

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte  
FZKA 6264

**Der Einfluß hohen Druckes auf  
Struktur und  $T_c$  von  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ \***

Frank Hornung

Institut für Technische Physik

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
1999

**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**

# Der Einfluß hohen Druckes auf Struktur und $T_c$ von $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
von der Fakultät für Physik der Universität (TH)  
Karlsruhe

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Frank Hornung  
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juli 1998

Referent: Prof. Dr. H. Wühl

Korreferent: Prof. Dr. H. von Löhneysen



## Der Einfluß hohen Druckes auf Struktur und $T_c$ von $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$

**Zusammenfassung:** Der Einfluß hohen hydrostatischen Druckes  $p$  auf Struktur und kritische Temperatur  $T_c$  des Systems  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  wurde mit Hilfe einer Druckstempelapparatur untersucht. Dazu wurde in eine Diamantdruckzelle ein hochempfindliches Spulensystem zur Bestimmung der AC-Suszeptibilität integriert. Gleichzeitige Röntgendiffraktion an den pulverisierten Proben lieferte die Druckabhängigkeit der Gitterparameter.

Durch Variation des Kalzium- und Sauerstoffgehalts in  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  war es möglich, einen weiten Lochkonzentrationsbereich von unter- bis hin zu überdotierten Proben zu untersuchen.

Der für die am stärksten überdotierte Probe,  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$ , ermittelte  $T_c(p)$ -Verlauf läßt sich durch druckinduzierten Ladungstransfer innerhalb der Elementarzelle beschreiben. Dieser Ladungstransfer verhält sich linear zu dem gemessenen Elementarzellenvolumen  $V(p)$ , d. h. nimmt mit zunehmendem Druck ab. Kürzlich durchgeführte uniaxiale Druckexperimente und die Berechnung der Atompositionen in der Elementarzelle bei uniaxialem Druck haben gezeigt, daß der Ladungstransfer durch die Kompression der  $c$ -Achse verursacht wird.

Mit abnehmender Lochkonzentration der Proben wurde neben dem Ladungstransfer ein immer bedeutend werdender Beitrag zur druckinduzierten  $T_c$ -Änderung in den  $T_c(p)$ -Verläufen festgestellt. Im Gegensatz zum Ladungstransfer bewirkt dieser Beitrag stets eine  $T_c$ -Erhöhung unter Druck. Diese zusätzliche Komponente infolge der Kompression in  $a$ - und  $b$ -Richtung tritt nur im Phasenbereich des Pseudogaps auf und scheint mit der Differenz von Pseudogap-Temperatur und kritischer Temperatur korreliert zu sein.

## The influence of high pressure on structure and $T_c$ of $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$

**Abstract:** The influence of high hydrostatic pressure  $p$  on structure and critical temperature  $T_c$  of the system  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  was investigated using a high-pressure cell. For this purpose a high-sensitive coil system was integrated in a diamond anvil cell to detect the AC-susceptibility. Simultaneous X-ray diffraction on the pulverized samples provided the pressure dependence of the lattice parameters.

By variation of the calcium and oxygen content of  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  it was possible to investigate a wide hole-concentration range from under- to overdoped samples.

The  $T_c(p)$  dependence that was obtained for the most overdoped sample,  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$ , can be described by pressure induced charge transfer within the unit cell. This charge transfer depends linearly on the measured unit-cell volume  $V(p)$ , i. e. decreases with increasing pressure. Recently performed uniaxial pressure experiments and the calculation of the atomic positions in the unit cell under uniaxial pressure have shown that the charge transfer is caused by the compression of the  $c$ -axis.

With decreasing hole concentration of the samples an increasing effect of pressure on  $T_c$  besides charge transfer was detected in the  $T_c(p)$  dependences. In contrast to the  $T_c$  changes due to charge transfer, this contribution always leads to an increase of  $T_c$  under pressure. This additional component owing to the compression in  $a$ - and  $b$ -direction only arises in the pseudogap region of the phase diagram and is apparently correlated with the difference of pseudogap temperature and critical temperature.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Einführung in die Physik der Kuprat-Supraleiter</b>	<b>9</b>
2.1	Strukturelle Merkmale der Kuprate . . . . .	9
2.2	Elektronische und supraleitende Eigenschaften . . . . .	10
2.2.1	Das $(T, n_h)$ -Phasendiagramm . . . . .	10
2.2.2	Der supraleitende Zustand . . . . .	11
2.2.3	Das Hubbard-Modell . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Das System <math>Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}</math></b>	<b>17</b>
3.1	Die Kristallstruktur von $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ . . . . .	17
3.2	Einfluß von Sauerstoffgehalt und Sauerstoffordnung auf die Struktur von $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . . . . .	19
3.3	Einfluß von Sauerstoffgehalt und Sauerstoffordnung auf die Ebenen-Lochkonzentration von $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . . . . .	22
3.4	Einfluß der Kalziumdotierung auf die Eigenschaften von $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ . . . . .	25
3.4.1	Strukturelle Änderungen . . . . .	26
3.4.2	Änderungen im Ladungsträgerhaushalt . . . . .	26
3.5	Die in den Experimenten untersuchten Proben . . . . .	28
3.5.1	Probenherstellung . . . . .	28
3.5.2	Sauerstoffbeladung . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Meßapparatur und Experimentelles</b>	<b>31</b>
4.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	32
4.1.1	Übersicht . . . . .	32
4.1.2	Die Röntgenstrahlgeometrie . . . . .	33
4.1.3	Der winkelauflösende Detektor . . . . .	33
4.1.4	Der Kryostat . . . . .	33
4.1.5	Die Druckzelle . . . . .	34
4.2	Strukturbestimmung in Abhängigkeit von Druck und Temperatur . . . . .	35
4.2.1	Bragg-Bedingung, Struktur- und Atomformfaktor . . . . .	35
4.2.2	Experimentelles . . . . .	37
4.3	$T_c$ -Bestimmung unter hohen Drücken . . . . .	38

4.3.1	Detektion der AC-Suszeptibilität . . . . .	38
4.3.2	Das Spulensystem . . . . .	39
4.3.3	$T_c(p)$ -Messungen an Pulverproben . . . . .	41
4.3.4	Einfluß der Eindringtiefe $\lambda(T)$ . . . . .	42
4.3.5	Aufnahme und Auswertung der $T_c$ -Übergänge . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Der <math>T_c(p)</math>-Verlauf von <math>Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}</math></b>	<b>47</b>
5.1	Verschiebung der Übergangskurve unter Druck . . . . .	47
5.2	Druckinduzierter Ladungstransfer . . . . .	48
5.3	Bestimmung des Ladungstransferkoeffizienten $\alpha$ . . . . .	50
5.3.1	Uniaxiale Druckexperimente . . . . .	50
5.3.2	Uniaxialer Druck in $c$ -Achsenrichtung bei $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$	50
5.3.3	Verschiebung der Atompositionen bei uniaxialem Druck in $c$ - Achsenrichtung . . . . .	52
5.3.4	Kompression der $ab$ -Ebene . . . . .	54
5.4	Vergleich des Ladungstransfermodells mit den Meßdaten . . . . .	55
<b>6</b>	<b>Bestimmung des <math>V(p)</math>-Zusammenhangs von <math>Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}</math></b>	<b>57</b>
6.1	Kompressionsmodul und Birchgleichung . . . . .	57
6.2	Aufnahme der Röntgendiffraktogramme . . . . .	59
6.3	Druckabhängigkeit der Gitterparameter und der Elementarzelle . . . . .	61
<b>7</b>	<b>Korrektur des linearen Ladungstransfermodells</b>	<b>65</b>
7.1	Verknüpfung von Ladungstransfer und $V(p)$ -Verlauf . . . . .	65
7.2	Mathematische Beschreibung . . . . .	65
7.3	Vergleich mit dem für $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$ gemessenen $T_c(p)$ -Verlauf	66
7.4	Auftrag der Meßdaten über der Ebenen-Lochkonzentration . . . . .	68
<b>8</b>	<b>Die Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur im System <math>Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}</math></b>	<b>69</b>
8.1	Die experimentell bestimmten $T_c(p)$ -Verläufe . . . . .	69
8.2	$T_c$ -Änderung durch Kompression der $ab$ -Ebene . . . . .	70
8.2.1	Der $ab$ -Druckeffekt $dT_c/dp_{ab}$ bei $p = 0$ . . . . .	72
8.2.2	Die $T_c$ -Änderung durch Kompression der $ab$ -Ebene bei hohen Drücken . . . . .	73

---

8.3	Mögliche Ursachen für die $T_c$ -Änderung durch Kompression der $ab$ -Ebene . . . . .	74
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>77</b>
<b>A</b>	<b>Versagen des konventionellen Modells zur Beschreibung von <math>T_c(p)</math>-Verläufen</b>	<b>79</b>
A.1	Das in der Literatur benutzte Modell zur Beschreibung von $T_c(p)$ -Verläufen . . . . .	79
A.2	Bestimmung der Koeffizienten $\alpha_1$ und $\alpha_2$ . . . . .	81
A.3	Bewertung des konventionellen Modells . . . . .	82
<b>B</b>	<b>Einfluß der druckinduzierten Sauerstoffordnung auf den <math>T_c(p)</math>-Verlauf</b>	<b>85</b>
B.1	Druckinduzierte Sauerstoffordnung bei kleinen Drücken . . . . .	85
B.2	Einfluß der druckinduzierten Sauerstoffordnung bei hohen Drücken . .	86
B.3	Sauerstoffordnung als thermisch aktivierter Prozeß . . . . .	87
	<b>Literatur</b>	<b>91</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Typisches $(T, n_h)$ -Phasendiagramm der lochdotierten Kuprat-Supraleiter . . . . .	11
2.2	Universelles Verhalten der normierten Übergangstemperatur $T_c/T_{c,max}$	12
2.3	$(T, n_h)$ -Phasendiagramm der lochdotierten Kuprat-Supraleiter mit Pseudogap-Bereich . . . . .	13
2.4	Elektronische Struktur der $\text{CuO}_2$ -Ebenen der Kuprate in Abhängigkeit von der Dotierung . . . . .	16
3.1	Kristallstruktur von $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . . . . .	18
3.2	Abhängigkeit der Gitterparameter von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ vom Sauerstoffgehalt . . . . .	19
3.3	Ausbildung von Kupfer-Sauerstoff-Ketten und deren Anordnung zu Überstrukturen . . . . .	20
3.4	Phasendiagramm der Sauerstoffordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . . . . .	21
3.5	Lochgeneration in der Basalebene von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . . . . .	22
3.6	Gesamt-Lochkonzentration der Elementarzelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt . . . . .	23
3.7	Abhängigkeit der Übergangstemperatur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ vom Sauerstoffgehalt . . . . .	25
3.8	$T_{c,max}$ -Absenkung im System $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . . . . .	27
4.1	Schematische Darstellung der Apparatur zur Struktur- und $T_c$ -Bestimmung unter hohem Druck . . . . .	32
4.2	Darstellung der Diamantdruckzelle . . . . .	34
4.3	Phasendifferenz bei der Beugung an einem Kristall . . . . .	35
4.4	Fotografie des präparierten Gaskets . . . . .	38
4.5	Schematische Darstellung des Pick-up-Spulensystems . . . . .	40
4.6	Fotografie des Gaskets mit montiertem Spulensystem . . . . .	40
4.7	Vergleich einer pulverisierten Probe mit einem Ein- oder Polykristall im Probenraum . . . . .	41
4.8	Auswirkung einer uniaxialen Druckkomponente im Probenraum . . . . .	42
4.9	Korngrößenabhängigkeit des diamagnetischen Abschirmsignals . . . . .	43
4.10	Typischer Verlauf der Rohdaten des Realteils der AC-Suszeptibilität . . . . .	45
4.11	Auswertung der supraleitenden Signatur im Realteil der AC-Suszeptibilität . . . . .	46

5.1	Druckverschiebung des Realteils der AC-Suszeptibilität einer $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$ -Probe . . . . .	47
5.2	$T_c(p)$ -Verlauf der $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$ -Probe . . . . .	48
5.3	Ladungstransfer als Wandern auf der TALLON-Parabel . . . . .	49
5.4	Normierter $c$ -Achsendruckeffekt von $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ . . . . .	51
5.5	Verschiebung der Atompositionen von $YBa_2Cu_3O_{7.0}$ bei uniaxialem Druck in $c$ -Achsenrichtung . . . . .	53
5.6	Verschiebung der Atompositionen von $YBa_2Cu_3O_{7.0}$ bei gleichzeitigem Druck in $a$ - und $b$ -Achsenrichtung . . . . .	54
5.7	Vergleich des für $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$ gemessenen $T_c(p)$ -Verlaufs mit dem in $p$ linearen Ladungstransfermodell . . . . .	56
6.1	Die Druckabhängigkeit der freien Energie eines Festkörpers . . . . .	58
6.2	Typisches Röntgendiffraktogramm von $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ . . . . .	60
6.3	Druckabhängigkeit der Gitterparameter von $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.93}$ . . . . .	62
6.4	Druckabhängigkeit des normierten Elementarzellenvolumens von $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.93}$ . . . . .	63
7.1	Vergleich des für $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$ gemessenen $T_c(p)$ -Verlaufs mit dem in $V$ linearen Ladungstransfermodell . . . . .	67
7.2	Darstellung des für $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$ gemessenen $T_c(p)$ -Verlaufs in Abhängigkeit von der Ebenen-Lochkonzentration . . . . .	68
8.1	Darstellung aller gemessenen $T_c(p)$ -Verläufe . . . . .	70
8.2	$T_c$ -Änderung aufgrund der Kompression der $ab$ -Ebene . . . . .	71
8.3	Vergleich von $ab$ - und $c$ -Achsendruckeffekt . . . . .	72
8.4	Einzelheiten zum $(T, n_h)$ -Phasendiagramm der lochdotierten Kuprat-Supraleiter . . . . .	75
A.1	Gewichteter Druckeffekt von $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ nach SCHLACHTER . . . . .	81
A.2	Vergleich des konventionellen Modells mit den an überdotierten Proben gemessenen Daten . . . . .	83
A.3	Vergleich des konventionellen Modells mit den an unterdotierten Proben gemessenen Daten . . . . .	84
B.1	Hydrostatischer Druckeffekt bei $p = 0$ für $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ bei Druckänderung im Warmen und Kalten . . . . .	86

B.2 $T_c(p)$ -Verläufe einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.70}$ -Probe bei Druckänderung im War- men und Kalten . . . . .	87
--	----

# 1 Einleitung

Die hohe Übergangstemperatur  $T_c$  zur Supraleitung der Kuprat-Hochtemperatursupraleiter von bis zu  $\approx 134$  K bei  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+y}$  [1] wirft die fundamentale und bis heute unbeantwortete Frage nach dem mikroskopischen Mechanismus der Supraleitung in dieser neuen Klasse von Materialien auf. Das bei der Beschreibung der klassischen Supraleiter so erfolgreiche BCS-Modell, bei dem eine retardierte Elektron-Phonon-Kopplung Ursache für die Bildung der Cooper-Paare ist<sup>1</sup>, kann eine solche hohe Sprungtemperatur nur schwer erklären.

Genauso außergewöhnlich und unverstanden wie die Supraleitung ist auch der nicht-supraleitende Bereich im Phasendiagramm der Kuprate. So sind beispielsweise die Transporteigenschaften oder das Auftreten einer Lücke im Anregungsspektrum (Pseudogap) bei unterdotierten Proben Gegenstand kontrovers geführter Diskussionen. Es besteht dabei die Hoffnung, daß ein Verständnis des normalleitenden Zustandes einen Zugang zur Erklärung der Supraleitung in diesen Materialien liefert.

Schon kurz nach der Entdeckung von  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  im Jahre 1986 [3] wurde gezeigt, daß hydrostatischer Druck die Übergangstemperatur dieses Supraleiters erhöht [4, 5]. Um eine Substanz mit höherer Sprungtemperatur bei Normaldruck zu erhalten, wurde deshalb versucht, den äußeren Druck durch inneren chemischen Druck zu ersetzen. Die Substitution des  $\text{La}^{3+}$  durch das kleinere  $\text{Y}^{3+}$ -Ion führte so zur Entdeckung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  [6]. Daß  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  allerdings eine andere Kristallstruktur als  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  besitzt und damit der Zufall seine Hände mit im Spiel hatte, sei hier nur am Rande erwähnt.

Nahezu jeder neu gefundene Hochtemperatursupraleiter wurde schon bald nach seiner Entdeckung hohem Druck ausgesetzt, oft mit dem Ziel, ein neues Rekord- $T_c$  vermelden zu können. Mit 164 K bei einem Druck<sup>2</sup> von 31 GPa liegt  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+y}$  zur Zeit an der Spitze [7].

Hydrostatischer Druck erlaubt eine kontinuierliche Änderung der Gitterkonstanten und Atompositionen und bietet damit die Möglichkeit, den Einfluß struktureller Änderungen auf die Supraleitung zu untersuchen. Dieser Zugang unterscheidet sich vom üblichen Vorgehen, bei dem die Eigenschaften einer Substanz durch chemische Substitution variiert werden. Im ersten Fall können die Messungen an ein und derselben Probe durchgeführt werden, während im zweiten unterschiedlich hergestellte Proben nötig sind, die sich z. B. in ihren Fehlbesetzungen, Verunreinigungen oder ihrer Homogenität unterscheiden und damit zu Seiteneffekten und verfälschten Er-

---

<sup>1</sup>Im Gegensatz zum BCS-Modell läßt die verallgemeinerte BCS-Theorie auch nicht-phononische Kopplungsmechanismen zu [2]. Im BCS-Formalismus erfolgt in jedem Falle die Cooper-Paarbildung und die Kondensation der Paare in ihren makroskopischen Grundzustand bei derselben Temperatur  $T_c$ .

<sup>2</sup>Die SI-Einheit für Druck ist „Pascal“:  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$ . 1 GPa entspricht demnach 10 kbar.

gebnissen führen können.

In der vorliegenden Arbeit wurde das System  $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  systematisch für verschiedene Kalzium- und Sauerstoffgehalte unter Drücken bis zu 12 GPa in einer Diamantdruckzelle untersucht. Es wurden die  $T_c(p)$ -Verläufe sowie die Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten der Proben bestimmt. Zusammen mit den Ergebnissen aus uniaxialen Druckexperimenten bis 0.15 GPa [8, 9] an diesen Proben folgt, daß die Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur sich aus zwei Beträgen zusammensetzt. Einerseits gibt es innerhalb der Struktur einen druckinduzierten Ladungstransfer der zu einer Änderung der Übergangstemperatur führt und zum anderen wird durch Druck die Supraleitung in diesem System direkt beeinflusst.

## 2 Einführung in die Physik der Kuprat-Supraleiter

### 2.1 Strukturelle Merkmale der Kuprate

Die Kristallstrukturen der bisher gefundenen Kuprat-Supraleiter sind bis auf wenige Ausnahmen wie z. B. die „unendlich-Schichter“-Verbindungen  $(\text{Ba},\text{Sr})\text{CuO}_2$  relativ kompliziert und lassen sich nach [10] in 26 Strukturtypen unterteilen.

Charakteristisch für die Kuprate sind die supraleitenden Kupfer-Sauerstoff-Ebenen. Diese  $\text{CuO}_2$ -Ebenen bilden Blöcke, die sich mit nicht-supraleitenden Schichten in der Elementarzelle abwechseln. Zur Klassifizierung der Kuprate werden die folgenden, gemeinsamen strukturellen Elemente herangezogen:

1. *Isolator-Schichten („Blocking-Layers“)* zwischen den Blöcken aus den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen. In der Regel sind dies Metalloxid-Schichten, die üblicherweise Schwermetall-Atome wie Quecksilber, Thallium, Blei oder Wismut enthalten. In Ausnahmefällen — wie z. B. beim in dieser Arbeit untersuchten  $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -System — können diese Schichten aber auch Kupfer-Sauerstoff-Ketten enthalten.
2. *Abstandhalter-Schichten („Spacing-Layers“)* ober- und unterhalb der Blöcke aus den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen. In diesen beiden Metalloxid-Schichten befindet sich z. B. Barium, Strontium und Lanthan.
3. *Zwischen-Schichten, die die einzelnen  $\text{CuO}_2$ -Ebenen eines Blockes trennen.* In diesen Schichten findet man typischerweise Kalzium, Strontium, Yttrium oder Seltene Erden. Sauerstoff ist hier in der Regel nicht vorhanden.
4. Je nach *Anzahl der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen in einem Block* spricht man von „ein-“, „zwei-“, usw. Schichtern. Ein Spezialfall bilden die bereits oben erwähnten „unendlich-Schichter“ bei denen sich Kupfer-Sauerstoff-Ebenen mit Ebenen aus Metallatomen abwechseln.
5. Je nach der *Koordination der Kupferatome in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen mit Sauerstoff* unterscheidet man zwischen der  $T$ -Struktur bei oktaedrischer ( $\text{CuO}_6$ ), der  $T^*$ -Struktur bei pyramidalen ( $\text{CuO}_5$ ) und der  $T'$ -Struktur bei planarer ( $\text{CuO}_4$ ) Anordnung.

Formal gesehen können die strukturellen Merkmale der Kuprate aus der Perowskit-Struktur ( $\text{ABO}_3$ ) abgeleitet werden. Durch Weglassen von bestimmten Sauerstoffatomen ergeben sich metallzentrierte Oktaeder, Pyramiden, Rauten sowie Ketten. Die Kuprate besitzen entweder ein tetragonales oder orthorhombisches Kristallsystem. Da in  $[001]$ -Richtung mehrere perowskitartige Einheiten gestapelt sind, ist die  $c$ -Achse — dies ist die Achse senkrecht zu den Ebenen — deutlich

größer als die  $a$ - und  $b$ -Achse. Bis auf wenige Ausnahmen wird die Symmetrie bei den tetragonalen Gittern durch die Kristallklasse  $4/mmm$  und bei den orthorhombischen durch  $mmm$  beschrieben. Es sind also eine vier- und zwei zweizählige bzw. drei zweizählige Drehachsen sowie jeweils drei Spiegelebenen senkrecht zu den Drehachsen vorhanden.

In Folge der extrem ausgeprägten Schichtstruktur sind die Kuprate äußerst anisotrope Substanzen. Dies zeigt sich u. a. im elastischen Verhalten, das in Kapitel 6 am System  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  untersucht werden wird, sowie in den im folgenden diskutierten elektronischen und supraleitenden Eigenschaften.

## 2.2 Elektronische und supraleitende Eigenschaften

### 2.2.1 Das $(T, n_h)$ -Phasendiagramm

Maßgebend für die elektronischen und supraleitenden Eigenschaften der Kuprate sind die charakteristischen Kupfer-Sauerstoff-Ebenen dieser Substanzen<sup>1</sup>. Je nach Art der Dotierung  $z$  dieser Ebenen unterscheidet man zwischen elektronendotierten ( $z = n_e$ ) — z. B.  $Nd_{2-y}Ce_yCuO_{4-x}$  — und lochdotierten ( $z = n_h$ ) Kupraten. Das untersuchte  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  gehört zu den lochdotierten Systemen, auf die im folgenden näher eingegangen wird.

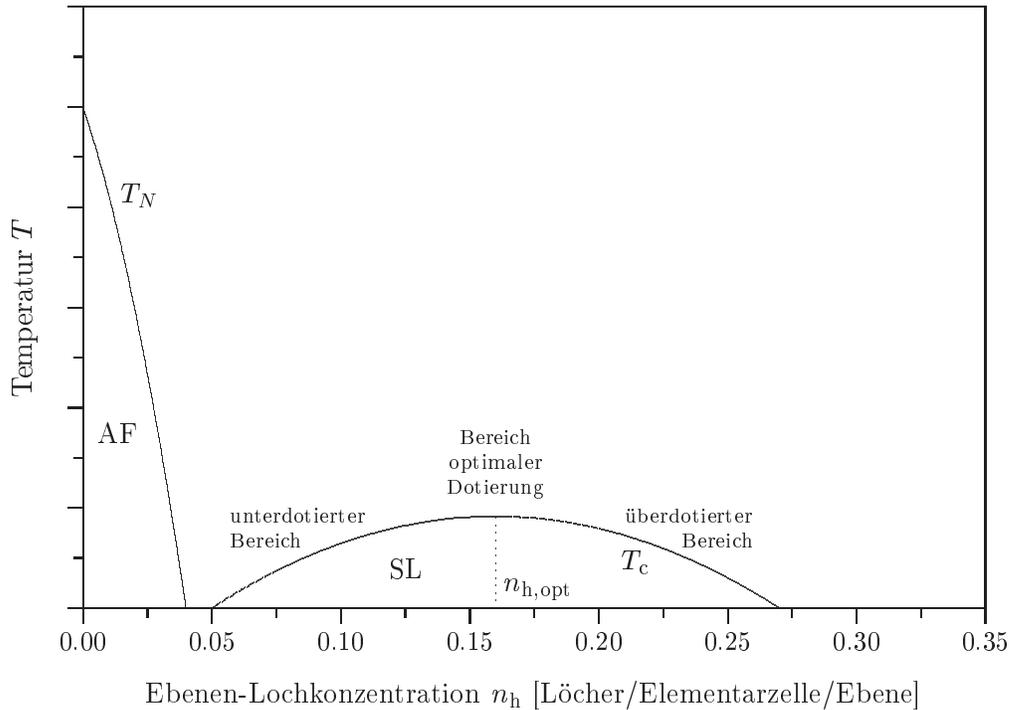
Die undotierten Substanzen ( $n_h = 0$ ) sind Isolatoren mit einer antiferromagnetischen Ordnung der lokalisierten Kupfer-Spins der Ebene, die bis zu hohen Temperaturen erhalten bleibt (siehe Abbildung 2.1). Mit zunehmender Dotierung der  $CuO_2$ -Ebenen wird diese langreichweitige Ordnung zerstört, so daß nur noch kurzreichweitige antiferromagnetische Fluktuationen dieser Spins verbleiben. Ab einer Ebenen-Lochkonzentration  $n_h$  von ca. 0.05 Löchern pro Elementarzelle und Ebene tritt Supraleitung auf, die, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, für hohe Dotierungen  $n_h > 0.27$  wieder verschwindet.

Interessanterweise hat die Phasengrenze zur Supraleitung quasi-universellen Charakter. Nach TALLON et al. [13, 14] kann nämlich der  $T_c(n_h)$ -Zusammenhang aller von ihm untersuchten Kuprate durch eine nach unten geöffnete Parabel beschrieben werden. Dazu müssen lediglich die  $T_c$ -Werte auf das maximal erreichbare  $T_c$  der Substanz,  $T_{c,max}$ , normiert werden (siehe Abbildung 2.2).

Für die Parabelanpassung

$$\frac{T_c}{T_{c,max}} = 1 - \beta(n_h - n_{h,opt})^2 \quad (2.1)$$

<sup>1</sup>Bei Kupraten mit Kupfer-Sauerstoff-Ketten — wie z. B. bei der in dieser Arbeit untersuchten Substanz  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  — tragen diese ebenfalls zum elektronischen Transport und eventuell auch zur Supraleitung bei. Dennoch gilt das hier gesagte auch für diese Substanzen.



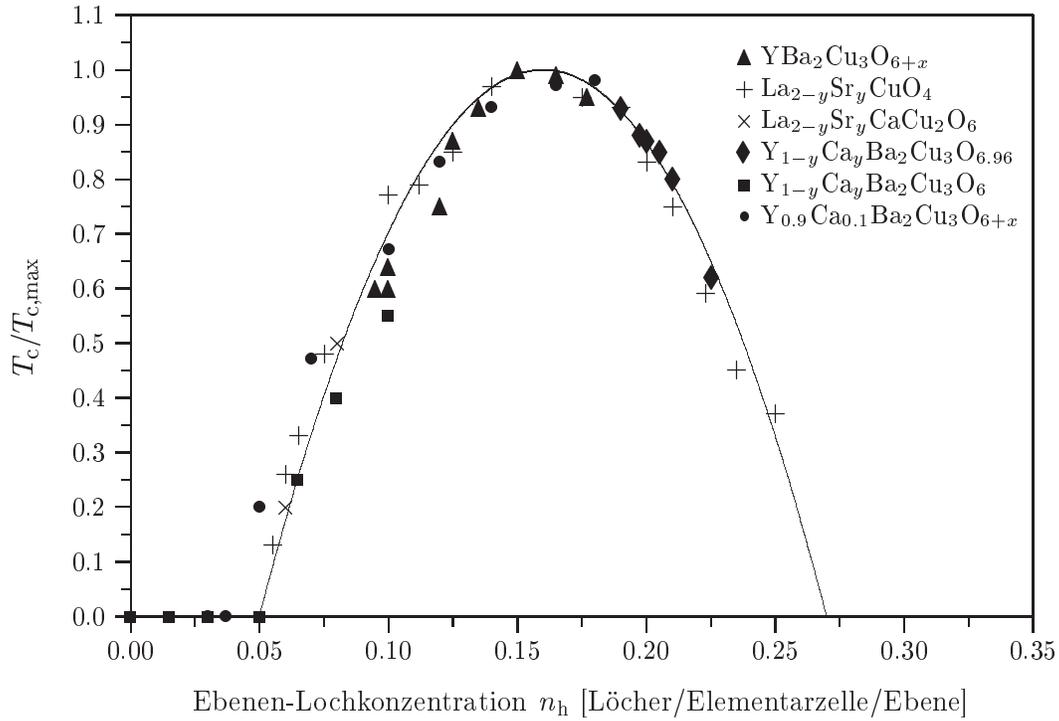
**Abbildung 2.1:** Typisches  $(T, n_h)$ -Phasendiagramm der lochdotierten Kuprat-Supraleiter. Mit zunehmender Dotierung  $n_h$  tritt ein Übergang von antiferromagnetischer Ordnung (AF) der Ebenen-Kupferspins zur Supraleitung (SL) der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen auf. Im supraleitenden Phasenbereich unterscheidet man zwischen unter-, optimal und überdotierten Proben. Im Falle von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  beträgt die Néel-Temperatur der undotierten Substanz ca. 500 K [11] und das maximal erreichbare  $T_c$  ca. 91.5 K [12].

findet TALLON die Parameter  $\beta = 82.6$  und  $n_{h,\text{opt}} = 0.16$ .  $\beta$  beschreibt die Öffnung der Parabel und  $n_{h,\text{opt}}$  die optimale Lochkonzentration, d. h. die Lochkonzentration bei der  $T_{c,\text{max}}$  erreicht wird. Entsprechend bezeichnet man Proben mit  $n_h < n_{h,\text{opt}}$  als „unterdotiert“ und mit  $n_h > n_{h,\text{opt}}$  als „überdotiert“.

### 2.2.2 Der supraleitende Zustand

Wie bei den klassischen Supraleitern wird die Supraleitung bei den Kupraten durch Cooper-Paare mit der Ladung  $2e$  getragen. Die beiden beteiligten Elektronen koppeln dabei zum Gesamtspin  $S = 0$ , d. h. es liegt ein Singulett-Zustand vor. Dies folgt aus Untersuchungen zur Flußquantisierung und zur Temperaturabhängigkeit der NMR<sup>2</sup>-Knight-Shift [15, 16, 17]. Das spezielle BCS-Modell, bei dem der Austausch von virtuellen Phononen zu Paaren mit  $S = 0$  und  $s$ -Wellen-Symmetrie (Gesamtdrehim-

<sup>2</sup>Nuclear Magnetic Resonance.



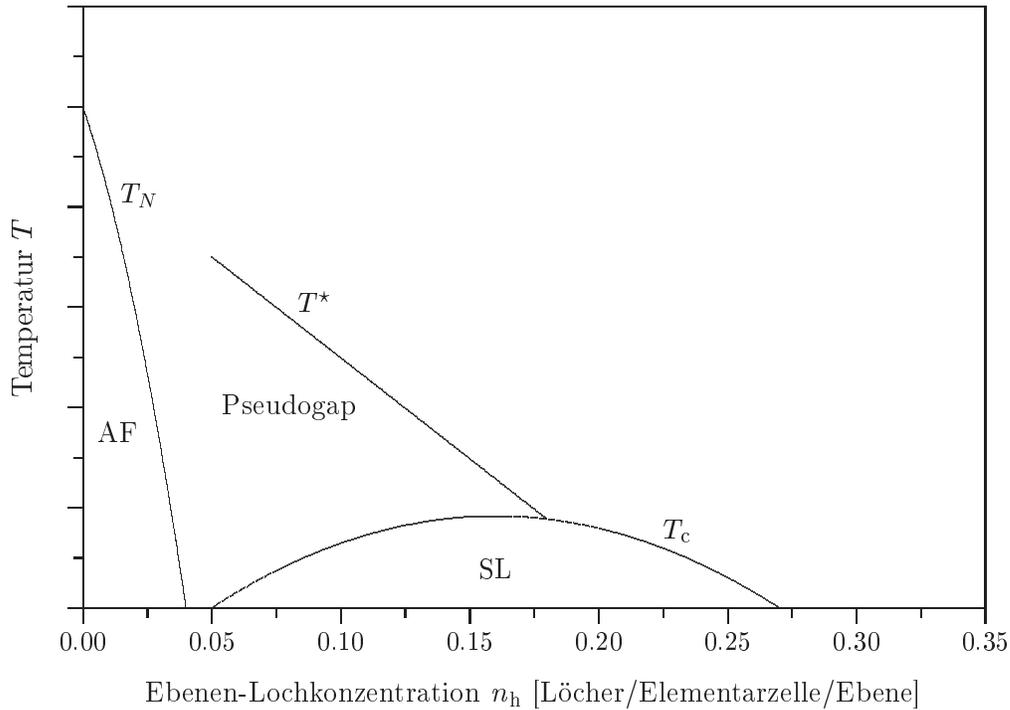
**Abbildung 2.2:** Universelles Verhalten der normierten Übergangstemperatur  $T_c/T_{c,\max}$  als Funktion der Ebenen-Lochkonzentration  $n_h$  nach PRESLAND [13] und TALLON [14]:  $T_c/T_{c,\max} = 1 - 82.6(n_h - 0.16)^2$ .  $n_h$  wurde dabei folgendermaßen bestimmt:  $n_h = y/2$  für  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6.0}$ .  $n_h = y$  für  $La_{2-y}Sr_yCuO_4$  und  $La_{2-y}Sr_yCaCu_2O_6$ . Für die restlichen Substanzen wurde  $n_h$  nach dem BVS-Modell (Bond Valence Sums) berechnet.

puls  $L = 0$ ) führt, ist mit aktuellen experimentellen Ergebnissen nicht verträglich. Die Entdeckung von halbzahligen Flußquanten von TSUEI et al. in Ringen aus unterschiedlich orientierten Kupraten [18, 19, 20] sowie Experimente mit winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie (ARPES<sup>3</sup>) [21] lassen einen Ordnungsparameter mit  $d$ -Wellen-Symmetrie (Gesamtdrehimpuls  $L = 2$ ) als wahrscheinlich erscheinen. Als möglicher Paarungsmechanismus werden neben anderen Modellen die in Abschnitt 2.2.1 erwähnten antiferromagnetischen Spinfluktuationen diskutiert [2, 22, 23, 24]. In einem einfachen Bild wechselwirkt dabei der Spin eines Ladungsträgers mit dem eines Ebenen-Kupferatoms und klappt diesen um. Aufgrund der antiferromagnetischen Nahordnung der Kupfermomente wird dadurch der Spin eines benachbarten Kupferatoms gekippt und so ein zweiter Ladungsträger mit entgegengesetztem Spin angezogen.

In jüngster Zeit wird ein weiteres neues Phänomen, das sogenannte „Pseudogap“

<sup>3</sup>Angle Resolved Photoemission Spectroscopy.

der Kuprate diskutiert. Hierbei handelt es sich um eine Lücke im niederenergetischen Anregungsspektrum oberhalb  $T_c$  bei unterdotierten bis leicht überdotierten Proben, die in diversen Experimenten zur Spin- und Ladungsdynamik, wie z. B. ARPES [25, 26, 27, 28], NMR-Knight-Shift und Relaxationsrate  $1/(T_1T)$  [29, 30, 31, 32], elektrische Leitfähigkeit [33, 34, 35, 36, 37, 38], spezifische Wärme [39, 40],  $\mu\text{SR}$ <sup>4</sup> [41] sowie Tunnelspektroskopie [42, 43] sichtbar wird. Diese Messungen legen nahe, daß es schon oberhalb  $T_c$  eine Vorstufe zur Supraleitung gibt, bei der Singulett-Paare ohne langreichweitige Phasenkohärenz vorliegen.



**Abbildung 2.3:**  $(T, n_h)$ -Phasendiagramm der lochdotierten Kuprat-Supraleiter. Zusätzlich zu Abbildung 2.1 wurde der Verlauf der Temperatur  $T^*$ , bei der sich das Pseudogap öffnet, eingezeichnet.

Eine mögliche Erklärung für das Pseudogap könnte nach EMERY und KIVELSON [44] in der geringen Ladungsträger- bzw. Paardichte  $n_s(T)$  im unterdotierten Bereich in Verbindung mit der im Vergleich zu den klassischen Supraleitern sehr kleinen Kohärenzlänge  $\xi$  von  $\xi_{ab} \approx 12 \text{ \AA} - 15 \text{ \AA}$  parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen und  $\xi_c \approx 2 \text{ \AA} - 5 \text{ \AA}$  senkrecht dazu liegen. Die durch  $\xi$  bestimmte räumliche Ausdehnung eines Paares ist bei den Kupraten in der gleichen Größenordnung wie der durch  $n_s$  bestimmte Paarabstand, so daß es empfindlich von der Dotierung abhängt, ob es zu

<sup>4</sup>Myon-Spin-Rotation.

einer Überlappung von eventuell vorhandenen Paaren kommt und bei welcher Temperatur eine makroskopische Phasenkohärenz, d. h. Supraleitung, auftritt<sup>5</sup>. Damit wäre es vorstellbar, daß sich bei einer Temperatur  $T^* > T_c$  Paare — oder zumindest eine Vorstufe zur Paarbildung — zu bilden beginnen und erst bei einer tieferen Temperatur  $T_c$  Phasenkohärenz einsetzt. Der erste Vorgang würde dann zur Lücke im Anregungsspektrum oberhalb  $T_c$  führen. Bei hinreichend hoher Lochdotierung, etwa ab  $n_h \approx 0.18$ , fallen Pseudogap-Temperatur  $T^*$  und  $T_c$  zusammen, so daß Paarbildung und Supraleitung wie bei den klassischen Supraleitern gleichzeitig auftreten und die Molekularfeld-Übergangstemperatur der BCS-Eliashberg-Theorie gültig ist [44, 45, 46, 47].

Im Modell eines auf magnetischen Fluktuationen basierenden Kopplungsmechanismus ließe sich die mit zunehmender Dotierung fallende Paarbildungstemperatur, die zunächst von  $T^*$  und bei höherer Dotierung durch  $T_c$  bestimmt wird, verstehen. Je mehr Löcher in die  $\text{CuO}_2$ -Ebene dotiert werden, um so stärker wird die antiferromagnetische Nahordnung der Kupferspins und damit auch die Kopplung der Elektronen gestört, so daß für  $n_h > 0.27$  die Kuprate schließlich nicht mehr supraleitend sind [48].

Es soll an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, daß das Phänomen „Pseudogap“ sowie ein auf antiferromagnetischen Fluktuationen beruhender Kopplungsmechanismus zur Zeit Gegenstand kontroverser Diskussionen sind und allgemein akzeptierte Erklärungen noch ausstehen [49].

