

**Thermische Ausdehnung
von entzwilligten
 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ -Einkristallen
und $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ -Einkristallen:
Kritische Fluktuationen und
uniaxiale Druckabhängigkeiten**

V. Pasler

Institut für Festkörperphysik

März 2000

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6415

Thermische Ausdehnung von entzwilligten
 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ -Einkristallen und
 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ -Einkristallen:
Kritische Fluktuationen und uniaxiale Druckabhängigkeiten

Volker Pasler

Institut für Festkörperphysik

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2000

**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

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Messungen des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\tilde{\alpha}_i(T)$ ($i = a, b, c$) an entzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO)-, $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YCaBCO)- und $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (BSCCO)-Einkristallen vorgestellt. Mit Hilfe von $\tilde{\alpha}(T)$ werden supraleitende Fluktuationen und uniaxiale Druckabhängigkeiten der supraleitenden Übergangstemperatur T_c untersucht.

Die für YBCO zu beobachtende starke Dotierungsabhängigkeit der supraleitenden Fluktuationen kann durch einen mit zunehmender Dotierung größer werdenden Temperaturbereich von 3D- (gegenüber 2D-) Fluktuationen bei gleichzeitiger Verkleinerung des kritischen Bereichs beschrieben werden. Diese Verkleinerung des kritischen Bereichs, die sich durch ein Crossover zu einem Molekularfeldverhalten mit steigender Dotierung äußert, steht vermutlich im Zusammenhang mit dem oberhalb von T_c beobachteten Pseudogap. Für optimale Dotierung findet man in einem Bereich von $T_c \pm 10$ K kritische Fluktuationen, wobei die ermittelten universellen Skalierungsgrößen Amplitudenverhältnis $A^+/A^- \approx 1$ und kritischer Exponent $\alpha \approx 0$ mit den Werten der 3D-XY-Universalitätsklasse übereinstimmen. Für BSCCO, das in vielen supraleitenden Eigenschaften ein deutlich zweidimensionaleres Verhalten als YBCO zeigt, werden bei optimaler Dotierung kritische 2D-Fluktuationen beobachtet. Mit zunehmender Dotierung wird auch für BSCCO ein anwachsender 3D-Bereich erkennbar.

Die uniaxialen Druckabhängigkeiten von T_c , dT_c/dp_i ($i = a, b, c$), können zum Verständnis der Mechanismen der Hochtemperatursupraleitung hilfreich sein. Außer in experimentell aufwendigen direkten Messungen kann dT_c/dp_i auch mit Hilfe von $\tilde{\alpha}(T)$ über das Ehrenfest-Theorem bestimmt werden. Auf diesem Weg werden neue, ergänzende Erkenntnisse über die Dotierungsabhängigkeit von dT_c/dp_i gewonnen. Zusätzlich kann die bisher bekannte Dotierungsabhängigkeit von dT_c/dp_i mit Hilfe von entzwilligten YCaBCO-Einkristallen in den überdotierten Bereich hinein erweitert werden. Zum Vergleich mit mikroskopischen Modellen sind die uniaxialen Dehnungsabhängigkeiten $dT_c/d\varepsilon_i$ gegenüber dT_c/dp_i besser geeignet. $dT_c/d\varepsilon_i$ wird in dieser Arbeit erstmals für YBCO über der Dotierung gezeigt. Daraus wird klar, daß das Modell des druckinduzierten Ladungstransfers noch unvollständig ist.

Thermal expansion of detwinned $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ single crystals and $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ single crystals: Critical fluctuations and uniaxial pressure dependences.

Abstract

This work presents measurements of the linear thermal expansivity $\tilde{\alpha}(T)$ of detwinned $YBa_2Cu_3O_y$ (YBCO)- and $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ (YCaBCO) single crystals and $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ (BSCCO) single crystals. $\tilde{\alpha}(T)$ is used to investigate superconducting fluctuations and the uniaxial pressure dependence of the critical temperature T_c .

The strong doping dependence of the superconducting fluctuations of YBCO may be understood by an increasing range of 3D- (comparing 2D-) fluctuations with growing doping with a simultaneous decrease of the critical region. This decrease can be identified as a crossover to a mean-field behavior and may be connected to the pseudogap above T_c for the underdoped samples. For optimally doped YBCO, critical fluctuations are found in a range of $T_c \pm 10$ K. The values for the universal scaling quantities (amplitude ratio $A^+/A^- \approx 1$ and critical exponent $\alpha \approx 0$) match the values of the 3D-XY universality class. For BSCCO, which shows stronger 2D-characteristics in many physical properties than YBCO, 2D-fluctuations are seen at optimal doping. Further doping induces the appearance of an increasing range of 3D-fluctuations.

The uniaxial pressure dependences of T_c , dT_c/dp_i , ($i = a,b,c$), may be helpful to understand the mechanisms of high-temperature-superconductivity. Apart from the experimentally demanding direct measurements, dT_c/dp_i can be calculated from $\tilde{\alpha}(T)$ using the Ehrenfest relation. The results of this work provide new insights to the doping dependence of dT_c/dp_i . By investigating YCaBCO single crystals, the known doping dependence of dT_c/dp_i is extended into the overdoped regime. For comparison to theoretical models, the uniaxial strain dependences $dT_c/d\varepsilon_i$, rather than dT_c/dp_i are preferable, and in this work $dT_c/d\varepsilon_i$ is shown for YBCO versus doping for the first time. The results suggest additional contributions to the pressure-induced charge-transfer mechanism.

1. Einleitung	3
2. Thermische Ausdehnung	
2.1 Grundlagen	6
2.2 Kapazitives Dilatometer	8
3. Hochtemperatursupraleiter (HTSL)	
3.1 Grundlagen	9
3.2 Kristallstruktur	11
3.3 Für diese Arbeit verwendete Proben	13
4. Supraleitende Fluktuationen nahe T_c	
4.1 Einführung in kritische Fluktuationen	15
4.2 Fluktuationen bei HTSL	17
4.3 Kritische Fluktuationen in $\tilde{\alpha}(T)$	19
4.4 Ein Auswerteverfahren für kritische Fluktuationen in $\tilde{\alpha}(T)$	
4.4.1 Eine neue Skalierungsgröße für kritische Fluktuationen in $\tilde{\alpha}(T)$	23
4.4.2 Anisotropie und Untergrund	26
4.4.3 Verbreiterung der Übergänge	29
4.5 Dotierungsabhängigkeit der supraleitenden Fluktuationen bei YBCO	32
4.6 Fluktuationen bei BSCCO	48
4.7 Analyse der Dotierungsabhängigkeit der Fluktuationen bei YBCO und BSCCO	52
5. Uniaxiale Druckabhängigkeiten von T_c	
5.1 Einleitung	58
5.2 Indirekte Bestimmung der uniaxialen Druckabhängigkeiten	59
5.3 Auswertung der Anomalien bei YBCO	59
5.4 Angaben zu Sauerstoffgehalt und Ladungsträgerkonzentration	62
5.5 Uniaxiale Druckabhängigkeiten von Y(Ca)BCO	62
5.6 Uniaxiale Dehnungsabhängigkeiten von YBCO	65
5.7 Diskussion der Ergebnisse	65
5.8 Uniaxiale Druckabhängigkeiten von NdBa ₂ Cu ₃ O _y (NdBCO)	70
5.9 Uniaxiale Druckabhängigkeiten von Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _y (BSCCO)	71
6. Zusammenfassung	73

7. Anhang

7.1 Thermische Ausdehnung von YBCO bei tiefen Temperaturen (4 - 25 K)	74
7.2 Thermische Ausdehnung von $\text{La}_2\text{CuO}_{4.03}$	76
7.3 Übersicht der Messungen zu dieser Arbeit	
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	83
$\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	86
$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	87
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	89
7.4 Ergänzende Auswertungen von Fluktuationen in $\tilde{\alpha}(T)$	92
7.5 Numerische Simulationen des anisotropen XY-Modells	96
7.6 Diskussion der Form der Anomalien in $\tilde{\alpha}_a(T)$	97
7.7 Tabellen	100

8. Literatur

103

1. Einleitung

Mit der Entdeckung der Supraleitung an $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ durch Bednorz und Müller [Bed86] rückte 1986 ein neue Klasse von Substanzen in den Mittelpunkt des Interesses in der Festkörperphysik. In den folgenden Jahren wurde Supraleitung in vielen weiteren Verbindungen nachgewiesen, die alle eine charakteristische Schichtstruktur mit CuO_2 -Ebenen aufweisen. Die Schlüsselexperimente der Supraleitung wie der Meissner-Ochsenfeld-Effekt oder die Josephson-Effekte können auch mit diesen sogenannten Hochtemperatursupraleitern (HTSL) demonstriert werden. Die BCS-Theorie [Bar57] beschreibt aber nur das Verhalten klassischer Supraleiter richtig. Im Gegensatz zum dort vorhandenen (isotropen) s-Wellen Ordnungsparameter existieren für den Ordnungsparameter der HTSL Belege für d-Wellen [Kam98, Tsu94] und s-Wellen [Kle96, Sun96] Anteile. Auch die bei BCS wichtige Elektron-Phonon-Kopplung kann bei den HTSL durch den meist fehlenden (Sauerstoff-) Isotopeneffekt [Tsu90] nicht als verantwortliche Wechselwirkung nachgewiesen werden. Einige der in der Literatur diskutierten, widersprüchlichen Modelle für den Paarbindungsmechanismus der HTSL werden in Abschnitt 3.1 angesprochen.

Obwohl mit Hilfe verschiedener Ansätze viele experimentelle Befunde erklärt werden können, existiert eine wirklich erfolgreiche, mikroskopische Theorie der HTSL bisher nicht.

Auf Grund der niedrigen Kohärenzlängen, hohen Übergangstemperaturen, niedrigen Ladungsträgerdichten und zweidimensionalen Strukturmerkmale der HTSL erwartet und beobachtet man in vielen physikalischen Größen wie spezifischer Wärme, elektrischer Leitfähigkeit oder magnetischer Eindringtiefe deutliche Fluktuationen in der Umgebung der supraleitenden Übergangstemperatur T_c . Diese supraleitenden Fluktuationen waren sehr früh Gegenstand von Untersuchungen, da man über die Möglichkeit der Einteilung von Fluktuationen in Universalitätsklassen Informationen über die Kohärenzlängen, die Dimension des Ordnungsparameters und die Dimensionalität eines Systems gewinnen kann.

In der Literatur wurde eine lebhafte Diskussion über die Art der supraleitenden Fluktuationen bei den HTSL geführt. Die entscheidende Frage war, ob es sich um starke (kritische) oder schwache (Gaußsche) Fluktuationen handelt. Die Analyse von Messungen der spezifischen Wärme [Ind91, Sch93, Ove94, Bre95, Rou98] führte zu widersprüchlichen Ergebnissen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das Signal des supraleitenden Übergangs in der spezifischen Wärme nur ca. 5% eines unbekanntem Phononenuntergrunds beträgt. Durch kleine Variationen im Untergrund und in dem für die Auswertung verwendeten Temperaturbereich sind kritische und Gaußsche Fluktuationen fast gleich gut anzupassen, was eine eindeutige Zuordnung erschwert.

Durch die enge thermodynamische Verwandtschaft [Pip66] können spezifische Wärme und thermische Ausdehnung $\tilde{\alpha}(T)$ äquivalent zur Fluktuationsanalyse verwendet werden. Bei optimal dotiertem YBCO ist durch verhältnismäßig große supraleitende Anomalien und durch die geschickte Ausnutzung der Anisotropie in der thermischen Ausdehnung die Auswertung supraleitender Fluktuationen wenig vom Untergrund beeinflusst. In diesem Fall können aus $\tilde{\alpha}(T)$ Typ und Kenngrößen supraleitender Fluktuationen sogar ohne Abzug eines Untergrundes bestimmt werden. Dadurch wird eine klare Antwort auf die Frage nach dem Typ der supraleitenden Fluktuationen möglich: Für optimal dotiertes YBCO werden eindeutig kritische Fluktuationen in der 3D-XY-Universalitätsklasse über einen Bereich von $T_c \pm 10$ K beobachtet [Pas98].

Für die supraleitenden Fluktuationen bei YBCO beobachtet man eine deutliche Dotierungsabhängigkeit [Bre95, Rou98]. Um dies quantitativ zu erfassen, wird ein Verfahren unter Verwendung der Korrelation der für eine Universalitätsklasse charakteristischen universellen Parameter kritischer Exponent α und Amplitudenverhältnis A^+/A^- vorgestellt. Zur Erklärung der Dotierungsabhängigkeit wird der Einfluß der Größe des kritischen Bereichs sowie der Dimensionalität im direkten Vergleich mit numerischen Simulationen eines anisotropen Modells [Ols99] diskutiert. Für BSCCO wird ein deutlich zweidimensionaleres Verhalten als für YBCO gefunden. Ein Verhalten ähnlich einer Bose-Einstein-Kondensation (BEC), wie es von Junod et al. [Jun99] für optimal dotiertes BSCCO vorgeschlagen wurde, kann nicht bestätigt werden.

Bei der Suche nach immer höheren supraleitenden Übergangstemperaturen wurde festgestellt, daß T_c oft durch Anlegen von äußerem Druck gesteigert werden kann. U.a. wurde auf diese Weise bei $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ T_c von 135 K auf den Rekordwert von 164 K (bei 310 kbar) erhöht [Gao94]. Die Wirkung von hydrostatischem Druck auf T_c wird durch die hydrostatische Druckabhängigkeit dT_c/dp_{hyd} beschrieben. Durch die anisotrope Struktur der HTSL sind außerdem die uniaxialen Druckabhängigkeiten dT_c/dp_i ($i = a, b, c$) in Richtung der Kristallachsen von besonderem Interesse. Ein besonders eindrucksvolles Beispiel für die Wirkung uniaxialen Drucks ist die Verdoppelung der kritische Temperatur T_c bei $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ von 25 K auf 49 K [Loc98]. Zusätzlich hofft man aus Messungen der uniaxialen Druckabhängigkeiten von T_c Antworten auf Fragestellungen zu den Mechanismen der HTSL zu erhalten und eine Grundlage zur Überprüfung theoretischer Modelle zu schaffen.

dT_c/dp_i kann man direkt messen [Lud98, Wel92, Wel94], was aber besondere experimentelle Anforderungen bezüglich der Form und der mechanischen Stabilität der Proben stellt. Das Ehrenfest-Theorem [Ehr33] beschreibt den thermodynamischen Zusammenhang zwischen dT_c/dp_i , spezifischer Wärme C_p und thermischer Ausdehnung $\tilde{\alpha}_i$ und bietet so eine Möglichkeit, mit der thermischen Ausdehnung indirekt die Größe der uniaxialen Druckabhängigkeiten zu bestimmen, ohne Druck an die Probe anzulegen. Mit Hilfe dieser Methode wurden für optimal dotiertes, entzwilligtes YBCO erstmals zwei große, konkurrierende Druckabhängigkeiten in der a,b-Ebene beobachtet [Mei91], die sich in Messungen unter hydrostatischem Druck fast aufheben [Sch97].

