl sie bei verschiedenen Kalziumgehalten sehr verschiedene Lochkonzentrationen aufweisen können. Die Veränderung des c-Achsen-Druckeffekts wird durch die vom Kalziumgehalt abhängigen Parameter der Parabel bestimmt. Man erhält mit zunehmendem Kalziumgehalt zwei gegenläufige Auswirkungen. Die Abnahme des Werts im Maximum der Parabel mit zunehmendem Kalziumgehalt führt zu einer Abnahme der Steigung. Gleichzeitig wird mit zunehmendem Kalziumgehalt auch die Öffnung der Kurve kleiner, was die Steigung wieder vergrößert. Die beiden Effekte kompensieren sich zum Teil, so daß hieraus keine starke Abnahme des Druckeffekts im unterdotierten Bereich abgeleitet werden kann. Eine Abnahme des uniaxialen Druckeffekts in c-Richtung ließe sich im Ladungstransfer Modell nur noch durch eine Abnahme des druckinduzierten Ladungstransfers mit zunehmendem Kalziumgehalt erklären. Ob dies plausibel ist könnte an Hand der strukturellen Änderungen unter Druck diskutiert werden, wofür jedoch zur Zeit keine Daten vorliegen.

Unabhängig von den diskutierten Veränderungen der Druckeffekte durch Ladungstransfer und des a+b Druckeffekts, könnte bei Kalzium dotierten Proben ein zusätzlicher negativer Beitrag zum Druckeffekt im unterdotierten Bereich auftreten. Dieser Effekt ist in gewisser Weise analog zu dem zusätzlichen negativen Beitrag zum Druckeffekt, der für die Ortho II-Phase diskutiert wurde. Wenn eine Kalziumdotierung wie in Kapitel 9.1 vorgeschlagen zu einer zusätzlichen Unterdrückung der Anregungslücke in der Pseudogap-Phase führt, besteht die Möglichkeit, daß unter Druck diese Unterdrückung verstärkt wird. Dies ist insbesondere für uniaxialen Druck in c-Richtung nicht so ohne weiteres von der Hand zu weisen, da bei einer Kompression in c-Richtung die Kalziumatome näher an die CuO_2 -Ebenen rücken und ihr Einfluß damit verstärkt werden könnte.

Für eine genauere Diskussion der Abhängigkeit der Druckeffekte vom Kalziumgehalt ist es jedoch nötig, die uniaxialen Druckeffekte an unterdotierten Proben zu bestimmen, um zu klären, ob die Abnahme des hydrostatischen Druckeffekts im a+b Druckeffekt oder dem uniaxialen Druckeffekt in c-Richtung begründet ist. Auch eine genauere Kenntnis des $T_c(n_h)$ -Zusammenhangs, als dies aus den bisherigen direkten Bestimmungen der Lochkonzentrationen an Proben mit Kalzium möglich ist, wird für eine solche Diskussion benötigt.

10 Referenzen

- ab90 A.A. Abrikosov, L.A. Falkovsky, *Physica C* **168** (1990) 556.
- al85 D. Altermatt, I.D. Brown, *Acta Cryst. B* **41** (1985) 240.
- al92a C.C. Almasan, S.H. Han, B.W. Lee, L.M. Paulius, M.B. Maple, B.W. Veal, J.W. Downey, A.P. Paulikas, Z. Fisk, J.E. Schirber, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 680.
- al92b A.S. Alexandrov, J. Ranninger, *Solid State Comm.* **81** (1992) 403.
- al94 A.S. Alexandrov, N.F. Mott, *J. of Superconductivity* **7** (1994) 599.
- an87 P.W. Anderson, *Science* **235** (1987) 1196.
- be86 J.G. Bednorz, K.A. Müller, *Z. Phys. B* **64** (1986) 189.
- be92 R. Benischke, T. Weber, W.H. Fietz, J. Metzger, K. Grube, T. Wolf, H. Wühl, *Physica C* **203** (1992) 293.
- br78 I.D. Brown, *Chem. Soc. Rev.* **7** (1978) 359.
- br89 I.D. Brown, *J. Solid State Chem.* **82** (1989) 122.
- br95 V. Breit, P. Schweiss, R. Hauff, H. Wühl, H. Claus, H. Rietschel, A. Erb, G. Müller-Vogt, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 15727.
- bu93 B. Bucher, P. Steiner, J. Karpinski, E. Kaldis, P. Wachter, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 2012.
- co 91 J.R. Cooper, S.D. Obertelli, A. Carrington, J.W. Loram, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 12086.
- di96 H. Ding, T. Yokoya, J.C. Campuzano, T. Takahashi, M. Randeria, M.R. Norman, T. Mochiku, K. Kadowaki, J. Giapintzakis, *Nature* **382** (1996) 51.
- di97a H. Ding, M.R. Norman, T. Yokoya, T. Takeuchi, M. Randeria, J.C. Campuzano, T. Takahashi, T. Mochiku, K. Kadowaki, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 2628.
- di97b H. Ding, J.C. Campuzano, M.R. Norman, M. Randeria, T. Yokoya, T. Takahashi, T. Takeuchi, T. Mochiku, K. Kadowaki, P. Guptasarma, D.G. Hinks, preprint cond-mat/9712100.