### 2.2.3 Das Hubbard-Modell

Bei einer rein ionischen Beschreibung der undotierten  $\text{CuO}_2$ -Ebenen der Kuprate liegen  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen ( $\text{Cu}3d^9$ -Konfiguration) und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen ( $\text{O}2p^6$ -Konfiguration) vor, wobei aufgrund der Kristallfeldaufspaltung die Entartung dieser Niveaus aufgehoben ist. In Wirklichkeit überlappen jedoch die Orbitale und es kommt zur Ausbildung von kovalenten Hybridzuständen. Da der Überlapp zwischen den in der  $\text{CuO}_2$ -Ebene liegenden  $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ - und  $\text{O}2p_{x,y}$ -Orbitalen am größten ist, liegt an der Fermienergie ein antibindendes  $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ - $\text{O}2p_{x,y}$ -Band vor, das aufgrund der  $\text{Cu}3d^9$ -Konfiguration halb gefüllt ist [50]. Somit sollte bereits bei undotierten Kupraten eine metallische Leitfähigkeit vorliegen (siehe Abbildung 2.4). Dies ist jedoch nach dem in den Abschnitten 2.2.1 und 2.2.2 diskutierten  $(T, n_h)$ -Phasendiagramm nicht der Fall.

Offensichtlich berücksichtigt diese Beschreibung der elektronischen Struktur der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen nicht ausreichend die starke Elektron-Elektron Korrelation, die sich in einer großen Coulombabstoßung  $U$  zweier Elektronen bzw. Löcher im gleichen

<sup>5</sup>Beim klassischen Supraleiter dagegen sind  $n_s$  und  $\xi$  ( $\xi_{\text{klass}} \approx 500 \text{ \AA} - 10000 \text{ \AA}$ ) so groß, daß sich innerhalb eines Cooper-Paares, d. h. der Länge  $\xi$ , eine große Zahl anderer Cooper-Paare befindet und damit Paarbildung und Phasenkohärenz — sprich Supraleitung — zusammenfallen.

Orbital zeigt und den Ladungstransfer  $\text{Cu}3d^9\text{Cu}3d^9 \rightarrow \text{Cu}3d^{10}\text{Cu}3d^8$  zwischen zwei Cu-Atomen behindert. Als einfachster Ansatz zur Erfassung solcher Korrelationen bietet sich das Hubbard-Modell an [51, 52, 53, 54, 55, 56]. Hierzu abstrahiert man die Kupfer-Atome durch Gitterplätze, die entweder unbesetzt ( $\text{Cu}3d^{10}$ -Konfiguration), einfachbesetzt ( $\text{Cu}3d^9$ -Konfiguration) oder doppeltbesetzt ( $\text{Cu}3d^8$ -Konfiguration) sein können<sup>6</sup>. Zwischen diesen Plätzen sind Hüpfprozesse bei konstantem Spin der Löcher möglich, deren Wahrscheinlichkeit durch das Überlappintegral  $t$  bestimmt wird. Bei einer Doppelbesetzung eines Platzes ist die Korrelationsenergie  $U$  aufzubringen. Mit diesen charakteristischen Energien lautet der Hubbard-Hamiltonian

$$\mathcal{H} = t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left( c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + \text{h. c.} \right) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad . \quad (2.2)$$

Der erste Term in Gleichung (2.2) beschreibt die mit dem Hüpfen verbundene Erzeugung  $c_{i,\sigma}^\dagger$  und Vernichtung  $c_{j,\sigma}$  von Löchern an benachbarten Plätzen  $i$  und  $j$  und ist ein Maß für die kinetische Energie; der zweite zählt wegen  $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}$  die doppeltbesetzten Zustände und berücksichtigt somit die Abstoßung zweier Löcher am gleichen Platz.

Interessant sind nun die beiden Grenzfälle  $U/t \ll 1$  und  $U/t \gg 1$  [57]:

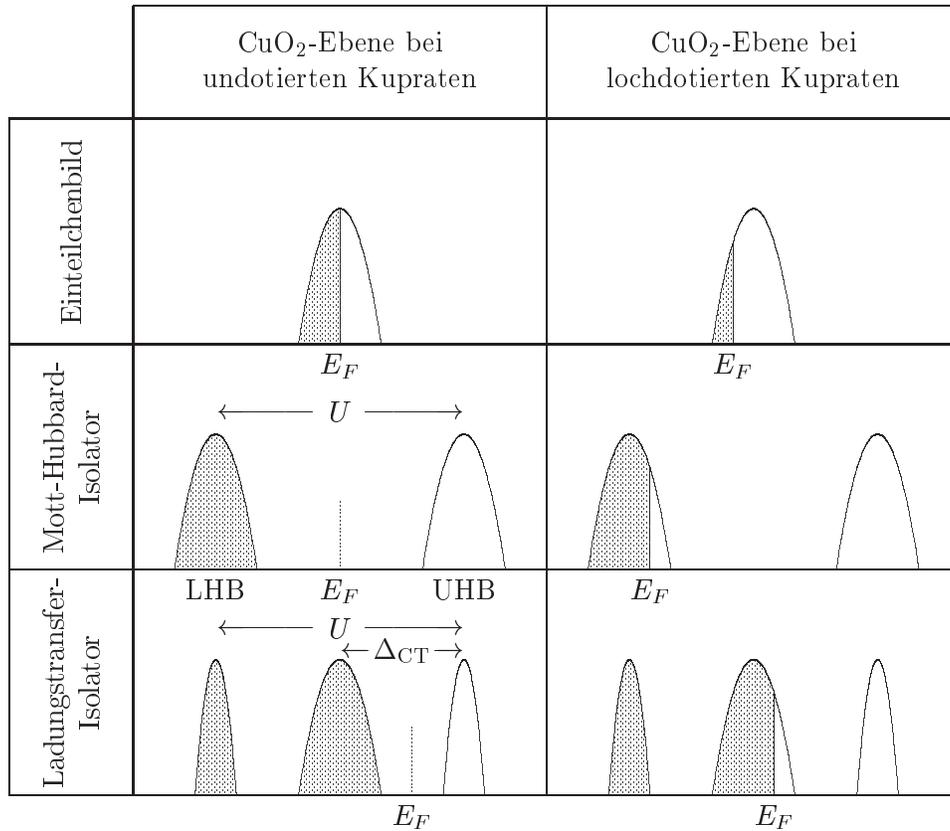
- $U/t \ll 1$ : In diesem Grenzfall ist die Abstoßung zweier Elektronen am gleichen Ort vernachlässigbar und man erhält ein metallisches Band.
- $U/t \gg 1$ : Im Falle großer Korrelationsenergie  $U$  ist die Dynamik des Systems stark eingeschränkt und die Doppelbesetzung eines Gitterplatzes wird soweit möglich vermieden. Das ursprüngliche Band spaltet in zwei durch die Energie  $U$  getrennte Teilbänder auf, nämlich in das obere (UHB) und untere Hubbard-Band (LHB). Im Spezialfall einer Teilchenzahl von einem Loch pro Gitterplatz, der bei den undotierten Kupraten gerade vorliegt, ist das untere Hubbard-Band vollständig gefüllt und das obere leer, so daß ein Isolator vorliegt (siehe Abbildung 2.4). Durch virtuelle Hüpfprozesse zwischen benachbarten Gitterplätzen kann nun die Energie um die Größe  $t^2/U$  abgesenkt werden, was jedoch wegen des Pauli-Prinzips nur bei einer antiferromagnetischen Ordnung auf den Gitterplätzen möglich ist.

Im Grenzfall  $U/t \gg 1$  wird bei halber Bandfüllung das Hubbard-Modell äquivalent zum antiferromagnetischen Spin-1/2-Heisenberg-Modell  $\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  mit  $J = 4t^2/U$  [58].

Im Hubbard-Modell sind demnach die undotierten Kuprate aufgrund der starken Elektron-Elektron Korrelation antiferromagnetische Isolatoren und es ist klar, daß

<sup>6</sup>Im folgenden werden als Ladungsträger Löcher angenommen.

man bei Dotierung einerseits metallisches Verhalten erhält und andererseits der langreichweitige Antiferromagnetismus — bis auf eine Nahordnung — zusammenbricht [59].



**Abbildung 2.4:** Elektronische Struktur der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen der Kuprate in Abhängigkeit von der Dotierung. Aufgetragen ist jeweils die Zustandsdichte über der Energie. Im Gegensatz zum Einteilchenbild berücksichtigt das Hubbard-Modell die Elektron-Elektron Korrelation, welche zur Aufspaltung des Bandes und damit zum Mott-Hubbard-Isolator führt. Unter Einbeziehung der  $\text{O}2p$ -Orbitale erhält man einen Ladungstransfer-Isolator mit der Ladungstransfer-Energie  $\Delta_{CT}$  [60].

Abschließend sei bemerkt, daß in obiger Beschreibung des „Ein-Band-Hubbard-Modells“ der Einfluß der  $\text{O}2p$ -Orbitale vernachlässigt wurde. Es zeigt sich jedoch, daß sich das Sauerstoffband energetisch zwischen den beiden Hubbard-Bändern befindet und damit bei Lochdotierung die Fermienergie in diesem Band liegt. Die undotierten Kuprate sind somit keine Mott-Hubbard-, sondern Ladungstransfer-Isolatoren (siehe Abbildung 2.4). In der theoretischen Beschreibung erhält man durch die Einbeziehung der  $\text{O}2p$ -Orbitale das Drei-Band-Hubbard- oder Emery-Modell [61, 62].

### 3 Das System $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

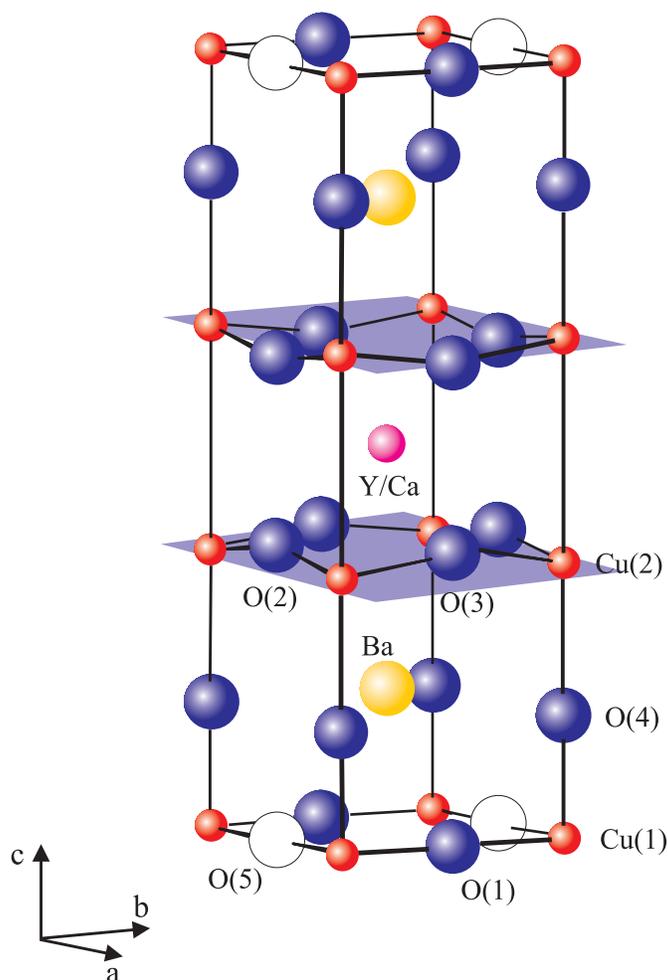
Der wohl am besten untersuchte Hochtemperatursupraleiter ist  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Dies liegt einerseits daran, daß  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  schon früh gefunden wurde und zudem mit dieser Substanz erstmals ein Supraleiter mit einer Übergangstemperatur zur Verfügung stand, die über dem Siedepunkt von flüssigem Stickstoff von 77 K liegt, nämlich  $\approx 91.5$  K bei  $x = 0.93$ . Zum anderen kann bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  durch einfaches Tempern bei geeigneten Sauerstoffpartialdrücken der Sauerstoffgehalt einer Probe zwischen  $x = 0.0$  und  $x = 1.0$  eingestellt und damit das  $(T, n_h)$ -Phasendiagramm (siehe Abbildung 2.1 auf Seite 11) über einen weiten Ebenen-Lochkonzentrationsbereich zugänglich gemacht werden. Der Vorteil dieser Methode im Vergleich zur  $n_h$ -Änderung durch nicht-isovalente Substitution (Beispiel:  $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ ) liegt in der Möglichkeit, ein und dieselbe Probe in verschiedenen Zuständen untersuchen zu können. Bei der chemischen Substitution hat man es dagegen mit mehreren Proben zu tun, da für jedes  $n_h$  ein eigener Kristall benötigt wird. Aufgrund der relativ schwierigen Kristallzucht der Kuprate und der dadurch bedingten Fremdphasen, Verunreinigungen, etc. kann ein Vergleich unterschiedlich hergestellter Proben problematisch sein.

Wie in Abschnitt 3.3 erläutert werden wird, liegt die bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  maximal erreichbare Ebenen-Lochkonzentration, die man für  $x = 1$  erhält, im nur leicht überdotierten Bereich. Durch geeignete Elementsubstitutionen ist es jedoch möglich, auch stark überdotierte Proben zu erhalten. Bei dem hier untersuchten System  $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ist das dreiwertige  $\text{Y}^{3+}$  partiell durch zweiwertiges  $\text{Ca}^{2+}$  ersetzt. Dies führt zu einem zusätzlichen Loch in der Struktur für jedes substituierte  $\text{Y}^{3+}$ . Selbstverständlich kann auch bei  $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  der Sauerstoffgehalt verändert werden. Damit bleibt dieser Dotierungskanal mit seinen oben geschilderten Vorteilen erhalten.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die beiden Dotierungsmechanismen diskutiert. Dabei zeigt sich, daß nicht nur der Sauerstoffgehalt, sondern auch die Sauerstoffordnung in der Kristallstruktur wesentlich ist.

#### 3.1 Die Kristallstruktur von $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

In Abbildung 3.1 ist die orthorhombische Elementarzelle von  $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , deren Symmetrie durch die Raumgruppe  $Pmmm$  gegeben ist, dargestellt. Es handelt sich bei dieser Substanz um einen sogenannten Zwei-Schichter, da zwei  $\text{CuO}_2$ -Ebenen in der Zelle vorhanden sind. Charakteristisch für  $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  sind die eindimensionalen Kupfer-Sauerstoff-Ketten entlang der kristallographischen  $b$ -Achse in der Basalebene. Getrennt werden die Ebenen durch eine Schicht mit Yttrium- und Kalziumatomen. Eine Lage aus Barium und Sauerstoff liegt zwischen Ebene und Kette.



**Abbildung 3.1:** Die Kristallstruktur von  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_7$ .

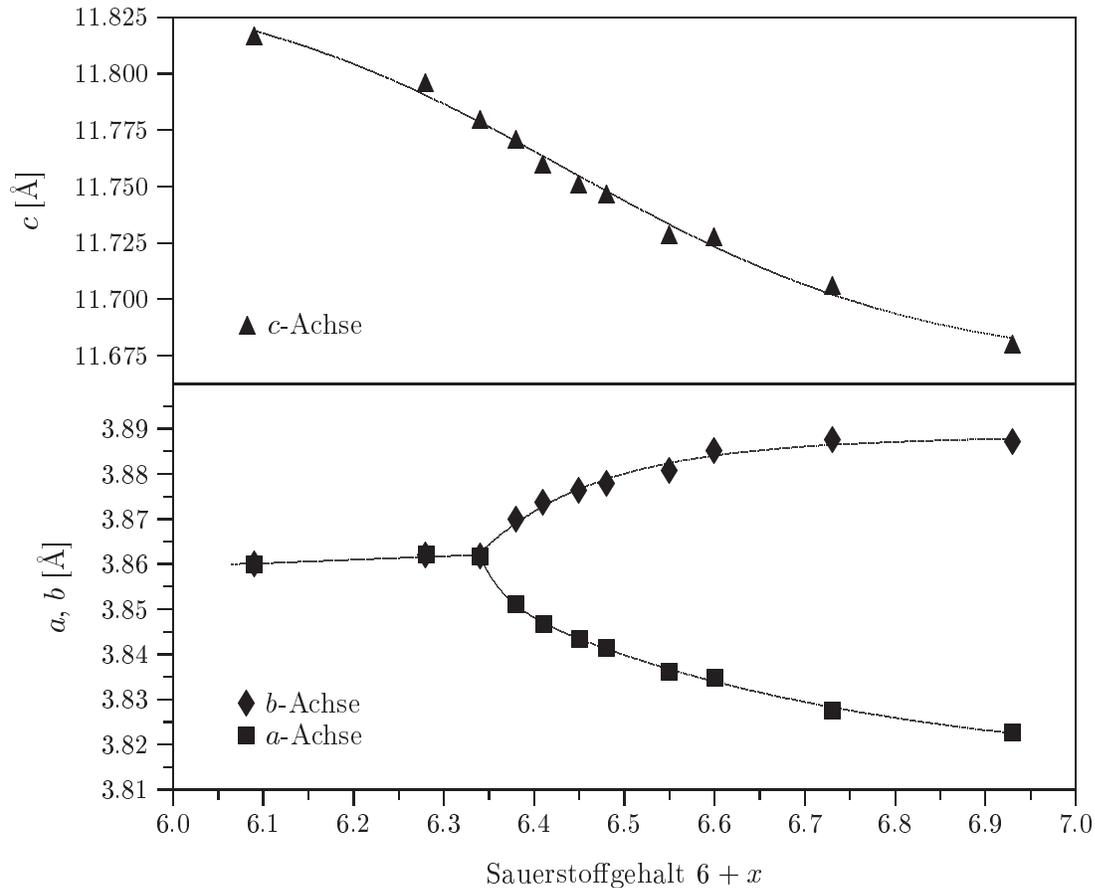
Die  $CuO_2$ -Ebenen sind aus den  $Cu(2)$ -,  $O(2)$ - und  $O(3)$ -Atomen aufgebaut. Zusammen mit dem Apex-Sauerstoffatom  $O(4)$  als Spitze ergibt sich eine pyramidale Koordination des  $Cu(2)$ -Atoms. Das  $Cu(1)$ -Atom ist dagegen planar koordiniert. Es bildet zusammen mit den  $O(1)$ -Atomen die  $CuO$ -Ketten und liegt zwischen zwei Apex-Sauerstoffatomen. Ein Vergleich der Bindungslängen  $O(4)-Cu(2)$  und  $O(4)-Cu(1)$  zeigt, daß das Apex-Sauerstoffatom eher der Kette als der Ebene zuzuordnen ist.

Bei sauerstoffdefizitären Proben ist der  $O(1)$ -Platz zum Teil unbesetzt und für  $x = 0$  völlig leer.  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_6$  ist folglich tetragonal und hat die Symmetrie der Raumgruppe  $P4/mmm$ . Auf die Auswirkungen der Variation des Sauerstoffgehalts

wird ausführlich im nächsten Unterkapitel eingegangen.

### 3.2 Einfluß von Sauerstoffgehalt und Sauerstoffordnung auf die Struktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

Von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$  ausgehend werden mit steigendem Sauerstoffgehalt zunächst statistisch die O(1)- und O(5)-Plätze besetzt. Bei  $x \approx 0.35$  durchläuft die Substanz einen tetragonal-orthorhombischen Phasenübergang, so daß für  $x \geq 0.35$  nahezu ausschließlich O(1)-Plätze besetzt sind. Dies führt zur Ausbildung der bereits erwähnten Kupfer-Sauerstoff-Ketten in [010]-Richtung. Die Auswirkung dieser strukturellen Prozesse auf die Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  wurde u. a. von JORGENSEN et al. mit-

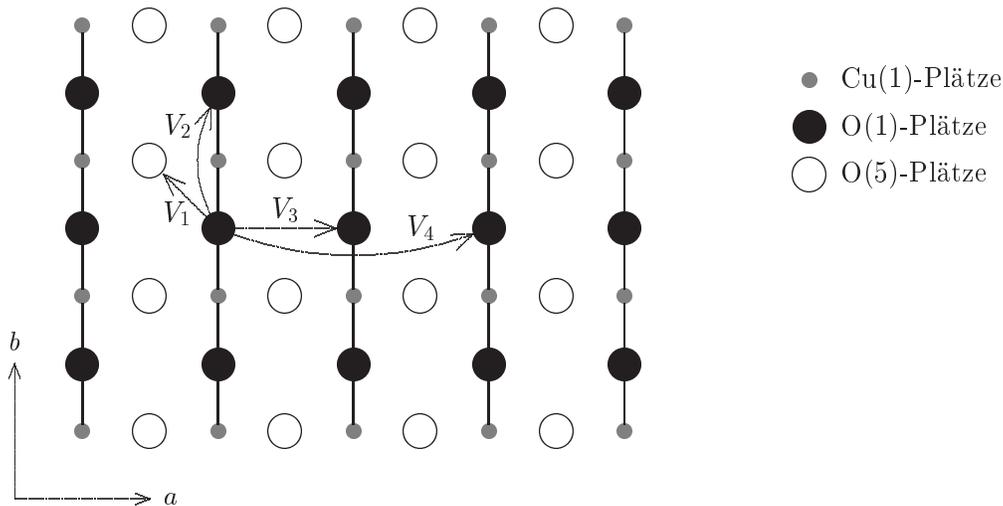


**Abbildung 3.2:** Abhängigkeit der Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  vom Sauerstoffgehalt  $x$  nach JORGENSEN et al. [63]. Bei  $x \approx 0.35$  tritt ein tetragonal-orthorhombischer Phasenübergang auf. Das Zellvolumen nimmt mit steigendem Sauerstoffgehalt kontinuierlich ab.

tels elastischer Neutronenpulverdiffraktometrie untersucht und ist in Abbildung 3.2 dargestellt [63].

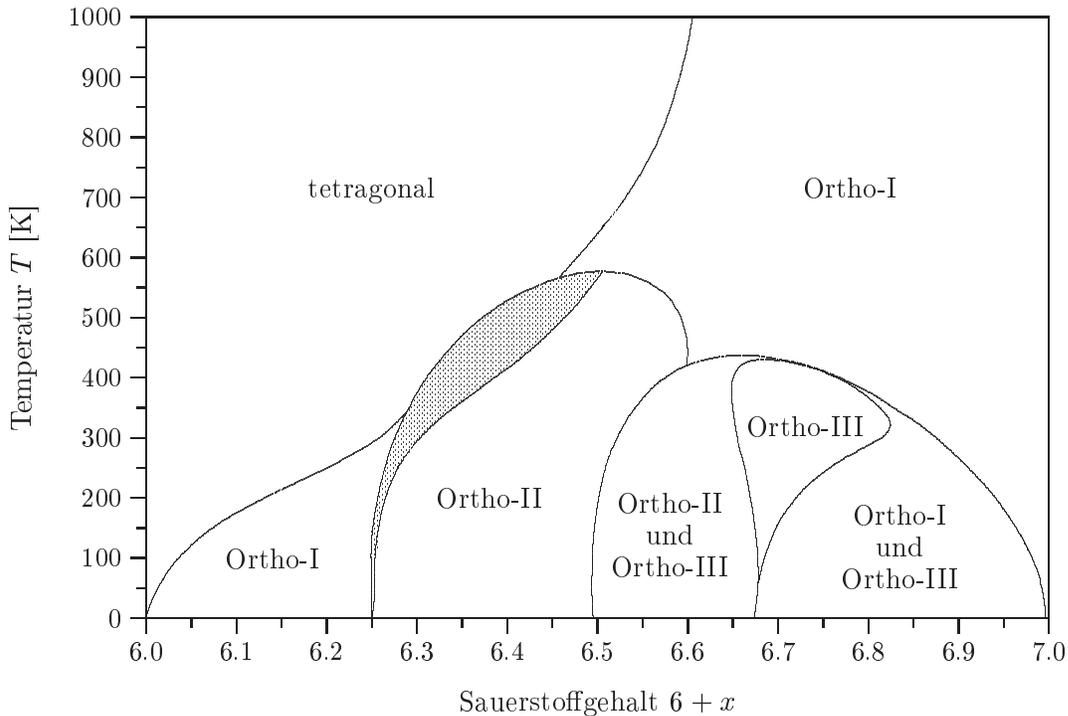
Entscheidend für die Ausbildung von Ketten und deren eventuelle Anordnung zu Überstrukturen sind die Wechselwirkungen  $V_i$  eines Sauerstoffatoms mit seinen benachbarten Sauerstoffatomen. Im einzelnen sind dabei folgende Größen von Bedeutung (siehe Abbildung 3.3):

- Die abstoßende Wechselwirkung  $V_1 > 0$  zweier Sauerstoffatome auf benachbarten O(1)- und O(5)-Plätzen.
- Die Wechselwirkung  $V_2 < 0$  zweier über ein Cu(1)-Atom verbundener Sauerstoffatome. Aufgrund der hier vorliegenden vierfachen Koordination des Cu(1) ist  $V_2$  anziehend.
- Die Abstoßung  $V_3 > 0$  zwischen Sauerstoffatomen benachbarter Ketten.
- Die Abstoßung  $V_4 > 0$  zwischen Sauerstoffatomen übernächst benachbarter Ketten.



**Abbildung 3.3:** Blick auf die Basalebene von  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Die Ausbildung von Kupfer-Sauerstoff-Ketten und deren Anordnung zu Überstrukturen kann nach CEDER et al. [64, 65, 66] auf die Wechselwirkungen  $V_i$  der Sauerstoffatome untereinander zurückgeführt werden. Einzelheiten im Text.

Anschaulich betrachtet führen  $V_1$  und  $V_2$  zur Kettenbildung;  $V_3$  zur Vermeidung von benachbarten Ketten, d. h. zur Ortho-II-Phase; und  $V_4$  entsprechend zur Ortho-III-Phase, bei der jede dritte Kette leer ist. CEDER et al. erhielten mit Hilfe geeignet



**Abbildung 3.4:** Das von CEDER et al. [64, 65, 66] auf Grundlage der Wechselwirkungen  $V_i$  berechnete Phasendiagramm der Sauerstoffordnung in der Basalebene. Mit Ortho- $X$  werden die verschiedenen orthorhombischen Phasen von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  bezeichnet: In der Ortho-I-Phase ist keine Kette unbesetzt, in der Ortho-II-Phase jede zweite und in der Ortho-III-Phase jede dritte.

gewählter Parameter  $V_2 < 0 < V_4 < V_3 < V_1$  durch Monte-Carlo-Simulationen und Cluster-Rechnungen das in Abbildung 3.4 dargestellte Phasendiagramm [64, 65, 66].

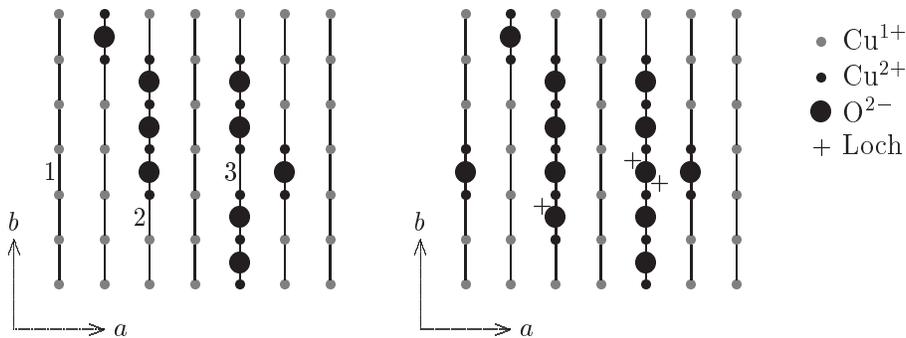
Offensichtlich ist die Ausbildung möglichst langer Ketten bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  der energetisch günstigste Zustand. Für  $T > 0$  ist jedoch das Minimum der freien Energie  $F = E - TS$  maßgebend. Dies bedeutet, daß mit zunehmender Temperatur die Sauerstoffordnung auf den O(1)-Plätzen immer schwächer ausgeprägt ist. Dies bestätigen Abschreck-Experimente von VEAL et al. [67] und JORGENSEN et al. [68]. Beide Autoren schreckten bei ca. 500 °C gelagerte sauerstoffdefizitäre  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Proben, die aufgrund der hohen Temperatur einen schlechten Kettenordnungsgrad hatten, in flüssigem Stickstoff ab und froren somit den schlechten Ordnungsgrad ein<sup>1</sup>. Bei der anschließenden Lagerung der Proben bei Zimmertemperatur konnte die Relaxation der Sauerstoffordnung in den neuen Gleichgewichtszustand durch Bestimmung der

<sup>1</sup>Da bei hohen Temperaturen die Kinetik der Sauerstoffordnung sehr hoch ist, wurden aufgrund der endlichen Abkühlzeit tatsächlich Ordnungszustände, die etwa 150 °C entsprechen, eingefroren [67].

Gitterparameter der Proben mittels Röntgen- bzw. Neutronenbeugung beobachtet werden. Es wurde mit zunehmender Lagerzeit eine Abnahme der  $a$ - und  $c$ -Achse sowie eine Zunahme der  $b$ -Achse und der Orthorhombizität festgestellt.

### 3.3 Einfluß von Sauerstoffgehalt und Sauerstoffordnung auf die Ebenen-Lochkonzentration von $YBa_2Cu_3O_{6+x}$

Mit den formalen Wertigkeiten des Yttrium- ( $Y^{3+}$ ), Barium- ( $Ba^{2+}$ ), Ebenen-Kupfer- ( $Cu(2)^{2+}$ ) und Sauerstoffatoms ( $O^{2-}$ ) folgt aus der Ladungsbilanz, daß bei  $YBa_2Cu_3O_{6.0}$  die Kupferatome der Basalebene einfach positiv geladen vorliegen:  $Cu(1)^{1+}$ . Beim zusätzlichen Einbau von Sauerstoffatomen, d. h. für  $x > 0$ , ist es für den Ladungsträgerhaushalt der Substanz von entscheidender Bedeutung, welche lokale Umgebung das neu hinzugekommenen Sauerstoffatom vorfindet. Es sind dabei drei Einzelfälle zu unterscheiden, die mit Hilfe von Abbildung 3.5 diskutiert werden [69].

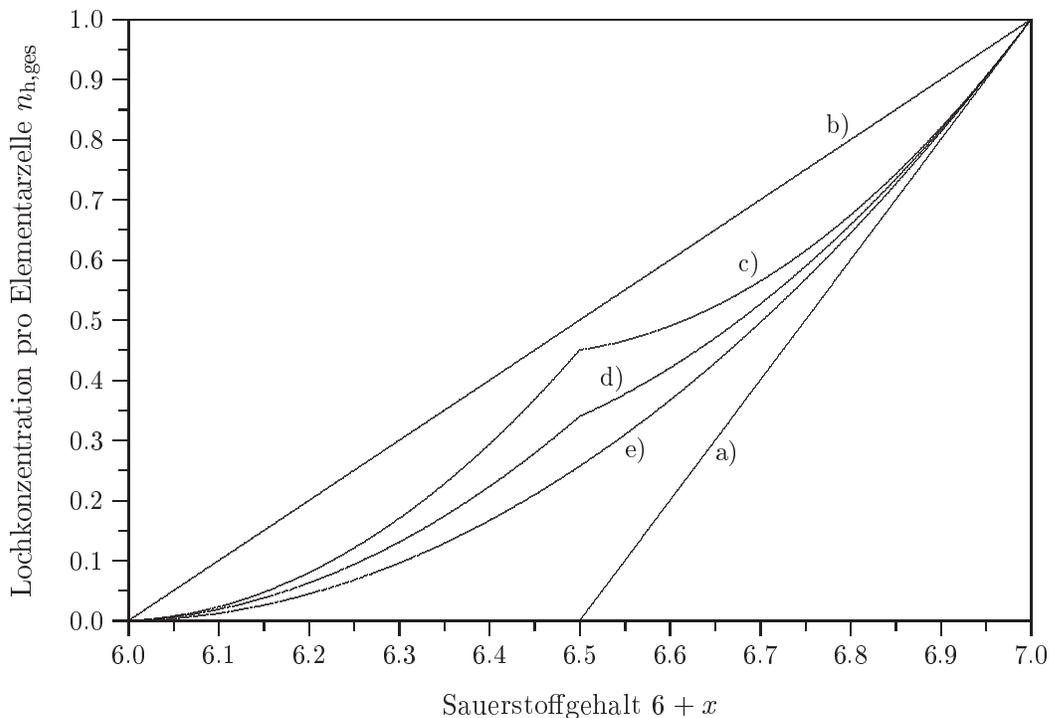


**Abbildung 3.5:** Blick auf die Basalebene von  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Beim Hinzufügen eines Sauerstoffatoms an der im linken Teilbild markierten Position 1 werden keine Löcher generiert. Werden dagegen Ketten verlängert (Position 2 im linken Teilbild) oder Ketten verbunden (Position 3), entstehen zusätzliche Löcher in der Elementarzelle. Im ersten Fall entsteht ein zusätzliches Loch, im zweiten zwei (siehe rechtes Teilbild). Analog führt eine Verbesserung der Sauerstoffordnung bei konstantem Sauerstoffgehalt zu weiteren Ladungsträgern. Weitere Einzelheiten im Text.

1. Im ersten Fall besetzt das Sauerstoffatom einen Platz zwischen zwei bisher mit nur je zwei Apex-Sauerstoffatomen koordinierten  $Cu^{1+}$ -Atomen entsprechend Position 1 im linken Teilbild von Abbildung 3.5. Die beiden zur Absättigung seiner chemischen Bindungen benötigten Elektronen erhält das Sauerstoffatom von den beiden benachbarten Kupferatomen, die ihre Valenz von  $Cu^{1+}$  nach  $Cu^{2+}$  erhöhen.

2. Der Einbau eines Sauerstoffatoms zwischen einem zweifach und einem dreifach koordinierten Kupferatom führt zur Verlängerung von bereits vorhandenen Kettenstücken (Position 2 im linken Teilbild von Abbildung 3.5). In diesem Fall kann nur noch das ursprünglich zweifach koordinierte  $\text{Cu}^{1+}$  ein Elektron abgeben, da das andere Kupferatom bereits in der Oxidationsstufe  $\text{Cu}^{2+}$  vorliegt. Das Sauerstoffatom erreicht in dieser Konfiguration den  $\text{O}^{2-}$ -Zustand, indem es ein Loch in der Elementarzelle erzeugt.
3. Der dritte, für die Generierung von Löchern effektivste Fall, führt zur Verbindung zweier Kettenstücke durch das hinzugefügte Sauerstoffatom (Position 3 im linken Teilbild von Abbildung 3.5). Da die beiden angrenzenden Kupferatome dreifach koordiniert sind und bereits die Valenz  $\text{Cu}^{2+}$  haben, müssen zwei Löcher in der Struktur erzeugt werden, um den  $\text{O}^{2-}$ -Zustand zu erhalten.

In einer auf einfachen Annahmen beruhenden Computersimulation konnten VEAL et al. mit dem oben diskutierten Mechanismus der Locherzeugung die Gesamt-



**Abbildung 3.6:** Die Gesamt-Lochkonzentration  $n_{h,ges}$  der Elementarzelle von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt  $x$  berechnet nach einer Computersimulation von VEAL et al. [69]. Fall a): maximale Kettenfragmentierung, b): optimale Kettenbildung, c) und d):  $n_{h,ges}(x)$ -Verläufe bei Ausbildung der Ortho-II-Phase, e): statistische Besetzung der Ketten-Plätze. Einzelheiten im Text.

Lochkonzentration pro Elementarzelle  $n_{h,ges}$  als Funktion des Sauerstoffgehalts von  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  unter verschiedenen Nebenbedingungen berechnen. Unter anderem wurden folgende Fälle untersucht (siehe Abbildung 3.6):

- a) Im Grenzfall maximaler Kettenfragmentierung wird die Ausbildung von Ketten soweit wie möglich vermieden. Für  $x < 0.5$  ist dies z. B. dadurch realisierbar, daß in jeder möglichen Kette nur jeder zweite O(1)-Platz besetzt wird. Für  $x > 0.5$  werden dann aber mit jedem hinzukommenden Sauerstoff zwei Löcher erzeugt:  $n_{h,ges} = 2x - 1$ .
- b) Im Grenzfall maximaler Kettenbildung verlängert jedes neu hinzukommende Sauerstoffatom eine Kette und erzeugt damit ein Loch:  $n_{h,ges} = x$ .
- c, d) Bei der Berechnung dieser  $n_{h,ges}(x)$ -Verläufe wurde die Ausbildung der Ortho-II-Phase berücksichtigt. Daher beschreiben sie die realen Verhältnisse am besten. Charakteristisch ist die kurz oberhalb von  $x = 0.5$  auftretende Abflachung der Kurven, die zum sogenannten „60 K-Plateau“ im  $T_c(x)$ -Verlauf führt (siehe Abbildung 3.7). Die Kurven c) und d) unterscheiden sich in der von Lagerzeit und Lagerungstemperatur bestimmten Ausprägung der Sauerstoffordnung bzw. Kettenbildung. Offensichtlich entspricht Kurve c) einer besser geordneten Probe als Kurve d).
- e) Bei der Berechnung dieser Kurve wurde schließlich eine statistische Besetzung der Ketten-Plätze angenommen.

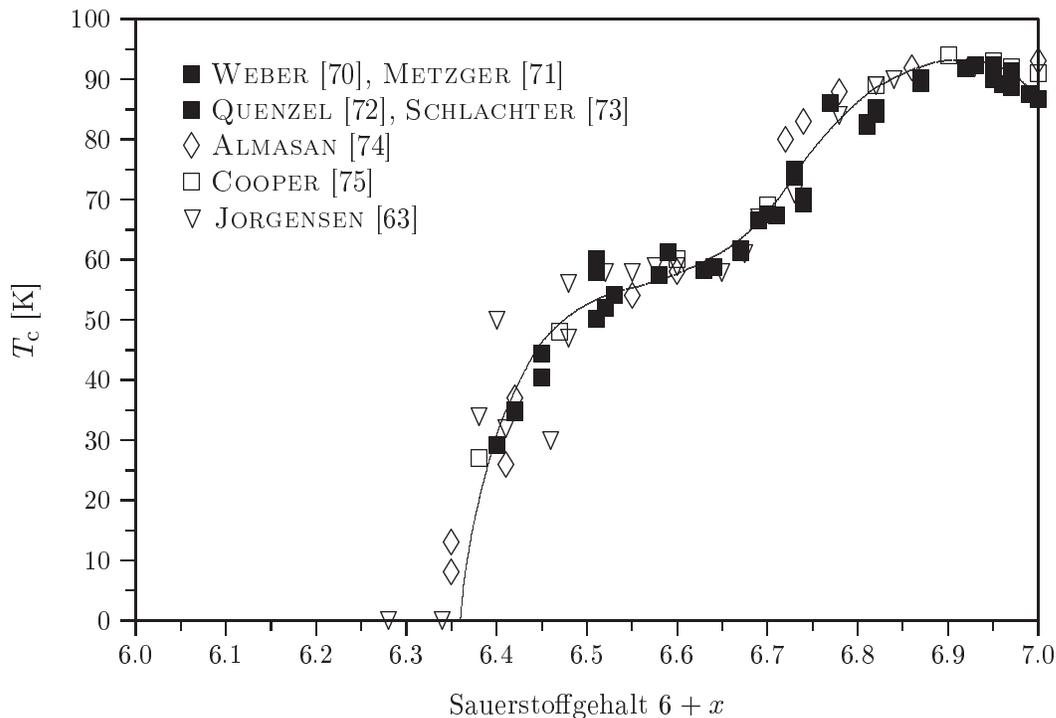
Die durch die Sauerstoffdotierung in die Struktur eingebrachte Gesamt-Lochkonzentration  $n_{h,ges}$  wird zwar in den CuO-Ketten der Basalebene erzeugt, verteilt sich jedoch über das Apex-Sauerstoffatom auf die Kette und die beiden Kupfer-Sauerstoff-Ebenen der Elementarzelle. Da die Eigenschaften der Kuprate gemäß dem  $(T, n_h)$ -Phasendiagramm (siehe Abbildung 2.1 auf Seite 11) wesentlich von der Ebenen-Lochkonzentration  $n_h$  bestimmt werden, ist der funktionale  $n_h(n_{h,ges})$ -Zusammenhang von entscheidender Bedeutung. Mit Hilfe der  $T_c(n_h)$ - und  $n_{h,ges}(x)$ -Zusammenhänge (Abbildung 2.2 auf Seite 12 und Abbildung 3.6) sowie dem experimentell bestimmten  $T_c(x)$ -Verlauf (siehe Abbildung 3.7) ergibt sich für einen weiten Sauerstoffbereich  $0.5 \leq x \leq 1.0$  eine praktisch konstante  $n_h(n_{h,ges})$ -Abhängigkeit der Ebenen-Lochkonzentration

$$n_h \approx 0.19 \cdot n_{h,ges} \quad , \quad (3.1)$$

die für  $x \rightarrow 0.35$  auf  $n_h/n_{h,ges} \approx 0.23$  ansteigt<sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup>Für  $x < 0.35$  ist die Substanz nicht mehr supraleitend, so daß mit Gleichung (2.1) keine  $n_h$ -Werte mehr berechnet werden können. In jedem Falle ist in diesem Bereich  $n_h < 0.05$ .