Die hier vorgestellten Messungen an einem mit ca. 6 x 3 x 2 mm sehr großen, entzwilligten Einkristall (Bezeichnung SRL86), der im entzwilligten Zustand umbeladen wurde, liefern neue Erkenntnisse über die Dotierungsabhängigkeit von dT_c/dp_i . Mit Hilfe eines entzwilligten YCaBCO-Einkristalls wird die bisher bekannte Dotierungsabhängigkeit von dT_c/dp_i weiter in den überdotierten Bereich hinein ausgedehnt. Die erstmals für YBCO über der Dotierung gezeigten uniaxialen Dehnungsabhängigkeiten $dT_c/d\epsilon_i$ weisen auf unerwartete Beiträge zum druckinduzierten Ladungstransfer hin.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

- In Abschnitt 2 werden kurz die Grundlagen der thermischen Ausdehnung und das kapazitive Dilatometer vorgestellt.
- Abschnitt 3 gibt eine knappe Einführung in die Hochtemperatursupraleitung. Anschließend werden die Charakteristiken der Kristallstruktur von YBCO aufgezeigt und die verwendeten Proben vorgestellt.
- Abschnitt 4 zeigt und diskutiert die supraleitenden Fluktuationen in $\tilde{\alpha}(T)$ als Schwerpunktthema dieser Arbeit. Für optimal dotiertes YBCO können ohne Abzug eines Untergrundes eindeutig kritische 3D-XY supraleitende Fluktuationen nachgewiesen werden. Die Fluktuationen sind dotierungsabhängig. Eine Systematik im Zusammenhang mit der Dimensionalität sowie der Größe des kritischen Bereichs wird diskutiert. Abschließend folgt eine Fluktuationsanalyse für BSCCO.
- In Abschnitt 5 werden auf indirektem Weg die uniaxialen Druckabhängigkeiten dT_c/dp_i und die uniaxialen Dehnungsabhängigkeiten $dT_c/d\epsilon_i$ bestimmt. Die Ergebnisse bestätigen und ergänzen die Dotierungsabhängigkeit im bekannten Dotierungsbereich von YBCO und erweitern sie in den überdotierten Bereich hinein.
- Abschnitt 6 gibt eine Zusammenfassung dieser Arbeit.
- Im Anhang werden das Tieftemperaturverhalten von $\tilde{\alpha}(T)$ für YBCO, die thermische Ausdehnung von $\text{La}_2\text{CuO}_{4.03}$, ein Überblick der Messungen von $\tilde{\alpha}(T)$ für alle Proben dieser Arbeit und ergänzende Ergebnisse zu supraleitenden Fluktuationen gezeigt.

2. Thermische Ausdehnung

2.1 Grundlagen

Die thermische Ausdehnung erfaßt die Änderung der Probenlänge L mit der Temperatur T gegenüber einer Bezugstemperatur T_0 :

$$\frac{L(T) - L(T_0)}{L_0(T)} \quad (2.1)$$

Die auf die Probenlänge L normierte Ableitung der Probenlänge L nach der Temperatur T

$$\tilde{\alpha}(T) = \frac{1}{L(T)} \left(\frac{\partial L(T)}{\partial T} \right)_p \quad (2.2)$$

wird als linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient bezeichnet. Die etwas unübliche Bezeichnung $\tilde{\alpha}(T)$ statt $\alpha(T)$ dient zur Unterscheidung vom kritischen Exponenten α in Übereinstimmung mit den Bezeichnungen aus einer früheren Veröffentlichung [Pas98]. Der Volumenausdehnungskoeffizient β ist analog definiert:

$$\beta(T) = \frac{1}{V(T)} \left(\frac{\partial V(T)}{\partial T} \right)_p \quad (2.3)$$

Dabei gilt bei isotropen Systemen $\beta(T) = 3 \cdot \tilde{\alpha}(T)$. Bei anisotropen Systemen ist es interessant, die linearen Ausdehnungskoeffizienten in Richtung der Kristallachsen $\tilde{\alpha}_i(T)$ ($i = a, b, c$) zu bestimmen. Für die in dieser Arbeit untersuchten, orthorhombischen Proben gilt:

$$\beta(T) = \tilde{\alpha}_a(T) + \tilde{\alpha}_b(T) + \tilde{\alpha}_c(T) \quad (2.4)$$

Ist der Zustand des Festkörpers durch eine Zustandsgleichung in den drei Variablen p, V und T in der Form $f(p, V, T) = 0$ gegeben, läßt sich Gl. (2.3) mit den Regeln für die Differentiation vollständiger Differentiale darstellen als:

$$\beta(T) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \kappa_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (2.5)$$

$\kappa_T = -1/V(\partial V/\partial p)_T$ ist die isotherme Kompressibilität. Unter Verwendung des thermodynamischen Potentials $F(T, V)$ (freie Energie) mit den partiellen Ableitungen $(\partial F/\partial T)_V = -S$ und $(\partial F/\partial V)_T = -p$ erhält man:

$$\beta(T) = -\kappa_T \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = -\kappa_T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (2.6)$$

In der sogenannten adiabatischen Näherung sind die Beiträge durch die Subsysteme Gitter, Leitungselektronen, Cooperpaare, etc. entkoppelt und additiv in der Form:

$$\beta(T) = \sum_i \beta_i(T) = \sum_i -\kappa_{T,i} \left(\frac{\partial S_i}{\partial V} \right)_T \quad (2.7)$$

Beiträge zu $\beta(T)$ treten also genau dann auf, wenn bei mindestens einem Subsystem eine **Volumenabhängigkeit der Entropie** vorliegt.

Für die spezifische Wärme bei konstantem Volumen $C_V(T) = a \cdot T^\delta + b \cdot T^\epsilon + \dots$ zeigt die thermische Ausdehnung eine analoge Temperaturabhängigkeit $\beta(T) = c \cdot T^\delta + d \cdot T^\epsilon + \dots$ was unmittelbar aus dem Vergleich von Gl. (2.6) mit $C_V = T(\partial S/\partial T)_p$ einsichtig ist. Insbesondere wird ein elektronischer Beitrag $C_{V,el}(T) \sim T$ und für tiefe Temperaturen ($T \ll \Theta_D$, Θ_D : Debye-temperatur) ein Phononenbeitrag $C_{V,Phonon}(T) \sim T^3$ erwartet. Da für Festkörper in den meisten Fällen $C_V \approx C_p$ gilt, werden im folgenden beide Größen äquivalent verwendet.

Bei Phasenübergängen zweiter Ordnung sind die Anomalien im thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\Delta\tilde{\alpha}(T)$ und in der spezifischen Wärme $\Delta C_p(T)$ über das Ehrenfest-Theorem [Ehr33] thermodynamisch verknüpft:

$$\frac{dT_c}{dp_i} = \frac{\Delta\tilde{\alpha}_i V_m T_c}{\Delta C_p} \quad (i = a,b,c). \quad (2.8)$$

Einen allgemeineren Zusammenhang findet man bei Pippard [Pip66]: Demnach zeigen $\tilde{\alpha}(T)$ und $C_p(T)$ nahe eines Phasenüberganges höherer als erster Ordnung die gleiche Temperaturabhängigkeit. Unter Annahme einer zylindrischen Entropiefläche $S(p,T) = S_c(p) + f(p - (\partial p/\partial T)_c T)$ nahe T_c gilt

$$C_p = \left(\frac{dp}{dT} \right)_c \beta V_m T_c + \text{const.}, \quad (2.9)$$

d.h. der Quotient C_p/β (bzw. $C_p/\tilde{\alpha}_i$) ist nahe des Phasenüberganges konstant. Die mit "c" indizierten Größen sind am Phasenübergang zu bestimmen. Da Gl. (2.9) insbesondere auch für die supraleitenden Fluktuationen gilt, erhält man den Zusammenhang

$$\frac{dT_c}{dp_i} = \frac{A_{\tilde{\alpha}_i}^\pm V_m T_c}{A_{C_p}^\pm}, \quad (2.10)$$

wobei $A_{\tilde{\alpha}_i}^\pm$ und $A_{C_p}^\pm$ die in Abschnitt 4 beschriebenen Amplituden der supraleitenden Fluktuationen am Phasenübergang sind.

Mit Gl. (2.8) lassen sich mit Hilfe der Sprünge $\Delta\tilde{\alpha}_i$ und ΔC_p die uniaxialen Druckabhängigkeiten dT_c/dp_i ($i = a,b,c$) indirekt bestimmen [Mei90]. Alternativ können dazu auch die Fluktuationsamplituden $A_{\tilde{\alpha}_i}^\pm$ und $A_{C_p}^\pm$ unter Verwendung von (2.10) benutzt werden. In beiden Fällen erhält man die Anfangssteigung dT_c/dp_i bei $p = 0$, ohne Druck an die Probe anzulegen. Die zweite Methode wird insbesondere für optimal dotiertes BSCCO angewandt, wo kein Sprung am supraleitenden Phasenübergang zu erkennen ist [Mei96b].

2.2 Kapazitives Dilatometer

Neben optischen Verfahren und Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten bietet die kapazitive Dilatometrie die Möglichkeit, Längenänderungen von Festkörpern unter Variation z.B. der Temperatur zu messen. Durch die gegenüber den anderen Verfahren mit $\Delta L/L_0 \approx 10^{-10}$ (bei einer Probenlänge $L_0(300\text{K}) = 10 \text{ mm}$) um bis zu zwei Größenordnungen höhere Auflösung eignet sich das kapazitive Verfahren besonders gut zur genauen Untersuchung von Phasenübergängen.

Die Messungen zu dieser Arbeit wurden mit Hilfe eines kapazitiven Dilatometers (Abb. 2.1) durchgeführt, das in einem Kryostaten im Bereich 4 - 300 K eingesetzt wird. Eine elektrisch isolierte Kondensatorplatte ist fest mit der Meßzelle verbunden. Eine zweite, bewegliche Platte wird durch Federkraft an die Probe angekoppelt. Die gemessenen Kapazitätsänderungen erlauben die Auflösung von Längenänderungen von $5/100 \text{ \AA}$ bei einem Abstand der Kondensatorplatten von ca. $20 \mu\text{m}$. Die Probe ist dabei einer Federkraft von ca. 0.2 N ausgesetzt, was bei einer Auflagefläche von 1 mm^2 einem (uniaxialen) Druck von ca. 2 bar entspricht. Da nur die relative Längenänderung zwischen Probe und Meßzelle gemessen wird, werden Eichmessungen mit Kupfer und Silizium durchgeführt, um mit Hilfe von Literaturdaten [Kro76] die Absolutwerte für die thermische Ausdehnung der Proben zu erhalten. Zur Steuerung des Meßablaufes und zur Datenerfassung wird ein Computer eingesetzt. Die Meßdaten wurden - soweit nicht anders angegeben - kontinuierlich während des elektronisch geregelten Aufheizens mit ca. 15 mK/s (54 K/h) aufgenommen. Der Abstand der Meßpunkte beträgt dabei ca. $160 - 180 \text{ mK}$. Zur Untersuchung der Fluktuationen wurden teilweise bei einer Heizrate von 5 mK/s alle 20 mK Daten aufgenommen. Alle Messungen wurden ohne äußeres Magnetfeld durchgeführt. Die verwendete Apparatur basiert auf der von Pott und Schefzyk [Pot83] beschriebenen Konstruktion mit einer modifizierten Kapazitätsmessung [Gug93, Mei91].

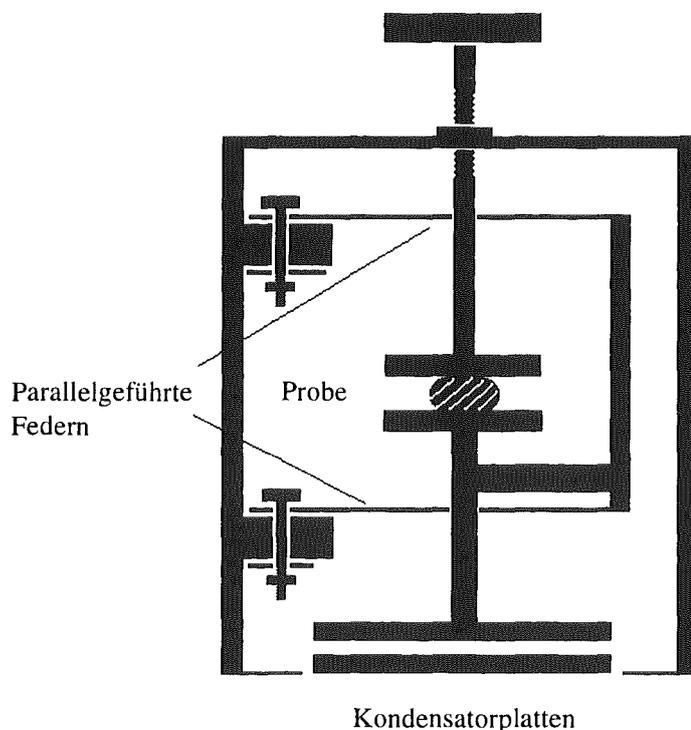


Abb. 2.1: Schema des Dilatometers.

3. Hochtemperatursupraleiter

3.1 Grundlagen

Nach $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [Bed86] wurde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ als erste supraleitende Verbindung mit einem $T_{c,\text{max}}(p = 0) \approx 93 \text{ K}$ oberhalb des Siedepunkts von flüssigem Stickstoff bei 77 K entdeckt [Wu87] und ist der bisher am häufigsten untersuchte HTSL. Es folgten viele weitere Verbindungen, wobei die oft variable Stöchiometrie eine Vielzahl stabiler Konfigurationen mit verschiedenen Dotierungen (Ladungsträgerkonzentrationen) erlaubt.

Das allgemeine Phasendiagramm der HTSL (Abb. 3.1) zeigt, daß die physikalischen Eigenschaften stark dotierungsabhängig sind. Demnach findet man bei sehr niedrigen Dotierungen einen antiferromagnetischen Isolator (AF). Mit zunehmender Dotierung tritt Supraleitung (SL) auf. Oberhalb von T_c findet man u.a. in winkelaufgelöster Elektronenspektroskopie (ARPES) [Din97, Loe96, Har97], elektrischer Leitfähigkeit [Buc93, Ito93], spezifischer Wärme [Lor94] und Tunnelspektroskopie [Ren98] eine starke aber unvollständige Unterdrückung von Anregungen niedriger Energie, das sogenannte "Pseudogap". Der Ursprung des Pseudogaps ist bis heute unklar, es sind aber Zusammenhänge mit der supraleitenden Energielücke vorhanden, wie z.B. die analogen Symmetrieeigenschaften oder die Skalierung der Breite des Pseudogaps (im überdotierten Bereich) mit T_c [Ido99, Sch99a]. Für unterdotierte Proben werden im Bereich des Pseudogaps oberhalb von T_c bereits Ladungsträgerpaare vermutet [Ran97], die aber erst bei T_c phasenkohärent werden [Eme95]. Für stark überdotierte Proben fällt die Grenze der Nachweisbarkeit des Pseudogaps mit T_c zusammen, bis bei weiterer Dotierung auch T_c verschwindet und das System sich wie ein normales Metall verhält.

Bei vielen HTSL besteht ein bekannter Zusammenhang zwischen der Dotierung und dem Sauerstoffgehalt der Probe, der oft relativ einfach durch Tempern in einer definierten Sauerstoffatmosphäre ("Umbeladung") geändert werden kann [Lin89]. Von dieser Möglichkeit, das Phasendiagramm (Abb. 3.1) mit ein und derselben Probe zumindest teilweise zu durchlaufen, wurde in dieser Arbeit ebenfalls Gebrauch gemacht.