- eh33 P. Ehrenfest, Leiden Comm. Suppl. **756** (1993) 8.
- em87 V.J. Emery, Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 2795.
- em95a V.J. Emery, S.A. Kivelson, Nature **374** (1995) 434.
- em95b V.J. Emery, S.A. Kivelson, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 3252.
- em97 V.J. Emery, S.A. Kivelson, Physica C **282-287** (1997) 174 und V.J. Emery, S.A. Kivelson, preprint cond-mat/9710059.
- fi94 W.H. Fietz, J. Metzger, T. Weber, K. Grube, H.A. Ludwig, AIP Conference Proc., New York, **309**, (1994) 703.
- fr96 J.P. Franck, D.D. Lawrie, J. Low Temp. Phys. **105** (1996) 801.
- go96 B. Goss Levi, Physics Today (January 1996) 19.
- gr94 J. Grybos, D. Hohlwein, Th. Zeiske, R. Sonntag, F. Kubanek, K. Eichhorn and Th. Wolf, Physica C **220** (1994) 138.
- gu94 R.P. Gupta, M. Gupta, Phys. Rev. B **50** (1994) 9615.
- gu95 R.P. Gupta, M. Gupta, Phys. Rev. B **51** (1995) 11760.
- he76 K.-H. Hellwege, Einführung in die Festkörperphysik, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York (1976).
- ho96 T. Honma, K. Yamaya, N. Mori, M. Tanimoto, Solid State Communications **98** (1996) 395.
- ho98 Frank Hornung, Dissertation Universität Karlsruhe 1998.
- hu 63 J. Hubbard, Proc. Phys. Soc. A **276** (1963) 238; J. Hubbard, Proc. Phys. Soc. A **277** (1964) 237; J. Hubbard, Proc. Phys. Soc. A **281** (1964) 401.
- it93 T. Ito, K. Takenaka, S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 3995.
- jo90a J.D. Jorgensen, Shiyu Pei, P. Lightfoot, Hao Shi, A.P. Paulikas and B.W. Veal, Physica C **167** (1990) 571.
- jo90b J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus, W.K. Kwok, Phys. Rev. B **41** (1990) 1863.
- jo90c J.D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, D.G. Hinks, B.W. Veal, B. Dabrowski, A.P. Paulikas, R. Kleb, Physica C **171**, 93 (1990).