**Abbildung 3.7:** Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom Sauerstoffgehalt  $x$  bestimmt an ein- und polykristallinen  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ -Proben. Das 60 K-Plateau ist Folge der Ortho-II-Überstruktur (vergleiche Abbildung 3.6), das Maximum bei  $x \approx 0.93$  durch den parabelförmigen  $T_c(n_h)$ -Verlauf bedingt (siehe Abbildung 2.2 auf Seite 12).

Damit läßt sich nun der gemessene  $T_c(x)$ -Verlauf qualitativ erklären: Für  $x < 0.35$  gibt es nur wenige Löcher, so daß  $n_h < 0.05$  ist und  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  im Bereich des antiferromagnetischen Isolators des  $(T, n_h)$ -Phasendiagramms liegt. Ab  $x \approx 0.35$  wird die Substanz supraleitend. Dies ist ungefähr auch der Sauerstoffgehalt bei dem der tetragonal-orthorhombische Phasenübergang auftritt. Das 60 K-Plateau zwischen  $0.50 \leq x \leq 0.75$  ist auf die Ortho-II-Überstruktur aufgrund der Kettenbildung zurückzuführen. Ein Fehlen dieses Plateaus deutet auf schlecht sauerstoffgeordnete Proben hin. Das Maximum der  $T_c(x)$ -Kurve bei  $x = 0.93$  wird schließlich hervorgerufen durch das Maximum in der  $T_c(n_h)$ -Kurve bei optimal dotierten Proben.

### 3.4 Einfluß der Kalziumdotierung auf die Eigenschaften von $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$

Die partielle Substitution von Yttrium durch Kalzium im System  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  ist mit zwei Effekten verknüpft. Zum einen wird ein kleineres Ion durch ein etwas größeres ersetzt und zum anderen ist diese Ersetzung nicht isovalent: Yttrium

ist in der vorliegenden Verbindung dreiwertig und hat einen Ionenradius von  $0.93 \text{ \AA}$ , während Kalzium zweiwertig ist und mit  $0.99 \text{ \AA}$  einen größeren Radius hat [76]. Die Auswirkungen dieser Substitution auf Struktur und Supraleitung werden im folgenden näher erläutert.

### 3.4.1 Strukturelle Änderungen

Neutronenstrukturanalysen [77, 78] ergeben, daß bei festgehaltenem Sauerstoffgehalt die Substitution  $Ca^{2+} \rightarrow Y^{3+}$  zu einer Vergrößerung der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  führt, während die  $b$ -Achse mit wachsendem  $y$  kleiner wird. Damit verbunden ist eine Abnahme der Orthorhombizität  $2(b-a)/(b+a)$  der Einheitszelle. Das Zellvolumen selbst nimmt dagegen zu.

Die Aufweitung der Elementarzelle führt zu einer betragsmäßigen Verkleinerung der stark abstandsabhängigen Wechselwirkungen  $V_1$  bis  $V_4$  zwischen den Atomen der Basalebene (siehe Abschnitt 3.2 auf Seite 20). Dies führt zu einer schlechteren Sauerstoffordnung in den Ketten und ist Ursache für die Abnahme der Orthorhombizität und der weniger stark ausgeprägten Ortho-II-Überstruktur bei mittleren Sauerstoffgehalten. Dieses Verhalten konnte auch in der Reihe  $\mathcal{R}Ba_2Cu_3O_{6+x}$  ( $\mathcal{R}$ : Y oder Seltenes Erd-Atom) beobachtet werden. Dort ist mit steigendem  $\mathcal{R}$ -Radius aufgrund der immer schwächer ausgeprägten Sauerstoffordnung ebenfalls eine abnehmende Orthorhombizität und eine schlechter ausgeprägte Ortho-II-Phase zu beobachten [79, 80, 81, 82, 83]. Da das  $\mathcal{R}$ -Ion jeweils dreifach positiv geladen ist, kann man bei der Reihe  $\mathcal{R}Ba_2Cu_3O_{6+x}$  alle Änderungen allein auf den Größeneffekt zurückführen — im Gegensatz zur Situation bei der  $Ca^{2+}$ -Dotierung.

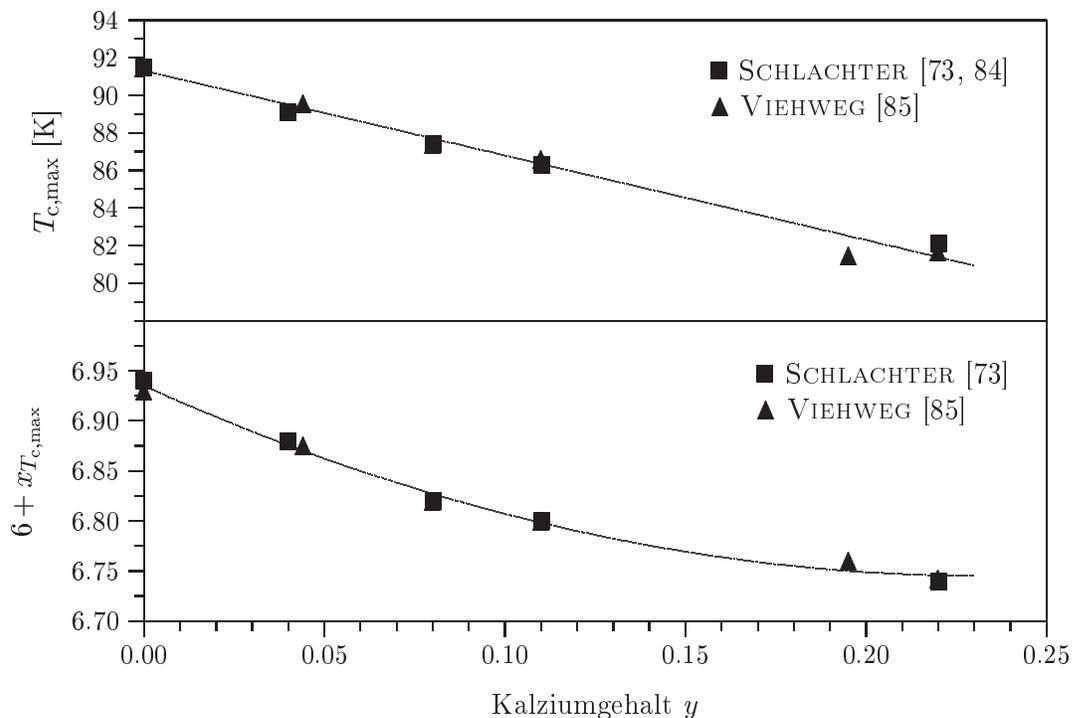
In [77] wird außerdem von einer mit steigendem Kalziumgehalt zunehmenden Besetzung der O(5)-Plätze auf Kosten der O(1)-Plätze berichtet. Nach den Neutronenstrukturanalysen von SCHWEISS [78] ist dies bei den hier untersuchten Proben nicht der Fall.

### 3.4.2 Änderungen im Ladungsträgerhaushalt

Mit der Substitution  $Ca^{2+} \rightarrow Y^{3+}$  in  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  ist eine Änderung des Ladungsträgerhaushalts der Substanz verbunden. Durch die Kalziumdotierung erhält man  $y$  zusätzliche Löcher pro Elementarzelle. Dadurch wird der überdotierte Bereich im  $(T, n_h)$ -Phasendiagramm, der mit  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  nicht untersucht werden kann, zugänglich.

Um den Einfluß der Kalziumdotierung zu erfassen, wurden in [73, 84] für diverse Kalziumgehalte  $T_c(x)$ -Kurven bestimmt. Es zeigt sich, daß mit zunehmender Kalziumdotierung dieser Verlauf in dreifacher Weise verändert wird:

- Das die Ortho-II-Ordnung kennzeichnende Plateau ist schwächer ausgeprägt<sup>3</sup>.
- Der maximal erreichbare  $T_c$ -Wert wird mit zunehmenden Kalziumgehalt abgesenkt.
- Die komplette  $T_c(x)$ -Kurve wird mit zunehmender Kalziumdotierung zu kleineren Sauerstoffwerten verschoben.



**Abbildung 3.8:** Abhängigkeit der maximal erreichbaren Übergangstemperatur  $T_{c,max}$  und des Sauerstoffgehalts  $x_{T_{c,max}}$ , bei dem dieser Wert angenommen wird, vom Kalziumgehalt  $y$  der  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ -Proben.

Die Verschiebung der  $T_c(x)$ -Kurven und damit auch die Änderung der Sauerstoffwerte  $x_{T_{c,max}}$ , bei denen das Maximum dieser Kurven — sprich die optimale Lochdotierung — erreicht wird, hin zu kleineren Sauerstoffgehalten, ist Ausdruck der zusätzlichen Ebenendotierung durch das eingebaute Kalzium. Aus der Größe der Verschiebung kann der Effekt der Kalziumdotierung berechnet werden. Es ergibt sich, daß, unabhängig vom Kalziumgehalt, etwa  $28 \pm 5$  % der durch das Kalzium eingebrachten Löcher in jeder Ebene zu finden sind. Die tatsächlich mit der Kalziumdotierung in eine Ebene eingebrachte Lochkonzentration ist allerdings größer

<sup>3</sup>Dieser Punkt wurde bereits in Abschnitt 3.4.1 erläutert.

als  $0.28 \cdot y$ , da, wie in Abschnitt 3.4.1 erläutert wurde, durch die Kalziumdotierung die Sauerstoffordnung verschlechtert und damit der auf dieser Ordnung basierende Dotierungskanal geschwächt wird. Im Vergleich zur Ebenendotierung von 19 % (siehe Gleichung (3.1)) durch die vom Kettensauerstoff erzeugten Löcher dotiert Kalzium die Ebenen deutlich effektiver. Dies könnte dadurch begründet sein, daß sich zweiwertige  $Ca^{2+}$ - statt dreiwertige  $Y^{3+}$ -Ionen zwischen den Ebenen befinden und infolgedessen der Aufenthalt von Löchern in den Ebenen energetisch günstiger ist. Bei der Sauerstoffzugabe entstehen dagegen in den Ketten  $O^{2-}$ -Ionen, die die Löcher mehr an den Kettenbereich binden.

Optische Untersuchungen [86, 87] und Röntgenabsorptionsspektroskopie-Experimente [88, 89] an  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  wurden dahingehend gedeutet, daß die durch den Kalziumeinbau bereitgestellten Löcher ausschließlich in den Ebenen zu finden sind und keine Verteilung auf Kette und Ebene stattfindet. Die Möglichkeit, daß durch die zusätzliche Kettenfragmentierung Löcher verloren gehen, wurde jedoch nicht in Betracht gezogen. Zusammen mit der für jede Messung einzeln vorgenommene Normierung auf die erwartete Gesamtlochzahl kann dies zu verfälschten Ergebnissen führen. Eine weitere Erklärung der unterschiedlichen Ergebnisse könnte in einer erhöhten effektiven Masse oder teilweisen Lokalisierung von Löchern der Ebenen liegen, die durch die strukturellen Verzerrungen infolge des Ca-Einbaus verursacht wird. Diese Löcher wären dann in der Röntgenabsorptionsspektroskopie sichtbar, obwohl sie nur zum Teil zur Supraleitung beitragen. Eine abschließende Erklärung dieser Diskrepanz steht noch aus.

Bei der partiellen Substitution von  $Y^{3+}$  durch  $Ca^{2+}$  im System  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  wird, wie bereits erläutert, ein kleineres Ion durch ein größeres ersetzt. Die damit einhergehende  $T_{c,max}$ -Absenkung (siehe Abbildung 3.8) steht im Widerspruch zu dem Trend, der in der Reihe  $\mathcal{R}Ba_2Cu_3O_{6+x}$  sichtbar wird. Dort steigt mit zunehmendem  $\mathcal{R}$ -Radius der Wert für das maximal erreichbare  $T_c$  an. Offensichtlich spielt bei  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  die differierende Wertigkeit des  $Ca^{2+}$ -Ions eine entscheidende Rolle. In [90] wird aufgrund von Messungen des Hall-Effekts an  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ -Einkristallen als Erklärung der  $T_{c,max}$ -Absenkung eine paarbrechende Wirkung des in der Umgebung eines Kalziumatoms veränderten Potentials vorgeschlagen.

## 3.5 Die in den Experimenten untersuchten Proben

### 3.5.1 Probenherstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mehrere von WOLF<sup>4</sup> gezüchtete  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ -Einkristalle sowie ein  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ -Einkristall, der von

<sup>4</sup>Th. Wolf, Institut für Technische Physik, Forschungszentrum Karlsruhe.

RYKOV und TAJIMA<sup>5</sup> hergestellt wurde, untersucht.

WOLF züchtete die Einkristalle nach dem Flußmittelverfahren [91] in Y- oder Ca-stabilisierten ZrO<sub>2</sub>-Tiegeln und verwendete als Ausgangsmaterialien Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, CuO und CaO. Der Anteil des in den Kristall eingebauten Kalziums steigt dabei mit der Ca/(Ca+Y)-Einwaage an und nimmt außerdem mit fallendem Sauerstoffpartialdruck der Zuchtatmosphäre zu. Bei einem zu großen Molenbruch Ca/(Ca+Y) > 0.6 tritt jedoch auch eine unerwünschte Ba-Platz-Besetzung durch Ca-Atome auf, so daß sich maximal etwa 20 % der Y-Atome durch Ca substituieren lassen, ohne daß diese Fehlbesetzung erfolgt<sup>6</sup> [90]. EDX-Analysen<sup>7</sup> der Proben von OBST [92] in Verbindung mit Neutronenbeugungsuntersuchungen von SCHWEISS [78] ergaben, daß die Ba-Platz-Fehlbesetzung tatsächlich vermieden werden konnte und die Proben im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Verunreinigungen aufweisen.

Der von RYKOV und TAJIMA stammende YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>-Einkristall wurde aus einer BaO–CuO-Schmelze mit einem Überschuß an Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> gezogen [93] und hat — wie EDX-Analyse und elastische Neutronenstreuung zeigen — trotz der ungewöhnlich großen Abmessungen von ca. 0.7 × 1.1 × 1.0 mm<sup>3</sup> (*a* × *b* × *c*) im Rahmen der Fehlergrenzen keine Verunreinigungen und eine ideale 1:2:3-Stöchiometrie.

Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung, den Kristallzüchter und den Chargen- bzw. Probenamen der untersuchten Kristalle.

Kristallzüchter	Chargenname	Stöchiometrie
WOLF	TWOX262	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6+x</sub>
WOLF	TWOX286	Y <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6+x</sub>
WOLF	WAX85	Y <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6+x</sub>
RYKOV	SRL-CP 88	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6+x</sub>

**Tabelle 3.1:** Herkunft, Chargenname und Stöchiometrie der in den Experimenten untersuchten Proben.

### 3.5.2 Sauerstoffbeladung

Zur Einstellung des gewünschten Sauerstoffgehalts der Proben wurden diese in einem Rohofen bei geeigneten Sauerstoffpartialdrücken  $p_B$  getempert. Die für einen bestimmten Sauerstoffgehalt einzustellende Temperatur  $T_B$  ergibt sich aus den von

<sup>5</sup>A. I. Rykov und S. Tajima, Superconductivity Research Laboratory, International Superconducting Technology Center, Tokyo, Japan.

<sup>6</sup>Soll bei der Zucht ein bestimmter Ca-Gehalt erreicht werden, so ist dazu mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck der Zuchtatmosphäre eine immer größere Ca/(Ca+Y)-Einwaage erforderlich. Da bei einer zu großen Ca/(Ca+Y)-Einwaage eine Ba-Platz-Fehlbesetzung auftritt, bedeutet dies, daß man hohe Ca-Gehalte ohne Fehlbesetzung bei geringen Sauerstoffpartialdrücken erhält.

<sup>7</sup>Energy Dispersive X-Ray.

LINDEMER et al. [94] und MARUCCO et al. [95] für  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  ermittelten Beladungsisobaren.

Zu Beginn jeder Beladung wurden die Proben zunächst für ca. zwei Stunden bei 620 °C gelagert, um deren Oberfläche für den Sauerstoffaustausch zu aktivieren<sup>8</sup>. Anschließend wurde schrittweise die Temperatur auf den Sollwert abgesenkt und dort die Proben für mindestens 14 Tage gelagert, um ein Sauerstoffgleichgewicht zu erreichen. Damit sich der eingestellte Sauerstoffgehalt beim Abkühlen nicht ändert, wurden die Proben am Ende der Beladung in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Während der anschließenden Lagerung der Proben für mindestens 14 Tage im Exsikkator konnte sich dann das Raumtemperaturgleichgewicht der Sauerstoffordnung in den CuO-Ketten einstellen.

Bei der Beladung von  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ -Proben mit  $y > 0$  wurde bei identischen Temperbedingungen ein im Vergleich zu Ca-freien Proben verminderter Sauerstoffgehalt nach der Beladungsprozedur festgestellt. Nach [96, 97] läßt sich dieser Sauerstoffgehalt durch die Beziehung

$$x(T_B, p_B, y) = x(T_B, p_B, y = 0) - \frac{y}{2} \quad (3.2)$$

beschreiben. GLÉDEL et al. [96] interpretieren diesen Zusammenhang dahingehend, daß bei identischen Temperbedingungen genau soviel Sauerstoff weniger aufgenommen wird, daß die durch die Kalziumdotierung eingebrachten zusätzlichen Löcher wieder kompensiert werden. Da die Locherzeugung durch Variation des Sauerstoff- und Kalziumgehalts auf unterschiedlichen Mechanismen beruht und daher unterschiedlich effektiv ist, können jedoch das Argument eines Ausgleichs des Ladungshaushalts und die Beziehung (3.2) nur näherungsweise äquivalent sein.

Gleichung (3.2) bedeutet allerdings nicht, wie Hochdruckbeladungen zeigen, daß der maximal erreichbare Sauerstoffgehalt durch  $7.0 - y/2$  begrenzt wird [90].

---

<sup>8</sup>Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Sauerstoffaufnahme ohne eine solche Aktivierung problematisch sein kann. Es wird vermutet, daß bei dieser hohen Temperatur Verunreinigungen von der Probenoberfläche entfernt werden.

## 4 Meßapparatur und Experimentelles

Pionier bei der Untersuchung von Materie unter Druck war BRIDGMAN, der in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts über einen Zeitraum von 40 Jahren mit diversen experimentellen Techniken viele Elemente und Verbindungen unter Druck untersuchte [98]. Obwohl die bemerkenswerten Eigenschaften von Diamant, nämlich die größte Härte aller bekannten Materialien und die hohe Transmission für elektromagnetische Strahlung in vielen Wellenlängenbereichen (z. B. im Sichtbaren und im Röntgenbereich) schon früher bekannt waren, setzten erstmals 1950 LAWSON und TANG Diamanten bei der Erzeugung von hohen Drücken ein. Die ersten echten Diamantdruckzellen, d. h. Zellen bei denen sich eine Probe zwischen zwei gegenüberliegenden Diamanten befindet, die aufeinandergedrückt werden, wurden zeitgleich von JAMIESON, LAWSON und NACHTRIEB sowie von WEIR im Jahre 1959 entwickelt und für Röntgenbeugung bzw. Infrarotabsorptionsspektroskopie eingesetzt. In den Folgejahren wurden einerseits die experimentellen Techniken und andererseits das Druckzellendesign weiterentwickelt. Hier sind beispielsweise die von VAN VALKENBURG 1965 eingeführten Metalldichtungsscheiben (Gasket) oder die Rubin-Fluoreszenzspektroskopie zur Druckbestimmung (BARNETT, BLOCK und PIERMARINI, 1965) zu nennen. Die im Rahmen dieser Arbeit benutzte Druckzelle wurde von HOLZAPFEL im Jahre 1977 entwickelt und erreicht Drücke bis zu etwa 30 GPa [99, 100, 101, 102].

Der Einfluß von Druck auf die Supraleitung wurde erstmals von SIZOO, DE HAAS und ONNES im Jahre 1925 untersucht. Während sich bei den klassischen Supraleitern meist nur kleine  $T_c$ -Änderungen unter Druck ergaben [103], wurden später bei den Hochtemperatursupraleitern oft sehr große Effekte  $dT_c/dp$  mit einer Anfangssteigung von zum Teil über 10 K/GPa gemessen [104, 105, 106]. Bei den Kupraten zeigte sich dabei zum einen, daß die Ebenen-Lochkonzentration ein wesentlicher Parameter für die Druckabhängigkeit von  $T_c$  ist, und zum anderen, daß der Druckeffekt eine extreme Anisotropie bezüglich der komprimierten Kristallrichtung aufweist. Für die Untersuchung dieser Materialklasse hat dies zur Folge, daß die Proben hinsichtlich ihrer Lochdotierung gut charakterisiert sein müssen und die Einhaltung von hydrostatischen Druckverhältnissen wichtig ist. Bei Hochdruckexperimenten in Diamantdruckzellen kommt gerade dem letzten Punkt, nämlich der Hydrostatizität im Probenraum, eine entscheidende Bedeutung zu. Inhomogene Druckverteilungen und uniaxiale Druckanteile führen zu verfälschten  $T_c(p)$ -Verläufen, die keine Aussagen hinsichtlich der Supraleitung der untersuchten Materialien zulassen und damit das eigentliche Ziel der Untersuchungen in Frage stellen. Aus diesem Grund wurde der Einhaltung hydrostatischer Druckverhältnisse große Beachtung eingeräumt.

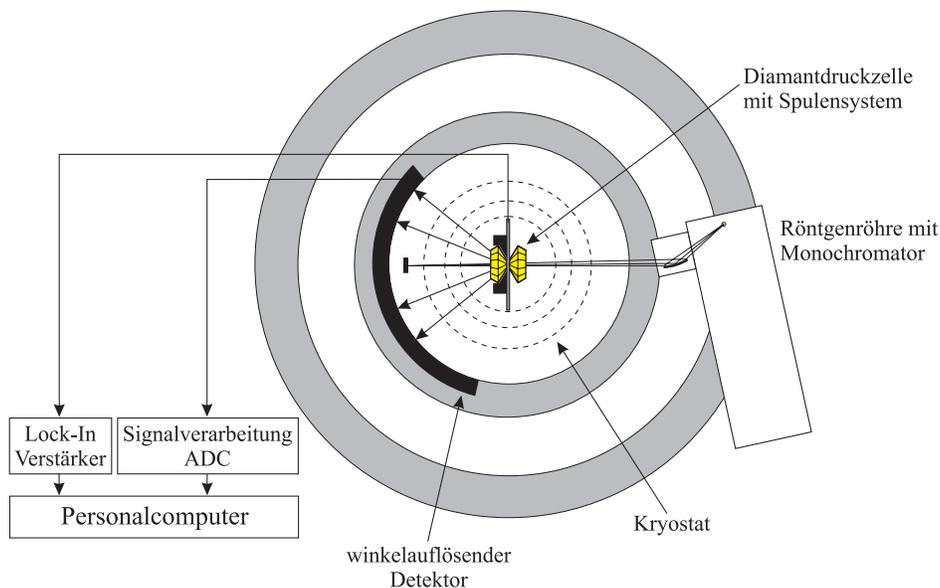
In den nachfolgenden Abschnitten wird zunächst die Apparatur vorgestellt. Anschließend werden experimentelle Einzelheiten der beiden experimentellen Zugänge,

die diese Apparatur bietet, nämlich die *Strukturbestimmung in Abhängigkeit von Druck und Temperatur* sowie die  *$T_c$ -Bestimmung unter hohem Druck*, diskutiert.

## 4.1 Experimenteller Aufbau

### 4.1.1 Übersicht

Die für die experimentellen Arbeiten benutzte Apparatur ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Es handelt sich um eine Röntgenbeugungsanordnung, mit der Pulverdiffraktogramme von in einer Diamantdruckzelle befindlichen Pulverproben aufgenommen werden können. Zusätzlich ist in der Druckzelle ein Spulensystem integriert, so daß parallel dazu der Übergang der Proben zur Supraleitung detektiert werden kann. Der Meßablauf selbst ist aufgrund der Steuerung der Anlage durch einen Personalcomputer (PC) weitestgehend automatisiert.



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung der verwendeten Apparatur zur *Strukturbestimmung in Abhängigkeit von Druck und Temperatur* sowie zur  *$T_c$ -Bestimmung unter hohem Druck*. Nähere Beschreibung der einzelnen Komponenten im Text.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die einzelnen Komponenten der Apparatur näher erläutert. Weitere, über die hier aufgeführten Informationen hinausgehende Details zur Anlage, finden sich in [107, 108, 109, 110].

### 4.1.2 Die Röntgenstrahlgeometrie

Die Strahlung einer Röntgenröhre mit einer Molybdänanode<sup>1</sup> trifft auf einen gebogenen Siliziummonochromator, der die Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$ ) durch Beugung selektiert<sup>2</sup> und auf den winkelauflösenden Detektor fokussiert. Im Zentrum der Anordnung befindet sich im Strahlengang die Diamantdruckzelle mit der Pulverprobe. Aufgrund der Fokussierung des Primärstrahls sind etwaige Probenreflexe ebenfalls fokussiert. Detektor sowie Röntgenröhre sind beide auf kugelgelagerten konzentrischen Ringen angebracht und können somit relativ zur Druckzelle gedreht werden.

### 4.1.3 Der winkelauflösende Detektor

Bei dem verwendeten Detektor handelt es sich um einen Gasdetektor der Firma INEL, der einen Winkelbereich von  $120^{\circ}$  abdeckt und im Auslösebereich bei einer Anodenspannung von 9.5 kV betrieben wird. Als Zählgas wird Krypton unter einem Druck von 4.2 bar zusammen mit einem Löschgaszusatz von 15 % Äthan verwendet. Die Anode ist aus einer gebogenen Metallschneide gearbeitet, so daß die Strahlung unter allen Winkeln senkrecht auf den Detektor trifft.

Tritt ein Röntgenquant in den Detektor ein, so wird mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ein Kryptonatom ionisiert. Das freiwerdende Elektron wird durch die anliegende Potentialdifferenz zur Anode hin beschleunigt und löst auf seinem Weg durch Stoßionisation weitere Elektronen aus. Die so entstandene Ladungswave fließt entlang der Metallschneide nach beiden Enden hin ab. Aus der Laufzeitdifferenz wird durch eine Elektronik der Ort der Entladung bestimmt und mit Hilfe eines Analog-Digital-Konverters in Verbindung mit einer Vielkanalanalysator-PC-Meßkarte registriert und gesammelt. Zur Kalibrierung des Detektors wird vor jeder Messung ein Winkelbereich von  $\pm 48^{\circ}$  in  $0.3^{\circ}$ -Schritten durchfahren und nach jedem Schritt der abgeschwächte Primärstrahl für einige Sekunden gemessen. So erhält man eine Zuordnung von Kanal zu Winkel.

### 4.1.4 Der Kryostat

Die Druckzelle befindet sich in einem Helium-Gasfluß-Kryostaten, der aus zwei Töpfen und einem dazwischen liegenden Strahlungsschild aufgebaut ist. Durch die zweitöpfige Ausführung ist es möglich, den innersten Teil des Kryostaten mit Helium als Austauschgas zu fluten. Das Strahlungsschild und die beiden Töpfe haben aluminiumbedampfte Mylar-Fenster, um die Transmission der Röntgenstrahlung zu

---

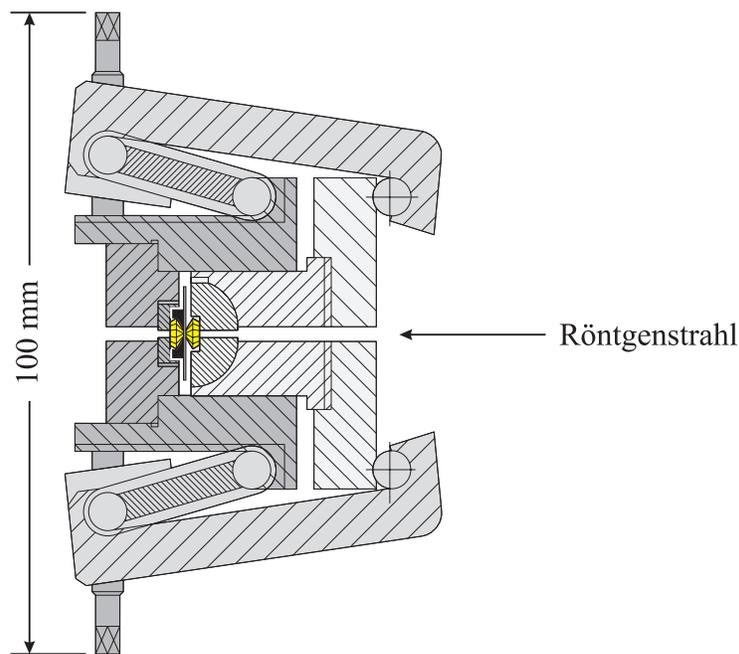
<sup>1</sup>Eine Kupferanode kann nicht benutzt werden, da die Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) von den Diamanten zu stark absorbiert wird.

<sup>2</sup>Der Monochromator wird so justiert, daß entweder Mo-K $_{\alpha_1}$ - oder Mo-K $_{\alpha_2}$ -Strahlung die Beugungsbedingung erfüllt.

gewährleisten. Von oben durchgeführte Stangen ermöglichen die Veränderung des an der Probe anliegenden Druckes bei verschlossenem Kryostaten. Der zugängliche Temperaturbereich liegt bei 15 K bis 320 K.

#### 4.1.5 Die Druckzelle

Kernstück der Apparatur ist die in Abbildung 4.2 dargestellte Diamantdruckzelle. Über eine Hebelmechanik werden bei dieser Zelle zwei Diamanten mit abgeschliffener Spitze mit großer Kraft gegeneinander gepreßt. Der dabei maximal erreichbare Druck wird wesentlich vom Durchmesser der heruntergeschliffenen Fläche, des sogenannten Culets, bestimmt. Bei früheren Experimenten wurden Culets mit einem Durchmesser von 0.6 mm benutzt und maximale Drücke von ca. 30 GPa erreicht. Um einen größeren Probenraum zu erhalten, wurde der Durchmesser für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen auf 1.0 mm vergrößert. Dementsprechend reduziert sich der maximal zulässige Druck auf ca. 11 GPa. Als Probenvolumen zwischen den beiden Diamanten dient eine Bohrung von 0.55 mm Durchmesser in einem Plättchen aus gewalztem Inconel, das auf eine Dicke von ca. 200  $\mu\text{m}$  vorgepreßt wird.



**Abbildung 4.2:** Die verwendete Diamantdruckzelle. Über eine Hebelmechanik werden zwei Diamanten mit großer Kraft gegeneinander gepreßt. Das in die Druckzelle integrierte Spulensystem ist in Abbildung 4.5 im Detail dargestellt.

Demnach beträgt das verfügbare Volumen  $4.8 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$ . Die gebeugte Röntgenstrahlung verläßt die Druckzelle durch einen Schlitz mit einem Öffnungswinkel von  $\pm 40^\circ$  im ausgangsseitigen Diamantsitz. Der einfallende Röntgenstrahl kann im Bereich von  $-12^\circ$  bis  $+25^\circ$  zur optischen Achse geneigt werden.

Auf dem Gasket ist, wie in Abbildung 4.5 auf Seite 40 gezeigt, das Spulensystem angebracht, mit dem der supraleitende Phasenübergang detektiert wird. Einzelheiten zur Spulenkonfiguration findet man in Abschnitt 4.3.

## 4.2 Strukturbestimmung in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

### 4.2.1 Bragg-Bedingung, Struktur- und Atomformfaktor

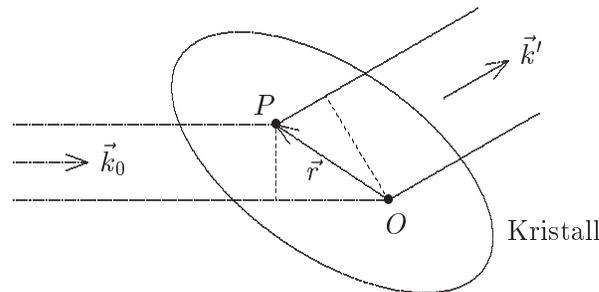
Eine gitterperiodische Funktion, wie es die Elektronendichteverteilung  $\varrho(\vec{r})$  in einem idealen Kristall darstellt, läßt sich in eine Fourierreihe

$$\varrho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \cdot \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (4.1)$$

mit den Koeffizienten

$$n_{\vec{G}} = \frac{1}{V_{\text{Zelle}}} \int_{V_{\text{Zelle}}} \varrho(\vec{r}) \cdot \exp(-i\vec{G}\vec{r}) dV \quad (4.2)$$

entwickeln. In (4.1) ist dabei über sämtliche Gittervektoren  $\vec{G}$  des reziproken Gitters zu summieren und in (4.2) über das Elementarzellenvolumen  $V_{\text{Zelle}}$  zu integrieren.



**Abbildung 4.3:** Die Phasendifferenz bei der Streuung an den Volumenelementen, die sich bei  $O$  und  $P$  im Abstand  $\vec{r}$  befinden, ist durch  $(\vec{k}_0 - \vec{k}') \cdot \vec{r}$  gegeben.

Abbildung 4.3 zeigt die Beugung an einem Kristall in Fraunhofer-Näherung, d. h. mit ebenen ein- und auslaufenden Wellen. Da die in den Experimenten auftretenden Abstände von Röntgenquelle zur Probe und von Probe zum Detektor sehr viel größer als die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist, wird diese Annahme ausgezeichnet erfüllt. Die Streuung sei ferner elastisch, so daß die Beträge des einfallenden Wellenvektors  $\vec{k}_0$  und des gestreuten  $\vec{k}'$  identisch sind:

$$|\vec{k}_0| = |\vec{k}'| \quad . \quad (4.3)$$

Die Phasendifferenz bei der Streuung an zwei Volumenelementen, die sich an den Orten  $O$  und  $P$  im Abstand  $\vec{r}$  befinden, beträgt nach Abbildung 4.3  $(\vec{k}_0 - \vec{k}') \cdot \vec{r}$ . Gewichtet man den damit verbundenen Phasenfaktor  $\exp[i(\vec{k}_0 - \vec{k}') \cdot \vec{r}]$  mit der Streudichte, sprich der Elektronendichte  $\varrho(\vec{r})$ , und integriert über das Kristallvolumen, so erhält man die Streuamplitude  $F_{hkl}$ :

$$F_{hkl} = \int_{V_{\text{Kristall}}} \varrho(\vec{r}) \cdot \exp(-i\Delta\vec{k}\vec{r}) dV \quad . \quad (4.4)$$

$\Delta\vec{k} \equiv \vec{k}' - \vec{k}_0$  bezeichnet dabei den Streuvektor und das Tripel  $hkl$  die Komponenten des reziproken Gittervektors  $\vec{G}$ .

Einsetzen der Fourierzerlegung (4.1) von  $\varrho(\vec{r})$  in (4.4) führt zu

$$F_{hkl} = \sum_{\vec{G}} \int_{V_{\text{Kristall}}} n_{\vec{G}} \cdot \exp[i(\vec{G} - \Delta\vec{k})\vec{r}] \quad . \quad (4.5)$$

Aus (4.5) folgt, daß  $F_{hkl}$  zu vernachlässigen ist — bis auf den Fall, daß der Streuvektor mit einem reziproken Gittervektor übereinstimmt:

$$\Delta\vec{k} = \vec{G} \quad . \quad (4.6)$$

Wegen  $|\vec{G}| = 2\pi/d_{hkl}$  ist (4.6) gerade die Bragg-Bedingung

$$2d_{hkl} \cdot \sin \vartheta = n \cdot \lambda \quad . \quad (4.7)$$

$d_{hkl}$  bezeichnet dabei den Netzebenenabstand der  $(hkl)$ -Ebenen,  $\vartheta$  den Winkel zwischen einfallendem Strahl und diesen Netzebenen,  $\lambda = 2\pi/|\vec{k}|$  die Wellenlänge und  $n$  eine ganze Zahl.

Für den auf eine Elementarzelle bezogenen Strukturfaktor<sup>3</sup>  $S_{hkl}$  gilt nach (4.4) und mit (4.6)

$$S_{hkl} = \int_{V_{\text{Zelle}}} \varrho(\vec{r}) \cdot \exp(-i\vec{G}\vec{r}) dV \quad . \quad (4.8)$$

<sup>3</sup> $F_{hkl} = N \cdot S_{hkl}$ ,  $N$  ist die Zahl der Elementarzellen.

Der Strukturfaktor ist also die Fouriertransformierte der Ladungsdichteverteilung  $\varrho(\vec{r})$ .

Um den Einfluß der Anordnung der einzelnen Atome in der Basis auf den Strukturfaktor zu beschreiben, wird die Ladungsdichte  $\varrho(\vec{r})$  in die atomaren Streudichten  $\varrho_i$  der die Basis aufbauenden  $s$  Atome zerlegt. Für den Strukturfaktor ergibt sich dann<sup>4</sup>

$$S_{hkl} = \sum_{i=1}^s f_i \cdot \exp(-i\vec{G}\vec{r}_i) \quad . \quad (4.9)$$

Die dabei auftretenden Atomformfaktoren  $f_i$  sind gegeben durch

$$f_i = \int \varrho_i(\vec{R}) \cdot \exp(-i\vec{G}\vec{R}) dV \quad . \quad (4.10)$$

Aufgrund der Verteilung der Elektronen hat der Atomformfaktor  $f_i$  nur bei  $\vartheta = 0$  seinen maximal möglichen Wert, nämlich die Zahl der Elektronen des Atoms bzw. Ions, und nimmt mit zunehmendem Streuwinkel ab.

Die Intensität  $I_{hkl}$  eines Reflexes schließlich ist proportional zu  $|S_{hkl}|^2$ .

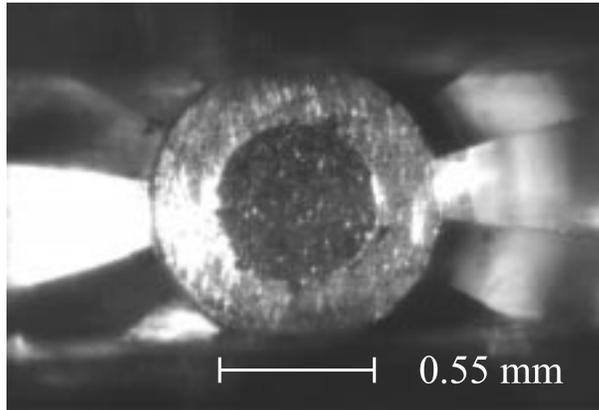
#### 4.2.2 Experimentelles

Für eine Röntgenstrukturanalyse nach der Pulvermethode wird die zu untersuchende Probe zunächst gemörsert und bei hinreichend großer Pulvermenge gesiebt, so daß Kristallite kleiner  $20 \mu\text{m}$  vorliegen. Die Probe wird zusammen mit einem Drucküberträger gemischt und in die Gasketbohrung eingefüllt (siehe Abbildung 4.4). Die Aufgabe des Druckübertragungsmediums ist es, im Probenraum möglichst hydrostatische Druckverhältnisse zu gewährleisten. Man verwendet dazu Öle, Alkohole oder andere weiche Substanzen, die nur kleine Scherkräfte übertragen können und damit für quasi-hydrostatischen Druck sorgen. So haben sich zum Beispiel Alkalihalogenide als Druckübertragungsmedium bewährt. Diese Substanzklasse hat den entscheidenden Vorteil, daß die Abhängigkeit ihrer Gitterparameter von Druck und Temperatur bekannt ist und dadurch aus der gemessenen Lage der Röntgenreflexe auf den Druck im Probenraum geschlossen werden kann. Aus diesem Grund wurde bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen NaF-Pulver als Drucküberträger gewählt.