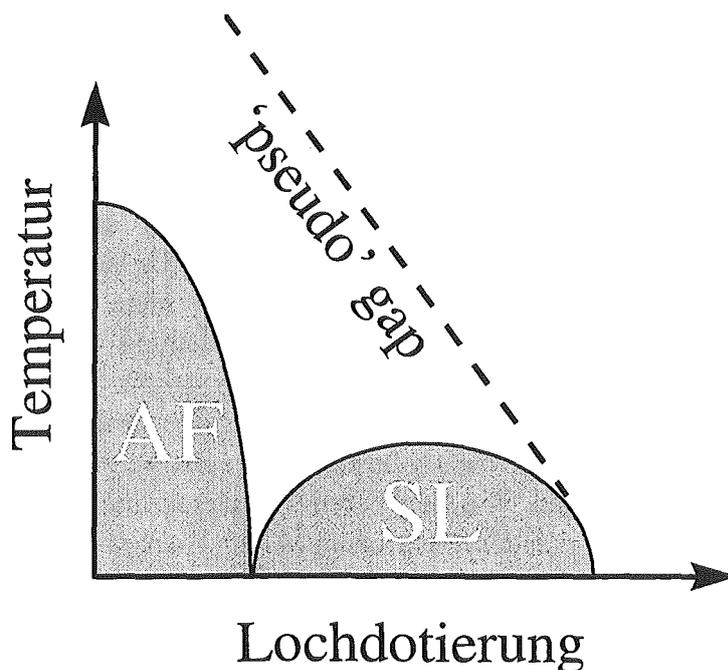


Abb. 3.1: Allgemeines Phasendiagramm für HTSL.

Nach Tallon [Tal95] kann die Dotierungsabhängigkeit von T_c in Abb. 3.1 durch eine für alle lochdotierten HTSL universelle Formel beschrieben werden:

$$T_c = T_{c,max} (1 - a (n_h - n_{opt})^2), \quad a = 82.6, n_{opt} = 0.16 \quad (3.1)$$

Danach hängt $T_c/T_{c,max}$ für HTSL nur von der Lochkonzentration n_h im Bezug auf die optimale Dotierung n_{opt} ab. Für $T_{c,max} = T_c(n_{opt})$ ist das maximal erreichbare T_c unter Variation des Sauerstoffgehaltes einzusetzen. Der Bereich links von $T_{c,max}$ wird als unterdotierter Bereich bezeichnet, rechts von $T_{c,max}$ ist die Probe überdotiert.

Für die HTSL können für die Supraleitung charakteristische Eigenschaften wie die Flußquantisierung und die Josephson-Effekte demonstriert werden. Die HTSL verhalten sich dabei wie extreme Supraleiter zweiter Art (Supraleiter, bei denen magnetischer Fluß in kleinen Portionen, sog. Flußschläuchen oder Vortices, eindringen kann). Es handelt sich also um echte Supraleitung und nicht nur um eine um Größenordnungen reduzierte Leitfähigkeit, beispielsweise durch einen strukturellen Übergang.

Die BCS-Theorie [Bar57] liefert eine mikroskopische Beschreibung für klassische Supraleiter, die alle die folgenden Eigenschaften gemeinsam haben: Die Ladungsträger sind gepaarte Elektronen, sogenannte Cooperpaare [Coo56]. Die Elektron-Phonon-Kopplung ermöglicht gebundene Zustände. Die Bindungsenergie äußert sich in einer Energielücke im Anregungsspektrum der Quasiteilchen. Die Energielücke wurde experimentell bestätigt, wie auch der bei einem solchen Kopplungsmechanismus zu erwartende Isotopeneffekt. Es handelt sich um einen isotropen s-Wellen-Ordnungsparameter.

Aus Halleffektmessungen [Ito93] weiß man, daß bei den HTSL entweder Paare positiver Ladungsträger ("Lochpaare") oder Elektronenpaare auftreten können. Die in dieser Arbeit untersuchten HTSL haben alle positive, supraleitende Ladungsträger. Für Elektronenpaare als supraleitende Ladungsträger muß das Phasendiagramm in Abb. 3.1 an der Temperaturachse nach links gespiegelt werden. Es wird vermutet, daß ein Ordnungsparameter mit d-Wellen Charakter vorliegt, der in experimentell eindrucksvollen Trikristall-Experimenten nachgewiesen werden konnte [Tsu94] und auch in der magnetischen Eindringtiefe beobachtet wird [Kam98]. Messungen des Tunneleffektes in c-Richtung an YBCO legen aber auch einen zusätzlichen, möglicherweise anisotropen s-Wellen Anteil nahe [Kle96, Sun96]. Aus Symmetrieüberlegungen heraus ist nach [Ann96] bei orthorhombischer Struktur, die bei YBCO vorliegt (siehe Abschnitt 3.2), ein gemischter Ordnungsparameter wahrscheinlich.

Die für die Supraleitung verantwortliche Wechselwirkung ist bei den HTSL bis heute unbekannt. Die Elektron-Phonon-Kopplung kann auf Grund des meist fehlenden (Sauerstoff-) Isotopeneffekts [Tsu90] für die HTSL nicht nachgewiesen werden.

Als Paarbindungsmechanismus für d-Wellen Supraleitung kommen kurzreichweitige antiferromagnetische Spinfluktuationen [Cox95, Len92, Mon92, Mon94, Pao94, Wer91] in Frage, die auch im supraleitenden Zustand noch beobachtet werden können [Ham89]. Pines [Pin97] faßte dies zum Modell der "nearly antiferromagnetic Fermi liquids" (NAFL) zusammen. Aber auch Abweichungen von der Fermi-Flüssigkeit hin zur Luttinger-Flüssigkeit (eindimensionales, wechselwirkendes Elektronengas) im Grenzfall starker Kopplung stehen zur Debatte [Cla94]. Diese Abweichungen sollen nach Castellani et al. [Cas97] durch die Nähe zu einem im Zusammenhang mit Ladungsdichtewellen stehenden "quantum-critical-point" induziert werden. Anderson [And95] ordnet den Ursprung der Paarbindungsenergie

einer Josephson-Kopplung in c-Richtung zwischen Schichten von zweidimensionalen Luttinger-Flüssigkeiten mit vom Spin getrennter Ladung zu.

Nach Nozières et al. [Noz85] beinhaltet die BCS-Theorie die Bose-Einstein-Kondensation als Grenzfall starker Kopplung ("strong-coupling-limit"), d.h. der Übergang von "k-space-pairing" zu "real-space-pairing" durch eine starke Kopplung der supraleitenden Ladungsträgerpaare. Es wird argumentiert, daß HTSL Eigenschaften eines Bose-Kondensates zeigen, die für alle HTSL sehr ähnlich sind [Pis94, Sch93a, Uem91]. Ein weiterer, auf BCS aufbauender Ansatz beschreibt ein auf Grund geringer Ladungsträgerdichten durch starke, klassische Phasenfluktuationen gestörtes Molekularfeldverhalten [Eme95]. Dieses Modell wird in der Diskussion der supraleitenden Fluktuationen in Abschnitt 4.7 wieder auftauchen. Andere Erweiterungen des BCS-Szenarios nehmen eine van-Hove-Singularität in der Zustandsdichte nahe der Fermi-Energie an [Tsu90].

Das SO(5)-Konzept von Zhang [Zha97] liefert Antiferromagnetismus und Supraleitung der HTSL als die natürlichen, physikalischen Konsequenzen eines fünfdimensionalen "Superspins". Eine Spinflüssigkeit kondensiert demnach entweder zu Triplet-Anregungen (AF) oder zu Lochpaaren (SL) [Han98]. Beide Zustände können durch eine Rotation ineinander übergeführt werden. In diesem phänomenologischen Modell erhält man reine d-Wellen Supraleitung.

Wieder andere Modelle schreiben Sauerstoffatomen in HTSL außer der Bereitstellung von Ladungsträgern auch noch die Beteiligung an einer indirekten Austauschwechselwirkung zu, die für die Paarbindung verantwortlich sein soll [Jan92].

Sogenannte "Tunneling-Units" als Paarbindungsmechanismus [Sim96] werden in Abschnitt 5.7 im Zusammenhang mit uniaxialen Druckabhängigkeiten vorgestellt.

Alexandrov [Ale98] beschreibt HTSL als dotierte Halbleiter, wobei die Supraleitung durch ein Bose-Kondensat von Bipolaronen getragen wird.

All diese Modelle können manche experimentellen Befunde erklären, bisher hat sich aber noch kein Modell als wirklich erfolgreich herauskristallisiert. Zur Zeit kann noch nicht von einer mikroskopischen Theorie für die HTSL vergleichbar der BCS-Theorie für die klassischen Supraleiter gesprochen werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit bezüglich der Druckabhängigkeiten von T_c und der supraleitenden Fluktuationen sollen weitere experimentelle Anhaltspunkte für eine Theorie der HTSL beitragen.

3.2 Kristallstruktur

Abb. 3.2 zeigt die Kristallstruktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO). YBCO und ähnliche Strukturen, bei denen das Y durch Seltene Erden (SE) ersetzt ist, werden manchmal unter dem Sammelbegriff SE-123 zusammengefaßt. Die Cu2-O2-O3-Ebenen sind für alle HTSL typisch. HTSL können eine, zwei oder drei dieser Ebenen besitzen. Man beobachtet, daß bei HTSL-Verbindungen aus den gleichen Elementen T_c in der Regel mit der Anzahl der Ebenen anwächst [Gao94]. Über deren zentrale Bedeutung für die Supraleitung besteht weitgehend Einigkeit. Die SE-123 haben zwei CuO_2 -Ebenen, die durch Y^{3+} oder Seltene Erden getrennt sind (bei Pr-123 wird keine Supraleitung beobachtet). Statt dessen kann zwischen den CuO_2 -Ebenen aber auch das größere Ca^{2+} -Ion teilweise substituiert werden, wobei ein zusätzlicher (Loch-)Ladungsträger in den Ebenen entsteht [Mer98]. Die beiden Ebenen sind durch Bariumatome und die sogenannten Apex-Sauerstoffe O4 von den Cu1-O1-Ketten (Abb. 3.3) getrennt.

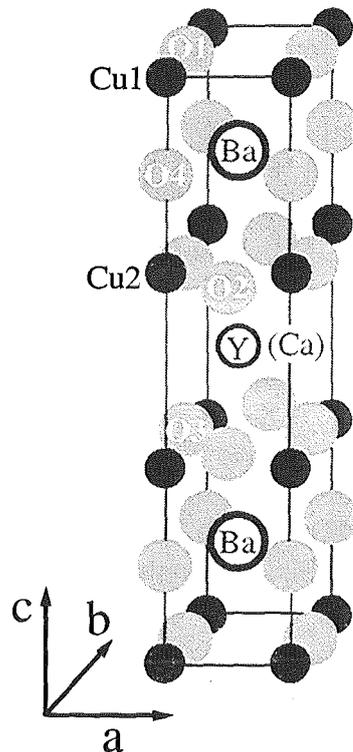


Abb. 3.2: Kristallstruktur von YBCO.

Durch Tempern von YBCO in einer definierten Sauerstoffatmosphäre kann die Sauerstoffdotierung O_1 in den Ketten und damit die Ladungsträgerkonzentration geändert werden [Lin89, Tal95]. Auf diese Weise können an derselben Probe verschiedene supraleitende Zustände untersucht werden. Dabei ist der Betrag des Ladungstransfers sehr von der Anordnung der Sauerstoffatome innerhalb der Ketten abhängig. Freie Ladungsträger werden nämlich nur dann erzeugt, wenn die Bindungen der benachbarten Cu1 Atome schon abgesättigt sind (Abb. 3.4) [Vea91]. Die CuO-Ketten können regelmäßig zueinander zu Überstrukturen angeordnet sein, von denen einige in Abb. 3.3 gezeigt sind. Wenn jeweils die N-te Kette leer ist, wird die Konfiguration als "Ortho-N-Phase" ($N = 2, 3, \dots$) bezeichnet, während bei "Ortho-1" jede Kette besetzt ist. Das Phasendiagramm dieser Sauerstoffordnungsphasen ist noch unvollständig und Gegenstand der aktuellen HTSL-Forschung [And99].

Bei $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (NdBCO) ist gegenüber $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ lediglich Y^{3+} ($r_{\text{Ion}} = 0.99 \text{ \AA}$) durch das größere Nd^{3+} ($r_{\text{Ion}} = 1.1 \text{ \AA}$) ersetzt. Bereits 1989 wurde ein Zusammenhang zwischen T_c und dem Ionenradius des SE-Ions bei konstantem Sauerstoffgehalt y im unterdotierten Bereich beobachtet [Vea89]. Dies kann inzwischen über die Sauerstoffordnung erklärt werden, die bei kleineren Ionenradien stärker ausgeprägt ist und nach [Vea91] bei gleichem y eine höhere Ladungsträgerkonzentration erzeugt. Dies belegen entsprechende Untersuchungen der mittleren Kettenlänge an SE-123 von Lütgemeier et al. [Lüt96a, Lüt96b] mit Hilfe von Kernquadrupolresonanz.

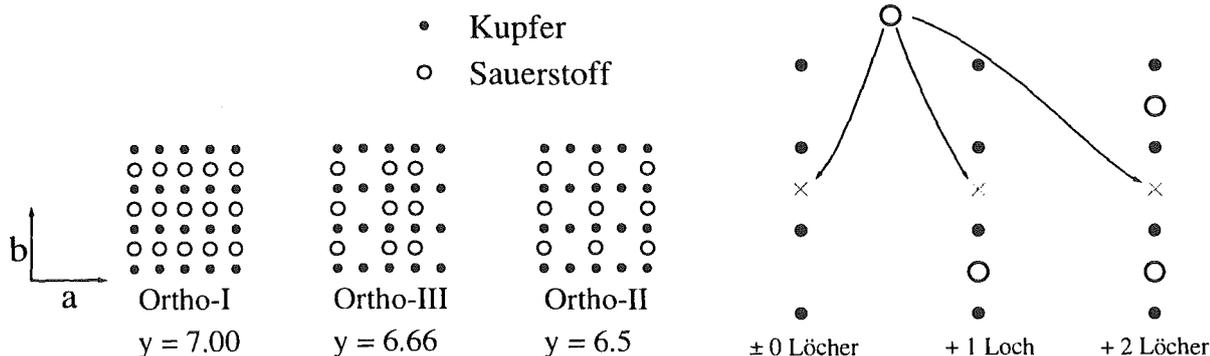


Abb. 3.3: Sauerstoffketten bei YBCO für ideale Kettenordnung.

Abb. 3.4: Erzeugung von Ladungsträgern durch Sauerstoffdotierung der Ketten. Die Anzahl der erzeugten Löcher hängt von der Umgebung ab [Vea91].

Im Modell der abnehmenden Sauerstoffordnung bzw. stärkeren Fragmentierung der CuO_2 -Ketten mit wachsendem Ionenradius kann man auch die bei der Dotierung von YBCO mit dem größeren Ca ($r_{\text{ion}} = 1.05 \text{ \AA}$) auftretenden Effekte, wie das schwächer ausgeprägte 60 K Plateau bei YCaBCO und das abgeflachte Maximum in dT_c/dp_{hyd} bei zunehmendem Ca-Gehalt [Sch97], verstehen. Daß die Ladungsverteilung aber außerdem auch noch eine Rolle spielt, zeigt sich am niedrigeren, maximal erreichbaren T_c von YCaBCO gegenüber YBCO mit steigender Substitution des Y^{3+} durch Ca^{2+} [Hor98, Sch97, Tal95].

Eine weitere charakteristische Eigenschaft der Kristallstruktur von SE-123 ist die Zwillingsbildung. Darunter versteht man, daß sich in einem makroskopischen (Ein-)Kristall Bereiche mit verschiedenen Hauptachsenrichtungen abwechseln. Dies wird durch die oft recht genauen Proportionen der Einheitszelle von $a \approx b \approx c/3$ begünstigt. Bei Y(Ca)BCO tritt eine Verzwillingung der a- und b-Richtung unterhalb des tetragonal-orthorhombischen Übergangs auf. Für die Messung uniaxialer Eigenschaften wird die Verzwillingung verhindert, indem während geeigneten Temperns eine Vorzugsrichtung durch mechanischen Druck vorgegeben wird [Sch89, Vor93]. Für NdbCO standen bisher keine zwillingsfreien Proben in ausreichender Größe zur Verfügung. Hier kann abhängig von den Wachstumsbedingungen sogar eine zusätzliche a,c-Verzwillingung als Wachstumsfehler auftreten.