-
- ki96 Jin-Tae Kim, J. Giapintzakis, D.M. Ginsberg, J. Supercon. **9** (1996) 481.
- kr93 O. Kraut, C. Meingast, G. Bräuchle, H. Claus, A. Erb, G. Müller-Vogt, H. Wühl, Physica C **205** (1993) 139.
- le93 M. Lei, J.L. Sarrao, W.M. Visscher, T.M. Bell, J.D. Thompson, A. Migliori, U.W. Welp, B.W. Veal, Phys. Rev. B **47** (1993) 6154.
- li89 T.B. Lindemer, J.F. Hunley, J.E. Gates, A.L. Sutton Jr., J. Brynstad, C.R. Hubbard, J. Am. Ceram. Soc. **72** (1989) 1775.
- lo94 J.W. Loram, K.A. Mirza, J.R. Cooper, W.Y. Liang, J.M. Wade, J. Superc. **7** (1994) 243.
- lo96 A.G. Loeser, Z.-X. Shen, D.S. Dessau, D.S. Marshall, C.H. Park, P. Fournier, A. Kapitulnik, Science **273** (1996) 325.
- lu91 Heiko Ludwig, Diplomarbeit Universität Karlsruhe (1991).
- lu92 H.A. Ludwig, W.H. Fietz, H. Wühl, Physica C **197** (1992) 113.
- me90 C. Meingast, B. Blank, H. Burkle, B. Obst, T. Wolf, H. Wühl, V. Selvamanickam, K. Salama, Phys. Rev. B **41** (1990) 11299.
- me 93 J. Metzger, T. Weber, W.H. Fietz, K. Grube, H.A. Ludwig, T. Wolf, H. Wühl, Physica C **214** (1993) 371.
- me 94 Jörg Metzger, Diplomarbeit Universität Karlsruhe (1994).
- me96a C. Meingast, T. Wolf, M. Kläser, G. Müller-Vogt, J. Low Temp. Phys. **105** (1996) 1391.
- me 96b C. Meingast, A. Junod, E. Walker, Physica C **272** (1996) 106.
- me98 M. Merz, Dissertation Universität Karlsruhe (1997) FZKA6044.
- mi98 N. Miyakawa, P. Guptasarma, J.F. Zasadzinski, D.G. Hinks, K.E. Gray, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 157.
- mo49 N.F. Mott, Proc. Ohys. Soc. A **62** (1949) 416.
- mu91 C. Murayama, Y. Iye, T. Enomoto, N. Mori, Y. Yamada, T. Matsumoto, Y. Kubo, Y. Shimakawa, T. Manako, Physica C **183** (1991) 277.

- no97 M.R, Norman, H. Ding, M. Randeria, J.C. Campuzano, T. Yokoya, T. Takeuchi, T. Takahashi, K. Kadowaki, P. Guptasarma, D.G. Hinks, preprint cond-mat/9710163.
- ob96 B. Obst, persönliche Mitteilung.
- ob97 B. Obst, persönliche Mitteilung.
- pa97 V. Pasler, persönliche Mitteilung.
- pa98 V. Pasler, P. Schweiss, C. Meingast, B. Obst, H. Wühl, A.I. Rykov, S. Tajima, preprint cond-mat/9804030, eingereicht bei Phys. Rev. Lett. (1998).
- pi 97 W.E. Pickett, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 1960.
- qu95 Roland Quenzel, Diplomarbeit Universität Karlsruhe (1995).
- ra97 M. Randeria, preprint cond-mat/9710223 und J.R. Engelbrecht, A. Nazarenko, M. Randeria, E. Dagotto, preprint cond-mat/9705166.
- ro92 J. Rossat-Mignod, L.P. Regnault, P. Bourges, C. Vettier, P. Burlet, J.Y. Henry, Physica Scripta T **45** (1992) 74.
- ro93 J. Rossat-Mignod, L.P. Regnault, P. Bourges, C. Vettier, P. Burlet, J.Y. Henry, Physica B **186-188** (1993) 1.
- sc96a S.I. Schlachter, H.A. Ludwig, K. Grube, F.W. Hornung, W.H. Fietz, B. Obst, P. Schweiss, T. Wolf, M. Kläser, G. Müller-Vogt, J. Low Temp. Phys. **105** (1996) 1391.
- sc96b P. Schweiss, persönliche Mitteilung.
- sc97a Sonja Schlachter, Diplomarbeit Universität Karlsruhe (1997).
- sc97b P. Schweiss, persönliche Mitteilung.
- se62 D.P. Seraphim, P.M. Marcus, IBM J. Res. Develop. **6** (1962) 94.
- sh95 Z.-X. Shen, W.E. Spicer, D.M. King, D.S. Dessau, B.O. Wells, Science **267** (1995) 343.
- ta91 M. Takigawa, A.P. Reyes, P.C. Hammel, J.D. Thompson, R.H. Heffner, Z. Fisk, K.C. Ott, Phys. Rev. B **43** (1991) 247.
- ta94 K. Takenaka, K. Mizuhashi, H. Takagi, S. Uchida, Phys. Rev. B **50** (1994) 6534.