Berücksichtigt man einen Anteil von 40 % Drucküberträger und die Tatsache, daß eine ideal dichte Füllung des Probenraums nicht möglich ist, so ergibt sich bei

---

<sup>4</sup>Als Bezugspunkt  $O$  wird dabei das Zentrum eines Basisatoms gewählt.  $\vec{r}_i$  ist dann der Vektor von diesem Basisatom zum Zentrum eines anderen Basisatoms und  $\vec{R}$  in (4.10) der Vektor von einem solchen Zentrum zu einem Volumenelement des betreffenden Atoms.



**Abbildung 4.4:** Blick durch einen der Diamanten auf die Bohrung im Gasket, die mit einer Mischung von pulverisiertem  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  und NaF gefüllt ist. Der Durchmesser des Probenraums beträgt 0.55 mm.

einer Gasketbohrung von 0.55 mm Durchmesser eine Probenmasse von unter  $100 \mu\text{g}$ . Bei dieser geringen Probenmenge ist eine statistisch gleichverteilte Orientierung der Kristallite nicht gewährleistet. Außerdem wurden kleine Einkristalle als Ausgangsmaterial verwendet, so daß nach dem Mörsern auf das Sieben verzichtet werden mußte und deshalb eine Kristallitgrößenverteilung vorliegt. Aus diesen Gründen ist eine Auswertung der Reflexintensitäten und damit eine Berechnung der Atompositionen in der Elementarzelle aus den aufgenommenen Diffraktogrammen nicht sinnvoll.

Je nach Druck und Temperatur verändern sich die Winkellagen der Reflexe. Durch Auswertung einer hinreichend großen Anzahl unabhängiger Reflexe erhält man die Gitterparameter  $g_i(p, T)$  und damit auch das Elementarzellenvolumen  $V(p, T)$  in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

### 4.3 $T_c$ -Bestimmung unter hohen Drücken

#### 4.3.1 Detektion der AC-Suszeptibilität

Für den einfachen Fall einer zylindrischen Pick-up-Spule, die sich in einem homogenen magnetischen Wechselfeld der Amplitude  $H$  befindet, das beispielsweise von einer langen, zylindrischen Feldspule erzeugt wird, ist die induzierte Spannung durch

$$U_0 = W\omega A\mu_0 H \sin(\omega t) \quad (4.11)$$

gegebenen.  $W$  ist dabei die Windungszahl der Pick-up-Spule,  $\omega$  die Feldfrequenz,  $A$  die Spulenquerschnittsfläche und  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante. Befindet sich

eine Probe in der Nähe der Sekundärspule, so ändert sich die induzierte Spannung zu

$$U_{\text{Gesamt}} = U_0 + U_{\text{Probe}} \quad (4.12)$$

$$= U_0 + \chi_{\text{Probe}} \eta_{\text{Probe}} W \omega A \mu_0 H \sin(\omega t) \quad . \quad (4.13)$$

Die zu bestimmende Probenssuszeptibilität sei dabei  $\chi_{\text{Probe}}$ .  $\eta_{\text{Probe}}$  ist eine Kopplungskonstante die im wesentlichen durch die Geometrie von Probe und Pick-up-Spule und deren gegenseitige Anordnung bestimmt wird.

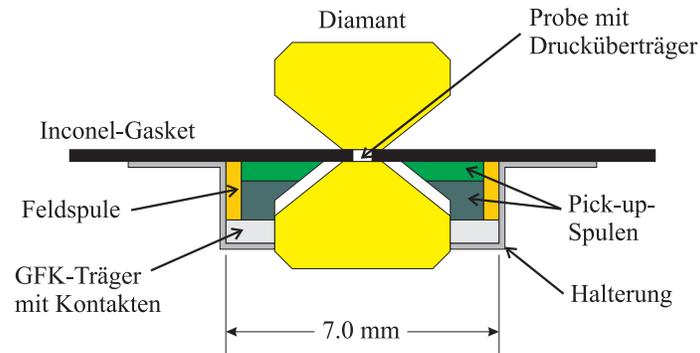
Im Falle von sehr kleinen Proben und/oder ungünstigen Geometrien — beides trifft für die im Experiment verwendete Anordnung zu — beträgt das Probensignal  $U_{\text{Probe}}$  nur ein Bruchteil des Untergrundbeitrags  $U_0$  und kann deshalb oft nicht aufgelöst werden. Aus diesem Grund wird eine zweite, gegensinnig gewickelte Pick-up-Spule seriell zur ersten geschaltet. Diese Spule ist im Idealfall so beschaffen, daß sie von der Probe kein Signal empfängt und die Untergrundspannung  $U_0$  so gut wie möglich kompensiert. Als Meßsignal dieser Konfiguration resultiert dann im Idealfall das reine Probensignal  $U_{\text{Probe}}$ .

### 4.3.2 Das Spulensystem

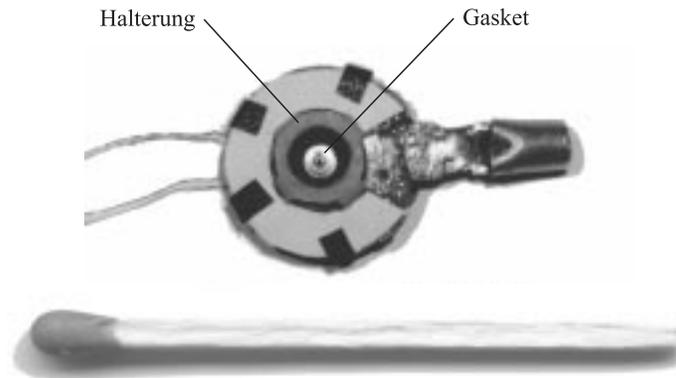
Um den Übergang zur Supraleitung der in der Bohrung befindlichen Probe bestimmen zu können, wurde ein hochempfindliches Spulensystem zur Detektion der AC-Suszeptibilität mittels Lock-In Technik konzipiert und aufgebaut. Hierbei wurde das in Abschnitt 4.3.1 beschriebene Prinzip der gegensinnig gewickelten Pick-up-Spulen benutzt. Aufgrund der ungünstigen Geometrie in der Druckzelle und der kleinen Probenmenge müssen Feldspule und eine der beiden Pick-up-Spulen so nahe wie möglich bei der Probe angeordnet sein, um ein möglichst großes Signal zu erhalten. Aus diesem Grund ist die Spule nicht zylindrisch gearbeitet, sondern läuft im Innern spitz zu. Dadurch wird der Raum zwischen Gasket und Diamant optimal ausgenutzt und eine der beiden Pick-up-Spulen befindet sich in unmittelbarer Probennähe. Eine Halterung fixiert das Spulensystem am Gasket.

Das Spulensystem ist aus ca. 700 Windungen 30  $\mu\text{m}$  starken Kupferlackdrahts gewickelt. Die Feldspule erzeugt am Probenort ein Feld von ca. 1 Gauß ( $= 10^{-4}$  T) und wird mit einer Frequenz von 853 Hz betrieben. Weitere Einzelheiten zur Spulengeometrie entnehme man den Abbildungen 4.5 und 4.6.

Die Temperatur der Probe wird durch einen geeichten Cernox-Widerstand der Firma Lakeshore in einer Vierpunkt-Meßanordnung bestimmt. Der Temperaturfühler befindet sich nahe der Probe in einem am Gasket angelöteten Kupferröhrchen (siehe Abbildung 4.6). Die in anderen Apparaturen bei Normaldruck ermittelten Übergangstemperaturen der hier untersuchten Kristalle stimmen sehr gut mit den in



**Abbildung 4.5:** Pick-up-Spulensystem zur Bestimmung der AC-Suszeptibilität. Das verwendete Spulensystem ist aus zwei gegenseitig gewickelten Aufnehmerspulen mit 220 (obere Pick-up-Spule) und 287 Windungen (untere Pick-up-Spule) und einer Feldspule mit 180 Windungen aus jeweils  $30 \mu\text{m}$  starken Kupferlackdrahts aufgebaut. Die Feldspule erzeugt am Probenort ein Magnetfeld von etwa 1 Gauß und wird mit einer Frequenz von 853 Hz betrieben. Um einen möglichst kleinen Abstand zur Probe zu erreichen, wird das Spulensystem mit einer Halterung direkt am Gasket befestigt.



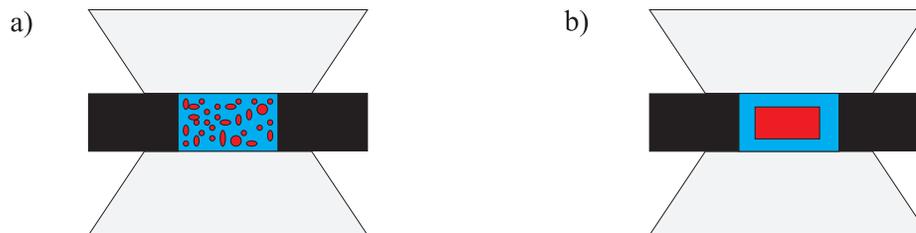
**Abbildung 4.6:** Fotografie (von unten) des Gaskets mit dem montierten Spulensystem. In der Mitte ist ein Teil des metallisch glänzenden Gaskets zu sehen, in dem sich der Abdruck des Diamanten und in dessen Zentrum die Bohrung (schwarzer Kreis) befindet. Von innen nach außen sind weiter zu erkennen: Das Spulensystem (dunkel), das größtenteils von der ringförmigen Halterung verdeckt wird, und außen eine Abdeckung aus Papier (hell) zum Schutz der darunter befindlichen Zuleitungs-Kupferlackdrähte. Rechts befindet sich ein Kupferröhrchen zur Aufnahme des Temperatursensors.

der Diamantdruckzelle bei  $p = 0$  gemessenen  $T_c$ -Werten überein. Dies zeigt die gute Ankopplung des Temperaturfühlers an die in der Gasketbohrung befindliche Probe.

### 4.3.3 $T_c(p)$ -Messungen an Pulverproben

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals an pulverisierten Proben  $T_c(p)$ -Verläufe in einer Hochdruckzelle bestimmt. Die wenigen anderen Arbeitsgruppen, die solche Experimente durchführen, verwenden dagegen ein- oder polykristalline Proben. Einer der mit den Pulverproben verbundenen Vorteile ist naheliegend: Es besteht damit die Möglichkeit, gleichzeitig, d. h. in ein- und derselben Präparation,  $T_c(p)$  und Struktur zu bestimmen. Dies verkürzt die Meßzeit und bietet außerdem die Möglichkeit, die beiden Meßgrößen gegenseitig auf Plausibilität zu kontrollieren und damit etwaige experimentelle Probleme zu erkennen. Es ist jedoch nicht nur der eben beschriebene Vorteil, der die Verwendung von Pulverproben nahelegt. Auch wenn keine Strukturuntersuchungen geplant oder möglich sind, sollte die Probe dennoch gepulvert verwendet werden, da dadurch eine bessere Hydrostatizität im Probenraum gewährleistet ist. Wie schon auf Seite 31 erläutert, sind hydrostatische Verhältnisse ein unbedingt einzuhaltendes Kriterium, da inhomogene Druckverteilungen und uniaxiale Druckanteile zu verfälschten  $T_c(p)$ -Verläufen führen.

Abbildung 4.7 zeigt schematisch eine pulverisierte Probe (Teilbild a)) sowie einen Ein- oder Polykristall (Teilbild b)) jeweils zusammen mit dem Druckübertragungsmedium in der Bohrung des schwarz dargestellten Gaskets, das sich zwischen den beiden Diamanten befindet. Der Drucküberträger bettet die Probe ein und hat die Aufgabe eventuell auftretende Scherkräfte abzubauen, indem er die Probe umfließt. Offensichtlich ist dies bei einer Pulverprobe besser möglich als bei einem Ein- oder Polykristall und führt damit zu besserer Hydrostatizität im Probenraum.



**Abbildung 4.7:** Schematische Darstellung des Probenraums im Gasket gefüllt mit einer pulverisierten Probe (Teilbild a)) bzw. einem Ein- oder Polykristall (Teilbild b)) jeweils eingebettet in das Druckübertragungsmedium. Bei der Pulverprobe kann der Drucküberträger eventuell auftretende Scherkräfte leichter abbauen und sorgt daher für eine bessere Hydrostatizität in der Bohrung als bei einem Ein- oder Polykristall.

Falls dennoch aufgrund experimenteller Unzulänglichkeiten unerwünschte uniaxiale Druckanteile auftreten<sup>5</sup> besteht bei Pulverproben der Vorteil, dies im Vergleich zu einkristallinen Proben besser erkennen zu können. Dazu muß man sich daran erinnern, daß die Kuprate extrem anisotrope Substanzen sind. Dies gilt insbesondere für die Druckeffekte  $dT_c/dp_i$  bei uniaxialen Druck auf die Kristallachsen. KRAUT et al. [111] sowie WELP et al. [112, 113] finden beispielsweise für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$  Werte von  $dT_c/dp_a \approx -2.0$  K/GPa,  $dT_c/dp_b \approx +2.5$  K/GPa und  $dT_c/dp_c \approx 0.0$  K/GPa. Liegt nun, wie in Abbildung 4.8 durch die Pfeile angedeutet, uniaxialer Druck an der Probe an, und wird am Einkristall beispielsweise die  $a$ -Achse komprimiert, so erhält man als Resultat eine relativ schmal bleibende Übergangskurve, die unter Druck wegen  $dT_c/dp_a < 0$  zu kleineren Temperaturen verschiebt. Wegen der schmalen Übergangskurve erscheint das Experiment als gelungen, obwohl die Summe der uniaxialen Druckeffekte, die bei echt hydrostatischen Verhältnissen gemessen werden würde, positiv wäre. Im Gegensatz dazu werden bei der Pulverprobe links durch den uniaxialen Druck Kristallite je nach Lage in  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Achsenrichtung komprimiert. Dadurch erhält man eine starke Verbreiterung der Übergangskurve und damit die Information, daß experimentelle Probleme vorliegen und der Versuch unter Umständen abgebrochen werden muß.



**Abbildung 4.8:** Schematische Darstellung einer uniaxialen Druckkomponente im Probenraum. Da bei einer pulverisierten Probe Kristallite in  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Achsenrichtung komprimiert werden (Teilbild a)) sind hier unerwünschte uniaxiale Druckkomponenten leichter zu erkennen als bei einem Einkristall (Teilbild b)). Einzelheiten im Text.

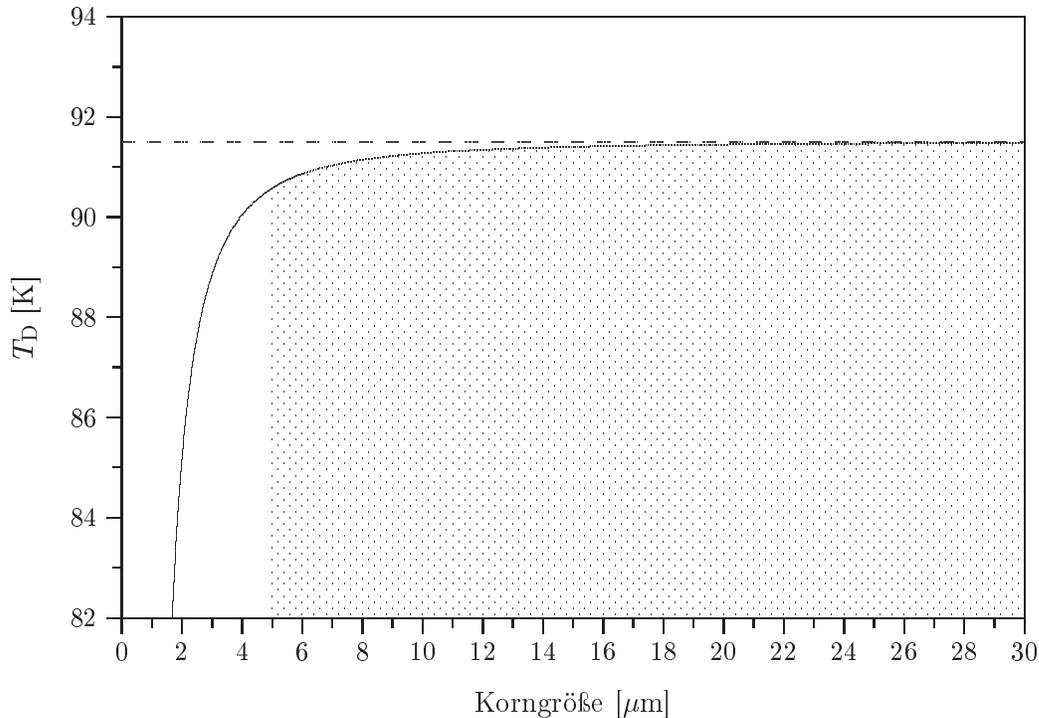
#### 4.3.4 Einfluß der Eindringtiefe $\lambda(T)$

Die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme sowie die im Vergleich zum Einkristall unveränderte Übergangstemperatur  $T_c$  des Pulvers zeigen, daß das Mörsern der Proben weder Struktur noch Supraleitung degeneriert. Dennoch sind in der Regel die

<sup>5</sup>Nach dem eben ausgeführten sollte dies bei Pulverproben weniger wahrscheinlich sein als bei Ein- oder Polykristallen.

Übergangskurven der Pulverproben im Vergleich zum Ausgangsmaterial etwas verbreitert. Dies läßt sich auf die Korngrößenabhängigkeit der Temperatur  $T_D$  zurückführen, bei der der supraleitende Diamagnetismus einsetzt<sup>6</sup>.

Bekanntermaßen verdrängt eine supraleitende Probe erst dann ein Magnetfeld aus ihrem Inneren, wenn die Probenabmessung in der Größenordnung der magnetischen Eindringtiefe  $\lambda(T)$  liegt. Für  $T \rightarrow T_c$  divergiert  $\lambda(T)$ , so daß, wie in Abbildung 4.9 dargestellt, mit abnehmender Korngröße die Temperatur  $T_D$  absinkt.



**Abbildung 4.9:** Abschätzung der Korngrößenabhängigkeit der Temperatur  $T_D$ , bei der das diamagnetische Abschirmsignal einsetzt. Für die Berechnung der Kurve wurde eine magnetische Eindringtiefe in  $c$ -Achsenrichtung von  $\lambda_c(T = 0) = 1 \mu\text{m}$  [114] und die aus dem Zweiflüssigkeitsmodell [115] stammende Beziehung  $\lambda(T)/\lambda(0) = 1/\sqrt{1 - (T/T_c)^4}$  mit  $T_c = 91.5$  K (gestrichelte Linie) benutzt. Die typische Korngröße im Probenraum liegt bei  $5 \mu\text{m}$  bis  $30 \mu\text{m}$  (gepunkteter Bereich).

Für die Übergangskurve zur Supraleitung hat dieser Effekt folgende Konsequenzen [114, 116, 117]:

- Mit abnehmender Korngröße verschiebt die Übergangskurve zum einen zu kleineren Temperaturen und zum anderen nimmt ihre Sprunghöhe ab, da der nicht-

<sup>6</sup> $T_c$  ist unabhängig von der Korngröße. Die AC-Suszeptibilität detektiert jedoch das korngrößenabhängige  $T_D$ .

abgeschirmte Volumenanteil an der Oberfläche der Körner zunimmt.

- Da auf das Sieben verzichtet werden mußte, liegt im Probenraum keine einheitliche Korngröße, sondern eine Verteilung von Korngrößen vor. Dies führt nach dem eben gesagten zu einer Zunahme der Übergangsbreite. Die typische Korngröße liegt zwischen  $5\ \mu\text{m}$  und  $30\ \mu\text{m}$ . Nach der der Abbildung 4.9 zugrundeliegenden Abschätzung bedeutet dies eine Verbreiterung des Übergangs um mindestens 1 K.

#### 4.3.5 Aufnahme und Auswertung der $T_c$ -Übergänge

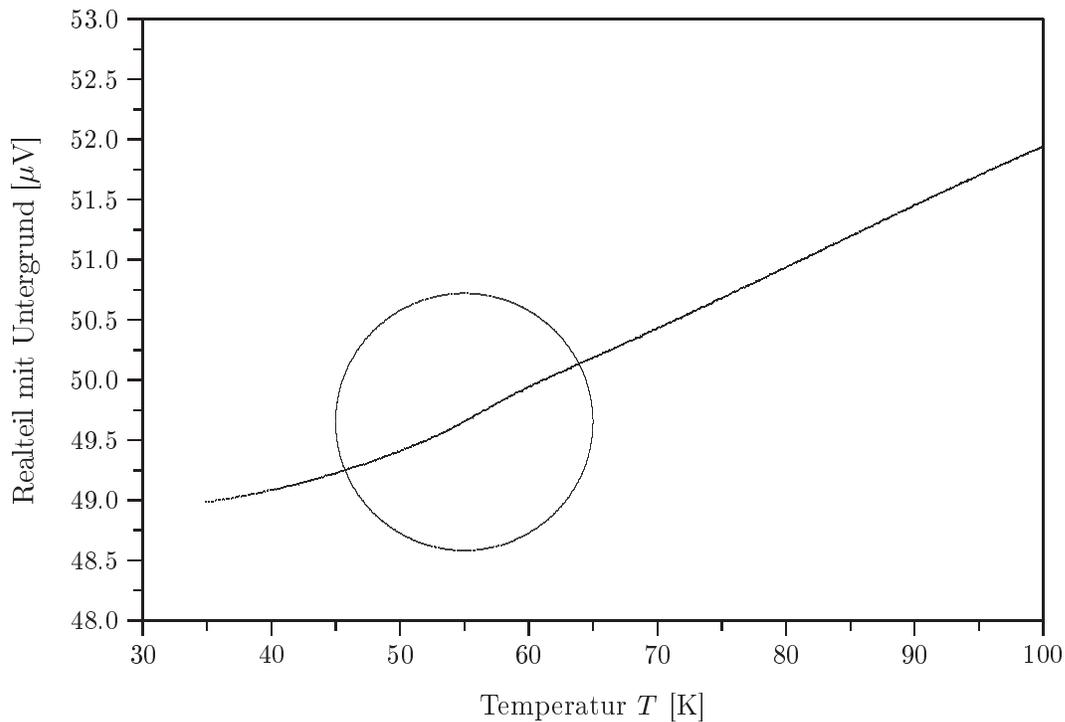
Zur Bestimmung der Übergangstemperatur wird die Druckzelle mit der darin befindlichen Probe auf ca. 20 K abgekühlt und nach einer Haltezeit von 30 Minuten die Heliumzufuhr geschlossen. Bei der anschließenden Aufwärmphase wird, ohne die Temperatur zu regeln, der Energieaustausch mit der Umgebung ausgenutzt. Dieses Verfahren führt über den ganzen interessierenden Temperaturbereich zu einer äußerst konstanten Temperaturdrift von ca. 2.2 mK/s. Etwa 35 K über der Übergangstemperatur wird die Datenerfassung jeweils beendet. In einer zweiten Messung wird bei der erwarteten Übergangstemperatur ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen, mit dessen Hilfe durch Auswertung der NaF-Reflexlagen die Druckbestimmung erfolgt.

Abbildung 4.10 zeigt den typischen Verlauf des Realteils der AC-Suszeptibilität, wie er vom Spulensystem aufgenommen wird. Die Meßkurve weist einen beträchtlichen, temperaturabhängigen Untergrund auf, der durch die metallische Druckzelle und das metallische Gasket verursacht wird. Die Signatur beim Übergang zur Supraleitung ist aufgrund der äußerst geringen Probenmenge kaum zu erkennen. Diese Problematik der kleinen Sprunghöhe tritt schon bei Ein- und Polykristallen auf, ist jedoch bei Pulverproben wegen des verminderten Füllfaktors und der schlechteren Feldverdrängung noch verschärft.

Zur Auswertung der Übergangskurven wurde zunächst versucht, den Untergrund durch Abzug einer Leermessung zu eliminieren. Dieses Verfahren war jedoch nicht anwendbar, da der Untergrund stark druck- und präparationsabhängig ist. Je nach Druckstufe und Präparation ist nämlich die vorliegende Geometrie geringfügig geändert, was in einem modifizierten Untergrund resultiert.

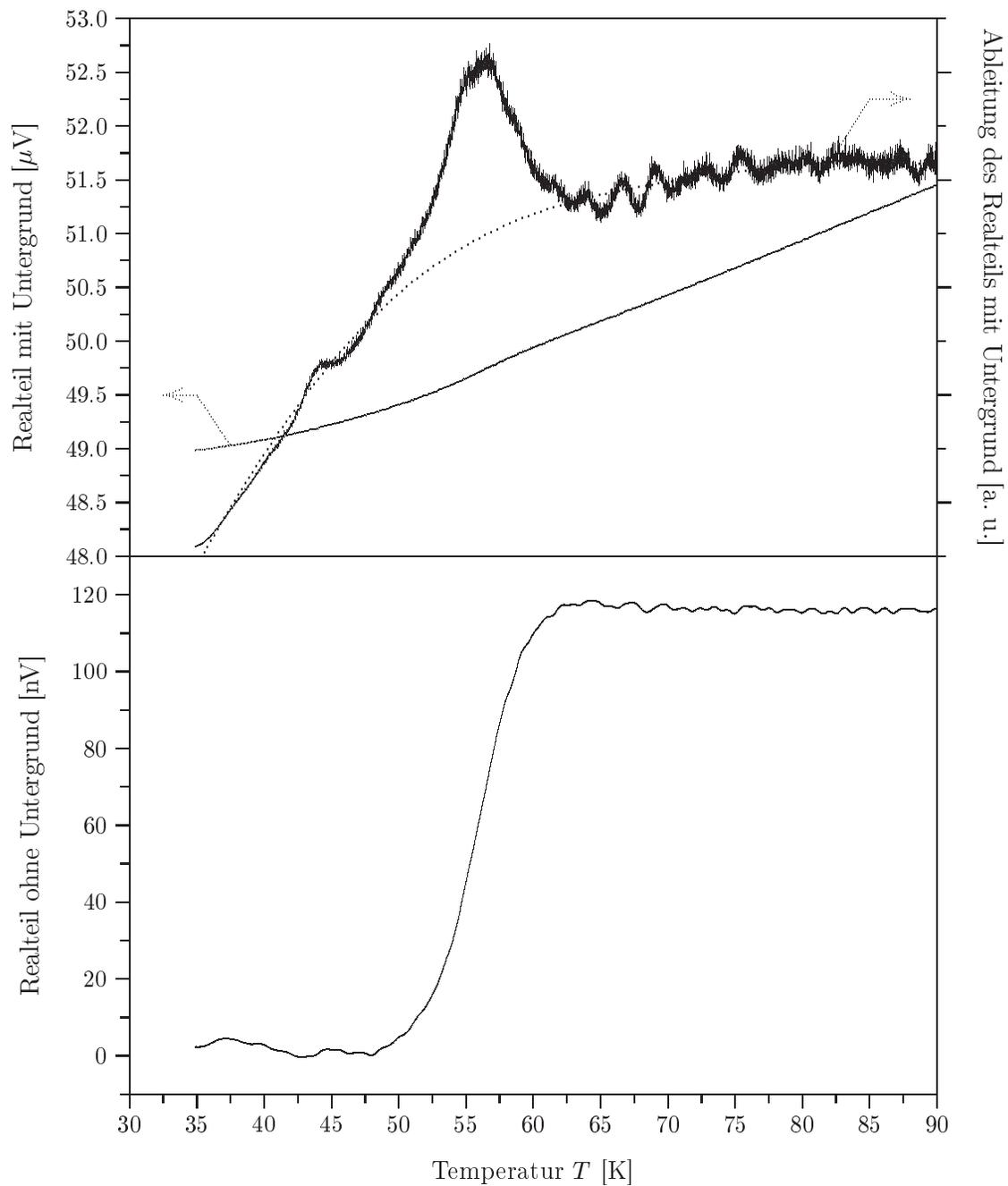
Da die supraleitende Signatur im Imaginärteil der AC-Suszeptibilität bei vergleichbarem Untergrund um eine Größenordnung kleiner als die im Realteil ist, kann diese nicht zur Auswertung herangezogen werden.

Es wurde deshalb ein anderes Verfahren benutzt, mit dem die unterschiedlichen Untergründe, die bei den einzelnen Messungen vorlagen, von der jeweiligen Meßkurve abgezogen werden konnten. Bekanntermaßen verursacht der Übergang zur Supraleitung im Meßsignal eine Stufe, die auf einem eventuell vorhandenem Untergrund



**Abbildung 4.10:** Typischer Verlauf der Rohdaten des Realteils der AC-Suszeptibilität am Beispiel einer  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ -Probe bei einem Druck von 2.88 GPa. Der in dieser Darstellung kaum zu erkennende Übergang zur Supraleitung ist durch einen Kreis markiert.

aufaddiert ist. Differenziert man diese Kurve, so erhält man einen durch den Untergrund erzeugten glatten Verlauf, auf dem aufgrund der Stufe bei  $T_c$  ein Peak sitzt. Schneidet man diesen Peak weg und interpoliert die Ableitung, so erhält man eine gute Approximation für die Ableitung des Untergrunds alleine. Die Integration der Interpolation liefert dann den Untergrund selbst, wie er bei der speziellen Messung vorlag. Subtrahiert man den so erhaltenen Untergrund von der Meßkurve, erhält man die Signatur beim Übergang zur Supraleitung aus der dann die Übergangstemperatur  $T_c$  bestimmt werden kann. Diese Vorgehensweise ist in Abbildung 4.11 illustriert.

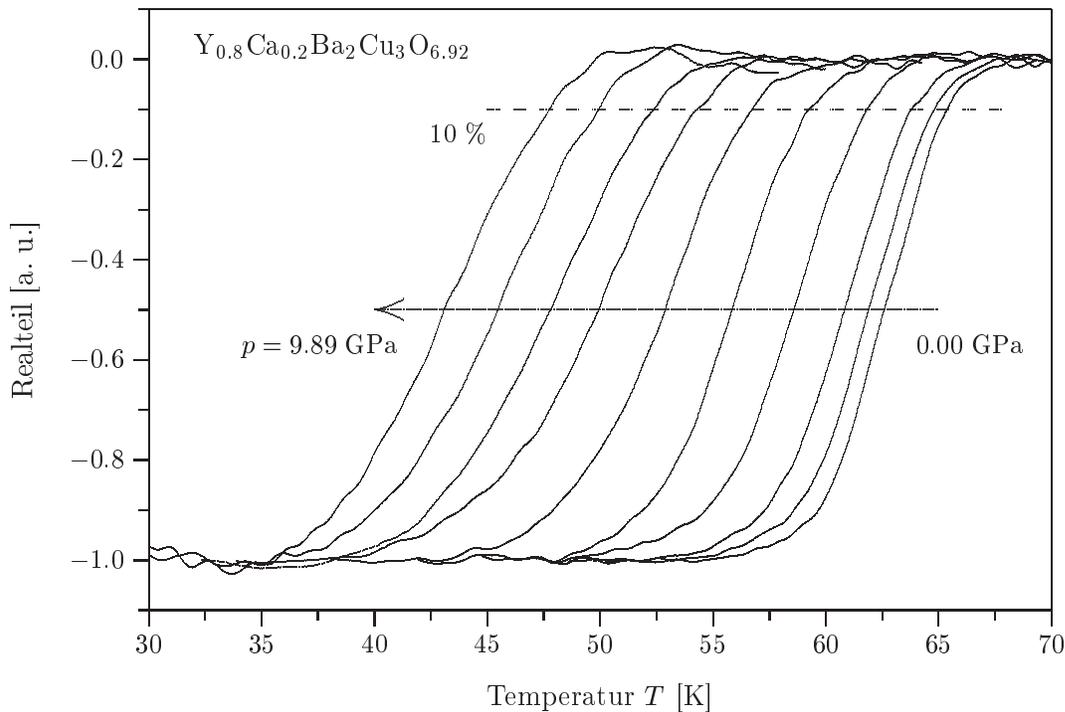


**Abbildung 4.11:** Oberes Teilbild: Zur Auswertung der supraleitenden Signatur im Realteil der AC-Suszeptibilität differenziert man zunächst die Messkurve (durchgezogene Linie) und erhält dadurch die verrauschte Kurve. Danach wird der durch den Sprung bei  $T_c$  verursachte Peak weggeschnitten und die verbleibende Kurve interpoliert (gepunktete Linie). Die Integration der Interpolation liefert den Untergrund selbst. Zieht man diesen von der Rohkurve ab, so ergibt sich die im unteren Teilbild dargestellte Übergangskurve.

## 5 Der $T_c(p)$ -Verlauf von $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$

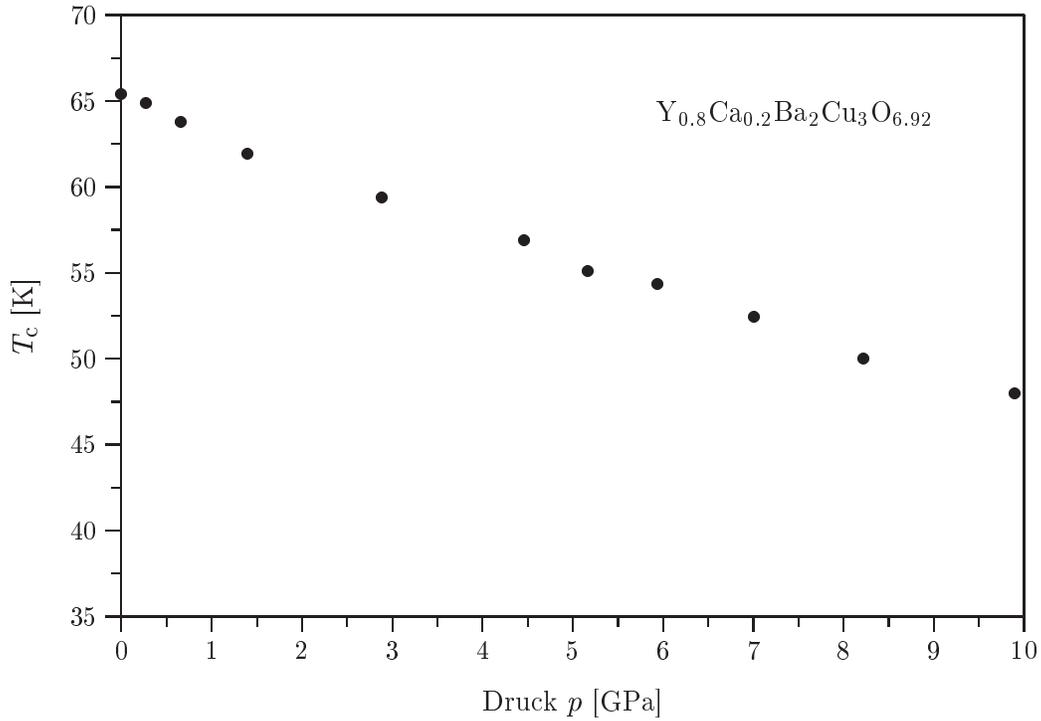
### 5.1 Verschiebung der Übergangskurve unter Druck

Abbildung 5.1 zeigt den Übergang zur Supraleitung von  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$  bei Drücken von 0 GPa bis fast 10 GPa. Der Übergang verschiebt mit zunehmendem Druck zu kleineren Temperaturen. Seine Breite nimmt dabei nur leicht zu. Letzteres bedeutet, daß die geforderten quasi-hydrostatischen Druckverhältnisse im Probenraum bei der Messung gewährleistet waren.



**Abbildung 5.1:** Druckverschiebung des Realteils der AC-Suszeptibilität einer  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ -Probe.

Zur Auswertung der Kurvenschar wird das sogenannte 10 %-Kriterium herangezogen. Nach diesem Kriterium ist der Wert von  $T_c$  durch die Stelle bestimmt, die 10 % der Übergangshöhe ausgehend vom normalleitenden Bereich entspricht. Da nach dem in Abschnitt 4.3.4 diskutierten Einfluß der Korngröße auf den Übergang die kleineren Körner  $T_D$  etwas absenken und somit einen zu kleinen Wert für  $T_c$  vortäuschen, erscheint diese Wahl des Kriteriums am sinnvollsten. Es ergibt sich damit die in Abbildung 5.2 dargestellte Punktfolge.



**Abbildung 5.2:**  $T_c(p)$ -Verlauf der  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$ -Probe. Die Daten wurden ermittelt durch Auswertung der Übergänge aus Abbildung 5.1 nach dem 10 %-Kriterium.

## 5.2 Druckinduzierter Ladungstransfer

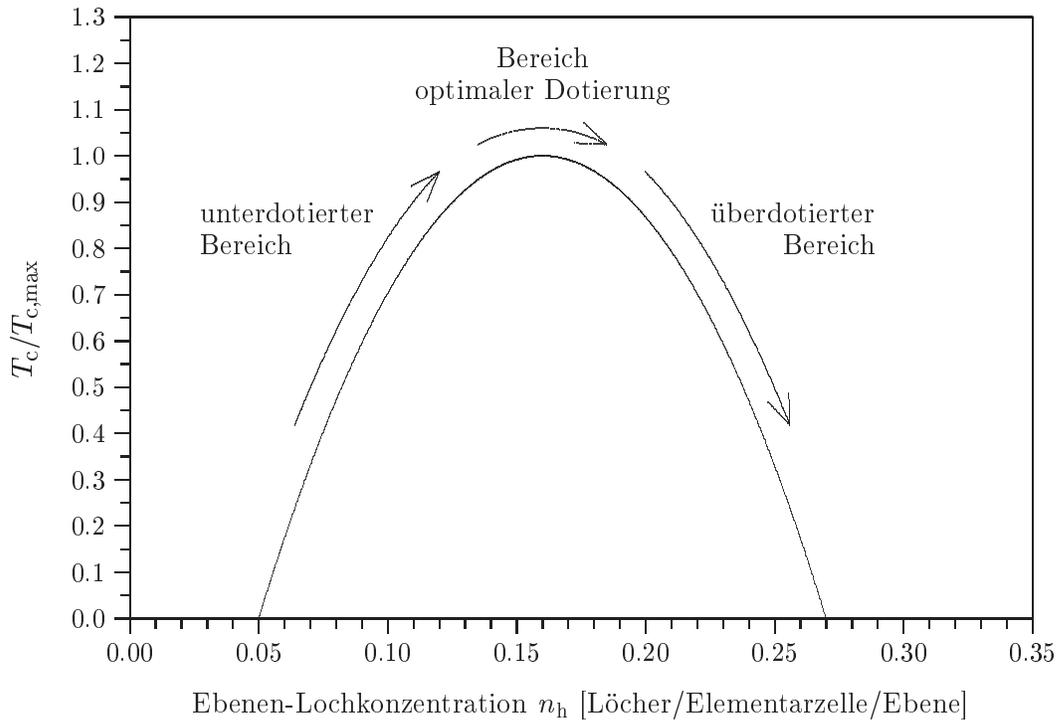
Es stellt sich nun die Frage, wie der in Abbildung 5.2 dargestellte  $T_c(p)$ -Verlauf erklärt werden kann. Hallmessungen unter Druck von HONMA et al. [118] sowie die von ZHOU et al. [119] bestimmte Druckabhängigkeit der Thermokraft legen nahe, daß Druck Ladungstransfer, genauer Lochtransfer, von der Kette zu den Ebenen im System  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  verursacht.