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ hat zwei, $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ eine CuO_2 -Ebene. In beiden Fällen sind jedoch keine CuO -Ketten vorhanden, diese sind eine Besonderheit von SE-123 mit orthorhombischer Struktur. Für $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ tritt intrinsisch keine Verzwillingung auf, während $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ wie YBCO in a,b-Richtung verzwillingt.

3.3 Für diese Arbeit verwendete Proben

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

Die entzwilligten YBCO-Einkristalle von A.I. Rykov¹ und S. Tajima¹ (Probenbezeichnungen beginnen mit "SRL") standen mir durch die freundliche Vermittlung von Herrn Prof. Wühl für Messungen und Umdotierung zur Verfügung. Die Proben zeichnen sich durch Ihre Größe von mehreren Millimetern in allen drei Achsenrichtungen (vgl. Tabelle 7.a im Anhang)

¹ Superconductivity Research Laboratory, International Superconductivity Technology Center, Tokyo, Japan.

bei sehr kleinen Übergangsbreiten von $\Delta T_c \approx \pm 0.15$ K (bei optimaler Dotierung) aus. In Untersuchungen mit inelastischer Neutronenstreuung durch **P. Schweiss**¹ wurden Restzwillinge < 1% gefunden. In Messungen mit EDX (Energy Dispersive X-ray diffraction) durch **B. Obst**² wurden innerhalb der experimentellen Auflösung (Gewichtsanteil < 0.1 %) keine Verunreinigungen gefunden.

Zur Variation des Sauerstoffgehaltes des SRL86-Kristalls wurde ein Beladungssofen aufgebaut. Grundlage für den Zusammenhang $y(p,T)$ ist die Arbeit von Lindemer et al. [Lin89]. Als feste Beladungstemperatur wurde 450°C gewählt. Damit sind Beladungszeiten von 5-10 Tagen möglich, ohne bei Dotierungen bis hinunter zu $y \approx 6.75$ eine Verzwilligung der Einkristalle zu riskieren. Alle Beladungen erfolgten mit reinem Sauerstoff, dabei wurde der Druck variiert. Für $y = 7.0$ wurde eine Hochdruckbeladung in einer speziellen Apparatur durchgeführt. Es ist bemerkenswert, daß die Proben nach den Umbeladungen zwillingsfrei blieben. Dies wurde überprüft, indem mit $y \approx 6.93$ der ursprüngliche Sauerstoffgehalt von $y \approx 6.95$ nach drei niedrigeren Dotierungen fast wieder reproduziert wurde. Die uniaxialen Messungen ergaben die für diese Dotierung erwartete Anisotropie (vgl. Abschnitt 7.3).

$Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_y$

M. Kläser³ stellte die Ca-dotierten, entzwilligten YCaBCO-Proben her [Klä98]. Untersuchungen mit polarisiertem Licht zeigten Restzwillinge, so daß möglicherweise nicht alle Daten die volle Anisotropie in der a,b-Ebene wiedergeben. Da bis auf einen Fall die größte Achse immer kleiner als 1mm ist, zeigen die Daten für YCaBCO eine größere Streuung als für reines YBCO.

$NdBa_2Cu_3O_y$

Von **T. Wolf**² stammen die verzwilligten NdBCO-Einkristalle mit der Bezeichnung WAX133. Diese Proben wiesen ca. 10% Y auf dem Nd-Platz auf (Y-stabilisierte Tiegel). Messungen von **P. Schweiss**¹ ergaben, daß das ideale Verhältnis 1:2:3 vorlag [Sch99b]. Weitere, verzwilligte NdBCO- und YBCO-Einkristalle wurden von **A. Erb**⁴ in Y-freien BaZrO₃-Tiegeln gezogen. Eine chemische Analyse der NdBCO-Kristalle nach den Messungen ergab einen Nd-Überschuß, der auf den Ba-Plätzen saß [Erb99]. Vergleichende Untersuchungen mit EDX von **B. Obst**² ergaben keinen Unterschied an Ba-Fehlbesetzung zu den WAX133-Proben, im Widerspruch zu den oben erwähnten Messungen mit Neutronenstreuung und chemischer Analyse.

$Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$

Die BSCCO-Proben stammen von **B. Revaz**⁴ aus der Gruppe um **A. Junod**⁴. Messungen erfolgten an einer überdotierten Probe und bereits früher [Mei96b] bei optimaler Dotierung.

Weitere Details zu den Proben sind im Anhang in Tabelle 7.a zusammengefaßt.

¹ Institut für Festkörperphysik, Forschungszentrum Karlsruhe.

² Institut für Technische Physik, Forschungszentrum Karlsruhe.

³ Kristall- und Materiallabor der Universität Karlsruhe, jetzt am Institut für Festkörperphysik, Forschungszentrum Karlsruhe.

⁴ Universität Genf.

4. Supraleitende Fluktuationen nahe T_c

4.1 Einführung in kritische Fluktuationen

Aus der Analyse von kritischen Fluktuationen lassen sich Informationen über die Dimensionalität des Systems und des Ordnungsparameters, die Kohärenzlängen und die Reichweite der Wechselwirkung gewinnen, ohne daß mikroskopische Details bekannt sein müssen. Da sich für die HTSL noch keine mikroskopische Theorie durchgesetzt hat (vgl. Abschnitt 3.1), sind hier solche Untersuchungen folglich von besonderem Interesse.

Die Beobachtung kritischer Fluktuationen bei HTSL wird durch die relativ hohen Übergangstemperaturen, niedrigen Kohärenzlängen, niedrigen Ladungsträgerdichten und die reduzierte Dimensionalität begünstigt. Eine Abschätzung für den Bereich um T_c herum, in dem kritische Fluktuationen zu beobachten sind, gibt das **Ginzburg-Kriterium** an. Danach beobachtet man **keine** kritischen Fluktuationen solange

$$|1-T/T_c| \gg \tau_{\text{Ginzburg}} = 0.5 [kT_c / H_c^2(0) \xi_{\text{GL}}^3(0)]^2.$$

Der Unterschied zwischen klassischen SL und HTSL ergibt sich dabei im wesentlichen auf Grund der geringeren Kohärenzlängen ξ_{GL} der HTSL:

$$\begin{array}{ll} \text{Nb} & \tau_{\text{Ginzburg}} \approx 10^{-11} \quad |T-T_c| \leq 10^{-10} \text{K}, \\ \text{YBCO} & \tau_{\text{Ginzburg}} \approx 10^{-2} \quad |T-T_c| \leq 1 \text{K}. \end{array}$$

Phasenübergänge in Festkörpern erfahren auch für die reinsten Proben immer eine Verbreiterung durch innere Spannungen, die größer ist als der kritische Bereich bei klassischen SL. Daher kann dort der (vorhandene) kritische Bereich (im sauberen Massivproben) auch dann nicht beobachtet werden, wenn man die erforderliche Temperaturlösung experimentell realisieren könnte. Dagegen läßt die Abschätzung für die HTSL auf einen experimentell zugänglichen kritischen Bereich hoffen [Fis91, Ram97, Rou98]. Der führende singuläre Term könnte aber für optimal dotiertes YBCO nur in einem Bereich von ca. $|T-T_c| < 0.5 \text{K}$ noch groß genug für eine Beobachtung sein [Fis91].

Im kritischen Bereich sind unabhängig von der Art des physikalischen Systems und der Wechselwirkungen die Fluktuationen in vielen physikalischen Meßgrößen nahe T_c allein durch das Divergieren einer charakteristischen Korrelationslänge ξ bestimmt. Für seine umfassenden Arbeiten zu diesem unter dem Begriff Renormierungsgruppentheorie [Wil71] behandelten Phänomen wurde Kenneth G. Wilson 1982 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Da ξ und ξ_{GL} in der jeweiligen Theorie beschreiben, über welche Distanzen die Systemvariablen variieren, ist für die Supraleitung $\xi = \xi_{\text{GL}}$ eine sinnvolle Zuordnung. Nach Wilson erwartet man für die spezifische Wärme C_p und folglich über die in der Nähe von Phasenübergängen gültige Pippard-Beziehung (2.9) auch für die thermische Ausdehnung $\tilde{\alpha}(T)$ nahe ober- und unterhalb von T_c ein Verhalten gemäß einem einfachen Potenzgesetz:

$$\tilde{\alpha}(t^\pm) = \frac{A^\pm}{\alpha} |t|^{-\alpha} + C^\pm \quad \text{mit } t = 1-T/T_c \text{ und den Konstanten } C^+ = C^-. \quad (4.1)$$

Die Werte des **kritischen Exponenten α** und des **Amplitudenverhältnisses A^+/A^-** sind ausschließlich durch

die Dimension des Systems und
die Dimension des Ordnungsparameters

bestimmt, wobei durch eine kurze Reichweite der verantwortlichen Wechselwirkung der kritische Bereich vergrößert wird. Auf der Grundlage der Dimensionalität des Systems und des Ordnungsparameters erfolgt die Einteilung kritischer Fluktuationen in sogenannte **Universalitätsklassen**. Universalität beinhaltet insbesondere, daß man zur Bestimmung der universellen Größen α und A^+/A^- die einfachsten Modelle verwenden kann, da physikalische Details im kritischen Bereich nicht wichtig sind. Magnetische Modelle mit nächster-Nachbar-Wechselwirkung sind sehr einfach zu berechnen, die daraus bestimmten Werte für α und A^+/A^- sind tabelliert. Der Ursprung im Magnetismus erklärt die übliche Bezeichnung der Dimensionalität des Ordnungsparameters mit Ising für 1D-, XY für 2D- und Heisenberg für 3D-Ordnungsparameter auch für Systeme, die nichts mit Magnetismus zu tun haben. Einige Beispiele solcher Ordnungsparameter zeigt Tabelle 4.a nach [Kad67]*. Neben dem Exponenten α für die spezifische Wärme gibt es noch weitere Exponenten für andere physikalische Größen, bei denen Fluktuationen beobachtet werden können (Tabelle 4.b).

Tabelle 4.a

Übergang	Ordnungsparameter
Gas-Flüssigkeit	$\rho - \rho_c$
Ferromagnet	Magnetisierung $\langle M \rangle$
Antiferromagnet	Magnetisierung der Untergitter
Isingmodell	Mittelwert der Spinorientierung $\langle \sigma_r \rangle$
Supraleiter	z.B. komplexe Energielücke Δ
Superflüssigkeit	Wellenfunktion des Kondensates $\langle \psi \rangle$
Ferroelektrikum	Gitterpolarisierung
Phasenseparation	Konzentration

Tabelle 4.b

Fluktuierende Größe	kritischer Exponent
Ordnungsparameter	β ($H = 0, T < T_c$)
Korrelationslänge ξ	ν
Suszeptibilität χ	γ
Spezifische Wärme C_p	α ($H = 0$)
Oberflächenspannung	μ ($\rho = \rho_c, T < T_c$)

Einen sehr schönen experimentellen Beleg der Gültigkeit des Exponenten α der spezifischen Wärme für die thermische Ausdehnung ist in der Arbeit von Mueller et al. [Mue75] für Helium gezeigt. Die thermodynamischen Grundlagen dazu findet man bei Pippard [Pip66].

* Eine übersichtliche und verständliche Einführung in dieses Gebiet liefert z.B. Kadanoff et al. [Kad67]. Dort sind die Grundideen der Skalenhypothese sowie theoretische und experimentelle Ergebnisse für die verschiedensten Arten von Phasenübergängen dargestellt.

4.2 Fluktuationen bei HTSL

Abb. 4.1 zeigt eine schematische Übersicht für das Aussehen der Anomalien in der spezifischen Wärme bei Phasenübergängen 2. Ordnung. Die erste Abweichung vom Ginzburg-Landau-Molekularfeldverhalten ohne Fluktuationen ("Sägezahnform" in Abb. 4.1 ganz links) wird durch sogenannte Gaußsche Fluktuationen beschrieben. Dieser Typ von Fluktuationen läßt sich aus den Ginzburg-Landau-Gleichungen bei Berücksichtigung höherer Ordnungen gewinnen, wenn man kleine Störungen zuläßt [Sch99a]. Mit abnehmender Reichweite der Wechselwirkung von links nach rechts treten offensichtlich immer deutlichere Fluktuationen auf. Für den Übergang (Crossover) zu kritischem Verhalten gibt es noch keine theoretische Beschreibung. Eventuell spielen dabei auch nichtuniverselle Systemeigenschaften eine Rolle.

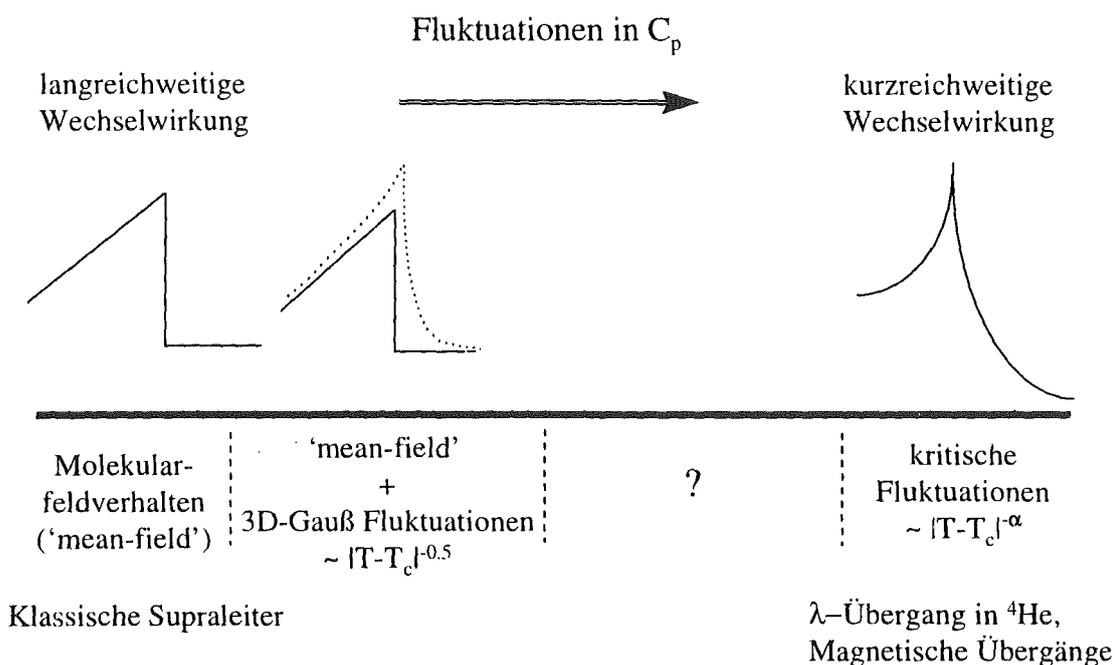


Abb. 4.1: Anomalien in C_p bei T_c in Abhängigkeit von der Reichweite der Wechselwirkung (schematisch). Das Fragezeichen deutet an, daß es für das (eventuell von nichtuniversellen Systemeigenschaften beeinflusste) Crossover Gauß \leftrightarrow kritisch noch keine theoretische Beschreibung gibt.

Ziel ist es herauszufinden, ob die Form der Anomalien bei YBCO (Abb. 4.2) besser durch einen 'mean-field'-Sprung mit schwachen (Gaußschen) Fluktuationen (und einem unsichtbaren weil zu kleinen kritischen Bereich) oder durch starke, kritische Fluktuationen über einen experimentell sichtbaren Bereich um T_c beschrieben wird. Die Unterscheidung beruht auf der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit beider Arten von Fluktuationen. Dabei wird ein Übergehen kritischer Fluktuationen in Gaußsche Fluktuationen bei größerem Abstand von T_c erwartet. Die Fragestellungen lauten daher:

1. Sind die beobachteten Fluktuationen wirklich noch kritische Fluktuationen ?
2. Wenn ja, wie groß ist der kritische Bereich ?