-
- ta95 J.L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R.L. Hitterman and J.D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 12911.
- te71 L.R. Testardi, *Phys. Rev. B* **3** (1971) 95.
- ts94 C.C. Tsuei, J.R. Kirtley, C.C. Chi, Lock See Yu-Jahnes, A. Gupta, T. Shaw, J.Z. Sun, M.B. Ketchen, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 593.
- ue97 Y.J. Uemura, *Hyperfine Interactions* **105** (1997) 35.
- ve87 B.W. Veal, W.K. Kwok, A. Umezawa, G.W. Crabtree, J.D. Jorgensen, J.W. Downey, L.J. Nowicky, A.W. Mitchell, A.P. Paulikas, C.H. Sowers, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 279.
- ve91 B.W. Veal, A.P. Paulikas; *Physica C* **184** (1991) 321.
- ve94 B.W. Veal, Chun Gu, *Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena* **66** (1994) 321.
- we88 W. Weber, *KfK-Nachr. Jahrg.* **20** (1988) 25.
- we93 Thomas Weber, *Diplomarbeit Universität Karlsruhe* (1993).
- we94 U. Welp, M. Grimsditch, S. Fleshler, W. Nessler, B.W. Veal and G.W. Crabtree, *Journal of Superconductivity* **7** (1994) 159.
- wi98 G.V.M. Williams, J.L. Tallon, J.W. Quilty, H.J. Trodahl, N.E. Flower, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 377.
- wo89 Th. Wolf, W. Goldacker, B. Obst, G. Roth, R. Flükinger, *J. Crystal Growth* **96** (1989) 1010.
- wo95 D.A. Wollman, D.J. Van Harlingen, J. Giapintzakis, D.M. Ginsberg, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 797.
- wo96 Thomas Wolf, persönliche Mitteilung.
- ya93 Y. Yamada, Y. Shiohara, *Physica C* **217** (1993) 182.
- ya97 H. Yasuoka, *Hyperfine Interactions* **105** (1997) 27.
- za85 J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J.W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 418.
- ze97 Thorsten Zenner, *Dissertation Universität Karlsruhe* (1997) FZKA 5907.
- zh87 F.C. Zhang, T.M. Rice, *Phys. Rev. B* **37** (1987) 3759.

Index der Referenzen

Da die Referenzen nicht in der Reihenfolge ihres Erscheinens im Text geordnet sind, werden in diesem Index zu jeder Referenz die Seiten aufgelistet, wo die jeweilige Referenz im Text erwähnt wird.

ab90	49	hu63	47	ro92	50
al85	57	it93	50	ro93	48, 50
al92a	13	jo90a	11	sc96a	57
al92b	52	jo90b	13	sc96b	22
al94	52	jo90c	29	sc97a	13, 31, 38, 78
an87	51	ki96	11	sc97b	24
be86	3	kr93	32, 63, 67	se62	7
be92	13	le93	6	sh95	49
br78	57	li89	23	ta91	3, 43, 50
br89	57	lo94	50	ta94	50
br95	52	lo96	50	ta95	12, 31, 34, 43, 56, 57, 69, 76
bu93	50	lu91	6, 30	te71	7
co91	13	lu92	6, 30, 41, 60, 65	ts94	50
di96	3, 43, 50	me90	7	ue97	52
di97a	49	me93	11, 13	ve87	26
di97b	52, 53	me94	11	ve91	10, 11
eh33	7	me96a	32, 63, 67	ve94	49
em87	47	me96b	77	we88	9
em95a	52, 55	me98	76	we93	13
em95b	52, 55	mi98	50, 54	we94	32
em97	52, 55	mo49	47	wi98	3
fi94	11	mu91	31	wo89	22
fr96	3	no97	52, 53	wo95	50
go96	3	ob96	22	wo96	26
gr94	35	ob97	24	ya93	23
gu94	30	pa97	63, 67	ya97	3, 43, 50
gu95	30, 32	pa98	52, 77	za85	46
he76	5	pi97	41, 66	ze97	11, 22, 31
ho96	31	qu95	11, 13, 38	zh87	48
ho98	62	ra97	52, 53		