In diesem einfachen Bild ergibt sich qualitativ mit dem in Abschnitt 2.2.1 eingeführten parabolischen  $T_c(n_h)$ -Zusammenhang

$$T_c(n_h) = T_{c,\max} (1 - 82.6 \cdot (n_h - 0.16)^2) \quad (5.1)$$

mit zunehmendem Druck, d. h. zunehmender Ebenen-Lochkonzentration,

- ein ansteigender  $T_c(p)$ -Verlauf für unterdotierte Proben,
- ein flacher  $T_c(p)$ -Verlauf im Bereich optimaler Dotierung und
- ein fallender  $T_c(p)$ -Verlauf für überdotierte Proben.



**Abbildung 5.3:** Die  $T_c$ -Änderung durch druckinduzierten Ladungstransfer entspricht einem Wandern auf der Parabel (5.1). Unterdotierte Proben sollten demnach einen positiven Druckeffekt  $dT_c/dp$  aufweisen, bei optimaler Dotierung ist  $dT_c/dp \approx 0$  und bei Überdotierung negativ.

Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 5.3 illustriert.

Aus der in Abbildung 5.2 gezeigten experimentell ermittelten Abnahme von  $T_c$  unter wachsendem Druck ergibt sich aus diesem einfachen Bild, daß  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$  eine überdotierte Probe ist. Für die Ebenen-Lochkonzentration findet man mit Hilfe von Gleichung (5.1) mit  $T_c(p = 0) = 62.59$  K sowie  $T_{c,max} = 82.8$  K ein Wert von  $n_h = 0.214$  (siehe Abbildung 3.8 auf Seite 27 und Tabelle 8.1 auf Seite 69).

Zur quantitativen Beschreibung des Ladungstransfers wird in der parabolischen  $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit (5.1) üblicherweise die Ebenen-Lochkonzentration  $n_h$  linear in  $p$  angesetzt [120, 121, 122]:

$$n_h(p) = n_h(p = 0) + \alpha \cdot p \quad . \quad (5.2)$$

Setzt man (5.2) in (5.1) ein, so erhält man eine Gleichung für den  $T_c(p)$ -Verlauf, welcher dann mit den gemessenen Werten verglichen werden kann. Dazu muß jedoch der Wert des Ladungstransferkoeffizienten  $\alpha$  bekannt sein. Dieser wird aus den im nächsten Abschnitt diskutierten uniaxialen Druckexperimenten entnommen.

### 5.3 Bestimmung des Ladungstransferkoeffizienten $\alpha$

#### 5.3.1 Uniaxiale Druckexperimente

Mit Hilfe einer Stempelapparatur untersuchte LUDWIG [8, 9, 123] durch Messung der AC-Suszeptibilität den Einfluß von uniaxialem Druck auf die supraleitende Übergangstemperatur im System  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Der maximale Druck, der dabei auf die Einkristalle ausgeübt werden konnte, betrug ca. 0.15 GPa. Aus diesen Messungen konnten die uniaxialen Druckeffekte  $dT_c/dp_i$  für  $p_i = 0$  bestimmt werden. Um die Ergebnisse richtig interpretieren zu können sowie für das Verständnis der nachfolgenden Abschnitte, sollte man sich vergegenwärtigen, daß die Druckeffekte auf  $T_c$  und Struktur additiv sind. Es gilt also

$$\frac{dT_c}{dp} = \frac{dT_c}{dp_a} + \frac{dT_c}{dp_b} + \frac{dT_c}{dp_c} \quad (5.3)$$

sowie

$$\frac{d(\text{Struktur})}{dp} = \frac{d(\text{Struktur})}{dp_a} + \frac{d(\text{Struktur})}{dp_b} + \frac{d(\text{Struktur})}{dp_c} \quad (5.4)$$

„Struktur“ steht dabei für irgendwelche strukturellen Größen, z. B. Atompositionen oder Gitterparameter.  $p$  bezeichnet, wie in dieser Arbeit üblich, den hydrostatischen Druck.

Im folgenden soll zunächst die  $T_c$ -Änderung durch uniaxialen Druck in  $c$ -Achsenrichtung diskutiert werden. Subtrahiert man von den unter hydrostatischem Druck ermittelten Meßdaten, den Einfluß der  $c$ -Achsenkompression, so verbleibt der Effekt auf  $T_c$ , der durch gleichzeitigen Druck auf  $a$ - und  $b$ -Achse hervorgerufen wird. Dieser Einfluß wird daran anschließend diskutiert. Aus diesen Betrachtungen läßt sich der Ladungstransferkoeffizient  $\alpha$  abschätzen und damit das Ladungstransfermodell (Gleichung (5.2) in Verbindung mit (5.1)) mit dem experimentell ermittelten Verlauf in Abbildung 5.2 vergleichen.

#### 5.3.2 Uniaxialer Druck in $c$ -Achsenrichtung bei $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$

Abbildung 5.4 zeigt die Ergebnisse von LUDWIG bei Kompression der  $c$ -Achse im System  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  zusammen mit einem Meßpunkt von WELP et al. [112, 113] sowie berechneten Werten von KRAUT et al. [111]. Die zuletzt genannte Gruppe konnte durch Messung der Diskontinuität der thermischen Ausdehnung  $\Delta\alpha_i$  am Phasenübergang zur Supraleitung und dem aus der Literatur bekannten Sprung der spezifischen Wärme  $\Delta C_p$  bei  $T_c$  durch Anwendung der Ehrenfest-Relation [124]

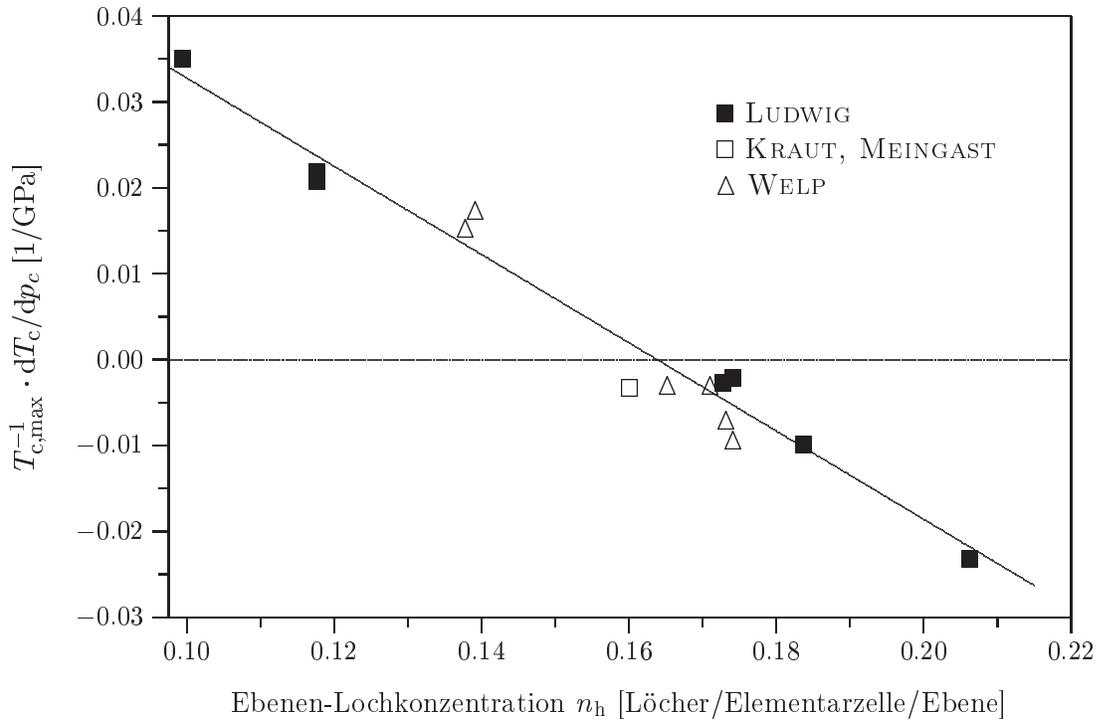
$$\frac{dT_c}{dp_i} = \frac{\Delta\alpha_i V_{\text{mol}}}{\Delta C_p / T_c} \quad (5.5)$$

die uniaxialen Druckeffekte  $dT_c/dp_i$  berechnen.  $V_{\text{mol}}$  ist dabei das Molvolumen.

Aufgetragen ist in Abbildung 5.4 der normierte  $c$ -Achsendruckeffekt  $T_{c,\text{max}}^{-1} \cdot dT_c/dp_c$  diverser  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ -Proben über der Ebenen-Lochkonzentration  $n_h$ . Letztere wurde jeweils mit Hilfe von Gleichung (5.1) bei bekanntem  $T_c$  und  $T_{c,\text{max}}$  berechnet. Es ergibt sich eine Gerade als Ausgleichsfunktion durch die Meßpunkte. Differentiation von (5.1) nach  $p_c$  liefert den nachfolgenden Ausdruck für den normierten  $c$ -Achsendruckeffekt

$$\frac{1}{T_{c,\text{max}}} \cdot \frac{dT_c}{dp_c} = -165.2 \cdot (n_h - 0.16) \frac{dn_h}{dp_c} \quad , \quad (5.6)$$

der sich linear in  $n_h$  verhält, falls  $dn_h/dp_c$  unabhängig von  $n_h$  ist.  $dn_h/dp_c$  ist jedoch nach (5.2) gerade der Ladungstransferkoeffizient  $\alpha$  und läßt sich mit (5.6) aus der Geradensteigung in Abbildung 5.4 berechnen. Es ergibt sich ein Wert von  $\alpha = 0.0031$  Löcher/GPa.



**Abbildung 5.4:** Normierter  $c$ -Achsendruckeffekt von  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  aufgetragen über der Ebenen-Lochkonzentration. Das Diagramm enthält Meßdaten von LUDWIG [8, 9] und WELP et al. [112, 113] sowie aus der thermischen Ausdehnung berechnete Werte von KRAUT et al. [111]. Aufgrund der linearen Abhängigkeit der beiden Größen voneinander kann der  $c$ -Achsendruckeffekt auf Ladungstransfer zurückgeführt werden. Aus der Geradensteigung ergibt sich ein Ladungstransferkoeffizient von  $\alpha = 0.0031$  Löcher/GPa.

Der normierte  $c$ -Achsendruckeffekt  $T_{c,\max}^{-1} \cdot dT_c/dp_c$  im System  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  läßt sich also durch das Ladungstransfermodell beschreiben. Dabei ist anzumerken, daß alle in Abbildung 5.4 gezeigten Proben in der Ortho-I-Phase ( $n_h \geq 0.1$ ) vorliegen, d. h. diese Aussage für die Ortho-I-Phase gilt. Der normierte  $c$ -Achsendruckeffekt ist:

- linear in  $n_h$ ,
- positiv für unterdotierte Proben,
- verschwindet bei optimaler Dotierung ( $n_h = 0.16$ ) und
- negativ für überdotierte Proben.

Dieses einfache Ladungstransfermodell ist also in der Lage, die experimentellen Daten vollständig zu beschreiben. Mit der Frage, wie dieser Ladungstransfer mit strukturellen Änderungen, die durch die Kompression der  $c$ -Achse verursacht werden, verknüpft werden kann, beschäftigt sich das folgende Unterkapitel.

### 5.3.3 Verschiebung der Atompositionen bei uniaxialem Druck in $c$ -Achsenrichtung

Es gibt nur wenige, auf relativ kleine Drücke beschränkte Untersuchungen der Atompositionen von  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  bei hydrostatischem Druck [125]. Experimentelle Bestimmungen der Atompositionen bei uniaxialer Kompression sind in der Literatur nicht zu finden. Deshalb berechnete LUDWIG in [109, 126] u. a. für  $YBa_2Cu_3O_{7.0}$  die Veränderung der Atompositionen bei uniaxialer Kompression der Kristallachsen. Als Ausgangspunkt wurde eine ionische Beschreibung der Elementarzelle mit einem abstoßenden Term  $U_{ab}$ , der unter anderem das Pauli-Verbot bei der Überlappung benachbarter Atome beschreibt, gewählt. Die innere Energie ergibt sich demnach mit den Ladungen  $q_i$  und den Relativabständen  $r_{ij}$  zu

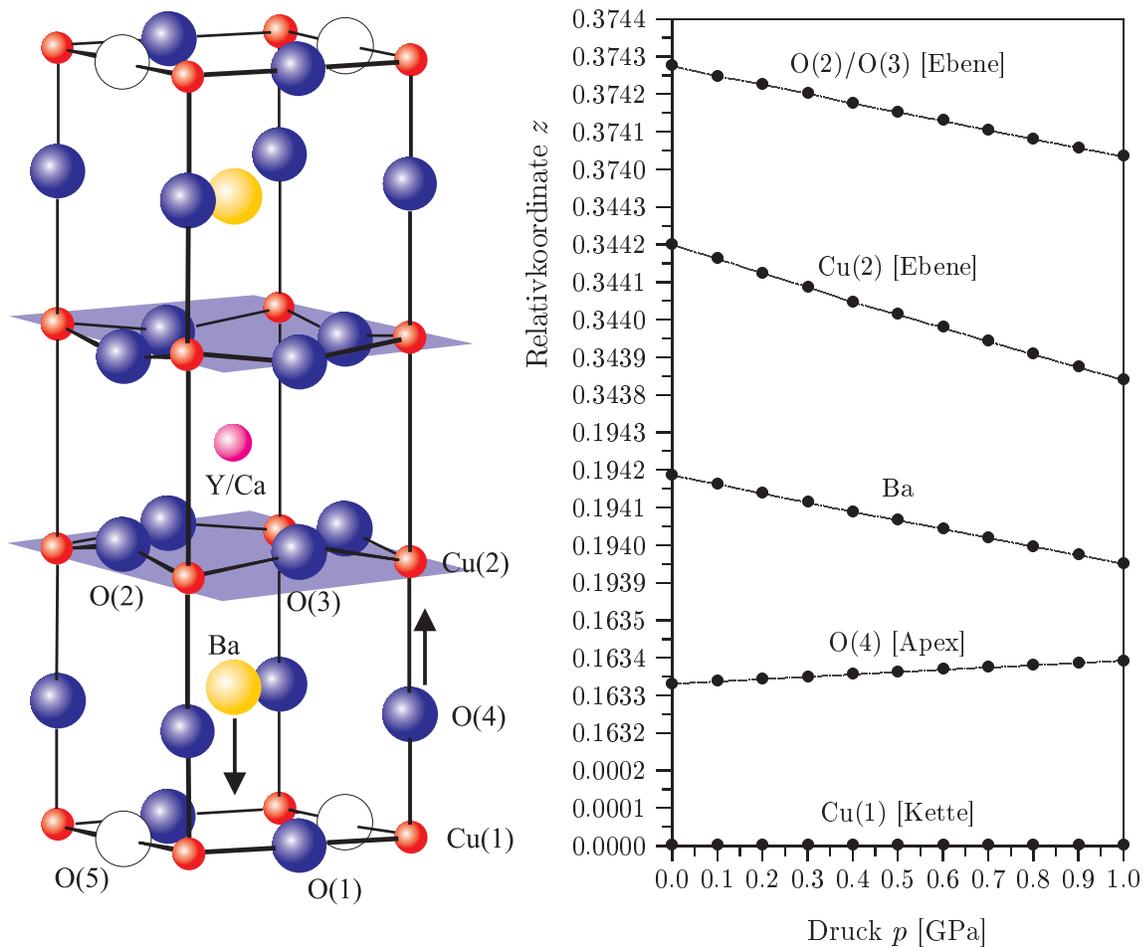
$$U = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\langle i,j \rangle \\ i \neq j}} U_{ab}(r_{ij}) \quad . \quad (5.7)$$

Die Atompositionen  $r_i$  wurden in der Rechnung solange relaxiert, bis  $p = -dU/dV$  bei hydrostatischem bzw.  $p_a = -(bc)^{-1} \cdot dU/da$  (und zyklisch vertauscht) bei uniaxialem Druck erfüllt war.

Als Ergebnis erhielt LUDWIG die (uniaxiale) Druckabhängigkeit der Gitterparameter und Atompositionen. Es sind dabei nur die  $z$ -Koordinaten von Cu(2), O(2), O(3), O(4) und Ba variabel. Die restlichen  $x$ ,  $y$  und  $z$ -Koordinaten der Atome liegen aus Symmetriegründen fest. Das der Simulation zugrundeliegende Modell wurde

von LUDWIG durch Berechnung der Atompositionen bei hydrostatischem Druck und Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit den Meßwerten aus Neutronenstreuxperimenten von JORGENSEN et al. [125] erfolgreich getestet.

In Abbildung 5.5 sind die berechneten Druckabhängigkeiten der interessierenden  $z$ -Koordinaten, jeweils normiert auf den Gitterparameter  $c(p)$ , bei Kompression der  $c$ -Achse von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$  aufgetragen. Das zweifach positiv geladene  $\text{Ba}^{2+}$ -Ion verlagert sich demnach zur Kette, während das zweifach negativ geladene Apexsauerstoff-Ion  $\text{O}(4)^{2-}$  zur Ebene wandert. Durch beide Prozesse wird das

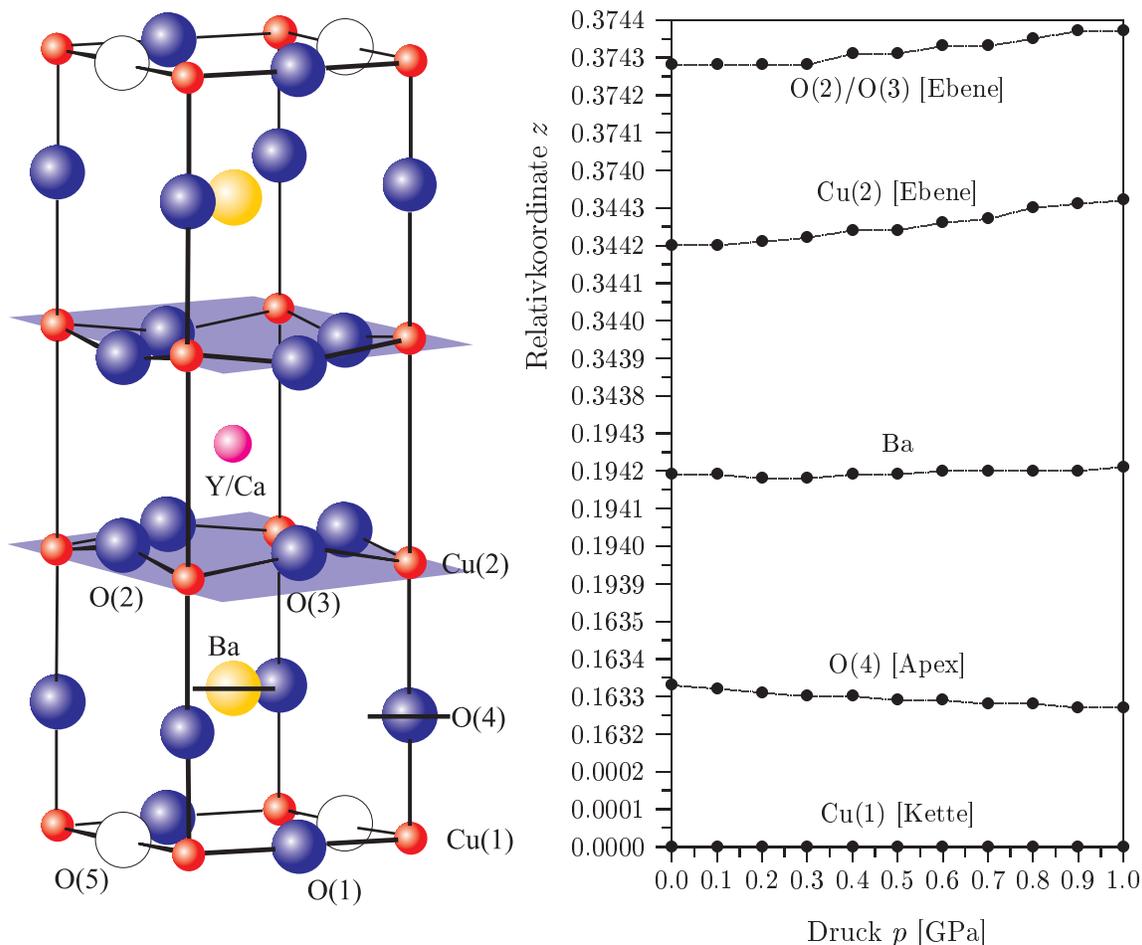


**Abbildung 5.5:** Die Verschiebung der Atompositionen bei uniaxialem Druck in  $c$ -Achsenrichtung für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$  nach einer Rechnung von LUDWIG [109, 126]. Aufgetragen sind die auf den Gitterparameter  $c(p)$  normierten Relativkoordinaten  $z$  der einzelnen Atome. Mit der Verschiebung des  $\text{Ba}^{2+}$ -Ions in Richtung Kette und des  $\text{O}(4)^{2-}$ -Ions in Richtung  $\text{CuO}_2$ -Ebene kann der Lochtransfer von der Kette zur Ebene bei der  $c$ -Achsenkompression auf strukturelle Änderungen in der Elementarzelle zurückgeführt werden.

Madelungpotential für Löcher in der Ebene günstiger. Der bei der Interpretation der  $c$ -Achsendruckexperimente beobachtete Lochtransfer von der Kette zu den Ebenen läßt sich also durch die berechneten Verschiebungen der Atompositionen erklären.

### 5.3.4 Kompression der $ab$ -Ebene

In 5.3.2 sowie 5.3.3 wurde die Auswirkung der  $c$ -Achsenkompression auf  $T_c$  und Struktur diskutiert und gezeigt, daß der  $c$ -Achsendruckeffekt durch Ladungstransfer



**Abbildung 5.6:** Die Verschiebung der Atompositionen bei gleichzeitigem Druck in  $a$ - und  $b$ -Achsenrichtung für  $YBa_2Cu_3O_{7.0}$  nach einer Rechnung von LUDWIG [109, 126]. Aufgetragen sind die auf den Gitterparameter  $c(p)$  normierten Relativkoordinaten  $z$  der einzelnen Atome. Im Gegensatz zur  $c$ -Achsenkompression (vergleiche Abbildung 5.5) verschiebt hier das  $Ba^{2+}$ - und das  $O(4)^{2-}$ -Ion nicht, so daß die Kompression der  $ab$ -Ebene keinen wesentlichen Ladungstransfer zwischen Kette und Ebene bewirkt.

zu beschreiben ist. Wird von den unter hydrostatischem Druck ermittelten  $T_c(p)$ -Daten der Einfluß auf  $T_c$  durch die Kompression der  $c$ -Achse abgezogen, so verbleibt der Effekt auf die Übergangstemperatur durch die Kompression der  $ab$ -Ebene. Die Auswirkungen solch eines gleichzeitigen Druckes auf  $a$ - und  $b$ -Achse werden im folgenden untersucht.

Abbildung 5.6 zeigt die  $z$ -Komponenten der Relativkoordinaten bei Kompression der  $ab$ -Ebene für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ .  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{O}(4)^{2-}$  verändern in diesem Fall ihre Position bezüglich Kette und Ebene praktisch nicht und damit auch nicht das Madelungpotential für Löcher in der Ebene. Dies bedeutet, daß die Kompression der  $ab$ -Ebene praktisch keinen Ladungstransferbeitrag verursacht. LDA-Bandstrukturrechnungen von PICKETT [127] an in  $a$ - und  $b$ -Achsenrichtung komprimiertem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$  bestätigen dieses Ergebnis.

Strenggenommen gilt die Aussage, daß die Kompression der  $ab$ -Ebene keinen wesentlichen Ladungstransfer verursacht, zunächst nur für den bisher diskutierten Sauerstoffgehalt 7.0. In [9] wird jedoch dargelegt, daß auch für sauerstoffdefizitäre Proben die  $ab$ -Ebenenkompression zu keinem bedeutenden Lochtransfer von der Kette zur Ebene führt.

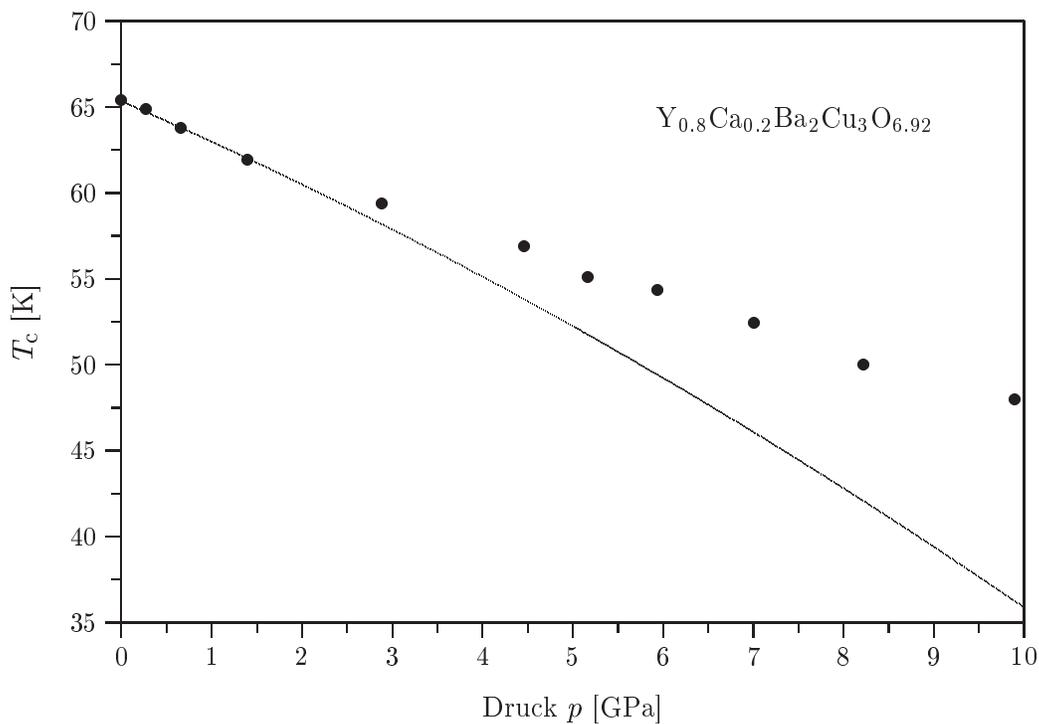
## 5.4 Vergleich des Ladungstransfermodells mit den Meßdaten

Im vorliegenden Kapitel 5 geht es um die Frage, inwieweit der gemessene  $T_c(p)$ -Verlauf von Abbildung 5.2 durch Ladungstransfer beschrieben werden kann. Es wurde gezeigt, daß die Kompression der  $c$ -Achse zu Ladungstransfer führt, die der  $ab$ -Ebene jedoch nicht. Folglich kann zur Beschreibung des Ladungstransferkoeffizienten  $\alpha$  bei hydrostatischem Druck in (5.2) wegen der Additivität der uniaxialen Druckeffekte nach (5.3) und (5.4) der bei der Kompression der  $c$ -Achse (Abschnitt 5.3.2) erhaltene Wert verwendet werden:

$$\alpha = 0.0031 \text{ Löcher/GPa} \quad . \quad (5.8)$$

Nach den Gleichungen (5.1) und (5.2) erhält man mit diesem Wert für  $\alpha$  den zu den Meßpunkten in Abbildung 5.7 eingezeichneten  $T_c(p)$ -Verlauf. Offensichtlich beschreibt diese Kurve die gemessenen Daten nur unzureichend. Dies kann zum einen daran liegen, daß Ladungstransfer allein zur Beschreibung dieses  $T_c(p)$ -Verlaufs nicht ausreicht oder zum anderen, daß der Ansatz eines linearen Ladungstrfers nach Gleichung (5.2) unzutreffend ist.

Da der Ladungstransfer, wie gezeigt wurde, mit strukturellen Änderungen verknüpft ist, könnte zur Klärung dieser Frage die Bestimmung der Druckabhängigkeit des Elementarzellenvolumens  $V(p)$  von  $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  hilfreich sein. Mit dieser Fragestellung beschäftigt sich das nachfolgende Kapitel.



**Abbildung 5.7:** Gemessener  $T_c(p)$ -Verlauf der  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$ -Probe ( $\bullet$ ), wie er bereits in Abbildung 5.2 dargestellt wurde, zusammen mit der nach den Gleichungen (5.1) und (5.2) berechneten  $T_c(p)$ -Abhängigkeit, die diese Probe nach dem gängigen Ladungstransfermodell aufweisen sollte.

# 6 Bestimmung des $V(p)$ -Zusammenhangs von $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

## 6.1 Kompressionsmodul und Birchgleichung

Der isotherme Kompressionsmodul<sup>1</sup> einer Substanz ist durch

$$B_T(p) = -V \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \quad (6.1)$$

gegeben<sup>2</sup>. Der Kompressionsmodul beschreibt die Härte eines Materials. Sein Wert bei  $p = 0$ , der im folgenden mit  $B_0$  abgekürzt wird, liegt bei Festkörpern in einem Bereich von einigen GPa (z. B.  $\text{C}_{60}$ -Festkörper: 13.4 GPa [128]) bis zu 442 GPa bei Diamant [129].

Bekanntlich ist der Druck  $p$  mit der freien Energie  $F(V, T)$  durch

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T \quad (6.2)$$

verknüpft. Nach (6.1) ist damit der Kompressionsmodul ein Maß für die Krümmung<sup>3</sup> der freien Energie:

$$B_T = V \left. \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right|_T \quad (6.3)$$

Die durchgezogene Kurve in Abbildung 6.1 zeigt die freie Energie eines Festkörpers bei konstanter Temperatur  $T_0$  in Abhängigkeit von seinem Volumen. Im Gleichgewicht nimmt die freie Energie einen minimalen Wert an. Das in diesem Zustand eingenommene Volumen sei  $V_0$ . Bei einem konstanten äußeren Druck erhält man den zusätzlichen Energiebeitrag  $E = p(V - V_0)$  (gestrichelte Gerade in Abbildung 6.1), der dem ursprünglichen Potentialverlauf superponiert ist. Das resultierende Potential (gestrichelte Kurve in Abbildung 6.1) liefert ein neues Gleichgewichtsvolumen  $V^*$ , das für  $p > 0$  links von  $V_0$  liegt:  $V^* < V_0$ .

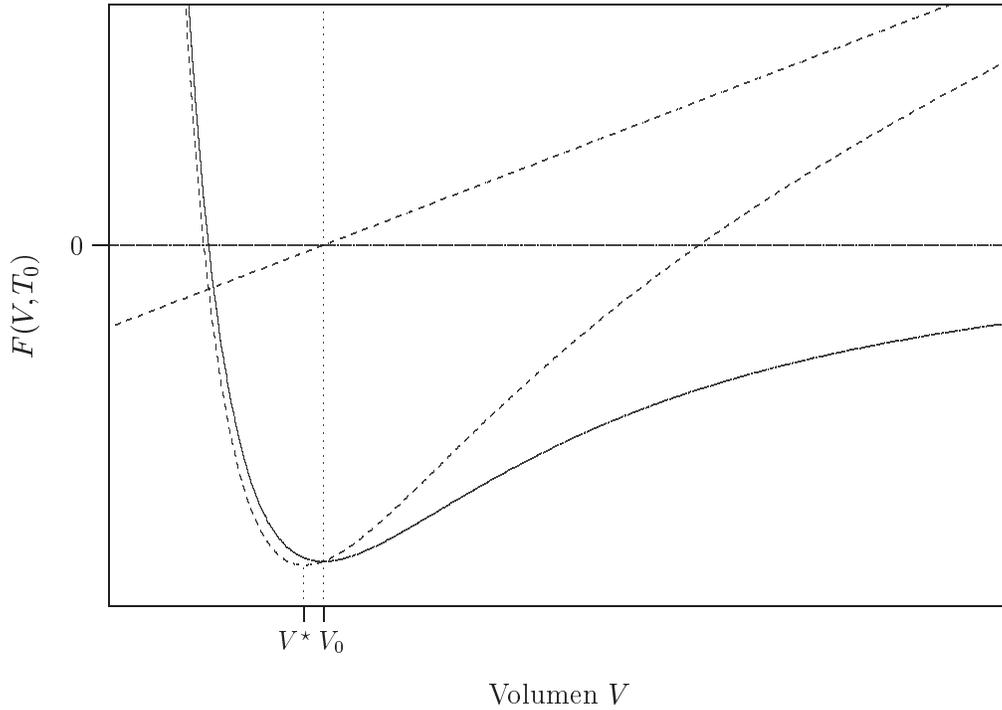
Mit dieser durch den äußeren Druck bedingten Volumenänderung ist eine (negative) Dehnung des Festkörpers verbunden. Für den Spezialfall eines isotropen Fest-

---

<sup>1</sup>Der Kehrwert dieser thermodynamischen Größe ist die Kompressibilität  $\kappa$ .

<sup>2</sup>Entsprechend läßt sich der adiabatische Kompressionsmodul  $B_S(p)$  definieren.  $B_T(p)$  und das später eingeführte  $B'_T(0)$  lassen sich in  $B_S(p)$  bzw.  $B'_S(0)$  umrechnen [99].

<sup>3</sup>Die mathematisch exakte Definition der Krümmung  $K$  einer ebenen Kurve  $f(x)$  ist gegeben durch:  $K = f'' / (1 + f'^2)^{3/2}$ .



**Abbildung 6.1:** Die freie Energie eines Festkörpers in Abhängigkeit von seinem Volumen (durchgezogene Kurve). Das im Gleichgewichtszustand, d. h. im Minimum der freien Energie, angenommene Volumen sei  $V_0$ . Bei konstantem äußeren Druck wird der freien Energie der als gestrichelte Gerade eingezeichnete Energiebeitrag  $E = p(V - V_0)$  überlagert und führt zu dem gestrichelt eingezeichneten Verlauf der freien Energie. Für  $p > 0$  ist das neue Gleichgewichtsvolumen  $V^*$  kleiner als  $V_0$ .

körpers bei hydrostatischem Druck besitzt der Dehnungstensor nur in der Hauptdiagonalen von Null verschiedene Elemente, die zudem alle gleich sind [130]:

$$\epsilon_{ij} = \epsilon \delta_{ij} = \frac{1}{2} \left[ 1 - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \delta_{ij} \quad . \quad (6.4)$$

BIRCH [131, 132] entwickelte die freie Energie  $F$  in  $\epsilon$

$$F = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \epsilon^n \quad (6.5)$$

und erhielt durch Einsetzen dieser Entwicklung in (6.2) die nach ihm benannte isotherme Zustandsgleichung für  $p(V)$ . Unter Berücksichtigung der Terme dritter Ord-

nung, also in der Entwicklung bis  $n = 3$ , hat sie folgende Form:

$$p(V) = \frac{3}{2}B_0 \left[ \left(\frac{V_0}{V}\right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3} \right] \left\{ 1 - \frac{3}{4}(4 - B'_0) \left[ \left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} - 1 \right] \right\} . \quad (6.6)$$

$B_0$  ist dabei der isotherme Kompressionsmodul bei  $p = 0$

$$B_0 \equiv B_T(p = 0) \quad (6.7)$$

und  $B'_0$  dessen Ableitung an der Stelle  $p = 0$

$$B'_0 \equiv \left. \frac{\partial B_T}{\partial p} \right|_{T, p=0} . \quad (6.8)$$

$B'_0$  ist ein Maß für die Zunahme des Kompressionsmoduls unter Druck und damit für die Abweichung vom Hook'schen Gesetz<sup>4</sup>.  $B'_0 \neq 0$  ist daher Ausdruck eines gekrümmten, nicht-linearen  $V(p)$ -Verlaufs.

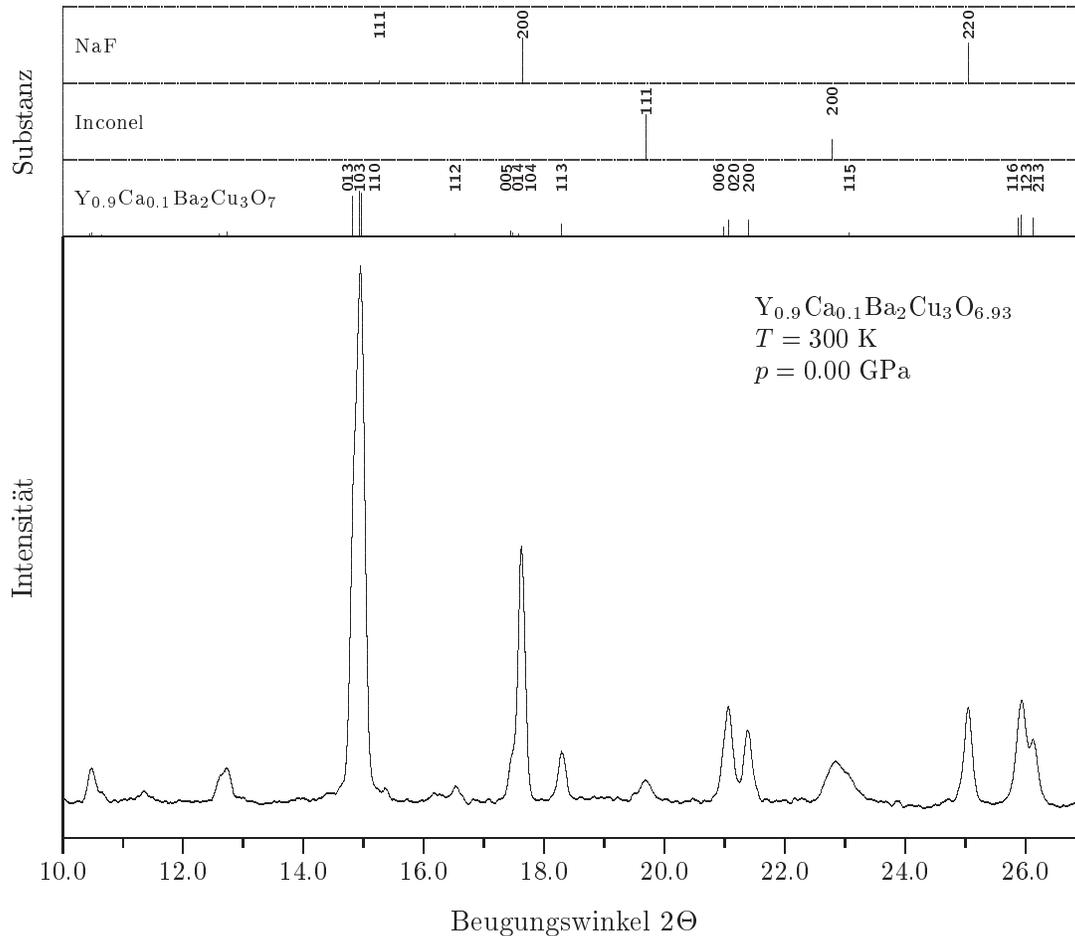
Obwohl die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Birchgleichung bei anisotropen Materialien eigentlich nicht erfüllt sind, wird (6.6) oft auch zur Beschreibung solcher Stoffe benutzt. Dies liegt einerseits daran, daß einfache Zustandsgleichungen, die die Anisotropie berücksichtigen, nicht bekannt sind und zum anderen, daß sich die experimentellen Daten in vielen Fällen mit sehr guter Genauigkeit durch (6.6) beschreiben lassen.

Weiterführende Informationen über Zustandsgleichungen und die thermodynamische Beschreibung von Festkörpern finden sich in [99, 130, 133, 134, 135, 136].

## 6.2 Aufnahme der Röntgendiffraktogramme

Um die Änderung der Gitterparameter von  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  unter Druck direkt zu bestimmen, wurden Röntgendiffraktogramme bei  $p = 0$  und den jeweilig angelegten höheren Drücken aufgenommen. Abbildung 6.2 zeigt ein typisches Röntgendiffraktogramm am Beispiel einer  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.93}$ -Probe bei einer Temperatur von 300 K und Druck  $p = 0$ . Dem Diffraktogramm überlagert sind die Reflexe des Gasketmaterials Inconel und des Druckübertragungsmediums NaF. Zusätzlich eingezeichnet sind über dem Diffraktogramm die berechneten Reflexlagen der Substanzen, wobei die Strichlänge ein Maß für die Intensität der Reflexe darstellt. Da im Falle von  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.93}$  ein nicht-stöchiometrischer Sauerstoffgehalt vorliegt, wurden der Einfachheit halber die Reflexe für  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7.0}$  berechnet, wobei für den Streufaktor und den Absorptionskoeffizienten am Y/Ca-Platz eine Gewichtung der in der Literatur angegebenen Werte für  $Y^{3+}$  und  $Ca^{2+}$  im Verhältnis 9:1 erfolgte.