Diese Fragen waren bereits früh mit Hilfe von Messungen der spezifischen Wärme untersucht worden, was Anlaß zu einer über viele Jahre kontroversen Diskussion über den Typ der Fluktuationen bei YBCO gab [Ind88, Ind91, Sch93, Ove94, Bre95, Rou98]. Dazu muß man wissen, daß die supraleitende Anomalie in der spezifischen Wärme für YBCO höchstens 5% des Untergrunds beträgt (Abb. 4.3(b)). Dieser unbekanntes Untergrund liefert

einen zusätzlichen Freiheitsgrad, was die Auswertung erschwert. Gaußsche und kritische Fluktuationen können mit geringen Abweichungen in diesem Untergrund fast gleich gut angepaßt werden. Die Fits für kritische Fluktuationen liefern etwas kleinere Fehlerquadrate.

In Messungen der magnetischen Eindringtiefe $\lambda(T)$ (für $T < T_c$) ist die Untergrundproblematik dagegen praktisch vernachlässigbar. Die Ergebnisse hängen aber noch von der Wahl des $\lambda(T = 0 \text{ K})$ ab, das mit anderen Methoden (z.B. μSR) ermittelt werden muß. Die widersprüchlichen Ergebnisse aus $\lambda(T)$ reichen von 3D-XY-Verhalten [Kam94, Kam98] über 2D-Gauß-Fluktuationen [Buz94] bis hin zu Molekularfeldverhalten [Sri98].

Trotzdem besteht heute weitgehend Einigkeit darüber, daß bei optimal dotiertem YBCO kritische Fluktuationen beobachtet werden. Eine Übersicht experimenteller Belege für kritisches Verhalten bei HTSL findet man bei [Sch99a].

Im folgenden Abschnitt soll dargestellt werden, wie aus der thermischen Ausdehnung für optimal dotiertes YBCO eindeutig kritisches Verhalten bestätigt werden kann. Erstmals können die universellen Skalierungsgrößen abgeschätzt werden.

In den nachfolgenden Abschnitten wird eine genauere Analyse unter Verwendung der Korrelation von α und A^+/A^- vorgestellt. Im Anschluß wird die dabei sichtbar werdende Dotierungsabhängigkeit der Eigenschaften der Fluktuationen bei YBCO und ihre möglichen Ursachen diskutiert.

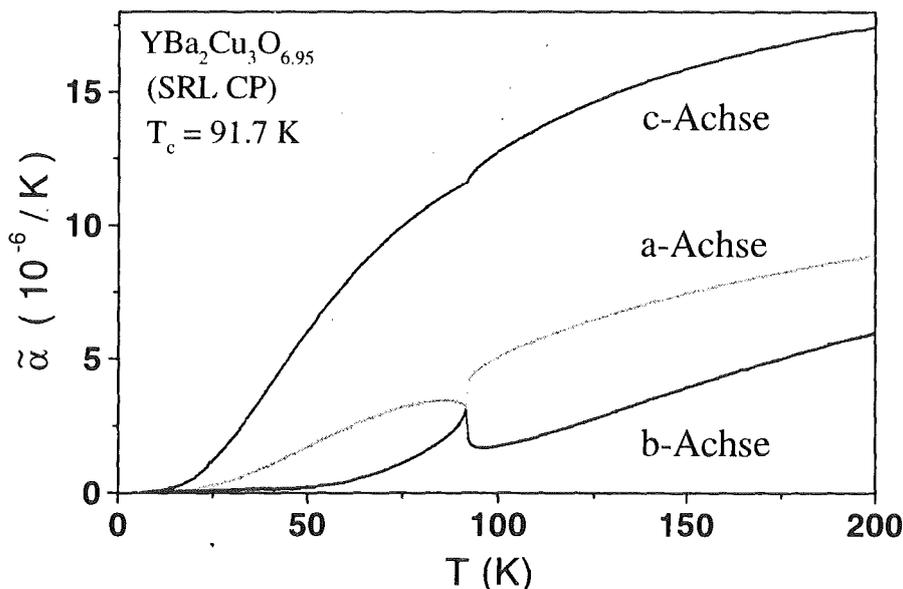


Abb. 4.2: $\tilde{\alpha}(T)$ für entwilligtes YBCO ($y \approx 6.95$). $\tilde{\alpha}(T)$ zeigt ein stark anisotropes Verhalten zwischen c-Richtung und der a,b-Ebene. Auch innerhalb der a,b-Ebene findet man eine ausgeprägte Anisotropie, insbesondere auch für die großen Anomalien bei T_c mit deutlich sichtbaren Fluktuationen. In c-Richtung ist eine kleine, negative Anomalie bei T_c vorhanden.

Durch die gegenüber YBCO mehr zweidimensionalen Eigenschaften sollten bei BSCCO die Fluktuationen noch wichtiger werden. Dies findet man für optimal dotiertes BSCCO bestätigt, wo kein Molekularfeldsprung in $\tilde{\alpha}(T)$ bei T_c zu erkennen ist. Stattdessen kann der Phasenübergang sehr gut durch symmetrische, logarithmische Fluktuationen beschrieben werden [Jun94, Mei96b], wobei von [Jun99] in einer späteren Analyse dagegen ein Verhalten ähnlich einer Bose-Einstein-Kondensation vorgeschlagen wird. Abschnitt 4.6 greift diese Thematik auf und zeigt, daß auch hier die thermische Ausdehnung eindeutige Aussagen erlaubt.

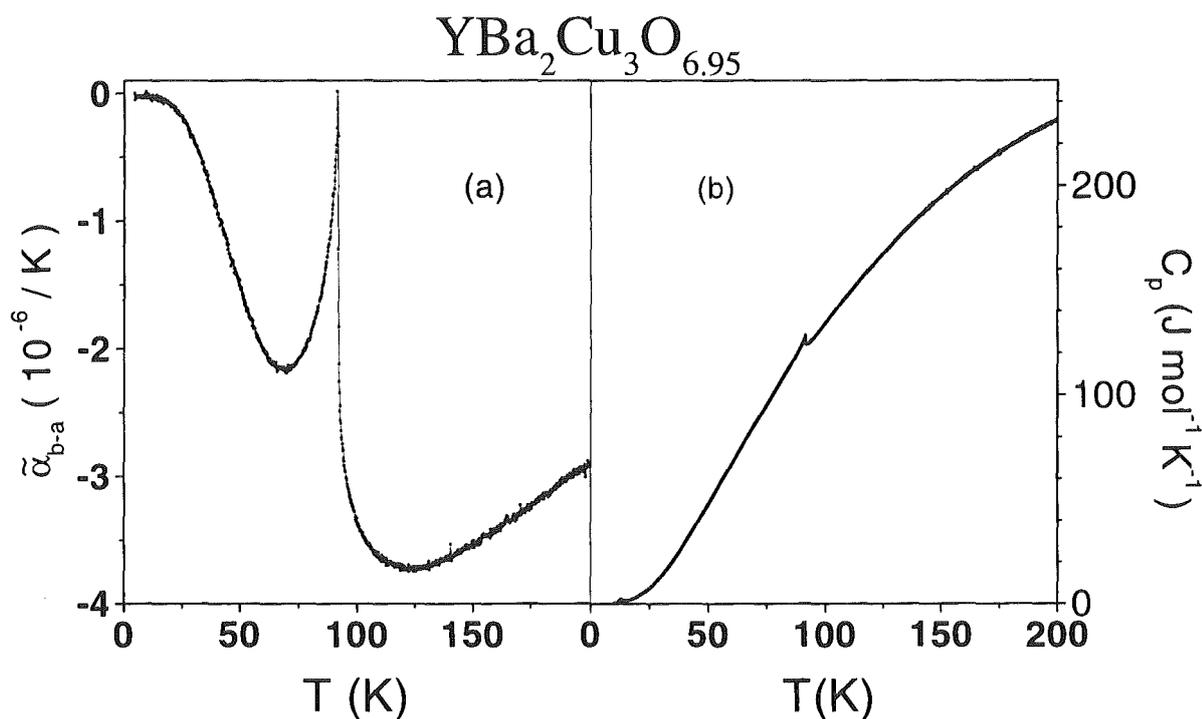


Abb. 4.3: Ausgangsbedingungen für die Analyse der Fluktuationen (a) mit Hilfe der thermischen Ausdehnung $\tilde{\alpha}_{b-a}(T) = \tilde{\alpha}_b(T) - \tilde{\alpha}_a(T)$ und (b) mit Hilfe einer Messung der spezifischen Wärme am gleichen Kristall (SRLCP). Zwar fällt das Rauschen im Bezug auf die Größe der Anomalie bei der spezifischen Wärme nicht viel größer aus als bei $\tilde{\alpha}(T)$, doch muß für $C_p(T)$ gegenüber $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ offensichtlich zunächst ein im Vergleich zur Anomalie um über eine Größenordnung (!) größerer, unbekannter Untergrund abgezogen werden.

4.3 Kritische Fluktuationen in $\tilde{\alpha}(T)$

Die Anisotropie der supraleitenden Anomalien in der thermischen Ausdehnung $\tilde{\alpha}(T)$ bei optimal dotiertem YBCO erweist sich bei der Untersuchung der supraleitenden Fluktuationen als besonders vorteilhaft: Wie Abb. 4.3(a) zeigt, weist die Größe $\tilde{\alpha}_{b-a}(T) = \tilde{\alpha}_b(T) - \tilde{\alpha}_a(T)$ gegenüber einer einzelnen Achse (vgl. Abb. 4.2) eine etwa doppelt so große Anomalie bei reduziertem Untergrund auf. Zum Vergleich ist in Abb. 4.3(b) eine Messung der spezifischen Wärme [Pel97] an der gleichen Probe gezeigt. Dort beträgt das auszuwertende Signal etwa 5% des Untergrundes, während in $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ Signal und Untergrund in etwa gleich groß sind. Obwohl für $\tilde{\alpha}(T)$ und $C_p(T)$ das relative Rauschen im Bezug auf die Größe der Anomalie ähnlich ist, ergeben sich durch die für die spezifische Wärme große Unsicherheit bei der Bestimmung des unbekanntes Untergrundes deutliche Vorteile für die thermische Ausdehnung. Wie im folgenden demonstriert werden soll, geht dies sogar so weit, daß man in diesem Fall in der thermischen Ausdehnung eine **Analyse ohne Abzug eines Untergrundes** durchführen kann.

Die supraleitende Anomalie in $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ bei optimal dotiertem YBCO (Abb. 4.3 und Abb. 4.4(b)) erinnert an die λ -Anomalie in der spezifischen Wärme von ^4He (Abb. 4.4(c)), die als klassisches Beispiel für kritische Fluktuationen mit 3D-XY-Symmetrie gilt [Hoh76]. Die besten Werte für die kritischen Parameter von ^4He sind $\alpha = -0.01285 \pm 0.00038$, $A^+/A^- =$

1.054 ± 0.001 [Lip96]. Für $\alpha \approx 0$ in (4.1) erhält man logarithmisches Verhalten (siehe Gl. (4.6)), was eine logarithmische Auftragung nahelegt.

Abb. 4.4(a) zeigt die Anomalie aus Abb. 4.3(a) logarithmisch über $|T-T_c|$ aufgetragen. In dieser Darstellung liegen die Daten für $T < T_c$ oberhalb der für $T > T_c$. Nach links bewegt man sich auf die Singularität bei T_c zu. Zur Verdeutlichung ist in Abb. 4.4(b) die gleiche Anomalie noch einmal in gewohnter Auftragung $\tilde{\alpha}(T)$ gezeigt. Es sei nochmals betont, daß kein Untergrund abgezogen wurde.

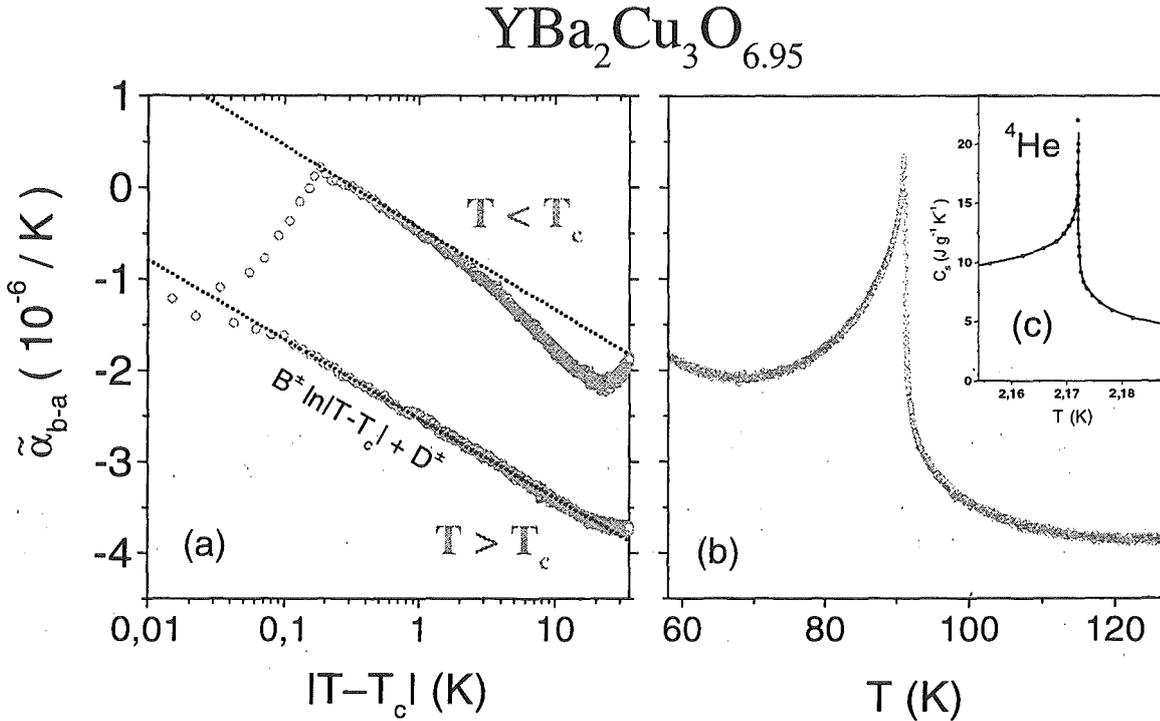


Abb. 4.4: (a) Anomalie $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ in logarithmischer Auftragung. (b) Ausschnitt aus Abb. 4.3, der in (a) logarithmisch aufgetragen ist. (c) λ -Anomalie in der spezifischen Wärme von ^4He aus [Buc61].

Bei geeigneter Wahl von T_c liegen die Datenpunkte auf zwei parallelen Geraden der Form

$$\tilde{\alpha}(T) = B^\pm \ln|T - T_c| + D^\pm \quad \text{mit } D^+ < D^- \text{ und } B^+ = B^- \quad (4.2)$$

d.h. es gilt in Gl. (4.1) $\alpha \approx 0$ und $A^+/A^- \approx 1$ (Nach Gl. (4.5) ist $A^+/A^- = B^+/B^-$). Dies sind im Rahmen unserer Genauigkeit die Parameter der 3D-XY-Universalitätsklasse. Daß dies schon nach der Differenzbildung zweier Datensätze ohne weiteres in einer logarithmischen Auftragung abgelesen werden kann, belegt die Vorteile der thermischen Ausdehnung bei der Fluktuationsanalyse. Überraschenderweise kann noch bis 10 K oberhalb von T_c logarithmisches Verhalten beobachtet werden.

Auch die für die spezifische Wärme jahrelang umstrittene Unterscheidung zwischen Gaußschen oder kritischen Fluktuationen ist auf einen Blick zu lösen. Man sieht in Abb. 4.5 sofort, daß bei optimal dotiertem YBCO eindeutig keine 3D-Gauß- (2D-Gauß paßt noch schlechter) Fluktuationen vorliegen. Offenbar ist die thermische Ausdehnung sehr gut zur Analyse von Fluktuationen bei YBCO geeignet und es erscheint lohnenswert, die Auswertemethoden weiter zu verfeinern. Um die Abweichung des kritischen Fits für $T < T_c$ zu erklären,

ist es hilfreich den Verlauf der spezifischen Wärme von ^4He in Abb. 4.4(c) genauer zu betrachten. Durchläuft man von hohen Temperaturen her kommend die λ -Singularität, bleibt unterhalb von T_c ein Beitrag der Singularität übrig.

Da die spezifische Wärme (und $\tilde{\alpha}$) für $T \rightarrow 0$ verschwinden muß, muß dieser Beitrag ebenfalls verschwinden. Da das Abklingen des Beitrages in dem nur in der unmittelbaren Umgebung von T_c gültigen Potenzgesetz (4.1) nicht berücksichtigt ist, ergeben sich in Abb. 4.4(a) sichtbare Abweichungen zwischen den Meßdaten und dem Potenzgesetz. Setzt man phänomenologisch an, daß der Abstand $\Delta\tilde{\alpha}_{b-a}$ von der Kurve für $T < T_c$ zur Kurve für $T > T_c$ wie $\Delta\tilde{\alpha}_{b-a}(T) = \Delta\tilde{\alpha}_{b-a}(T/T_c)^n$ gegen null geht, findet man kritisches Verhalten auch bis ca. 10 K unterhalb von T_c (Abb. 4.6).

Ähnliche Ansätze wurden zur Auswertung der spezifischen Wärme von YBCO verwendet [Ind91, Bre95, Rou98]. Eine Temperaturabhängigkeit des Abstands zwischen den Ästen für $T > T_c$ und $T < T_c$ tritt auch bei numerischen 3D-XY-Simulationen unterhalb von T_c auf (Abschnitt 7.5).

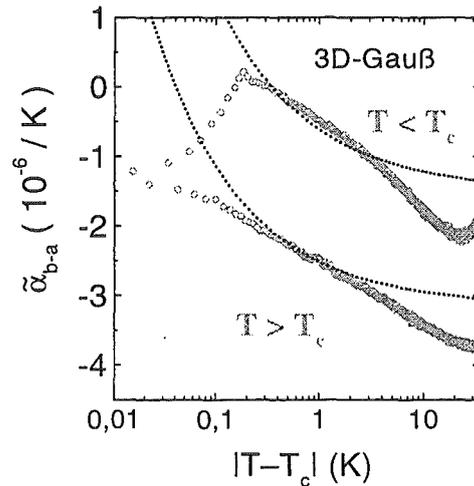


Abb. 4.5: Versuch, die Anomalie aus Abb. 4.4(a) mit 3D-Gauß-Fluktuationen anzupassen.

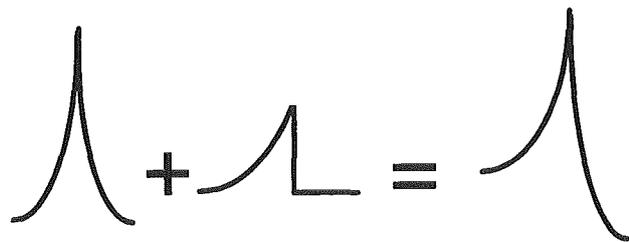
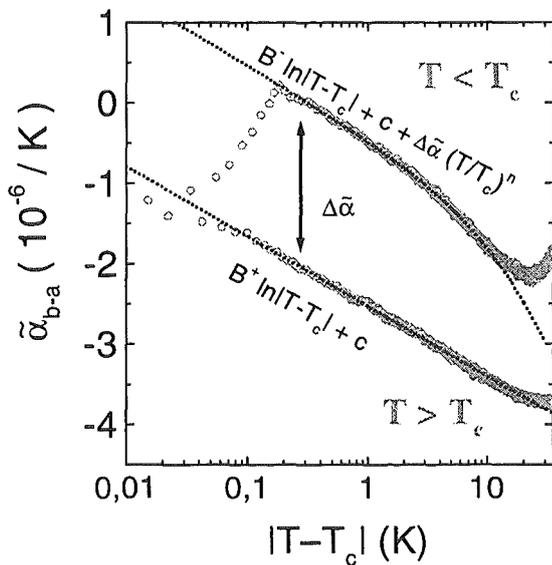


Abb. 4.6: Verbesserung des Fits aus Abb. 4.4(a) durch Berücksichtigung eines mit der Temperatur abfallenden Sprungs $\Delta\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ unterhalb von T_c , der zusammen mit einer (fast) symmetrischen, logarithmischen Singularität angepaßt wird.

Ab ca. $1 - T/T_\lambda > 0.01$ wird auch für ^4He ein abklingender Abstand $\Delta C_p(T)$ der beiden Äste in Abb. 4.9 beobachtet. Buckingham und Fairbank [Buc61] verwendeten einen als "excitation contribution" bezeichneten Sprung, um logarithmische Fluktuationen in der spezifischen

Wärme von ${}^4\text{He}$ über einen Bereich bis ca. $|1-T/T_\lambda| \leq 0.5$ anzupassen. Aktuellere Arbeiten [Ahl76, Lip83] über die spezifische Wärme von ${}^4\text{He}$ benutzen dagegen eine Gerade als Untergrund. Geht man dieser Methode auf den Grund, stellt man fest, daß die Steigung der Geraden etwa der Steigung des Sprunganteils in Abb. 4.6 unmittelbar unterhalb von T_c entspricht. Sehr nahe unterhalb von T_c ist die Verwendung dieser Geraden folglich mit unserem Verfahren bis auf eine Konstante identisch. Allerdings verwenden die aktuellen Analysen für ${}^4\text{He}$ auch oberhalb von T_c diese Gerade, wo sie als Untergrund gar keinen Sinn mehr macht. Da sie aber gegenüber der Singularität sehr nahe oberhalb von T_c praktisch noch keine Rolle spielt, werden die Ergebnisse nicht verändert.

Als Fazit dieser Überlegungen muß wie in der vorliegenden Arbeit oder wie bei [Buc61, Ind91, Bre95, Rou98] der Sprung prinzipiell immer berücksichtigt werden. Die Auswertung in den Arbeiten [Ahl76, Lip83] erfüllt zwar nur sehr nahe unterhalb von T_λ diese Forderung, liefert aber in der Praxis auch oberhalb von T_λ richtige Ergebnisse. Letzteres liegt allein daran, daß die Auswertung bei ${}^4\text{He}$ so nahe bei T_λ durchgeführt wird, daß nur die Temperaturabhängigkeit des singulären Beitrags beobachtet wird, während nichtsinguläre Anteile praktisch nur als Konstanten eingehen.

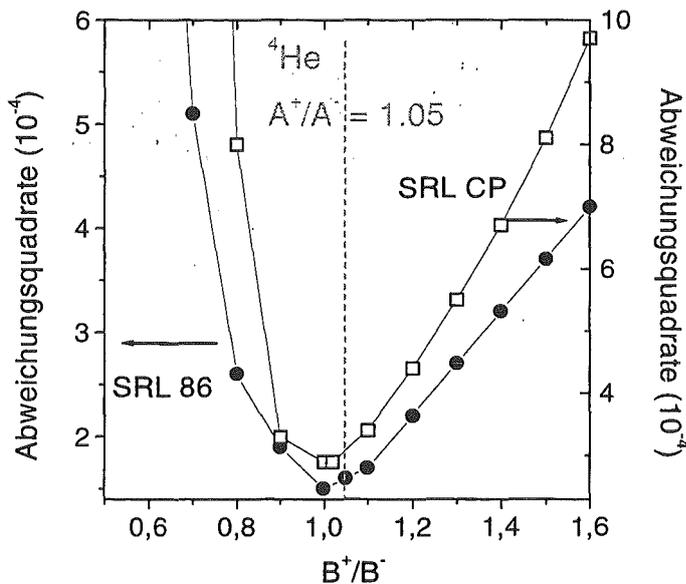


Abb. 4.7: Abweichungsquadrate der Fits für $\tilde{\alpha}_{b-a}$ über dem (fest vorgegebenen) Amplitudenverhältnis B^+/B^- für zwei YBCO-Proben ähnlicher Dotierung $y \approx 6.95$.

Mit dem so verbesserten Auswerteverfahren wurde in weiteren Fits das Amplitudenverhältnis verändert. In Abb. 4.7 sind die Abweichungsquadrate dieser Fits über dem vorgegebenen Amplitudenverhältnis B^+/B^- aufgetragen. Die Abweichungsquadrate zeigen ein Minimum nahe dem 3D-XY-Wert von $A^+/A^- = 1.054$. Zur Bestimmung des kritischen Exponenten wäre es nötig, die sehr kleine Krümmung der Kurven in der logarithmischen Auftragung zu bestimmen, was in den uns zur Verfügung stehenden zwei Größenordnungen in der reduzierten Temperatur $t = 1-T/T_c$ nicht möglich ist. Dies gelingt dagegen bei ${}^4\text{He}$, wo bis zu sieben Größenordnungen in t ($10^{-9} < t < 10^{-2}$) verwendet werden können, wenn man in Experimenten bei Schwerelosigkeit [Lip96] die Verbreiterungen durch Druckgradienten für $|t| \leq 10^{-6}$ [Lip83] ausschaltet.

Zusammenfassend werden bei optimal dotiertem YBCO kritische Fluktuationen in einem überraschend großen Temperaturbereich von ca. 10 K um T_c beobachtet. In diesem Temperaturbereich können Gaußsche Fluktuationen eindeutig ausgeschlossen werden. Die sehr gute Übereinstimmung der kritischen Parameter A^+/A^- und α mit den Werten für ^4He legen die Einordnung in die 3D-XY Universalitätsklasse nahe. Daraus würde ein zweidimensionaler Ordnungsparameter in einem dreidimensionalen System folgen.

4.4 Ein Auswerteverfahren für kritische Fluktuationen in $\tilde{\alpha}(T)$

4.4.1 Eine neue Skalierungsgröße für kritische Fluktuationen in $\tilde{\alpha}(T)$

Die Bestimmung des kritischen Parameters A^+/A^- und insbesondere von α mittels Gl. (4.1) ist in dem uns zugänglichen Temperaturbereich um T_c schwierig und mit großen Fehlern behaftet. Es soll nun gezeigt werden, wie mit Hilfe der Korrelation von A^+/A^- und α eine neue universelle Größe definiert werden kann, die experimentell deutlich leichter zu bestimmen ist. Die Größe

$$\Delta\tilde{\alpha}(t_0) \equiv \tilde{\alpha}(t_0^-) - \tilde{\alpha}(t_0^+) = \left[\frac{A^-}{\alpha} - \frac{A^+}{\alpha} \right] |t_0|^{-\alpha} \quad (4.3)$$

ist die Differenz zwischen $\tilde{\alpha}(t_0)$ unterhalb und oberhalb von T_c in Gl. (4.1). $\Delta\tilde{\alpha}(t_0)$ wird im folgenden kurz als "Sprung" bezeichnet, in Anlehnung an den Sprung, den man in der spezifischen Wärme für den Molekularfeldübergang 2.Ordnung bei T_c beobachtet (vgl. Abb. 4.1). Trägt man den Molekularfeldübergang wie in Abb. 4.6 auf, kann man diesen Sprung, der auch bei T_c noch vorhanden ist, aus dem Abstand der beiden Äste nahe T_c ablesen. Dagegen tritt in der kritischen Beschreibung bei T_c kein Sprung in $\tilde{\alpha}$ bzw. C_p auf. Die Differenz $\Delta\tilde{\alpha}(t_0)$ ist in diesem Fall eine Eigenschaft der kritischen Fluktuationen, die an einer relativ weit von T_c entfernten Stelle t_0^\pm genau dann beobachtet wird, wenn $A^+ \neq A^-$ ist. Durch die endliche Tempurauflösung zeigen aber trotzdem alle experimentellen Daten immer ein Sprung. Offenbar hat man zwei völlig verschiedene Beschreibungen, die bei einem gewissen Abstand von T_c beide durch zwei sehr ähnliche, in logarithmischer Auftragung über $|T-T_c|$ versetzte Kurvenäste beschrieben werden (die Krümmung der Äste ermöglicht die Unterscheidung). Da das kritische Verhalten nur im Grenzfall $T \rightarrow T_c$ gültig ist, weiter weg von T_c aber zumindest näherungsweise Molekularfeldverhalten erwartet wird, liegt nahe, daß es einen Übergang zwischen beiden Beschreibungen geben könnte. In dieser Arbeit wird $\Delta\tilde{\alpha}(t_0)$ als vollständig durch kritische Eigenschaften ($A^+ \neq A^-$) gegeben angenommen, insbesondere erfolgt also keine Aufteilung in kritische und Molekularfeldanteile. Das Abklingen von $\Delta\tilde{\alpha}(T)$ unterhalb von T_c ist ein zunächst phänomenologischer Ansatz, für den sich herausstellt, daß er den Übergang zum weiter weg von T_c erwarteten Molekularfeldverhalten gut beschreibt. In diesem Sinne ist die anschauliche Bezeichnung von $\Delta\tilde{\alpha}(t_0)$ als Sprung zu verstehen.

Abgesehen von der Verbreiterung sieht man in logarithmischer Auftragung von $\tilde{\alpha}(T)$ über $|T-T_c|$ zwei Geraden ($\alpha \approx 0$) die fast parallel sind ($A^+ \approx A^-$). Für diesen Fall kann der Sprung durch minimale Abweichungen von $A^+/A^- \approx 1$ oder $\alpha \approx 0$ verändert werden. Da der Sprung in logarithmischer Auftragung direkt abgelesen werden kann, wird aus praktischen Gründen in den Fits der eigentliche Sprung, der durch $A^+ \neq A^-$ entsteht, mittels geeigneter Konstanten eliminiert und dafür der abgelesene Sprung eingesetzt. Auf diese Weise wird A^+/A^- direkt aus den Steigungen der Geraden (log-Auftragung) bestimmt. Tatsächlich erhält man auch ohne die Bedingung (4.3) das Ergebnis $A^+/A^- = B^+/B^- \approx 1.05 \pm 0.1$ bestätigt (Abb. 4.7). Daß man dieses Resultat auch mit dem im folgenden beschriebenen Auswerteverfahren erhält, ist in Abschnitt 7.4 im Anhang gezeigt.

Die Korrelation der Parameter A^\pm und α in Gl. (4.1) lässt sich nutzen, indem man die Größe

$$\Gamma \equiv (B^+ + B^-) / 2\Delta\tilde{\alpha}_{b-a} = -\frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\frac{A^+}{A^-} + 1}{\frac{A^+}{A^-} - 1} \quad (4.4)$$

eingeführt. Γ hängt ausschließlich von den universellen Skalierungsgrößen A^+/A^- und α des Systems ab und ist somit selbst eine universelle Skalierungsgröße. Diese neue Größe kann sogar in einem kleinen Temperaturbereich noch recht genau bestimmt werden und wird sich im folgenden als geeignet erweisen, die Dotierungsabhängigkeit der Fluktuationen quantitativ zu erfassen.