<sup>4</sup>Eine Abweichung vom Hook'schen Gesetz bedeutet nicht notwendigerweise eine plastische Verformung.



**Abbildung 6.2:** Typisches Röntgendiffraktogramm von  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  am Beispiel einer  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.93}$ -Probe. Aufgetragen ist die Reflexintensität über dem Beugungswinkel  $2\Theta$ . Dem Diffraktogramm überlagert sind die Reflexe des Gasketmaterials Inconel und des Druckübertragungsmediums NaF. Zusätzlich sind die berechneten Reflexlagen und Intensitäten im oberen Teil der Abbildung eingezeichnet. Einzelheiten im Text.

Auffällig ist, daß fast alle Probenreflexe in Gruppen zu je drei Reflexen auftreten. Im einzelnen sind dies vier Reflexgruppen bei ca.  $14.9^\circ$ ,  $17.5^\circ$ ,  $21.2^\circ$  und  $26.0^\circ$ . Das Auftreten dieser Gruppen spiegelt zum einen die nur schwach ausgeprägte orthorhombische Verzerrung der Elementarzelle von  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.93}$  und zum anderen die strukturelle Besonderheit wider, daß die  $c$ -Achse etwa dreimal so lang wie  $a$ - und  $b$ -Achse ist. Aufgrund der Überlappung mehrerer Reflexe in den Gruppen führt deren Auswertung zu einer größeren Unsicherheit der Reflexlagen als die Auswertung von alleinstehenden Reflexen. Mit zunehmendem Druck verschärft sich diese Problematik, da aufgrund von nicht ganz ideal hydrostatischen Verhältnissen im Probenraum die Reflexe verbreitern und damit die einzelnen Reflexe der Grup-

pen immer mehr verschmelzen. Außerdem sollten die Probenreflexe auch nicht mit den NaF- oder Inconel-Reflexen überlappen. Einfach auszuwertende alleinstehende Reflexe hinreichender Intensität gibt es nur einen: den (113)-Reflex bei  $18.3^\circ$ .

Für die Bestimmung der Gitterparameter eines orthorhombischen Kristallsystems werden mindestens drei unabhängige Reflexe benötigt. Aus den oben genannten Gründen wurde dazu die am weitesten aufgetrennte Gruppe aus den Reflexen (006), (020) und (200) bei  $21.2^\circ$  und zusätzlich der Einzelreflex (113) herangezogen und bis 9.6 GPa ausgewertet. Die Druckbestimmung selbst erfolgte über die Reflexverschiebung des (200)-Reflexes von NaF.

### 6.3 Druckabhängigkeit der Gitterparameter und der Elementarzelle

Abbildung 6.3 zeigt die ermittelte Druckabhängigkeit der Gitterparameter für  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.93}$  zusammen mit Polynom-Anpassungen zweiten Grades. Eine einfache, physikalisch motivierte Form einer Ausgleichsfunktion ist in der Literatur nicht bekannt.

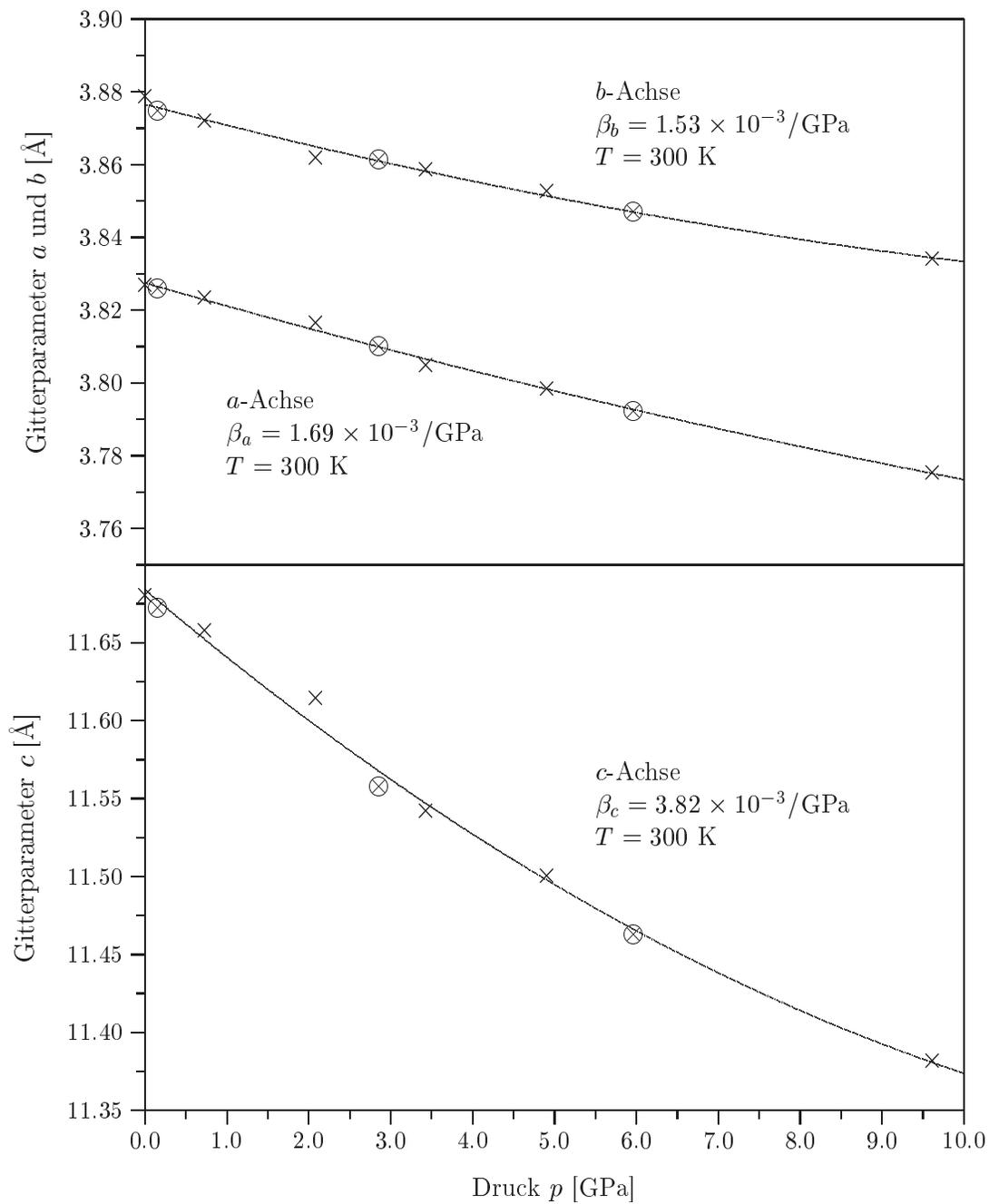
Die Meßpunkte wurden sowohl beim Druckenlegen (Symbol  $\times$ ) als auch beim Druckablassen (Symbol  $\otimes$ ) aufgenommen. Es zeigt sich, daß beide Punktfolgen jeweils auf derselben Kurve liegen, d. h. die Verformung reversibel ist. Gleiches gilt für die druckinduzierte Reflexverbreiterung, die beim Druckablassen wieder zurückgeht. Die Probe wird beim Experiment folglich nur elastisch verformt und strukturell nicht zerstört.

Aus den Anfangssteigungen der Kurven ergeben sich mit

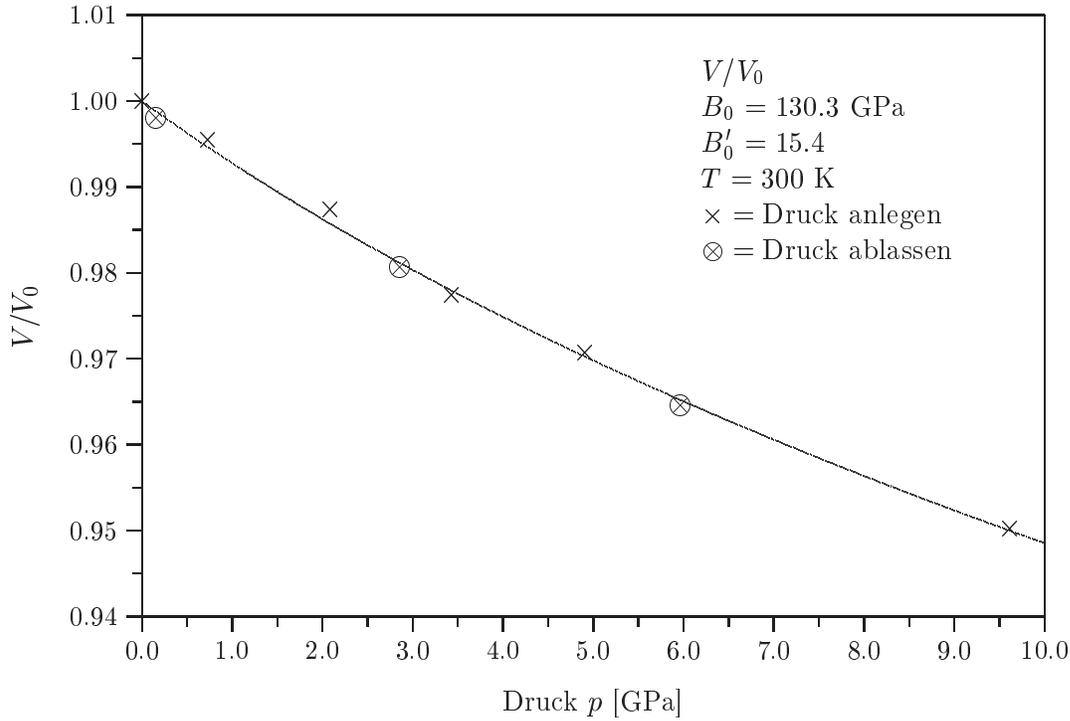
$$\beta_i = -\frac{1}{g_i(p)} \left. \frac{\partial g_i}{\partial p} \right|_{T,p=0} \quad (6.9)$$

die isothermen Achsenkompressibilitäten für  $p = 0$ . Ein Vergleich der Gitterparameter  $a$  und  $b$  zeigt, daß in  $b$ -Richtung die Elementarzelle etwas größer und härter ist als in  $a$ -Richtung. Dieser Befund läßt sich durch die in  $b$ -Richtung liegenden Kupfer-Sauerstoff-Ketten verstehen. Diese Ketten weiten das Gitter entlang der  $b$ -Achse auf und verringern die Kompressibilität in dieser Richtung. Die  $c$ -Achse ist im Vergleich zu den beiden anderen Achsen mehr als doppelt so kompressibel. Dies ist eine Folge der ausgeprägten Schichtstruktur der Kuprate. Während die Elementarzelle entlang der Schichtachsen, also in  $a$ - und  $b$ -Richtung, relativ hart ist, können die Schichten senkrecht zu ihrer Ausdehnung, d. h. entlang der  $c$ -Achse, relativ leicht gegeneinander gedrückt werden.

Aus der Druckabhängigkeit der Gitterparameter folgt die des Elementarzellenvolumens. In Abbildung 6.4 ist letztere normiert auf  $V_0$  dargestellt. Zusätzlich eingezeichnet ist die freie Anpassung der Birch-Gleichung (6.6) an die Meßdaten. Es



**Abbildung 6.3:** Druckabhängigkeit der Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  von  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.93}$  bei  $T = 300 \text{ K}$ . Eingezeichnet sind Meßpunkte beim Drucken ( $\times$ ) und Druckablassen ( $\otimes$ ). Während die Elementarzelle in  $a$ -Richtung nur wenig weicher als in  $b$ -Richtung ist, ist die Struktur vor allem in  $c$ -Achsenrichtung sehr kompressibel.



**Abbildung 6.4:** Normiertes Volumen  $V(p)/V_0$  von  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.93}$  bei  $T = 300$  K. Berechnet nach der Druckabhängigkeit der Gitterparameter aus Abbildung 6.3. Mit der freien Anpassung der Birch-Gleichung an die Meßdaten ergibt sich ein Kompressionsmodul an der Stelle  $p = 0$  von  $B_0 = 130.3$  GPa und ein  $B'_0$  von 15.4.

ergeben sich Werte von 130 GPa für den Kompressionsmodul  $B_0$  und von 15.4 für  $B'_0$ . Entsprechend wurde für  $YBa_2Cu_3O_{6.70}$   $B_0 = 126$  GPa und  $B'_0 = 20.6$  bestimmt. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, daß die hier bestimmten Werte für  $B_0$  mit den Werten, die in anderen Hochdruckexperimenten [109], Ultraschallmessungen [137] sowie in Dilatationsmessungen [138] an  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  bestimmt wurden, verträglich sind. Erwartungsgemäß ändert die Substitution von 10 % des  $Y^{3+}$  durch  $Ca^{2+}$  den Kompressionsmodul  $B_0$  und dessen Ableitung  $B'_0$  nur geringfügig, so daß der für  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.93}$  bestimmte  $V(p)/V_0$ -Zusammenhang in den nachfolgenden Kapiteln mit hinreichender Genauigkeit stellvertretend für das System  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  verwendet werden kann.

Für  $B'_0$  erhielt GRUBE [138] ähnlich ungewöhnlich hohe Werte wie die in der vorliegenden Arbeit ermittelten. Offensichtlich wird  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  mit zunehmendem Druck schneller härter als einfach aufgebaute Materialien, die typischerweise einen Wert von  $B'_0 \approx 5$  aufweisen. Bei  $C_{60}$ - und  $Rb_3C_{60}$ -Festkörpern wurden ähnlich anomal hohe Werte für  $B'_0$  gefunden und durch die stark unterschiedliche Kompressibilität der harten  $C_{60}$ -Bälle und des weichen Zwischenraums erklärt [128, 139].

Unterschiede in der Kompressibilität einzelner Bereiche finden sich auch bei  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  [109, 125, 126]: Der Raum zwischen Kette und Ebene ist deutlich kompressibler als der zwischen den beiden  $CuO_2$ -Ebenen. Analog zur Situation bei  $C_{60}$  und  $Rb_3C_{60}$  folgt daraus ein erhöhter Wert von  $B'_0$ .

## 7 Korrektur des linearen Ladungstransfermodells

### 7.1 Verknüpfung von Ladungstransfer und $V(p)$ -Verlauf

In Kapitel 5 wurde untersucht, inwieweit der für  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$  gemessene  $T_c(p)$ -Verlauf durch das in  $p$  lineare Ladungstransfermodell

$$n_h(p) = n_h(p = 0) + \alpha \cdot p \quad (5.2')$$

in Verbindung mit dem parabolischen  $T_c(n_h)$ -Zusammenhang

$$T_c = T_{c,\max} (1 - 82.6 \cdot (n_h(p) - 0.16)^2) \quad (5.1')$$

beschrieben werden kann. In Abbildung 5.7 auf Seite 56 ergab sich eine massive Abweichung dieses Modells von den Meßwerten.

Im letzten Kapitel wurde nun der  $V(p)$ -Zusammenhang des Systems  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  untersucht (siehe Abbildung 6.4 auf Seite 63). Der  $V(p)$ -Verlauf ist, wie bei Festkörpern üblich, positiv gekrümmt. Dies bedeutet, daß die Härte des Materials mit ansteigendem Druck zunimmt. Die Bindungslängen der Atome werden sich folglich mit zunehmendem Druck immer weniger stark verkürzen. Nach den Ergebnissen von Kapitel 5 wird aber der Ladungstransfer durch die Atompositionen und damit durch die Bindungslängen bestimmt. Die in der Literatur [120, 121, 122] vorherrschende Vorstellung eines im Druck  $p$  linearen Ladungstransfers, wie er auch in Kapitel 5 dieser Arbeit angenommen wurde, setzt aber voraus, daß pro Druckzunahme die Bindungslängen sich immer um den gleichen Betrag verkürzen. Offensichtlich muß diese Vorstellung korrigiert werden. Im folgenden wird daher ein Ansatz vorgeschlagen, der den gemessenen  $V(p)$ -Verlauf mit einbezieht und dadurch die Zunahme des Kompressionsmoduls unter Druck berücksichtigt.

Auf die Frage, inwieweit der Ladungstransfer mit anderen strukturellen Änderungen unter Druck, wie z. B. dem experimentell ebenfalls bestimmten  $c(p)$ -Verlauf in Verbindung gebracht werden kann, wird in Unterkapitel 7.3 eingegangen werden.

### 7.2 Mathematische Beschreibung

Als möglichst einfache Abwandlung des bisherigen Ansatzes bietet sich ein Modell an, bei dem der Ladungstransfer nicht linear in  $p$ , sondern in  $V(p)$ , genauer  $1 - V(p)/V_0$  ist:

$$n_h(p) = n_h(V = V_0) + \tilde{\alpha} \cdot \left(1 - \frac{V(p)}{V_0}\right) \quad (7.1)$$

Durch diesen Ansatz wird der Ladungstransfer mit der Volumenänderung unter Druck verknüpft und dadurch der mit dem Druck zunehmende Kompressionsmodul berücksichtigt.

Der neue Ladungstransferkoeffizient  $\tilde{\alpha}$  ist durch

$$\tilde{\alpha} = \left. \frac{dn_h}{d\left(1 - \frac{V}{V_0}\right)} \right|_{V=V_0} = \frac{dn_h}{dp} \cdot \left. \frac{dp}{d\left(1 - \frac{V}{V_0}\right)} \right|_{V=V_0} = \alpha \cdot B_0 \quad (7.2)$$

mit dem alten Koeffizienten  $\alpha$  verknüpft.

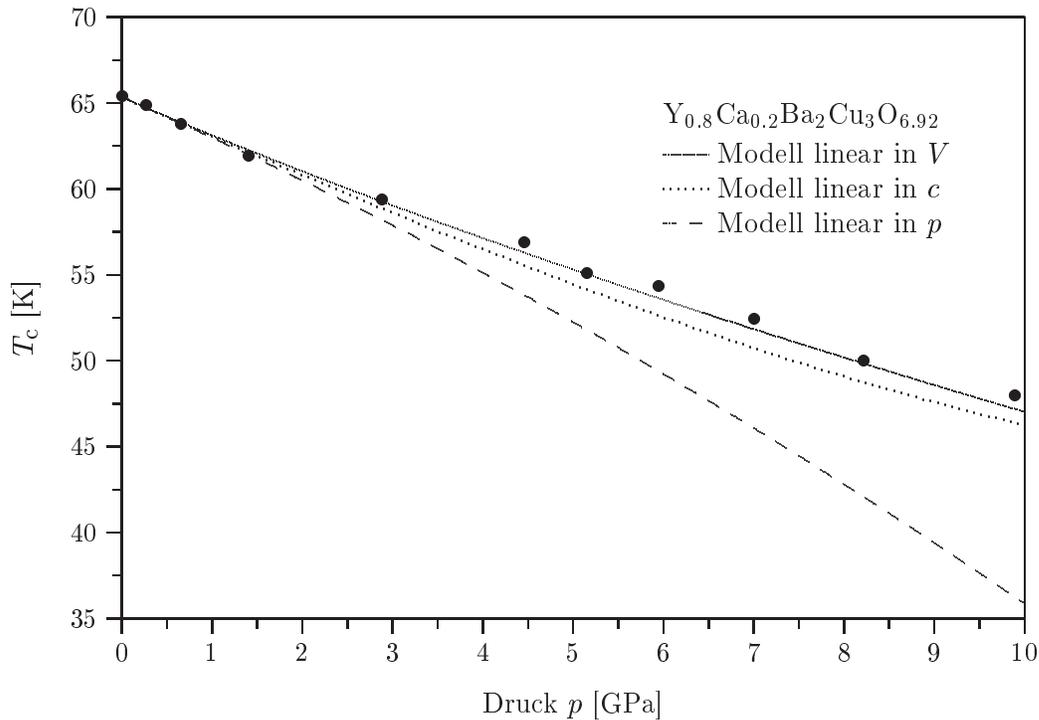
Einsetzen von (7.1) in die  $T_c(n_h)$ -Parabel (5.1) liefert zunächst eine Gleichung für  $T_c(V)$ . Da aber der  $V(p)$ -Zusammenhang gemessen und daran die Birchgleichung (6.6) angepaßt wurde, ist damit auch die  $T_c(p)$ -Abhängigkeit in diesem neuen, in  $V(p)$  linearem Ladungstransfermodell bekannt.

### 7.3 Vergleich mit dem für $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$ gemessenen $T_c(p)$ -Verlauf

Mit diesem neuen Modell ergibt sich der in Abbildung 7.1 zusammen mit den für  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$  gemessenen  $T_c(p)$ -Daten eingezeichnete  $T_c(p)$ -Verlauf (durchgezogene Linie). Zum Vergleich wurde zusätzlich nochmals der aus dem im Druck linearen Ladungstransfermodell folgende Verlauf gestrichelt dargestellt (siehe Abbildung 5.7 auf Seite 56). Es ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung des korrigierten Modells mit den Meßdaten. Dies bedeutet folglich, daß der  $T_c(p)$ -Verlauf von  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$  allein durch Ladungstransfer beschrieben und verstanden werden kann, sofern man den  $V(p)$ -Zusammenhang berücksichtigt.

Es sei an dieser Stelle nochmals betont, daß die gemäß dem Ladungstransfermodell (5.1) und (7.1) erhaltene und in Abbildung 7.1 als durchgezogene Linie eingezeichnete  $T_c(p)$ -Abhängigkeit keine Anpassung darstellt. Sie enthält lediglich feste, nicht veränderbare Eingangsparameter: den aus uniaxialen Experimenten erhaltenen Ladungstransferkoeffizienten  $\alpha$  (siehe Gleichung (5.8) auf Seite 55) sowie den in der Diamantdruckzelle gemessenen  $V(p)$ -Zusammenhang (siehe Abbildung 6.4 auf Seite 63). Der Wert für  $\alpha$  von 0.0031 Löcher/GPa stellt dabei den wahren Ladungstransfer bei  $p = 0$  dar. Die Abnahme des Ladungstransfers für  $p > 0$  wird durch das korrigierte Ladungstransfermodell, das den  $V(p)$ -Zusammenhang miteinbezieht, berücksichtigt.

In Kapitel 5 wurde gezeigt, daß der Ladungstransfer durch Kompression der  $c$ -Achse verursacht wird. Aus diesem Grund ist es nicht abwegig, den Ladungstransfer linear in  $c(p)$  statt in  $V(p)$  anzusetzen. Der nach diesem Modell erhaltene  $T_c(p)$ -Verlauf ist in Abbildung 7.1 gepunktet dargestellt. Offensichtlich bedeutet dieser Ansatz nur eine kleine Korrektur zum im Volumen linearen Modell. Mit der in Abschnitt 6.3 bestimmten Druckabhängigkeit der Gitterparameter ist dies leicht verständlich. Da die  $c$ -Achse deutlich weicher als die  $a$ - und  $b$ -Achse ist, dominiert die



**Abbildung 7.1:** Vergleich des korrigierten Ladungstransfermodells (durchgezogene Linie) mit dem für  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$  gemessenen  $T_c(p)$ -Verlauf ( $\bullet$ ). Das Modell mit einem in  $V$  linearen Ladungstransfer beschreibt die Meßdaten ausgezeichnet. Zum Vergleich ist der aus dem üblicherweise benutzten, im Druck linearen Modell folgende Verlauf, der bereits in Abbildung 5.7 dargestellt wurde, gestrichelt eingezeichnet. Die gepunktete Linie ergibt sich aus der Annahme eines in  $c(p)$  linearen Ladungstransfers.

Druckabhängigkeit dieser Achse die Kompressibilität des Volumens. Folglich wird das in  $V(p)$  lineare Ladungstransfermodell hauptsächlich durch die Kompression der  $c$ -Achse bestimmt und sollte deshalb einen ähnlichen Verlauf wie das in  $c(p)$  lineare Modell aufweisen.

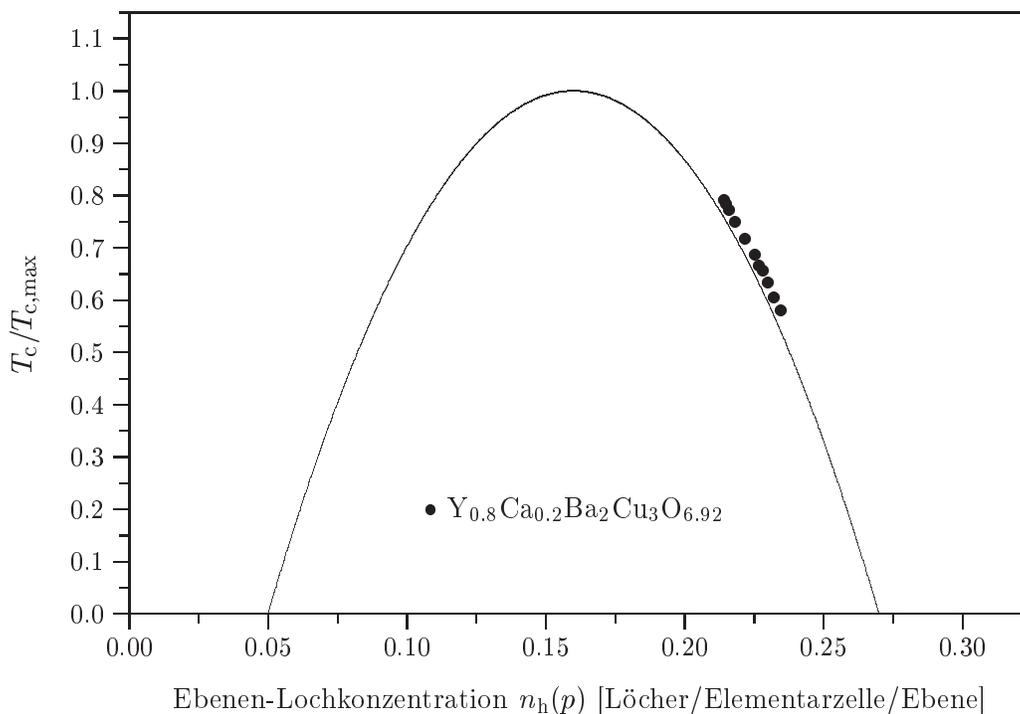
Man kann noch weiter gehen und nicht die ganze  $c$ -Achse, sondern nur bestimmte Bindungslängen, z. B. O(4)-Ebene und Ba-Ebene, die für den Ladungstransfer verantwortlich sind, als Grundlage eines Ladungstransfermodells heranziehen. Dazu müßten jedoch genaue Daten dieser Bindungslängen unter Druck bekannt sein, wobei die Unsicherheit besteht, alle relevanten Bindungen tatsächlich erfaßt zu haben.

Da augenscheinlich der in  $V(p)$  lineare Ansatz die wesentliche Physik des Ladungstransfers enthält, wird er als einfachste Korrektur des in  $p$  linearen Modells im folgenden benutzt.

## 7.4 Auftrag der Meßdaten über der Ebenen-Lochkonzentration

Nachdem der druckinduzierte Ladungstransfer durch das in  $V(p)$  lineare Modell quantitativ erfaßt werden konnte, ist es nun möglich, den für  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$  gemessenen  $T_c(p)$ -Verlauf in einer für die Diskussion der Ergebnisse geeigneteren Weise aufzutragen. Abbildung 7.2 zeigt den Auftrag der auf  $T_{c,max}$  normierten  $T_c(p)$ -Werte über der Ebenen-Lochkonzentration, wie sie sich nach den Gleichungen (5.1) und (7.1) berechnen läßt. Zusätzlich ist der parabolische  $T_c(n_h)$ -Zusammenhang (5.1) eingezeichnet.

Die für  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$  bestimmten Meßwerte liegen auf dieser Parabel. Nach dem in diesem Kapitel entwickelten Formalismus ist dies nichts anderes als ein Ausdruck dafür, daß diese Substanz dem korrigierten Ladungstransfermodell gehorcht. Im nächsten Kapitel werden diesem Auftrag weitere untersuchte Proben hinzugefügt werden.



**Abbildung 7.2:** Darstellung des für  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$  gemessenen  $T_c(p)$ -Verlaufs. Im Unterschied zu Abbildung 5.2 ist hier die auf  $T_{c,max}$  normierte Übergangstemperatur über der Ebenen-Lochkonzentration, wie sie sich aus dem in  $V$  linearen Ladungstransfermodell (7.1) ergibt, aufgetragen. Daß die gemessenen Werte auf der Parabel (5.1) liegen, ist Ausdruck dafür, daß sich der  $T_c(p)$ -Verlauf von  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$  durch Ladungstransfer beschreiben läßt.

# 8 Die Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur im System $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$

## 8.1 Die experimentell bestimmten $T_c(p)$ -Verläufe

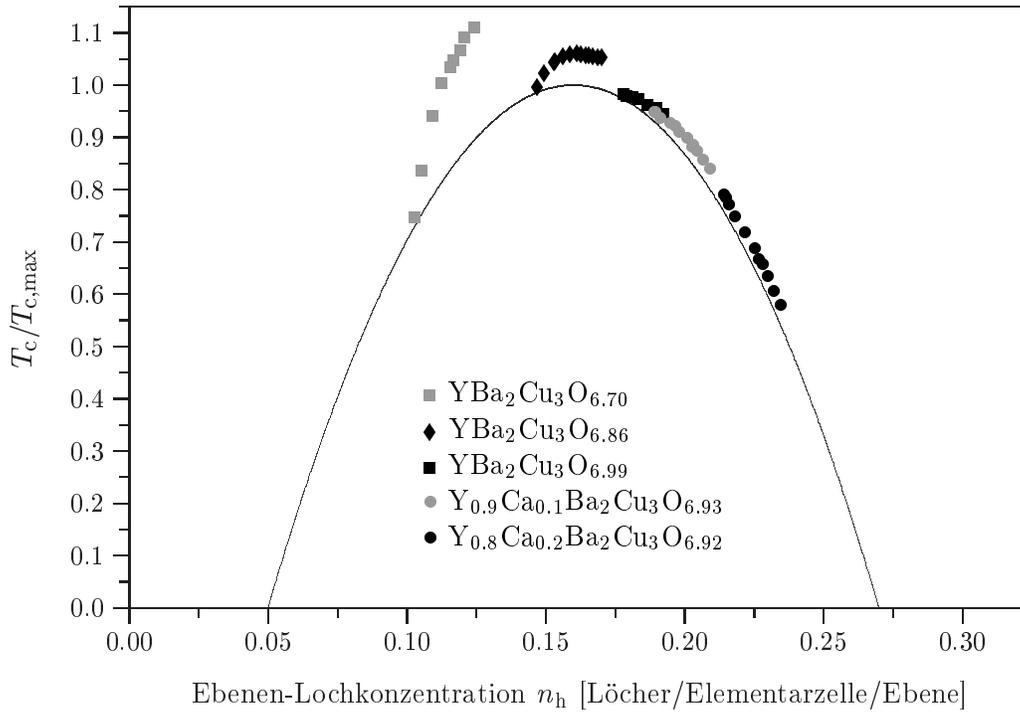
In den bisherigen Kapiteln wurde der  $T_c(p)$ -Verlauf von  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$  untersucht und gezeigt, daß dieser Verlauf durch das Ladungstransfermodell beschrieben werden kann, sofern ein im Volumen linearer Ladungstransfer vorausgesetzt wird. Im Rahmen der experimentellen Arbeiten wurde der  $T_c(p)$ -Verlauf weiterer Proben des Systems  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  untersucht. Die Ebenen-Lochkonzentration bei  $p = 0$  umfaßt dabei den Bereich von  $n_h = 0.103$  für  $YBa_2Cu_3O_{6.70}$  bis  $n_h = 0.214$  für  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$ . In Tabelle 8.1 sind diese Proben im einzelnen aufgeführt.

Probe	$T_c(p = 0)$	$T_{c,50\%}(p = 0)$	$T_{c,max}$	$n_h(p = 0)$	$p_{max}$
$YBa_2Cu_3O_{6.70}$	68.5 K	67.0 K	91.5 K	0.103	10.40 GPa
$YBa_2Cu_3O_{6.86}$	91.2 K	90.1 K	91.5 K	0.147	11.73 GPa
$YBa_2Cu_3O_{6.99}$	90.0 K	89.1 K	91.5 K	0.178	6.13 GPa
$Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.93}$	81.9 K	80.4 K	86.5 K	0.189	9.59 GPa
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$	65.3 K	62.6 K	82.8 K	0.214	9.89 GPa

**Tabelle 8.1:** Zusammenstellung der untersuchten Proben.  $T_c$  bezeichnet die nach dem 10 %-Kriterium bestimmte Übergangstemperatur und  $T_{c,50\%}$  entsprechend die nach dem 50 %-Kriterium bestimmte. Die Übergangstemperatur bei optimaler Dotierung  $T_{c,max}$  (siehe Abbildung 3.8 auf Seite 27) wurde aus [73] übernommen und dort aus dem Imaginärpeak der AC-Suszeptibilität bestimmt, welcher dem 50 %-Kriterium entspricht.  $n_h$  ist die mit (5.1) unter Verwendung der  $T_{c,50\%}$ - sowie  $T_{c,max}$ -Werte berechnete Ebenen-Lochkonzentration;  $p_{max}$  gibt den maximal angelegten Druck an.

Die uniaxialen Druckexperimente von LUDWIG zeigen (siehe Abschnitt 5.3.2 auf Seite 50), daß der Ladungstransferkoeffizient  $\alpha$  und damit auch  $\tilde{\alpha}$  unabhängig von der Ebenen-Lochkonzentration sind. Damit kann für alle Proben der druckinduzierte Ladungstransfer durch Gleichung (7.1) im in  $V$  linearen Modell berechnet werden. Mit den bekannten  $T_{c,max}$ -Werten (siehe Tabelle 8.1) ist es dann möglich, die normierten  $T_c(p)$ -Verläufe analog zu Abbildung 7.2 über der Ebenen-Lochkonzentration aufzutragen. Diese Auftragung ist zusammen mit der parabolischen  $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit (5.1) in Abbildung 8.1 dargestellt.

Bei den  $T_c(p)$ -Verläufen fällt auf, daß sie im überdotierten Bereich in erster Näherung der Parabel folgen, während die beiden unterdotierten Proben massive Abweichungen von der parabolischen  $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit zeigen. Aus den Betrachtungen zum Ladungstransfermodell ist bekannt (siehe Kapitel 5 und 7), daß die Variation der Ebenen-Lochkonzentration mit dem Wandern auf der  $T_c(n_h)$ -Parabel gleichzusetzen



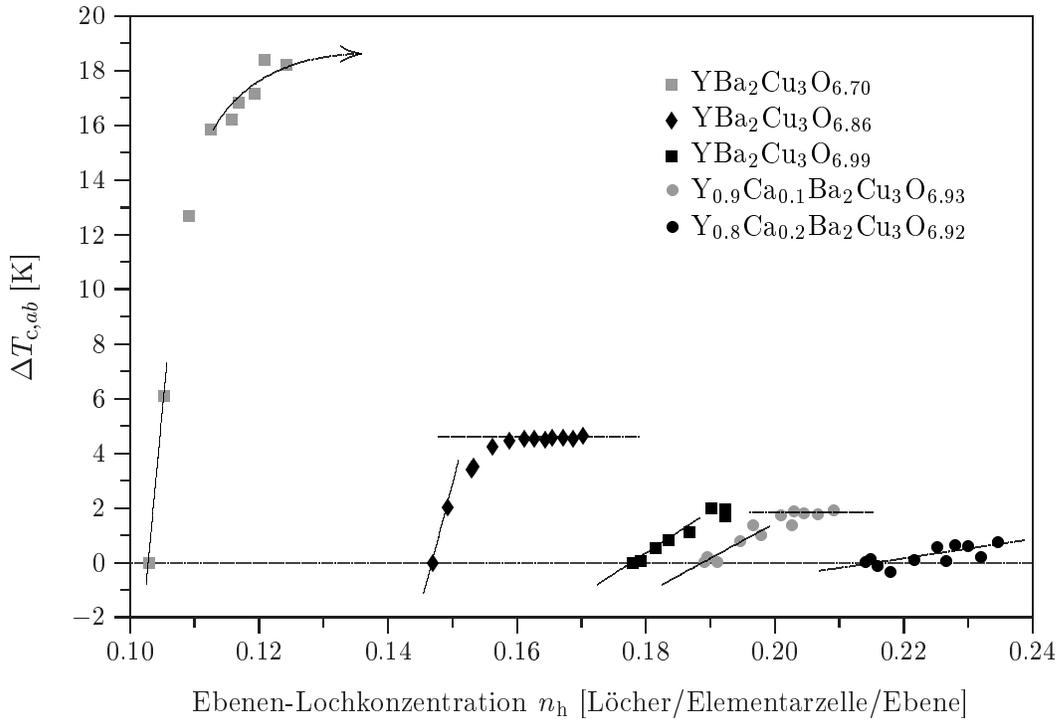
**Abbildung 8.1:** Auftragung der für die verschiedenen Proben bestimmten  $T_c(n_h(p))$ -Verläufe nach der in Abbildung 7.2 eingeführten Darstellung. Da die  $T_c(p)$ -Daten nach dem 10 %-Kriterium bestimmt wurden und zur Normierung die in [73] aus dem Imaginärpeak ermittelten  $T_{c,max}$ -Werte Verwendung fanden (siehe Tabelle 8.1), liegen die  $T_c(n_h(p=0))$ -Werte etwas oberhalb der Parabel.

ist. Ferner wurde gezeigt, daß druckinduzierter Ladungstransfer durch Kompression der  $c$ -Achse hervorgerufen wird und umgekehrt der uniaxiale  $c$ -Achsendruckeffekt  $dT_c/dp_c$  allein auf Ladungstransfer zurückzuführen ist. Folglich können Abweichungen von der Parabel nicht durch Ladungstransfer erklärt werden und liegen in der Kompression der  $ab$ -Ebene begründet.

## 8.2 $T_c$ -Änderung durch Kompression der $ab$ -Ebene

Um den Einfluß der  $ab$ -Ebenenkompression näher untersuchen zu können, muß dieser zunächst vom Gesamtdruckeffekt separiert werden. Dazu subtrahiert man von den experimentell bestimmten  $T_c(p)$ -Verläufen den durch Ladungstransfer verursachten Anteil der  $T_c$ -Änderung, d. h. den Parabelverlauf. Man erhält so die  $T_c$ -Änderung  $\Delta T_{c,ab}$  aufgrund der Kompression der  $ab$ -Ebene. Abbildung 8.2 zeigt diesen Beitrag für die einzelnen untersuchten Proben. Dabei ist zu beachten, daß die Kompression der  $ab$ -Ebene durch hydrostatischen Druck erfolgt und durch die damit verbundene

$c$ -Achsenkompression auch Ladungstransfer stattfindet. Aus diesem Grunde ändert sich bei der in Abbildung 8.2 aufgetragenen  $T_c$ -Änderung durch Kompression der  $ab$ -Ebene die Ebenen-Lochkonzentration  $n_h$ , obwohl die reine  $ab$ -Ebenenkompression keinen Ladungstransfer verursacht.