Die Größen B^\pm in (4.4) berechnet man aus Gl. (4.1) durch die logarithmische Ableitung

$$B^\pm = \frac{d}{d(\ln|t|)} \left[\frac{A^\pm}{\alpha} |t|^{-\alpha} \right]_{t=t_0} = -A^\pm |t_0|^{-\alpha} \quad (4.5)$$

und

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \left[\frac{1}{\alpha} |t|^{-\alpha} \right] = \ln|t| + \text{const.} \quad (4.6)$$

Unter Verwendung von Gl. (4.3) erhält man die Darstellung:

$$\tilde{\alpha}^+(T) = B^+ \ln|t| + D^+ \quad (T > T_c), \quad (4.7)$$

$$\tilde{\alpha}^-(T) = B^- \ln|t| + D^- + \Delta\tilde{\alpha}(t_0) \left(\frac{T}{T_c} \right)^n \quad (T < T_c), \quad (4.8)$$

wobei $D^+ \neq D^- = \text{const.}$, $t = 1 - T/T_c$. Die Größen B^\pm erscheinen also als direkt ablesbare Steigung zweier Geraden in einer logarithmischen Auftragung, wobei $\Delta\tilde{\alpha}$ deren vertikaler Abstand zueinander ist (Abb. 4.4(a)). Wie in Abschnitt 4.3 erläutert, wird der Faktor $(T/T_c)^n$ in Gl. (4.8) zur Anpassung bei größerer Entfernung von T_c benötigt.

Die Größe Γ hat auch noch eine anschauliche Bedeutung: trägt man Gl. (4.1) mit den Werten von A^+/A^- und α für 3D-XY-Verhalten z.B. über hundert Größenordnungen von t auf, erhält man die beiden Kurven im linken Teil der Abb. 4.8. Für unsere Daten kann nur ein Bereich von etwa zwei Größenordnungen von t ausgewertet werden, vergleichbar dem kleinen Ausschnitt im rechten Teil von Abb. 4.8. Dort sieht man zwei im wesentlichen parallele Geraden, die durch einen Sprung getrennt sind. Interessanterweise ändern sich zwar über dem gesamten Bereich $-100 < \log|t| < 0$ Steigung und Abstand der Kurven, das Verhältnis von Steigung und Abstand (Sprung) ist aber an jeder Stelle konstant und beträgt für ${}^4\text{He}$ $\Gamma \approx 0.25$.

Aus dieser Eigenschaft der Größe Γ wird ein grafischer Vergleich der kritischen Parameter von ${}^4\text{He}$ (3D-XY) und YBCO möglich: In Abb. 4.9 wurden Daten der spezifischen Wärme für ${}^4\text{He}$ [Buc61] auf die gleiche Steigung wie die thermische Ausdehnung von YBCO bei gleicher reduzierter Temperatur $t = 1 - T/T_c$ skaliert. Der resultierende Sprung für ${}^4\text{He}$ (3D-XY) ist kleiner als für YBCO. Man beobachtet bei YBCO für $y = 6.95$ im untersuchten Temperaturbereich also kein exaktes 3D-XY-Verhalten, für das beide Kurven übereinander liegen müssten (vgl. Abb. 4.8). Das Verhältnis $\Gamma = \text{Amplitude/Sprung}$ ist offenbar eine empfindliche Größe, um die Form eines Überganges unabhängig vom Bereich der reduzierten Temperatur und der absoluten Größe der Anomalie quantitativ zu erfassen. Die Größe Γ wird in den folgenden Abschnitten verwendet, um die dotierungsabhängigen Eigenschaften der supraleitenden Fluktuationen bei YBCO und BSCCO zu beschreiben.

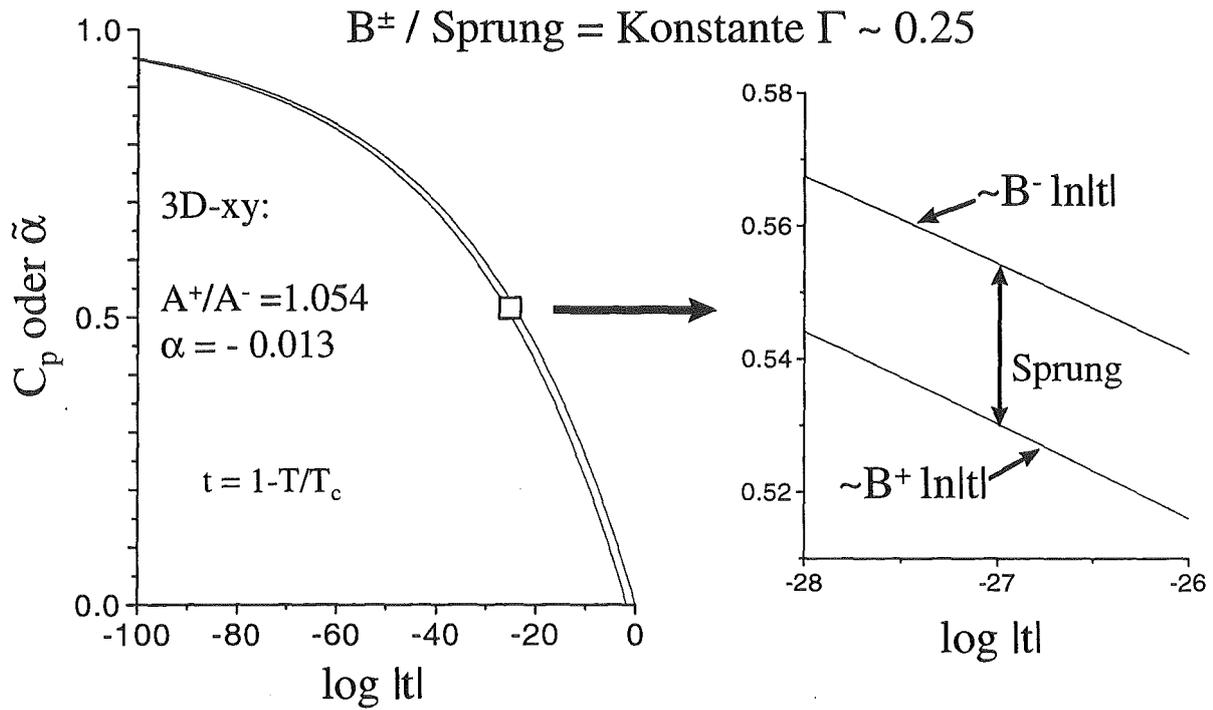


Abb. 4.8: 3D-XY-Verhalten für verschieden große Temperaturbereiche. Im kleinen Bereich sieht man ein (fast) logarithmisches Verhalten $\sim B^\pm \ln |t|$ und einen (fast) konstanten Sprung $\Delta \tilde{\alpha}$.

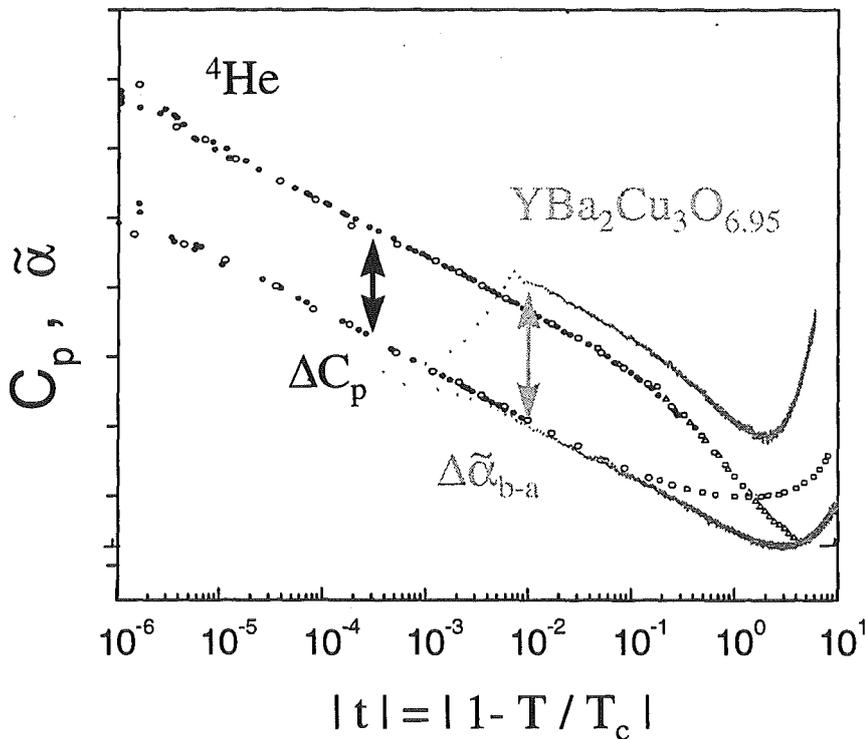


Abb. 4.9: Vergleich von ^4He (C_p) [Buc61] und YBCO ($\tilde{\alpha}_{b-a}$) über $|t| = |1 - T/T_c|$. Die Steigung für ^4He wurde auf YBCO bei gleichem t skaliert. Der resultierende Sprung für ^4He (3D-XY) ist gegenüber YBCO kleiner.

4.2.2 Anisotropie und Untergrund bei YBCO

In Abschnitt 4.3 wurde gezeigt, daß für die Auswertung der Fluktuationen bei optimal dotiertem YBCO die Größe $\tilde{\alpha}_{b-a}(T) = \tilde{\alpha}_b(T) - \tilde{\alpha}_a(T)$ besonders vorteilhaft ist. Wie Abb. 4.10 zeigt, ist dies für niedrigere Dotierungen durch den Vorzeichenwechsel der Anomalie in der a-Achse leider nicht mehr der Fall. Daher wurden verschiedene Möglichkeiten zur Berücksichtigung eines Untergrundes erprobt.

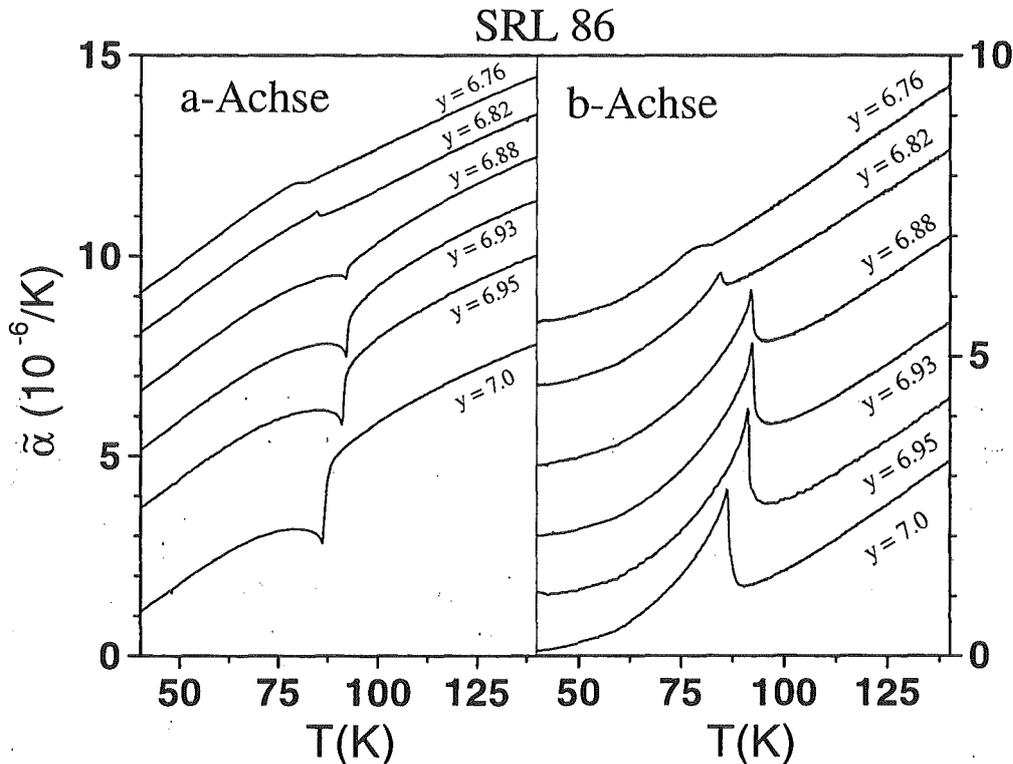


Abb. 4.10: Supraleitende Anomalien in $\tilde{\alpha}_a(T)$ und $\tilde{\alpha}_b(T)$ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (SRL86) für verschiedene y . Die Kurven sind zur besseren Unterscheidung gegenüber $y = 7$ verschoben.

In einem Verfahren von Junod et al. wird bei Messungen der spezifischen Wärme ein Untergrund aus zwei Einsteinfunktionen simultan mit den Fluktuationen angepaßt [Rou98]. In Anlehnung daran wurde versucht, Fluktuationen simultan mit einem Untergrund aus Debye- und Einsteinfunktionen (sechs freie Parameter) anzupassen. Es zeigte sich, daß durch die Freiheitsgrade des Untergrundes in der Regel vergleichbar gute Übereinstimmungen für verschiedene Typen von Fluktuationen zu erreichen sind (Abb. 4.11). Die Ergebnisse für den erhaltenen Untergrund waren aber oft in Lage und Form unbefriedigend (Abb. 4.12). Um dies eventuell als Maß für einen guten bzw. schlechten Fit zu benutzen, müßte die Qualität eines Untergrundes beurteilt werden können. Da dies für unsere Daten nicht möglich ist, schied diese Methode für uns aus.

Ein prinzipielles Problem dieser Vorgehensweise ist das erwartete Crossover-Verhalten der Fluktuationen, d.h. es ist bekannt, daß außerhalb des kritischen Bereichs die Fluktuationen nicht mit dem im kritischen Bereich gültigen Potenzgesetz abfallen. Streng genommen muß man daher die Fluktuationen im Crossover-Bereich mit (bei T_c singulären) Korrekturen [Ahl76, Lip96] anpassen, wobei mit wachsender Entfernung von T_c immer höhere Ordnungen zu berücksichtigen sind. In der Praxis wird man bei großen Fitbereichen diese Korrekturen im Crossover-Bereich mit einem "Untergrund" ausgleichen.

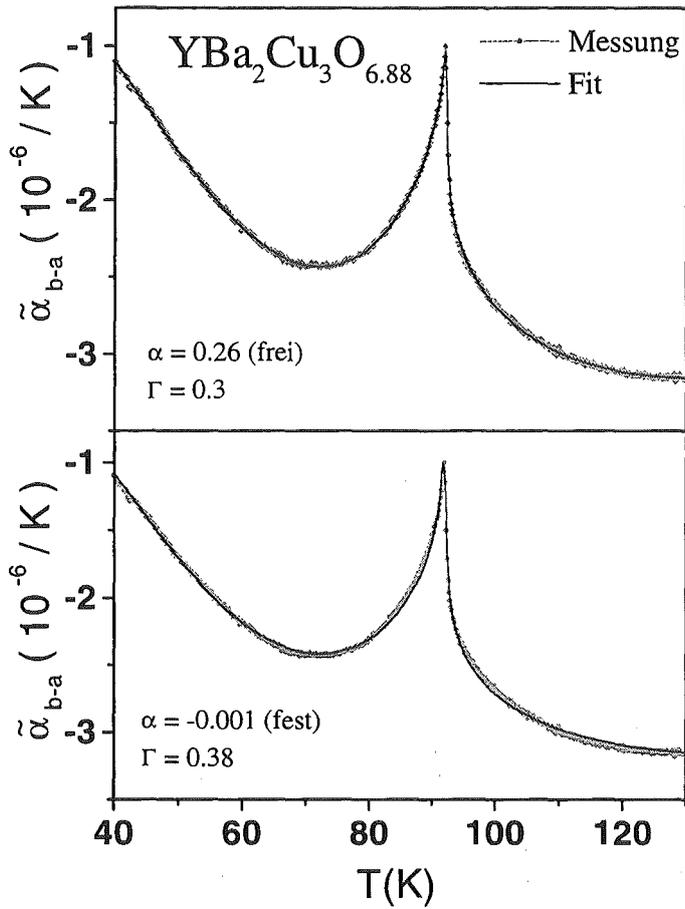


Abb. 4.11: $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ zusammen mit Fits für die Singularität und den Untergrund. Für beide Exponenten $\alpha = 0.26$ und $\alpha = -0.001$ werden die Daten gut beschrieben. Der Fit für $\alpha = 0.26$ paßt besser. Der Fitbereich ist jeweils $T_c \pm 50$ K.