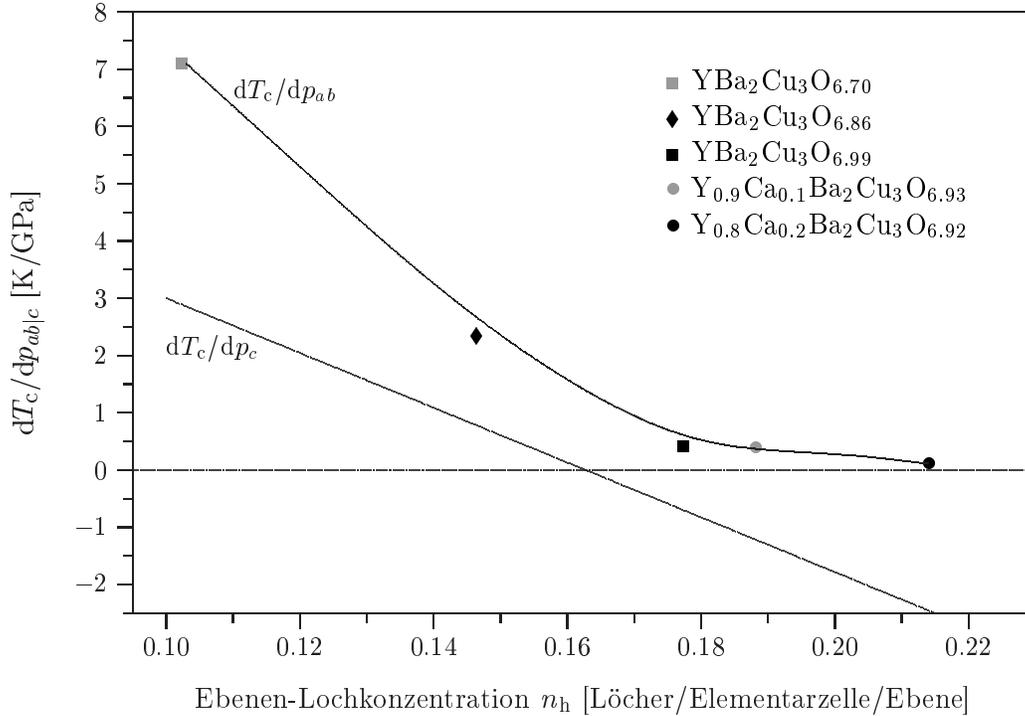


**Abbildung 8.2:** Die  $T_c$ -Änderung  $\Delta T_{c,ab}$  aufgrund der Kompression der  $ab$ -Ebene bei hydrostatischem Druck. Dieser Beitrag ergibt aus der Differenz von den gemessenen  $T_c(p)$ -Verläufen und der den Ladungstransfer beschreibenden Parabel (siehe Abbildung 8.1). Die Anfangspunkte der Kurven wurden dabei aus dem in der Bildunterschrift von Abbildung 8.1 genannten Grund jeweils auf Null gesetzt. Der  $ab$ -Druckeffekt  $dT_c/dp_{ab}$  ist definiert als die Anfangssteigung der  $\Delta T_{c,ab}$ -Kurven und wird in Abschnitt 8.2.1 diskutiert. Auf das Verhalten der  $\Delta T_{c,ab}$ -Verläufe bei hohen Drücken wird in Abschnitt 8.2.2 eingegangen.

Wie bei der Diskussion der  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$ -Probe in Unterkapitel 7.3 bereits erläutert wurde, lässt sich der  $T_c(p)$ -Verlauf dieser am stärksten überdotierten Probe durch das Ladungstransfermodell beschreiben. Die  $T_c$ -Änderung durch Kompression der  $ab$ -Ebene spielt folglich bei dieser Dotierung keine Rolle:  $\Delta T_{c,ab} \approx 0$ . Mit abnehmender Ebenen-Lochkonzentration wird jedoch der durch die  $ab$ -Ebenenkompression verursachte Beitrag  $\Delta T_{c,ab}$  immer wichtiger, wie Abbildung 8.2 deutlich zeigt.

### 8.2.1 Der $ab$ -Druckeffekt $dT_c/dp_{ab}$ bei $p = 0$

Im Rahmen der Diskussion der  $T_c$ -Änderung durch Kompression der  $ab$ -Ebene werden zunächst die in Abbildung 8.2 eingezeichneten Anfangssteigungen der  $\Delta T_{c,ab}$ -Verläufe, d. h.  $dT_c/dp_{ab}$  bei  $p = 0$ , betrachtet. Abbildung 8.3 zeigt diese Steigungen für die untersuchten Proben<sup>1</sup> zusammen mit dem  $c$ -Achsendruckeffekt  $dT_c/dp_c$  für  $p = 0$  aus Abbildung 5.4.



**Abbildung 8.3:** Vergleich des  $ab$ -Druckeffekts  $dT_c/dp_{ab}$  aus Abbildung 8.2 mit dem Druckeffekt  $dT_c/dp_c$  bei Kompression der  $c$ -Achse nach Abbildung 5.4 auf Seite 51.

<sup>1</sup>An dieser Stelle ist anzumerken, daß im Vergleich zu den in einer Gasdruckapparatur erhaltenen Ergebnissen [73] der in der Diamantdruckzelle bestimmte Anfangsdruckeffekt  $dT_c/dp$  und damit auch der daraus berechnete  $dT_c/dp_{ab}$ -Wert der am stärksten unterdotierten Probe  $YBa_2Cu_3O_{6.70}$  etwas zu hoch liegt. Der  $dT_c/dp_{ab}$ -Wert für diese Probe sollte unter Verwendung der  $dT_c/dp$ -Daten aus [73] ca. 4 K/GPa betragen. Der Grund für diese Diskrepanz ist nicht so sehr darin zu sehen, daß die Anfangssteigung dieser Probe nur durch zwei  $(\Delta T_{c,ab}, n_h(p))$ -Wertepaare bestimmt wird und deshalb mit einem größeren Fehlerbalken zu versehen ist, sondern liegt in der systematisch auftretenden, zu höheren  $T_c$ -Werten führenden Druckverbreiterung der Übergangskurven begründet. Probenteile, die im Probenraum einem höheren Druck ausgesetzt sind, führen bei unterdotierten Proben zu höheren  $T_c$ -Werten und beeinflussen dadurch das 10 %-Kriterium. Bei den überdotierten Proben dagegen verlaufen die nach dem 10 %- und 50 %-Kriterium bestimmten  $T_c(p)$ -Kurven nahezu parallel. Da im folgenden von den Absolutwerten kein Gebrauch gemacht werden wird, ist die geschilderte Abweichung irrelevant.

Aus dieser Auftragung sind folgende Eigenschaften des  $ab$ -Druckeffekts zu entnehmen:

- Die Anfangssteigung  $dT_c/dp_{ab}$  nimmt mit abnehmender Lochkonzentration zu, d. h. mit abnehmender Lochdotierung der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen wirkt sich die Kompression der  $ab$ -Ebene zunehmend auf die Übergangstemperatur aus.
- Bei unterdotierten Proben ist der  $ab$ -Druckeffekt betragsmäßig größer als der  $c$ -Achsendruckeffekt. Der  $ab$ -Druckeffekt ist in diesem Dotierungsbereich demnach keine kleine Korrektur zum allgemein akzeptierten Ladungstransferbeitrag.
- Im Gegensatz zur Kompression der  $c$ -Achse ist der  $ab$ -Druckeffekt für alle Ebenen-Lochkonzentrationen positiv. Offensichtlich hat die Kompression der  $ab$ -Ebene einen konstruktiven Einfluß auf die Supraleitung.

### 8.2.2 Die $T_c$ -Änderung durch Kompression der $ab$ -Ebene bei hohen Drücken

Nachdem im letzten Unterkapitel die durch die  $ab$ -Ebenenkompression verursachte  $T_c$ -Änderung  $\Delta T_{c,ab}$  bei kleinen Drücken diskutiert wurde, soll nun das Verhalten dieses Beitrags bei hohen Drücken untersucht werden. Aus Abbildung 8.2 ist zu entnehmen, daß mit zunehmendem Druck, d. h. zunehmender Ebenen-Lochkonzentration innerhalb der einzelnen  $\Delta T_{c,ab}$ -Verläufe, die Steigung immer kleiner wird, und es schließlich überraschenderweise zu einer Sättigung von  $\Delta T_{c,ab}$  kommt. Dieses Verhalten ist am eindrucksvollsten für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.86}$  und  $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$  zu sehen und deutet sich auch bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.70}$  an. Die Untersuchung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.99}$  wurde bei  $p = 6.1$  GPa wegen einer unauswertbar kleinen Signatur beim Übergang zur Supraleitung beendet, so daß hier keine Meßpunkte für hohe Drücke vorhanden sind.

Für die bei hydrostatischem Druck bestimmten  $T_c(p)$ -Verläufe aus Abbildung 8.1 bedeutet die Sättigung der durch die Kompression der  $ab$ -Ebene verursachten  $T_c$ -Erhöhung, daß bei hinreichend hohen Drücken nur noch der Ladungstransferbeitrag, der dem  $\Delta T_{c,ab}$ -Verlauf superponiert ist, die Übergangstemperatur gemäß der  $T_c(n_h)$ -Parabel ändert.

Zum Teil kann die Abflachung der  $\Delta T_{c,ab}$ -Verläufe durch die in Abbildung 8.3 dargestellte Abnahme des  $ab$ -Druckeffekts  $dT_c/dp_{ab}$  erklärt werden: Mit zunehmender Ebenen-Lochkonzentration nimmt  $dT_c/dp_{ab}$ , d. h. die Steigung von  $\Delta T_{c,ab}$ , ab und führt damit zu einem immer flacheren  $\Delta T_{c,ab}$ -Verlauf. Es zeigt sich jedoch, daß die  $dT_c/dp_{ab}$ -Abnahme nicht zur vollständigen Erklärung der  $\Delta T_{c,ab}$ -Verläufe ausreicht. Dies könnte daran liegen, daß der  $ab$ -Druckeffekt in Abbildung 8.3 nur die

Anfangssteigung der  $\Delta T_{c,ab}$ -Kurven beschreibt, d. h. das Verhalten von  $\Delta T_{c,ab}$  bei  $p = 0$ . Es ist keineswegs notwendig, daß mit dieser, bei  $p = 0$  bestimmten Größe, das Verhalten von  $\Delta T_{c,ab}$  für  $p > 0$ , d. h. der jeweilige komplette Verlauf von  $\Delta T_{c,ab}$ , vollständig beschrieben werden kann.

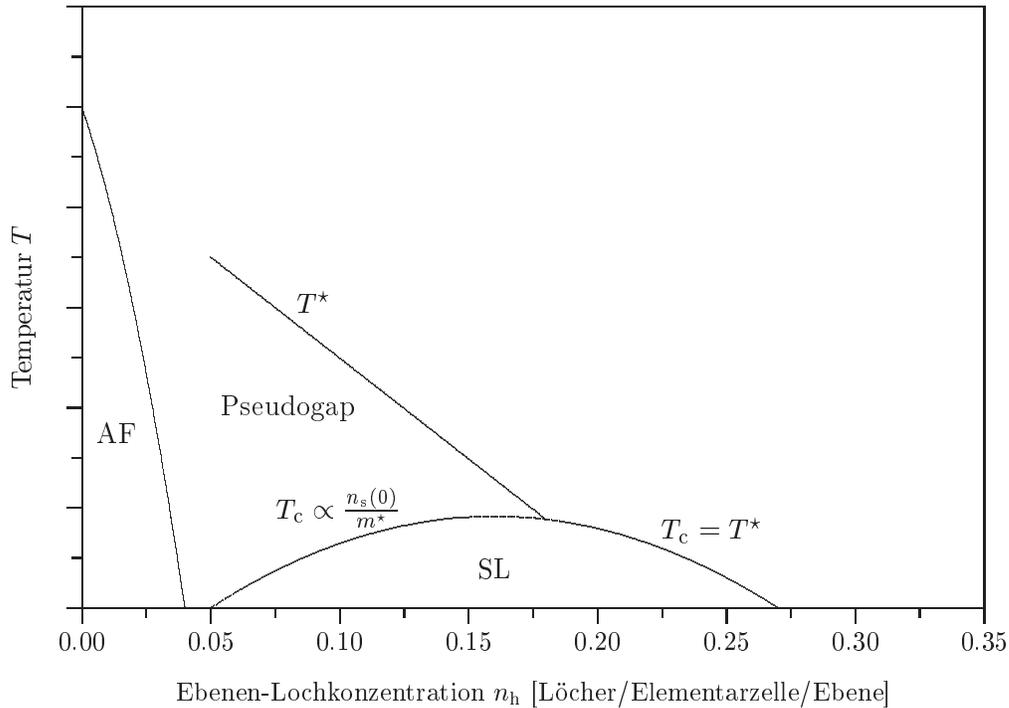
### 8.3 Mögliche Ursachen für die $T_c$ -Änderung durch Kompression der $ab$ -Ebene

Während die  $T_c$ -Änderung aufgrund der  $c$ -Achsenkompression durch Ladungstransfer verursacht wird<sup>2</sup> und mit Hilfe der parabolischen  $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit (5.1) sogar quantitativ erklärt werden kann, ist die physikalische Ursache für den Einfluß der Kompression der  $ab$ -Ebene auf die Übergangstemperatur keineswegs offensichtlich. In diesem Unterkapitel soll anhand des in den Abschnitten 2.2.1 und 2.2.2 vorgestellten  $(T, n_h)$ -Phasendiagramms (siehe Abbildung 2.3), das der Übersicht halber hier noch einmal in Abbildung 8.4 dargestellt ist, eine mögliche Erklärung für den  $ab$ -Druckeffekt entwickelt werden. Im Hinblick auf die experimentellen Ergebnisse sind dabei folgende Fragen von Bedeutung:

- Wodurch wird der  $ab$ -Effekt verursacht?
- Wieso tritt der  $ab$ -Druckeffekt nur für  $n_h < 0.18$  auf?
- Warum sättigt die mit der Kompression der  $ab$ -Ebene verbundene  $T_c$ -Erhöhung?

Aus den Betrachtungen zum Hubbard-Modell in Abschnitt 2.2.3 auf Seite 14 ging hervor, daß die undotierten Kuprate antiferromagnetische Isolatoren sind. Mit ansteigender Lochdotierung wird diese langreichweitige Ordnung zunehmend geschwächt und verschwindet schließlich bei  $n_h \approx 0.05$ , so daß nur noch kurzreichweitige antiferromagnetische Fluktuationen verbleiben. Mit immer größer werdender Lochdotierung werden auch letztere immer schwächer ausgeprägt sein. Geht man von einem durch diese Fluktuationen vermittelten Kopplungsmechanismus aus, so ist klar, daß die Paarungstemperatur  $T^*$  eine mit wachsendem  $n_h$  fallende Funktion ist. Nach den Argumenten von EMERY und KIVELSON (siehe Abschnitt 2.2.2 auf Seite 13)

<sup>2</sup>Da mit uniaxialen Druck in  $c$ -Richtung eine Aufweitung von  $a$ - und  $b$ -Achse verbunden ist, wird die Übergangstemperatur bei der  $c$ -Achsenkompression streng genommen nicht nur durch Ladungstransfer, sondern auch durch den  $ab$ -Druckeffekt geändert. Der aus den uniaxialen Druckexperimenten (siehe Abbildung 5.4 auf Seite 51) ermittelte Ladungstransfer ist aus diesem Grunde etwas zu klein. Die Abweichung ist bei  $n_h = 0.10$  am größten und nimmt entsprechend dem Verlauf des  $ab$ -Druckeffekts mit steigendem  $n_h$  ab, d. h. verschwindet für  $n_h > 0.18$ . Von diesem Sachverhalt sind folglich nur die beiden unterdotierten Proben betroffen. Da die Abweichung relativ klein ist, kann sie im folgenden vernachlässigt werden.



**Abbildung 8.4:**  $(T, n_h)$ -Phasendiagramm der lochdotierten Kuprat-Supraleiter. In der Pseudogap-Phase wird nach EMERY und KIVELSON die Sprungtemperatur  $T_c$  durch die Größe  $n_s(0)/m^*$  bestimmt und für  $n_h > 0.18$  durch die Paarungstemperatur  $T^*$ .

liegt bei den Kupraten bei kleinen Ebenen-Lochkonzentrationen der Abstand zweier Cooper-Paare in der gleichen Größenordnung wie die Kohärenzlänge  $\xi$  der Paare. Dies führt dazu, daß nicht schon bei  $T^*$ , sondern erst bei einer kleineren Temperatur  $T_c$ , wenn die Paardichte  $n_s(T)$  hinreichend groß geworden ist und thermische Fluktuationen reduziert sind, Phasenkohärenz und damit Supraleitung eintritt. Man erhält dadurch für  $n_h < 0.18$  einen neuen Bereich im  $(T, n_h)$ -Phasendiagramm, die sogenannte Pseudogap-Phase. Bei großen Ebenen-Lochkonzentrationen  $n_h > 0.18$  fallen Paarbildung und Phasenkohärenz zusammen, so daß in diesem Bereich  $T_c$  durch die Paarungstemperatur  $T^*$  bestimmt wird.

Es stellt sich nun die Frage, wie das  $(T, n_h)$ -Phasendiagramm durch die Kompression der  $ab$ -Ebene beeinflusst wird. Die  $ab$ -Ebenenkompression wird sicherlich zu einem größeren Überlapp — sprich einer besseren Hybridisierung — der Kupfer- und Sauerstofforbitale in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen führen. Damit verbunden ist eine Bandverbreiterung, die eine kleinere effektive Masse  $m^*$  der Ladungsträger nach sich zieht. Folgt man der Argumentation von EMERY und KIVELSON [44], so wird die  $T_c(n_h)$ -Phasengrenze im Pseudogap-Bereich bei gegebenem  $\xi$  durch  $n_s(0)/m^*$  bestimmt (siehe Abbildung 8.4). Die druckinduzierte Verkleinerung der effektiven Masse führt da-

her bei festgehaltener Ebenen-Lochkonzentration  $n_h$  zu einem Anstieg dieser Phasengrenze, d. h. der Sprungtemperatur. Da für Proben mit  $n_h > 0.18$  kein  $ab$ -Druckeffekt festgestellt wurde, folgt ferner, daß — zumindest für große  $n_h$ -Werte, bei denen die Übergangstemperatur mit  $T^*$  zusammenfällt — die  $T^*$ -Phasengrenze offenbar nicht durch die Kompression der  $ab$ -Ebene beeinflusst wird.

Die für  $n_h < 0.18$  experimentell gefundene Zunahme des  $ab$ -Druckeffekts mit abnehmender Ebenen-Lochkonzentration (siehe Abbildung 8.3) gibt beim Vergleich mit Abbildung 8.4 Anlaß zur Vermutung, daß die durch die Kompression der  $ab$ -Ebene hervorgerufene  $T_c$ -Erhöhung — oder genauer: die Steigung der  $\Delta T_{c,ab}$ -Verläufe — mit der Differenz ( $T^* - T_c$ ) in Zusammenhang steht. Da nach Abbildung 8.1 bei hydrostatischem Druck sowohl die Ebenen-Lochkonzentration  $n_h$  erhöht wird als auch die Übergangstemperatur über den  $T_c(n_h)$ -Parabelverlauf hinaus ansteigt, wird die Differenz ( $T^*(n_h) - T_c(n_h)$ ) in Abbildung 8.4 bei hydrostatischer Kompression zunehmend kleiner, und man erhält dadurch eine Abflachung bzw. Sättigung der  $\Delta T_{c,ab}$ -Verläufe.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß im obigen Szenario die mit der Kompression der  $ab$ -Ebene verbundene  $T_c$ -Änderung auf druckinduzierte Bandstrukturveränderungen zurückgeführt werden kann. Da die Sprungtemperatur im Pseudogap-Bereich ( $n_h < 0.18$ ) und im Bereich mit  $n_h > 0.18$  durch unterschiedliche Größen bestimmt wird, nämlich durch Paardichte und effektive Masse bzw. dem supraleitenden Kopplungsmechanismus, hat die  $ab$ -Ebenenkompression in beiden Bereichen unterschiedliche Auswirkungen auf  $T_c$ : Nur im Pseudogap-Bereich führt die Kompression der  $ab$ -Ebene zu einer  $T_c$ -Änderung. Die Größe dieser  $T_c$ -Erhöhung scheint dabei nach den experimentellen Ergebnissen von der Differenz ( $T^* - T_c$ ) abzuhängen.

## 9 Zusammenfassung

Die Kuprat-Supraleiter zeigen eine, verglichen mit den klassischen BCS-Materialien, große Änderung der Übergangstemperatur unter Druck. Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher,  $T_c(p)$ -Verläufe am Modellsystem  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  experimentell zu bestimmen und auf physikalische Ursachen zurückzuführen. Die Variation des Kalzium- und Sauerstoffgehalts in  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  erlaubt es, den wichtigsten Parameter der Kuprate, nämlich die Lochkonzentration in den Kupfer-Sauerstoff-Ebenen, über einen weiten Bereich einzustellen, so daß unter-, optimal- und überdotierte Proben untersucht werden konnten.

Zur Durchführung der Experimente wurde ein hochempfindliches Spulensystem für die Bestimmung der AC-Suszeptibilität aufgebaut und in eine Diamantdruckzelle integriert. Da die Kuprate aufgrund ihres schichtartigen Aufbaus stark anisotrope Eigenschaften zeigen, war es außerordentlich wichtig, möglichst hydrostatische Druckverhältnissen im Probenraum zu erreichen. Aus diesem Grunde wurden die verwendeten Einkristalle — im Unterschied zur sonst üblichen Präparation — gepulvert. Durch gleichzeitige Röntgenstrukturuntersuchungen an den in der Druckzelle befindlichen Proben, war es zusätzlich möglich, die Druckabhängigkeit der Gitterparameter und den  $V(p)$ -Zusammenhang des Systems zu erfassen. Für  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.93}$  ergab sich dabei ein Kompressionsmodul von 130 GPa, der sich erwartungsgemäß kaum von dem für  $YBa_2Cu_3O_{6.70}$  bestimmten Wert unterscheidet.

Das in der Literatur verwendete Modell zur Beschreibung von  $T_c(p)$ -Verläufen geht u. a. von einem im Druck linearen Ladungstransfer innerhalb der Elementarzelle aus. Die Annahme eines in  $p$  linearen Ladungstransfers berücksichtigt jedoch die unter Druck abnehmende Kompressibilität der Substanz nicht. Es wurde deshalb ein korrigiertes Modell vorgestellt, das den gemessenen  $V(p)$ -Zusammenhang mit einbezieht. In der Tat konnte mit der Annahme eines im Volumen  $V(p)$  linearen Ladungstransfers der für die am stärksten überdotierten Probe,  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$ , ermittelte  $T_c(p)$ -Verlauf ausgezeichnet beschrieben werden.

Uniaxiale Druckexperimente und die Berechnung der Atompositionen in der Elementarzelle bei uniaxialem Druck von LUDWIG [8, 9, 109, 126] zeigen, daß der Ladungstransferbeitrag durch die Kompression der  $c$ -Achse verursacht wird. Mit abnehmender Ebenen-Lochdotierung der Proben wurde ein immer bedeutend werdender, dem Ladungstransfer superponierter, Beitrag in den  $T_c(p)$ -Verläufen festgestellt, der eine  $T_c$ -Erhöhung unter Druck bewirkt. Dieser Beitrag ist der Kompression der  $ab$ -Ebene zuzuschreiben. Interessanterweise tritt er gerade im Bereich des sogenannten Pseudogaps auf und scheint mit der Differenz von Pseudogap-Temperatur  $T^*$  und der Übergangstemperatur  $T_c$  zur Supraleitung korreliert zu sein. Hierfür spricht auch die festgestellte Sättigung dieses Beitrags bei hohen Drücken.

Als mögliche Ursache für die  $T_c$ -Erhöhung durch Kompression der  $ab$ -Ebene wur-

de die veränderte Bandstruktur aufgrund der stärkeren Hybridisierung der Kupfer- und Sauerstofforbitale in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen vorgeschlagen. Im Modell von EMERY und KIVELSON [44] wäre mit dieser Bandstrukturänderung der in den Experimenten beobachtete und dem Ladungstransferbeitrag überlagerte Anstieg der Übergangstemperatur im Pseudogap-Bereich verbunden.

# A Anhang: Versagen des konventionellen Modells zur Beschreibung von $T_c(p)$ -Verläufen

## A.1 Das in der Literatur benutzte Modell zur Beschreibung von $T_c(p)$ -Verläufen

In der vorliegenden Arbeit wurden die gemessenen  $T_c(p)$ -Verläufe auf die Superposition von druckinduziertem Ladungstransfer infolge der  $c$ -Achsenkompression und einer  $T_c$ -Änderung aufgrund der Kompression der  $ab$ -Ebene, welche die Supraleitung direkt beeinflusst, zurückgeführt. Diese Aufschlüsselung ergab sich aus einer elementaren Auswertung der Meßdaten, bei der möglichst wenige Voraussetzungen angenommen wurden. Im einzelnen waren dies lediglich der parabolische  $T_c(n_h)$ -Zusammenhang und ein im Volumen linearer Ladungstransfer unter Druck.

Das in der aktuellen Literatur [121, 122] diskutierte Modell zur Beschreibung von  $T_c(p)$ -Verläufen geht ebenfalls von der Parabelabhängigkeit

$$T_c = T_{c,\max} (1 - \beta(n_h - n_{h,\text{opt}})^2) \quad (\text{A.1})$$

und einem linearen Ladungstransfer, der allerdings linear in  $p$  angesetzt wird, aus:

$$n_h = n_h(p) = n_h(p = 0) + \alpha_1 \cdot p \quad , \quad \text{d. h.} \quad \left. \frac{dn_h(p)}{dp} \right|_{p=0} = \alpha_1 \quad . \quad (\text{A.2})$$

Um der experimentellen Tatsache Rechnung zu tragen, daß eine optimal dotierte Probe einen positiven Druckeffekt zeigt, d. h. es einen weiteren Beitrag zum Ladungstransfer geben muß, wird zusätzlich der Wert von  $T_{c,\max}$  in (A.1) als druckabhängig angesetzt. Ohne nähere Begründung wird dabei von einer linearen Abhängigkeit in  $p$  ausgegangen:

$$T_{c,\max} = T_{c,\max}(p) = T_{c,\max}(p = 0) + \alpha_2 \cdot p \quad , \quad \text{d. h.} \quad \left. \frac{dT_{c,\max}(p)}{dp} \right|_{p=0} = \alpha_2 \quad . \quad (\text{A.3})$$

Analog zu dem in dieser Arbeit vorgeschlagenen Modell werden die Parabelöffnung  $\beta$  sowie die optimale Lochkonzentration  $n_{h,\text{opt}}$  als druckunabhängig betrachtet. Beide Größen haben für eine Vielzahl von Kuprat-Supraleitern unabhängig von ihrer Struktur konstante Werte ( $\beta = 82.6$  sowie  $n_{h,\text{opt}} = 0.16$ , siehe Unterkapitel 2.2.1 auf Seite 10) und sollten daher unverändert bleiben, wenn eine bestimmte Struktur unter Druck geringfügig verändert wird. Es gilt also:

$$T_c(p) = T_{c,\max}(p) (1 - \beta(n_h(p) - n_{h,\text{opt}})^2) \quad . \quad (\text{A.4})$$

Einsetzen von (A.2) und (A.3) in Gleichung (A.4) und Sortieren nach Potenzen von  $p$  ergibt

$$\begin{aligned}
T_c(p) &= \underbrace{T_{c,\max}(p=0) (1 - \beta(n_h(p=0) - n_{h,\text{opt}}))^2}_{= T_c(p=0)} \\
&+ \underbrace{(-2\alpha_1\beta T_{c,\max}(p=0) (n_h(p=0) - n_{h,\text{opt}}) + \alpha_2 (1 - \beta(n_h(p=0) - n_{h,\text{opt}}))^2)}_{= \left. \frac{dT_c(p)}{dp} \right|_{p=0}} \cdot p \\
&+ \underbrace{(-\alpha_1^2\beta T_{c,\max}(p=0) - 2\alpha_1\alpha_2\beta (n_h(p=0) - n_{h,\text{opt}}))}_{= \frac{1}{2} \left. \frac{d^2T_c(p)}{dp^2} \right|_{p=0}} \cdot p^2 \\
&- \alpha_1^2\alpha_2\beta \cdot p^3 \quad .
\end{aligned} \tag{A.5}$$

Der  $T_c$ -Verlauf unter Druck ergibt sich damit in dieser Approximation aus dem  $T_c$ -Wert bei Nulldruck, der ersten Ableitung von  $T_c(p)$  genommen bei  $p = 0$  multipliziert mit  $p$ , der zweiten Ableitung von  $T_c(p)$  ebenfalls bei  $p = 0$  multipliziert mit  $p^2$  sowie einem Term proportional zu  $p^3$ :

$$T_c(p) = T_c(p=0) + \left. \frac{dT_c(p)}{dp} \right|_{p=0} \cdot p + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2T_c(p)}{dp^2} \right|_{p=0} \cdot p^2 - \alpha_1^2\alpha_2\beta \cdot p^3 \quad . \tag{A.6}$$

Aus Gleichung (A.4) folgt für  $p = 0$

$$(n_h(p=0) - n_{h,\text{opt}}) = \pm \sqrt{\frac{1 - \frac{T_c(p=0)}{T_{c,\max}(p=0)}}{\beta}} \quad , \tag{A.7}$$

so daß sich die beiden Ableitungen in Gleichung (A.6) und damit der gesamte  $T_c(p)$ -Verlauf durch die Größen  $T_c(p=0)$ ,  $T_{c,\max}(p=0)$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und  $\beta$  ausdrücken lassen:

$$\left. \frac{dT_c(p)}{dp} \right|_{p=0} = -2\alpha_1\beta T_{c,\max}(p=0) \left( \pm \sqrt{\frac{1 - \frac{T_c(p=0)}{T_{c,\max}(p=0)}}{\beta}} \right) + \alpha_2 \left( \frac{T_c(p=0)}{T_{c,\max}(p=0)} \right) \quad , \tag{A.8}$$

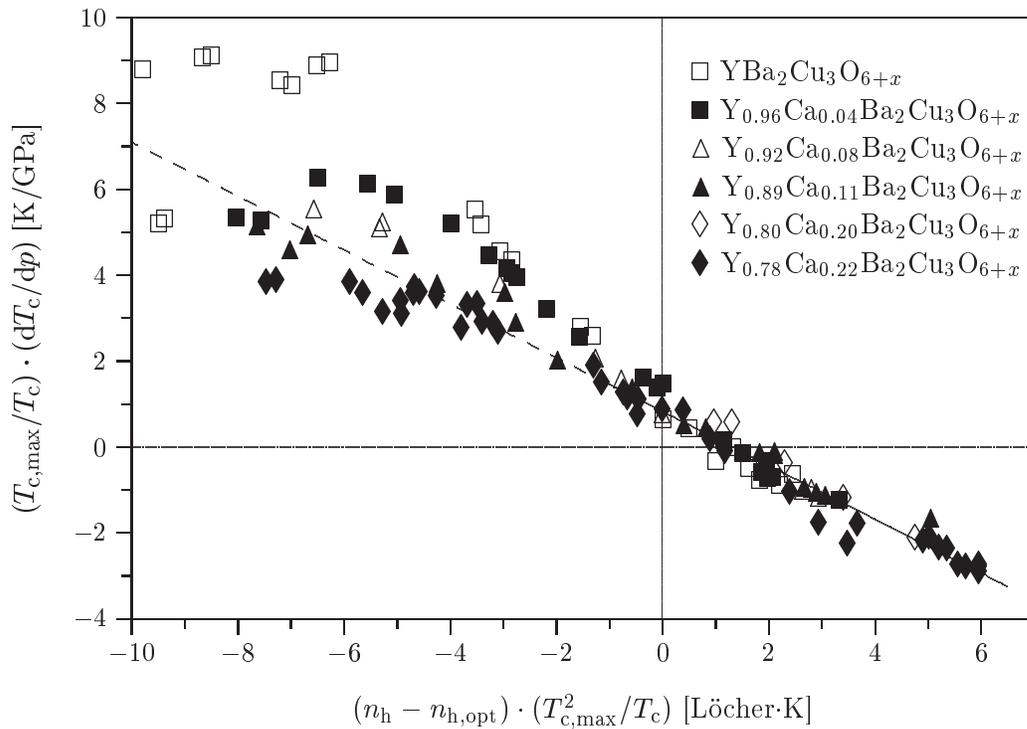
$$\frac{1}{2} \left. \frac{d^2T_c(p)}{dp^2} \right|_{p=0} = -\alpha_1^2\beta T_{c,\max}(p=0) - 2\alpha_1\alpha_2\beta \left( \pm \sqrt{\frac{1 - \frac{T_c(p=0)}{T_{c,\max}(p=0)}}{\beta}} \right) \quad , \text{ d. h.} \tag{A.9}$$

$$T_c(p) = f(T_c(p=0), T_{c,\max}(p=0), \alpha_1, \alpha_2, \beta; p) \quad . \tag{A.10}$$

Dabei ist für bei  $p = 0$  unterdotierte Proben ( $n_h(p=0) - n_{h,\text{opt}} < 0$ ) das  $-'$ -Zeichen und für überdotierte Proben ( $n_h(p=0) - n_{h,\text{opt}} > 0$ ) das  $+'$ -Zeichen zu wählen.

## A.2 Bestimmung der Koeffizienten $\alpha_1$ und $\alpha_2$

Um mit dem obigen Formalismus  $T_c(p)$ -Verläufe berechnen und mit den Meßdaten vergleichen zu können, müssen die beiden Koeffizienten  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  bekannt sein. SCHLACHTER [73, 84] untersuchte in einer Gasdruckapparatur ( $p_{\max} \leq 0.5$  GPa) eine Vielzahl von  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ -Proben und bestimmte deren hydrostatischen Druckeffekt  $dT_c/dp$  für  $p = 0$ . In der in Abbildung A.1 dargestellten Auftragung der Meßwerte folgt aus der an die Daten der optimal- und überdotierten Proben angepaßten Ausgleichsgeraden<sup>1</sup> ein Wert von 0.0038 Löcher/GPa für den Ladungstransferkoeffizienten  $\alpha_1$  und von 0.825 K/GPa für den  $T_{c,\max}$ -Koeffizienten  $\alpha_2$ . Daß dieser Wert von  $\alpha_1$  nicht genau mit dem durch die uniaxialen Experimente bestimmten  $\alpha$  von 0.0031 Löcher/GPa übereinstimmt, sollte nicht überraschen, da in den



**Abbildung A.1:** Gewichteter Druckeffekt  $(T_{c,\max}/T_c) \cdot (dT_c/dp)$  von  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  in Abhängigkeit von  $(n_h - n_{h,\text{opt}}) \cdot (T_{c,\max}^2/T_c)$  nach SCHLACHTER [73, 84]. Eingezeichnet ist die Ausgleichsgerade durch die Daten der optimal- und überdotierten Proben. Aus der Geradensteigung folgt der Ladungstransferkoeffizient  $\alpha_1 = 0.0038$  Löcher/GPa und aus dem Ordinatenabschnitt der  $T_{c,\max}$ -Koeffizient  $\alpha_2 = 0.825$  K/GPa.

<sup>1</sup>Offensichtlich lassen sich die Meßdaten im unterdotierten Bereich nicht mehr durch eine Gerade beschreiben. Einzelheiten zu dieser Auftragung entnehme man den Arbeiten von SCHLACHTER [73, 84].

Auftragungen jeweils verschiedene Größen durch verschiedene Fitkurven angepaßt wurden und sich dementsprechend in den unterschiedlichen Beschreibungen differierende Ladungstransferkoeffizienten ergeben.

In der Herleitung des Ausdrucks (A.6) für den  $T_c(p)$ -Verlauf wurden analog zu den Vorgaben in der Literatur lineare Druckabhängigkeiten von  $n_h$  und  $T_{c,\max}$  angesetzt. Aus der Diskussion der  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$ -Probe in den Kapiteln 5 und 7 ist jedoch bekannt, daß die Annahme eines in  $p$  linearen Ladungstransfers zu falschen  $T_c(p)$ -Verläufen führt, da der Kompressionsmodul unter Druck zunimmt. Dagegen konnten die Meßdaten mit Hilfe eines in  $V(p)$  linearen Ladungstransfers ausgezeichnet beschrieben werden. Damit das hier beschriebene konventionelle Modell überhaupt zur Beschreibung der gemessenen  $T_c(p)$ -Verläufe geeignet sein kann, muß es derartig korrigiert werden, daß es in  $V(p)$  lineare Abhängigkeiten von  $n_h$  und  $T_{c,\max}$  berücksichtigt. Entsprechend den Ausführungen in Unterkapitel 7.2 ergeben sich dadurch neue Koeffizienten  $\tilde{\alpha}_i$ , die über

$$\tilde{\alpha}_i = \alpha_i \cdot B_0 \quad (\text{A.11})$$

mit den alten  $\alpha_i$  verknüpft sind.

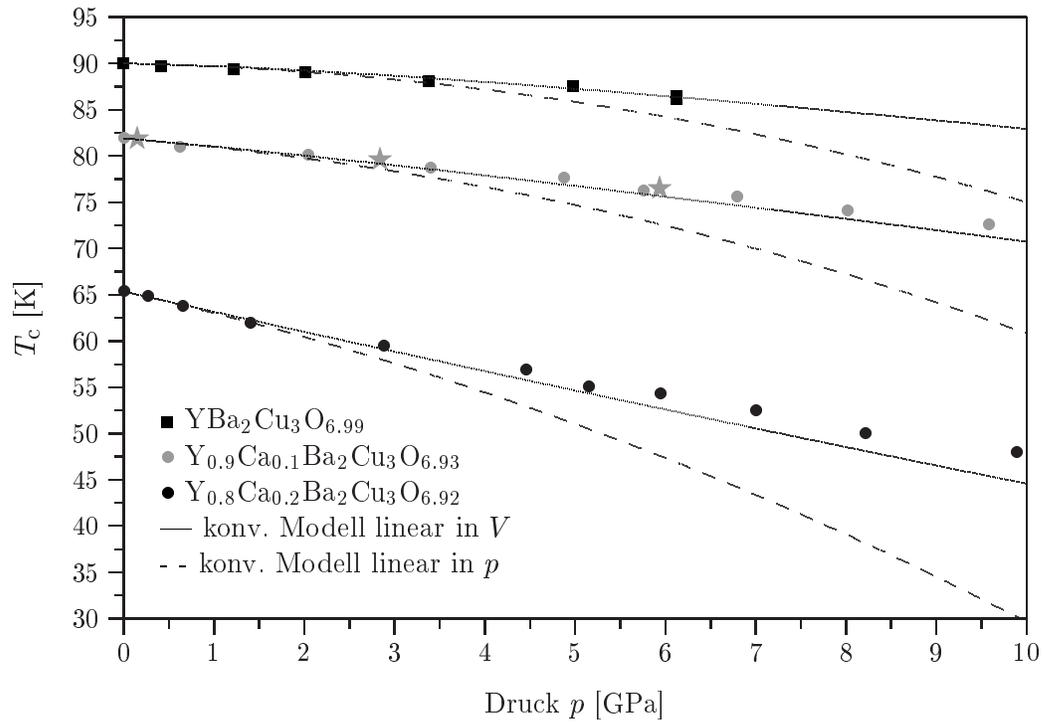
### A.3 Bewertung des konventionellen Modells

Abbildung A.2 zeigt die  $T_c(p)$ -Meßdaten der drei untersuchten überdotierten Proben  $YBa_2Cu_3O_{6.99}$ ,  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.93}$  und  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.92}$  zusammen mit den sich aus dem konventionellen Modell ergebenden  $T_c(p)$ -Verläufen für in  $p$  bzw.  $V$  lineare Abhängigkeiten von  $n_h$  und  $T_{c,\max}$ .

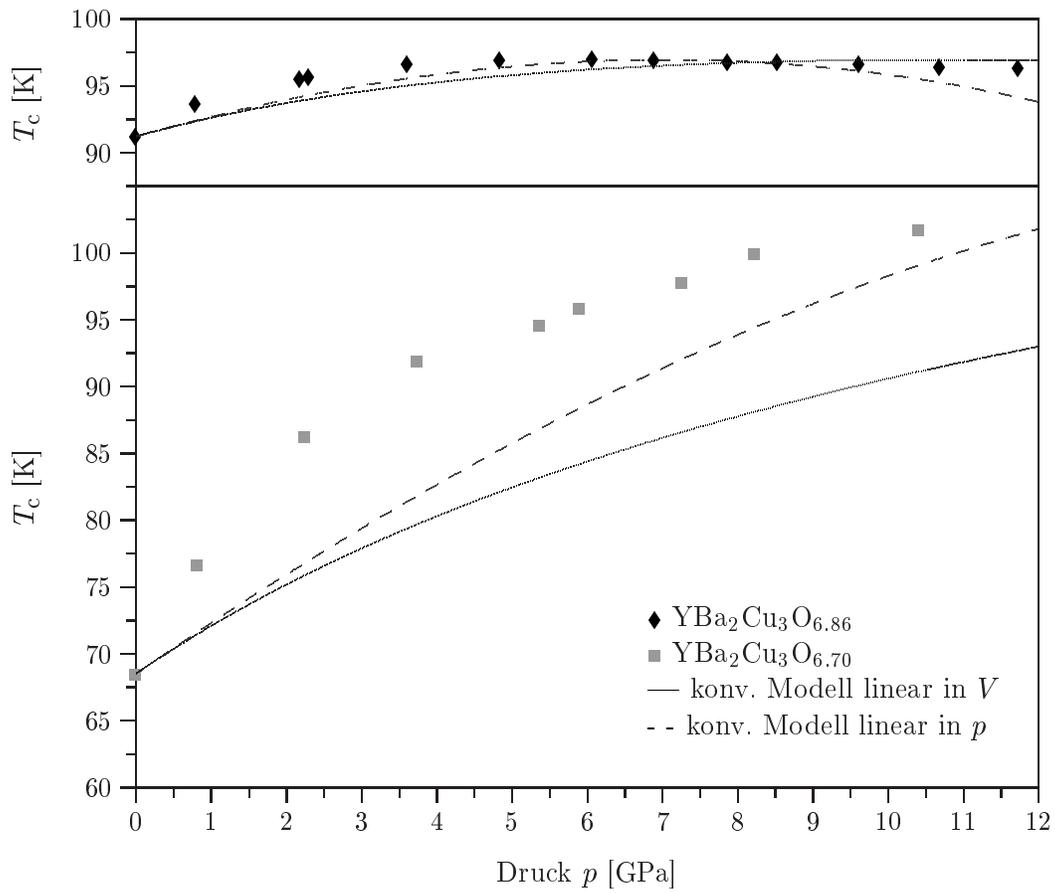
Während die Annahme von im Druck linearen Abhängigkeiten massive Abweichungen der berechneten Verläufe von den Meßdaten ergibt, beschreibt das korrigierte Modell die gemessenen Daten mit guter Genauigkeit.

Die  $T_c(p)$ -Meßdaten der beiden unterdotierten Proben  $YBa_2Cu_3O_{6.70}$  und  $YBa_2Cu_3O_{6.86}$  sind in Abbildung A.3 dargestellt. Offensichtlich lassen sich diese Proben selbst mit der Korrektur von in  $V(p)$  linearen Abhängigkeiten nicht mehr beschreiben.

Es fällt auf, daß sich in diesem konventionellen Modell lediglich die Proben beschreiben lassen, die nur einen kleinen  $ab$ -Druckeffekt zeigen, d. h. bei denen der Einfluß des druckinduzierten Ladungstransfers dominiert. Der unterdotierte Bereich, bei dem die Kompression der  $ab$ -Ebene zu einer beträchtlichen  $T_c$ -Erhöhung führt, läßt sich dagegen nicht durch die Druckabhängigkeit von  $T_{c,\max}$  in Verbindung mit Gleichung (A.4) erfassen. Da es außerdem nicht physikalisch motiviert ist, die Größe  $T_{c,\max}$ , die in (A.4) die Rolle eines Skalierungsfaktors hat, als druckabhängig anzusetzen, sollte dieses konventionelle Modell zukünftig nicht mehr verwendet werden.



**Abbildung A.2:** Vergleich der mit dem konventionellen Modell berechneten  $T_c(p)$ -Verläufe mit den an den überdotierten Proben gemessenen Daten. Nur das korrigierte konventionelle Modell mit in  $V$  linearen Abhängigkeiten von  $n_h$  und  $T_{c,\max}$  (durchgezogene Linien) kann die Meßdaten beschreiben. Die Annahme von in  $p$  linearen Abhängigkeiten (gestrichelte Linien) liefert große Abweichungen. Beim Druckablassen aufgenommene Meßpunkte sind mit ★ eingezeichnet.



**Abbildung A.3:** Zur Abbildung A.2 analoge Auftragung der für die unterdotierten Proben gemessenen  $T_c(p)$ -Verläufe. Selbst bei der Annahme von in  $V$  linearen Abhängigkeiten von  $n_h$  und  $T_{c,\max}$  versagt hier das konventionelle Modell bei der Beschreibung der Meßdaten.

## B Anhang: Einfluß der druckinduzierten Sauerstoffordnung auf den $T_c(p)$ -Verlauf

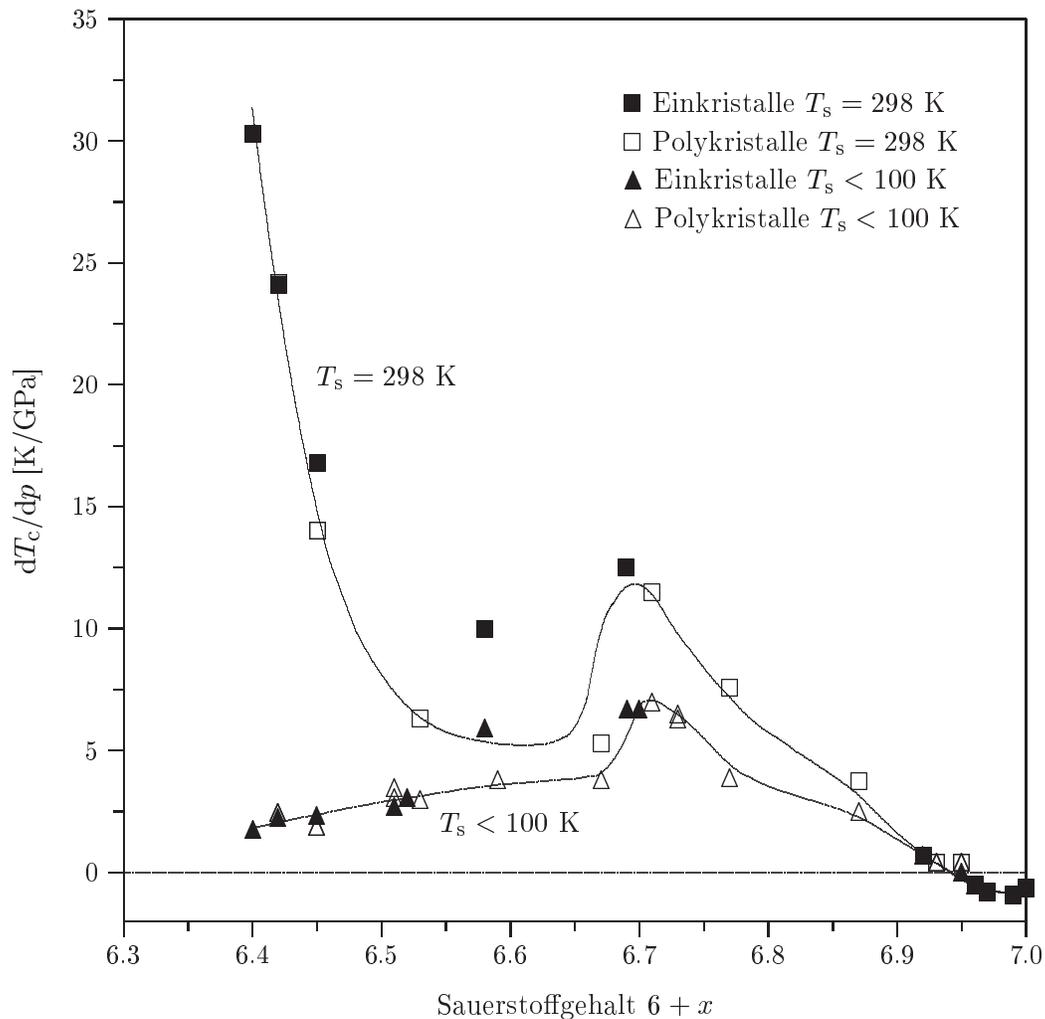
### B.1 Druckinduzierte Sauerstoffordnung bei kleinen Drücken

Bisher wurden die  $T_c$ -Änderungen unter Druck auf die druckinduzierten strukturellen Änderungen in der Elementarzelle und die damit verbundenen Effekte, nämlich Ladungstransfer sowie die direkte Beeinflussung der Supraleitung durch Kompression der  $ab$ -Ebene, zurückgeführt. Umfangreiche Untersuchungen des hydrostatischen Druckeffekts  $dT_c/dp$  in Gasdruckapparaturen, d. h. bei kleinen Drücken ( $p \leq 0.5$  GPa), zeigen jedoch, daß bei hinreichend hoher Lagerungstemperatur ( $T_s > 240$  K) bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ein zusätzlicher Beitrag zu  $dT_c/dp$  auftritt, der durch eine verbesserte Ordnung der O(1)-Sauerstoffatome in den CuO-Ketten unter Druck erklärt werden kann [71, 72, 106, 140, 141].

Bei den bereits in Unterkapitel 3.2 diskutierten Abschreck-Experimenten von VEAL [67] und JORGENSEN [68], war mit der Verbesserung der Sauerstoffordnung bei Absenkung der Lagerungstemperatur eine Abnahme des Volumens der Elementarzelle verknüpft. Umgekehrt ist es daher naheliegend, daß eine Verkleinerung des Zellvolumens unter Druck zu einer verbesserten Ordnung des Sauerstoffuntergitters führt. Nach den Ausführungen in Unterkapitel 3.3 entstehen durch diese druckinduzierte Sauerstoffordnung zusätzliche Löcher, die gemäß dem parabolischen  $T_c(n_h)$ -Zusammenhang (2.1) die Übergangstemperatur und damit den Druckeffekt verändern.

Abbildung B.1 [71, 72, 106] zeigt die für  $T_s < 100$  K und  $T_s = 298$  K an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  in einer Gasdruckapparatur bestimmten hydrostatischen Druckeffekte, deren Differenz gerade den Beitrag durch die druckinduzierte Sauerstoffordnung widerspiegelt. In erster Näherung entspricht dieser Anteil der Ableitung der  $T_c(x)$ -Kurve (siehe Abbildung 3.7 auf Seite 25), da neu hinzukommende Sauerstoffatome und eine Verbesserung der Sauerstoffordnung ungefähr den gleichen Einfluß auf die Lochdotierung haben:

- Bei hohen Sauerstoffgehalten, d. h. im 90 K-Maximum der  $T_c(x)$ -Kurve verschwindet daher der Ordnungsdruckeffekt.
- Im Bereich um  $x \approx 0.7$ , also beim Übergang von der Ortho-II- zur Ortho-I-Phase wo der  $T_c(x)$ -Verlauf steil ansteigt, weist er ein lokales Maximum auf.
- Im 60 K-Plateau zeigt er ein lokales Minimum.
- Zu kleinen Sauerstoffgehalten hin steigt der Ordnungsbeitrag steil an, da dort auch der  $T_c(x)$ -Verlauf steil verläuft.

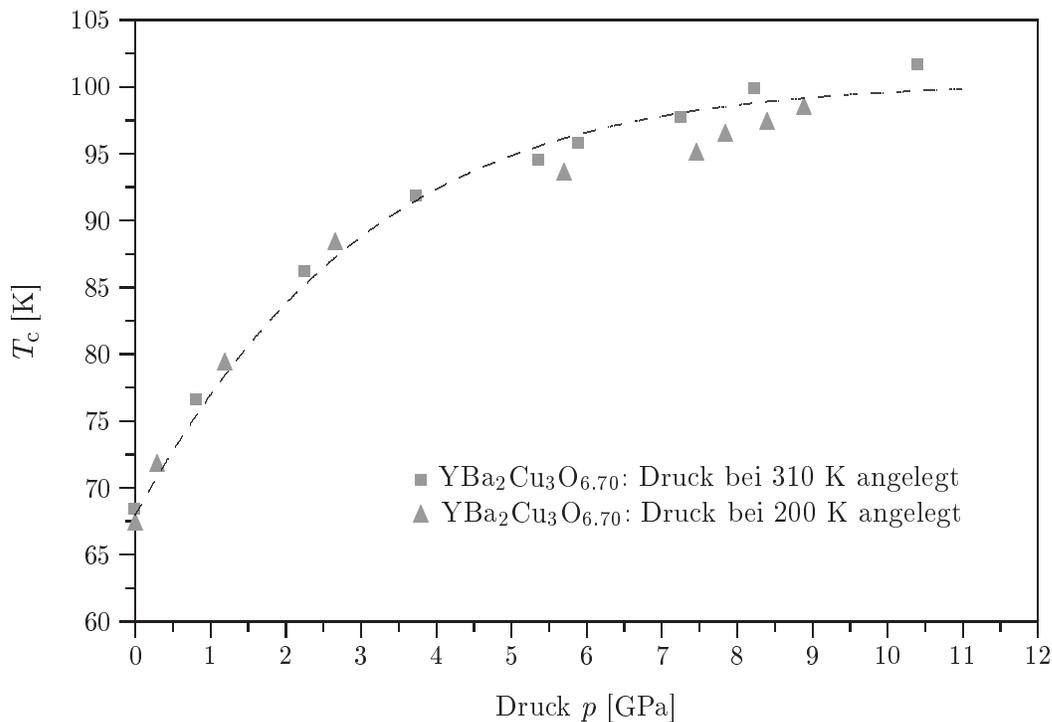


**Abbildung B.1:** Hydrostatischer Druckeffekt  $dT_c/dp$  bei  $p = 0$  für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  nach METZGER, QUENZEL und FIETZ [71, 72, 106]. Bei der oberen Kurve wurde der Druck im Warmen verändert und die  $T_c$ -Relaxation aufgrund der Sauerstoffordnung abgewartet; bei der unteren Kurve wurde die druckinduzierte Sauerstoffordnung durch Druckänderung im Kalten ausgeschlossen.

## B.2 Einfluß der druckinduzierten Sauerstoffordnung bei hohen Drücken

Bei einer  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.70}$ -Probe gibt es nach Abbildung B.1 einen großen Beitrag zum Druckeffekt  $dT_c/dp$  aufgrund der druckinduzierten Sauerstoffordnung. Dies sollte massive Auswirkungen auf den  $T_c(p)$ -Verlauf der Probe haben, je nachdem ob der Druck im Kalten oder im Warmen angelegt wird. Um diesen Sachverhalt zu untersuchen, wurde erstmals bis zu hohen Drücken der  $T_c(p)$ -Verlauf einer  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.70}$ -

Probe auf zwei Arten bestimmt: Zum einen wurde der Druck bei tiefen Temperaturen verändert und die Probe während der Versuchsdurchführung nie Temperaturen über 200 K ausgesetzt, so daß keine druckinduzierte Sauerstoffordnung auftreten konnte. Zum anderen wurde bei der gleichen Probe der Druck jeweils bei 310 K verändert. Anschließend wurde die Probe 24 Stunden bei dieser Temperatur gelagert, bevor sie zur  $T_c$ -Bestimmung abgekühlt wurde. Überraschenderweise ergeben sich, wie aus Abbildung B.2 hervorgeht, im Rahmen der Meßauflösung keine Unterschiede im  $T_c(p)$ -Verlauf bei den beiden Versuchsführungen.



**Abbildung B.2:**  $T_c(p)$ -Verläufe einer  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.70}$ -Probe bei Druckänderung im Warmen (■) und im Kalten (▲). Überraschenderweise ergeben sich keine signifikanten Unterschiede.

### B.3 Sauerstoffordnung als thermisch aktivierter Prozeß

Bei der druckinduzierten Sauerstoffordnung handelt es sich um einen thermisch aktivierten Relaxationsprozeß [71, 140, 142]. In einem einfachen Modell kommt die Umordnung der O(1)-Sauerstoffatome dadurch zustande, daß ein O(1)-Atom zunächst unter Überwindung der Aktivierungsenergie  $E_a$  auf einen leeren O(5)-Platz springt. Von dort kann sich das Sauerstoffatom dann auf O(5)-Plätzen bewegen bevor es schließlich wieder auf einen O(1)-Platz gelangt. Die Wahrscheinlichkeit für

einen Sprung  $O(1) \rightarrow O(5)$  ist durch das Verhältnis von Aktivierungsenergie  $E_a$  und thermischer Energie  $kT_s$  bestimmt und proportional zu  $\exp(-E_a/kT_s)$ . Die Relaxationszeit  $\tau$  ist demnach gegeben durch

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{kT_s}\right) \quad . \quad (\text{B.1})$$

$\tau_0$  bezeichnet die Zeitkonstante, die man für eine unendlich hohe Lagerungstemperatur  $T_s$  erhalten würde.

Die experimentell ermittelten Relaxationsverläufe  $T_c(t_w)$  der Übergangstemperatur —  $t_w$  ist dabei die Wartezeit bei  $T_s$  — lassen sich durch den Ausdruck

$$T_c(t_w) = T_c(\infty) - [T_c(\infty) - T_c(0)] \cdot \exp\left\{-\left(\frac{t_w}{\tau}\right)^\gamma\right\} \quad (\text{B.2})$$

mit  $\gamma \approx 0.5$  beschreiben [71, 140, 142]. Der Wert von  $\gamma \neq 1$  ist ein Indiz dafür, daß es sich in Wirklichkeit um keinen einfachen Relaxationsprozeß, sondern um eine Verteilung von Relaxationszeiten handelt.

YANG stellte fest, daß die Aktivierungsenergie bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  vom Sauerstoffgehalt abhängig ist [143]. Sie nimmt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt ab und beträgt ca. 1.0 eV für  $x = 0.4$  und ca. 0.5 eV für  $x = 0.7$ . Bei Experimenten von METZGER [71] in einer Gasdruckapparatur ergab sich ferner, daß die Relaxationszeit vom Druck abhängt. Bei einer  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.71}$ -Probe wurde ein Anstieg von  $\tau = 44$  min bei  $p = 0$  auf bis zu  $\tau = 250$  min bei  $p = 0.27$  GPa, jeweils bei  $T_s = 298$  K, festgestellt. Nimmt man an, daß die ermittelte Zunahme von  $\tau$  aus einem Ansteigen der Aktivierungsenergie resultiert, so erhält man für deren Druckabhängigkeit einen konstanten Wert von +173 meV/GPa. In einer jüngeren Arbeit von SCHILLING et al. [142], in der die Druckabhängigkeit der  $T_c$ -Relaxation von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.41}$  untersucht wurde, wird dieser Sachverhalt bestätigt. Die Autoren erhielten einen bis zum maximal angelegten Druck von 2.3 GPa konstanten Anstieg<sup>1</sup> der Aktivierungsenergie von +43 meV/GPa. Die Relaxationszeit bei 298 K ändert sich dabei von 10 Stunden für  $p = 0$  auf 550 Stunden für 2.3 GPa. Bei Temperaturen  $T_s < 250$  K stellten SCHILLING et al. auch bei kleinen Drücken keine Relaxation der Übergangstemperatur mehr fest und bestätigen damit die Ergebnisse von METZGER et al. [71, 140]. Folglich ist die Sauerstoffordnung in diesem Temperaturbereich eingefroren.

Eine mögliche Erklärung für die druckinduzierte Zunahme der Relaxationszeit ergibt sich aus der größeren Orthorhombizität der Elementarzelle unter Druck (siehe Abbildung 6.3 auf Seite 62). Die orthorhombische Verzerrung der Zelle ist gerade Ausdruck dafür, daß eine  $O(5)$ -Platz Besetzung energetisch ungünstig ist und daher

<sup>1</sup>Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit stellt sich die Frage, ob der Anstieg nicht mit  $V(p)$  korreliert sein sollte.

vermieden wird. Unter Druck — sprich zunehmender Orthorhombizität — sollte daher umgekehrt die Aktivierungsenergie für einen Sprung  $O(1) \rightarrow O(5)$  zunehmen.

Interessant für die Interpretation der beiden  $T_c(p)$ -Verläufe in Abbildung B.2 ist nun, daß sowohl METZGER et al. wie auch SCHILLING et al. einen starken Anstieg der Relaxationszeit unter Druck festgestellt haben. Schon bei geringen Drücken liegt  $\tau$  deutlich über der in der vorliegenden Arbeit gewählten Wartezeit von 24 Stunden, so daß keine druckinduzierte Sauerstoffordnung und die damit verbundene  $T_c$ -Relaxation mehr auftreten kann. Die beiden Versuchsführungen „Druckänderung im Kalten“ und „Druckänderung im Warmen mit 24 Stunden Wartezeit“ ergeben daher denselben  $T_c(p)$ -Verlauf. Selbst der erste Meßpunkt der Kurve, bei der der Druck im Warmen verändert wurde, weicht nicht vom Verlauf der anderen Kurve ab. Offenbar ist der Druck von 0.82 GPa, bei dem dieser Meßpunkt aufgenommen wurde, schon so hoch, daß eine Relaxation, die zu einem erhöhten  $T_c$  führen sollte, im Rahmen einer 24-stündigen Wartezeit nicht mehr sichtbar ist.

Nachdem die Übereinstimmung der beiden  $T_c(p)$ -Kurven geklärt ist, kann daraus umgekehrt auf eine gute Reproduzierbarkeit der in der vorliegenden Arbeit gemessenen  $T_c(p)$ -Verläufe geschlossen und der Einfluß der Sauerstoffordnung auf die experimentellen Ergebnisse vernachlässigt werden.



## Literatur

- [1] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, H. R. Ott, *Nature* **363**, 56 (1993).
- [2] D. L. Cox, M. B. Maple, *Physics Today* (2), 32 (1995).
- [3] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [4] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 405 (1987).
- [5] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, *Science* **235**, 567 (1987).
- [6] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [7] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, H. K. Mao, *Phys. Rev. B* **50**, 4260 (1994).
- [8] H. A. Ludwig, R. Quenzel, S. I. Schlachter, F. W. Hornung, K. Grube, W. H. Fietz, T. Wolf, *J. Low Temp. Phys.* **105**, 1385 (1996).
- [9] H. A. Ludwig, Dissertation Universität Karlsruhe, *Wissenschaftliche Berichte FZKA 6117*, Forschungszentrum Karlsruhe, (1998).
- [10] H. Shaked, P. M. Keane, J. C. Rodriguez, F. F. Owen, R. L. Hitterman, J. D. Jorgensen, *Crystal Structures of the High- $T_c$  Superconducting Copper-Oxides*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, (1994).
- [11] D. C. Johnston, S. K. Sinha, A. J. Jacobson, J. M. Newsam, *Physica C* **153-155**, 572 (1988).
- [12] V. Breit, P. Schweiss, R. Hauff, H. Wühl, H. Claus, H. Rietschel, A. Erb, G. Müller-Vogt, *Phys. Rev. B* **52**, R15727 (1995).
- [13] M. R. Presland, J. L. Tallon, R. G. Buckley, R. S. Liu, N. E. Flower, *Physica C* **176**, 95 (1991).
- [14] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman, J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **51**, 12911 (1995).
- [15] M. Takigawa, P. C. Hammel, R. H. Heffner, Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **39**, 7371 (1989).

- [16] S. E. Barrett, D. J. Durand, C. H. Pennington, C. P. Slichter, T. A. Friedmann, J. P. Rice, D. M. Ginsberg, *Phys. Rev. B* **41**, 6283 (1990).
- [17] S. E. Barrett, J. A. Martindale, D. J. Durand, C. H. Pennington, C. P. Slichter, T. A. Friedmann, J. P. Rice, D. M. Ginsberg, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 108 (1991).
- [18] 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.* **72**, 593 (1994).
- [19] J. R. Kirtley, C. C. Tsuei, *Spektrum der Wissenschaft* (10), 86 (1996).
- [20] M. Sigrist, *Physik in unserer Zeit* **27** (3), 106 (1996).
- [21] Z.-X. Shen, W. E. Spicer, D. M. King, D. S. Dessau, B. O. Wells, *Science* **267**, 343 (1995).
- [22] P. Monthoux, D. Pines, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 961 (1992).
- [23] P. Monthoux, D. J. Scalapino, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1874 (1994).
- [24] C. H. Pao, N. E. Bickers, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1870 (1994).
- [25] H. Ding, T. Yokoya, J. C. Campuzano, T. Takahashi, M. Randeria, M. R. Norman, T. Mochiku, K. Kadowaki, J. Giapintzakis, *Nature* **382**, 51 (1996).
- [26] H. Ding, M. R. Norman, T. Yokoya, T. Takeuchi, M. Randeria, J. C. Campuzano, T. Takahashi, T. Mochiku, K. Kadowaki, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2628 (1997).
- [27] A. G. Loeser, Z.-X. Shen, D. S. Dessau, D. S. Marshall, C. H. Park, P. Fournier, A. Kapitulnik, *Science* **273**, 325 (1996).
- [28] J. M. Harris, P. J. White, Z.-X. Shen, H. Ikeda, R. Yoshizaki, H. Eisaki, S. Uchi-da, W. D. Si, J. W. Xiong, Z.-X. Zhao, D. S. Dessau, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 143 (1997).
- [29] W. W. Warren, Jr., R. E. Walstedt, G. F. Brennert, R. J. Cava, R. Tycko, R. F. Bell, G. Dabbagh, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1193 (1989).
- [30] M. Takigawa, A. P. Reyes, P. C. Hammel, J. D. Thompson, R. H. Heffner, Z. Fisk, K. C. Ott, *Phys. Rev. B* **43**, 247 (1991).
- [31] H. Alloul, A. Mahajan, H. Casalta, O. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1171 (1993).
- [32] G. V. M. Williams, J. L. Tallon, R. Michalak, R. Dupree, *Phys. Rev. B* **54**, 6909 (1996).

- 
- [33] L. D. Rotter, Z. Schlesinger, R. T. Collins, F. Holtzberg, C. Field, U. W. Welp, G. W. Crabtree, J. Z. Liu, Y. Fang, K. G. Vandervoort, S. Fleshler, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2741 (1991).
- [34] J. Orenstein, G. A. Thomas, A. J. Millis, S. L. Cooper, D. H. Rapkine, T. Timusk, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* **42**, 6342 (1990).
- [35] A. V. Puchkov, D. N. Basov, T. Timusk, *J. Phys. Condens. Matter* **8**, 10049 (1996).
- [36] B. Bucher, P. Steiner, J. Karpinski, E. Kaldis, P. Wachter, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2012 (1993).
- [37] T. Ito, K. Takenaka, S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3995 (1993).
- [38] C. C. Homes, T. Timusk, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1645 (1993).
- [39] J. W. Loram, K. A. Mirza, J. M. Wade, J. R. Cooper, W. Y. Liang, *Physica C* **235-240**, 134 (1994).
- [40] J. W. Loram, K. A. Mirza, J. R. Cooper, W. Y. Liang, J. M. Wade, *J. Super.* **7**, 243 (1994).
- [41] Y. J. Uemura, *Hyperfine Interactions* **105**, 35 (1997).
- [42] Ch. Renner, B. Revaz, J.-Y. Genoud, K. Kadowaki, Ø. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 149 (1998).
- [43] Ch. Renner, I. Maggio-Aprile, Ø. Fischer, *Phys. Bl.* **54**, 427 (1998).
- [44] V. J. Emery, S. A. Kivelson, *Nature* **374**, 434 (1995).
- [45] M. Randeria, *cond-mat/9710223*, (1997).
- [46] J. Schmalin, S. Grabowski, K. H. Bennemann, *Z. Phys. B* **103**, 145 (1997).
- [47] G. V. M. Williams, J. L. Tallon, R. Michalak, R. Dupree, *Phys. Rev. B* **54**, 6909 (1996).
- [48] D. Pines, *Z. Phys. B* **103**, 129 (1997).
- [49] J. Ruvalds, *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 905 (1996).
- [50] K. C. Haas in *Solid State Physics*, Hrsg. H. Ehrenreich, D. Turnbull, Academic Press, Orlando, Band **42**, 213 (1989).

- [51] N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc. A* **62**, 416 (1949).
- [52] J. Hubbard, *Proc. Phys. Soc. A* **276**, 238 (1963).
- [53] J. Hubbard, *Proc. Phys. Soc. A* **277**, 237 (1964).
- [54] J. Hubbard, *Proc. Phys. Soc. A* **281**, 401 (1964).
- [55] M. C. Gutzwiller, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 159 (1963).
- [56] J. Kanamori, *Prog. Theor. Phys.* **30**, 275 (1963).
- [57] M. Ulmke in *Dynamik und Strukturbildung in kondensierter Materie*, 28. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich, B1 (1997).
- [58] A. B. Harris, R. V. Lange, *Phys. Rev.* **157**, 295 (1967).
- [59] W. Weber, *KfK-Nachrichten* **1/88**, 25 (1988).
- [60] J. Fink, N. Nücker, E. Pellegrin, H. Romberg, M. Alexander, M. Knupfer, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **66**, 395 (1994).
- [61] V. J. Emery, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2794 (1987).
- [62] W. Hanke, A. Muramatsu, G. Dopf, *Phys. Bl.* **47**, 1061 (1991).
- [63] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, W. K. Kwok, *Phys. Rev. B* **41**, 1863 (1990).
- [64] G. Ceder, M. Asta, W. C. Carter, M. Kraitchman, D. de Fontaine, *Phys. Rev. B* **41**, 8698 (1990).
- [65] G. Ceder, M. Asta, D. de Fontaine, *Physica C* **177**, 106 (1991).
- [66] D. de Fontaine, G. Ceder, M. Asta, *Nature* **343**, 544 (1990).
- [67] B. W. Veal, A. P. Paulikas, Hoydoo You, Hao Shi, Y. Fang, J. W. Downey, *Phys. Rev. B* **42**, 6305 (1990).
- [68] J. D. Jorgensen, Shiyou Pei, P. Lightfoot, Hao Shi, A. P. Paulikas, B. W. Veal, *Physica C* **167**, 571 (1990).
- [69] B. W. Veal, A. P. Paulikas, *Physica C* **184**, 321 (1991).
- [70] T. Weber, Diplomarbeit Universität Karlsruhe, (1994).
- [71] J. Metzger, Diplomarbeit Universität Karlsruhe, (1994).

- 
- [72] R. Quenzel, Diplomarbeit Universität Karlsruhe, (1995).
- [73] S. I. Schlachter, Diplomarbeit Universität Karlsruhe, (1997).
- [74] 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**, 680 (1992).
- [75] J. R. Cooper, S. D. Obertelli, A. Carrington, J. W. Loram, *Phys. Rev. B* **44**, 12086 (1991).
- [76] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, 12. Auflage, VEB Verlag Technik, Berlin, (1974).
- [77] G. Böttger, I. Mangelschots, E. Kaldis, P. Fischer, Ch. Krüger, F. Fauth, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 8889 (1996).
- [78] P. Schweiss, persönliche Mitteilungen.
- [79] M. Buchgeister, W. Hiller, S. M. Hosseini, K. Kopitzki, D. Wagner, *Proceedings of the ICTPS '90 International Conference on Transport Properties of Superconductors*, ed. R. Nicolsky, World Scientific, Singapore, 511 (1990).
- [80] M. Guillaume, P. Allenspach, W. Henggeler, J. Mesot, B. Roessli, U. Straub, P. Fischer, A. Furrer, V. Trounov, *J. Phys. Condens. Matter* **6**, 7963 (1994).
- [81] T. Krekels, H. Zou, G. van Tendeloo, D. Wagener, M. Buchgeister, S. M. Hosseini, P. Herzog, *Physica C* **196**, 363 (1992).
- [82] J. G. Lin, C. Y. Huang, Y. Y. Xue, C. W. Chu, X. W. Cao, C. J. Ho, *Phys. Rev. B* **51**, 12900 (1995).
- [83] G. V. M. Williams, J. L. Tallon, *Physica C* **258**, 41 (1996).
- [84] 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**, 1397 (1996).
- [85] F. Viehweg, persönliche Mitteilungen.
- [86] K. Widder, Dissertation Universität Karlsruhe, (1995).
- [87] K. Widder, D. Berner, J. Münzel, H. P. Geserich, M. Kläser, G. Müller-Vogt, Th. Wolf, *Physica C* **267**, 254 (1996).

- [88] M. Merz, N. Nücker, P. Schweiss, S. Schuppler, C. T. Chen, V. Chakarian, J. Freeland, Y. U. Idzerda, M. Kläser, G. Müller-Vogt, Th. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5192 (1997).
- [89] M. Merz, Dissertation Universität Karlsruhe, *Wissenschaftliche Berichte FZKA 6044*, Forschungszentrum Karlsruhe, (1997).
- [90] T. Zenner, Dissertation Universität Karlsruhe, *Wissenschaftliche Berichte FZKA 5907*, Forschungszentrum Karlsruhe, (1997).
- [91] Th. Wolf, W. Goldacker, B. Obst, G. Roth, R. Flükiger, *J. Crystal Growth* **96**, 1010 (1989).
- [92] B. Obst, persönliche Mitteilungen.
- [93] Y. Yamada, Y. Shiohara, *Physica C* **217**, 182 (1993).
- [94] T. B. Lindemer, J. F. Hunley, J. E. Gates, A. L. Sutton Jr., J. Brynstad, C. R. Hubbard, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1775 (1989).
- [95] J. F. Marucco, C. Glédel, *Physica C* **160**, 73 (1989).
- [96] C. Glédel, J.-F. Marucco, E. Vincent, D. Favrot, B. Poumellec, B. Touzelin, M. Gupta, H. Alloul, *High Temperature Superconductors*, ed. P. Vincenzini, Elsevier Science Publishers B. V., 509 (1991).
- [97] B. Fisher, J. Genossar, C. G. Kuper, L. Patlagan, G. M. Reisner, A. Knizhnik, *Phys. Rev. B* **47**, 6054 (1993).
- [98] P. W. Bridgman, *Collected Experimental Papers*, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 7 Bände.
- [99] D. L. Decker, W. A. Basset, L. Merrill, H. T. Hall, J. D. Barnett, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 773 (1972).
- [100] A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.* **55**, 65 (1983).
- [101] R. M. Hazen, L. W. Finger, *Comparative Crystal Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, (1982).
- [102] W. F. Sherman, A. A. Stadtmuller, *Experimental Techniques in High-Pressure Research*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, (1987).
- [103] N. B. Brandt, N. I. Ginzburg, *Contemp. Phys.* **10**, 355 (1969).
- [104] J. S. Schilling, S. Klotz, *Physical Properties of High Temperature Superconductors III*, ed. D. M. Ginsberg, World Scientific, Singapore, 59 (1992).

- 
- [105] H. Takahashi, N. Môri, *Studies of High Temperature Superconductors*, ed. A. Narlikar, Nova Science Publishers, **16**, 1 (1996).
- [106] W. H. Fietz, R. Quenzel, H. A. Ludwig, K. Grube, S. I. Schlachter, F. W. Hornung, T. Wolf, A. Erb, M. Kläser, G. Müller-Vogt, *Physica C* **270**, 258 (1996).
- [107] W. H. Fietz, Dissertation Universität Karlsruhe, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 4482, (1988).
- [108] J. Ecke, Diplomarbeit Universität Karlsruhe, (1988).
- [109] H. A. Ludwig, Diplomarbeit Universität Karlsruhe, (1991).
- [110] B. Wagner, Diplomarbeit Universität Karlsruhe, (1992).
- [111] O. Kraut, C. Meingast, G. Bräuchle, H. Claus, A. Erb, G. Müller-Vogt, H. Wühl, *Physica C* **205**, 139 (1993).
- [112] U. Welp, M. Grimsditch, S. Fleshler, W. Nessler, J. Downey, G. W. Crabtree, J. Guimpel, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2130 (1992).
- [113] U. Welp, M. Grimsditch, S. Fleshler, W. Nessler, B. Veal, G. W. Crabtree, *J. Super.* **7**, 159 (1994).
- [114] L. Guerrin, H. Alloul, G. Collin, *Physica C* **251**, 219 (1995).
- [115] C. J. Gorter, H. B. G. Casimir, *Phys. Z.* **35**, 963 (1934); *Physica* **1**, 306 (1934).
- [116] U. Yaron, Y. Korniyushin, I. Felner, *Phys. Rev. B* **46**, 14823 (1992).
- [117] U. Yaron, I. Felner, Y. Korniyushin, Y. Yeshurun, *Physica C* **209**, 159 (1993).
- [118] T. Honma, K. Yamaya, N. Môri, M. Tanimoto, *Solid State Commun.* **98**, 395 (1996).
- [119] J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 151 (1996).
- [120] J. J. Neumeier, H. A. Zimmermann, *Phys. Rev. B*, **47**, 8385 (1993).
- [121] R. P. Gupta, M. Gupta, *Phys. Rev. B*, **51**, 11760 (1995).
- [122] E. V. L. de Mello, C. Acha, *Phys. Rev. B*, **56**, 466 (1997).
- [123] H. A. Ludwig, persönliche Mitteilungen.
- [124] S. J. Burns, *J. Mater. Res.* **4**, 33 (1989).

- [125] J. D. Jorgensen, Shiyou Pei, P. Lightfoot, D. G. Hinks, B. W. Veal, B. Dabrowski, A. P. Paulikas, R. Kleb, *Physica C* **171**, 93 (1990).
- [126] H. A. Ludwig, W. H. Fietz, H. Wühl, *Physica C* **197**, 113 (1992).
- [127] W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1960 (1997).
- [128] H. A. Ludwig, W. H. Fietz, F. W. Hornung, K. Grube, B. Wagner, G. J. Burkhart, *Z. Phys. B* **96**, 179 (1994).
- [129] M. H. Grimsditch, A. K. Ramdas, *Phys. Rev. B* **11**, 3139 (1975); H. J. McSkimin, P. Andreatch, Jr., P. Glynn, *J. Appl. Phys.* **43**, 985 (1972); H. J. McSkimin, P. Andreatch, Jr., *J. Appl. Phys.* **43**, 2944 (1972).
- [130] J. Leliwa-Kopystyński in *High-Pressure Equations of State: Theory and Applications; Proceedings of the International School of Physics «Enrico Fermi» Course CXIII*, ed. S. Eliezer und R. A. Ricci, North-Holland, Amsterdam, 439 (1991).
- [131] F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
- [132] F. Birch, *J. Geophys. Res.* **57**, 227 (1952).
- [133] F. D. Murnaghan, *Amer. J. Math.* **59**, 235 (1937).
- [134] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **30**, 244 (1944).
- [135] D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1972).
- [136] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials*, North-Holland, Amsterdam, (1986).
- [137] H. Ledbetter, M. Lei, A. Hermann, Z. Sheng, *Physica C* **225**, 397 (1994).
- [138] K. Grube, persönliche Mitteilungen.
- [139] H. A. Ludwig, W. H. Fietz, F. W. Hornung, K. Grube, B. Renker, G. J. Burkhart, *Physica C* **234**, 45 (1994).
- [140] J. Metzger, T. Weber, W. H. Fietz, K. Grube, H. A. Ludwig, T. Wolf, H. Wühl, *Physica C* **214**, 371 (1993).
- [141] W. H. Fietz, R. Quenzel, K. Grube, J. Metzger, T. Weber, H. A. Ludwig, *Physica C* **235**, 1785 (1994).

- 
- [142] J. S. Schilling, C. Looney, S. Sadewasser, Y. Wang, *The Review of High Pressure Science and Technology, Vol. 6; Proceedings of the Joint AIRAPT-16 & HPCJ-38 International Conference on High Pressure Science and Technology*, Doshisha University, Kyoto, Japan, 425 (1997).
- [143] S. Yang, Ph. D. Thesis, Universität Illinois, Chicago, (1992).