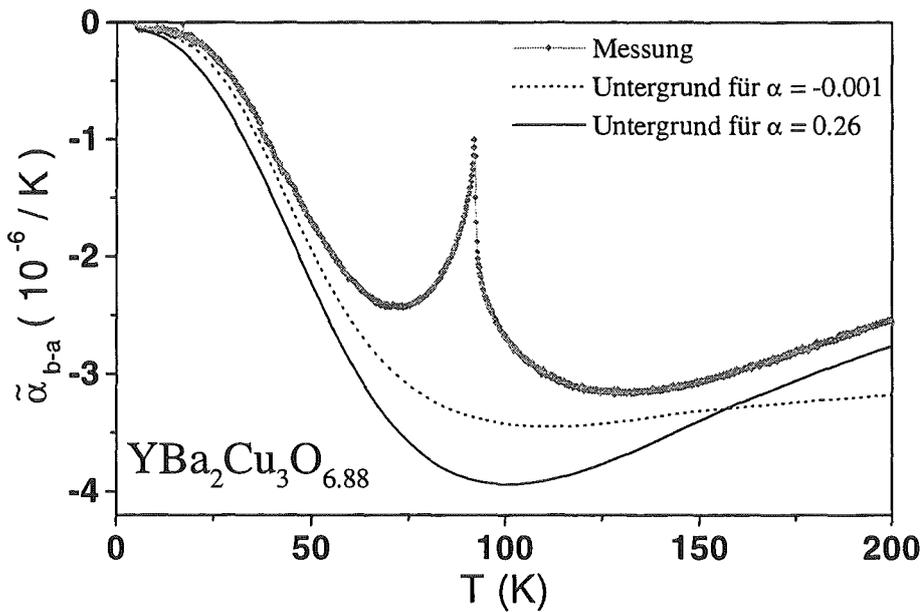


Abb. 4.12: Untergrund zu den Fits aus Abb. 4.11. Der Untergrund für $\alpha = 0.26$ beschreibt die Messung unterhalb von T_c schlecht, während für $\alpha = -0.001$ der Verlauf oberhalb von T_c abweicht.

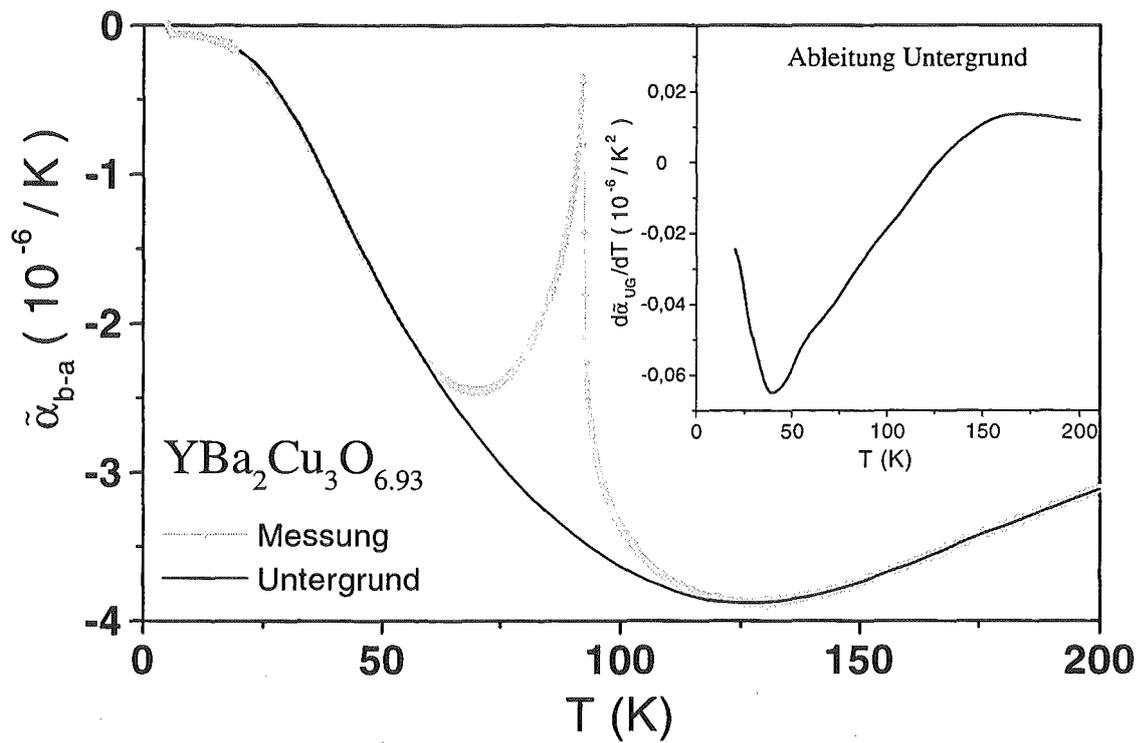


Abb. 4.13: $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ und Untergrund für $y = 6.93$ (SRL86D). Im Einschub die Ableitung des Untergrundes.

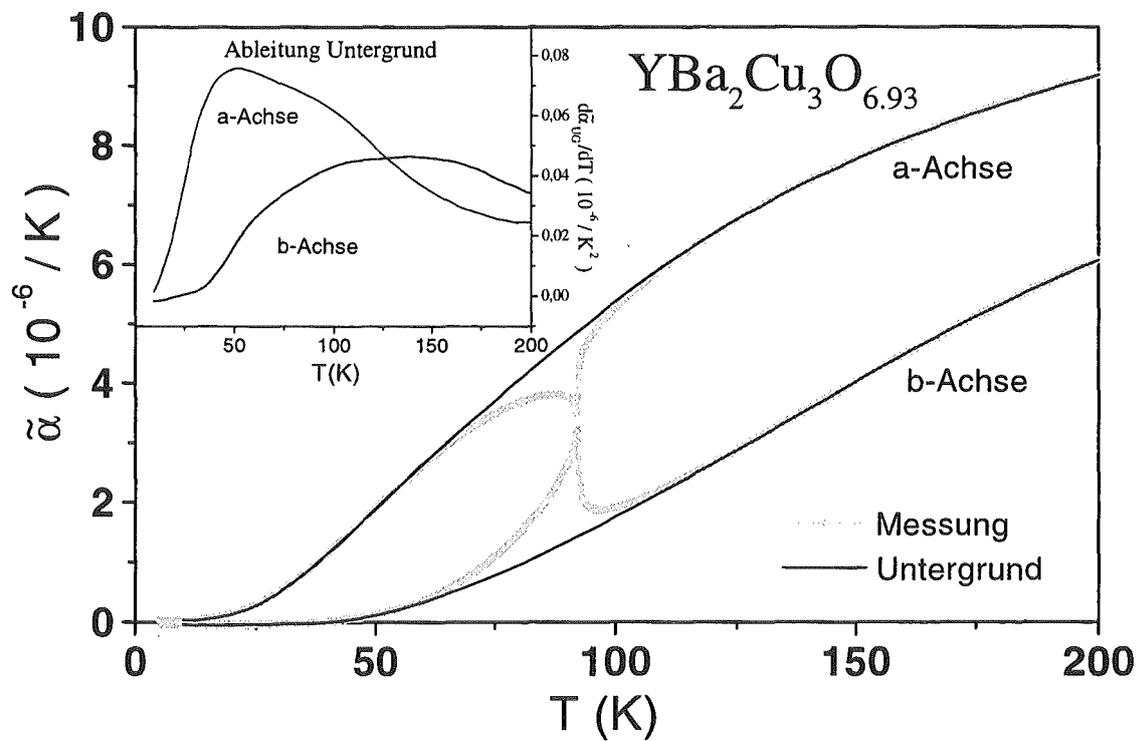


Abb. 4.14: $\tilde{\alpha}(T)$ und Untergrund für a- und b-Achse für $y = 6.93$ (SRL86D). Im Einschub die Ableitungen des jeweiligen Untergrundes.

Aus diesen Überlegungen heraus wurde folgendes Verfahren gewählt: Als Untergrund wird manuell eine Kurve angepaßt, die möglichst lange der Meßkurve folgen soll. Dabei soll der Bereich der Phasenübergänge möglichst glatt überbrückt werden, was mit Hilfe der Ableitung überprüft wurde. Dies ist in Abb. 4.13 für $\tilde{\alpha}_{b-a}$ bzw. in Abb. 4.14 für beide orthorhombische Achsen getrennt demonstriert und wurde in dieser Form für alle Messungen angewandt. Auf diese Weise wird einigermaßen sichergestellt, daß zumindest die Krümmung des tatsächlichen Untergrundes im wesentlichen eingehalten wird. Aussagen über die Lage des tatsächlichen Untergrundes können und sollen nicht gemacht werden. Der Leser sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß der gewählte Untergrund zwar für unser Auswerteverfahren sinnvoll ist, darüber hinaus jedoch keine eigene physikalische Bedeutung hat. Der Fitbereich ist in der Regel $|T-T_c| \leq 10$ K. In logarithmischer Auftragung erhält man für $T > T_c$ für kleine α eine Gerade (vgl. Abb. 4.4(a)), so daß man den Bereich abschätzen kann, wo kritische Fluktuationen noch ohne Korrekturen gut angepaßt werden können.

4.4.3 Verbreiterung der Übergänge

Die Breite σ des supraleitenden Phasenübergangs, die näherungsweise z.B. durch den Abstand Spitze \leftrightarrow halbe Höhe des Sprungs in $\tilde{\alpha}(T)$ bestimmt wird, reicht für die untersuchten Einkristalle von ca. 100 mK bis 3 K und führt zu Abweichungen vom Potenzgesetz (4.1) sehr nahe T_c . Dieses Problem wird in der Literatur oft so gelöst, daß ein Bereich um T_c herum nicht für die Fits verwendet wird [Bre93, Rou98, Sch93]. Dieser Bereich wird zugänglich, indem man z.B. nachträglich eine (Gauß-)Verbreiterung einführt, um dann iterativ den Fit auch dort anzupassen [Kre77, Sch91, Wie68]. Um die Verbreiterung von Anfang an in die Fitprozedur (einschließlich T_c als Fitparameter) einzubinden, kann man wie folgt vorgehen:

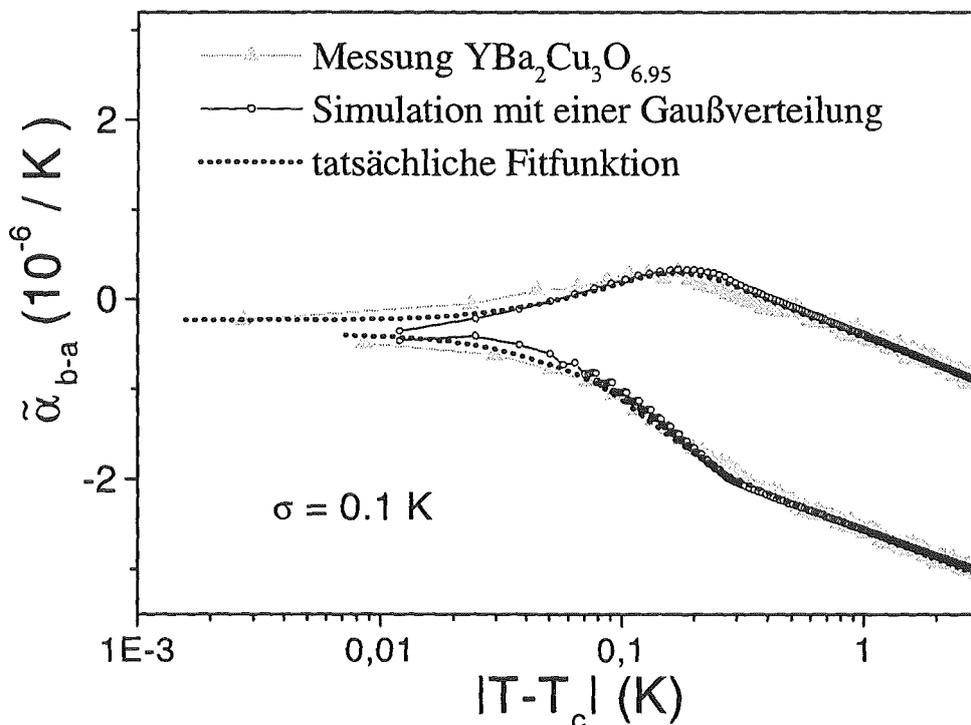


Abb. 4.15: Verbreiterung in $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ in logarithmischer Auftragung. Zum Vergleich sind Meßdaten, eine Simulation und die verwendete Fitfunktion Gl. (4.11) mit ähnlichen Parametern aufgetragen.

Für die Probe wird eine Gaußverteilung von T_c angenommen. Man geht dabei von vielen einzelnen Bereichen mit scharfen, statistisch verteilten Werten für T_c aus. Um einen Eindruck zu erhalten, wie eine solche T_c -Verbreiterung aussieht, wurden einfache Simulationen durchgeführt. Dazu wurden Singularitäten nach Gleichung (4.1) mit $A^+ > A^-$ berechnet. Zur Darstellung in Abb. 4.15 wurden vierzig solcher Singularitäten auf der Temperaturachse gegeneinander verschoben und mit einer Gaußverteilung gewichtet gemittelt. Die Übereinstimmung mit den ebenfalls gezeigten Meßdaten ist ermutigend, da die Annahme einer Gaußverteilung ja willkürlich war. Die nicht integrierbare Gaußverteilung wird durch eine quadratische T_c -Verteilung (Abb. 4.16)

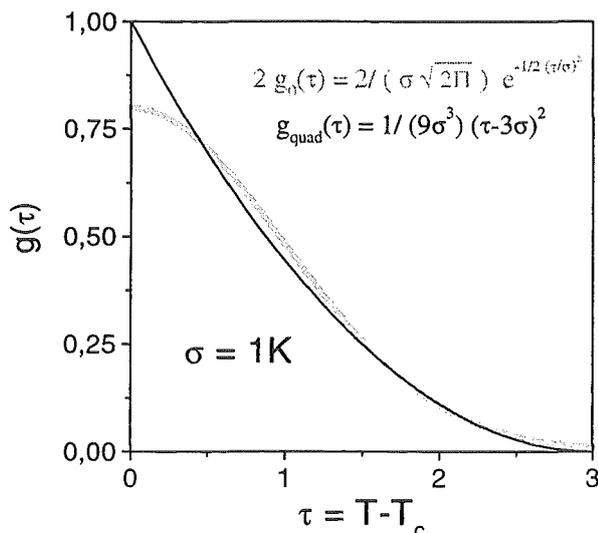


Abb. 4.16: Gaußverteilung $g_0(\tau)$ und angenäherte Verteilung $g_{\text{quad}}(\tau)$.

$$g_{\text{quad}}(\tau) = \frac{1}{9\sigma^3} (\tau - 3\sigma)^2 \quad (\tau = T - T_c) \quad (4.9)$$

angenähert. Die Faltung der quadratischen Verteilung mit dem Potenzgesetz (4.1)

$$\tilde{\alpha}_{\text{fl, verbreitert}}(\tau) = \int_0^{3\sigma} \frac{A^\pm}{\alpha} |\tau + x|^{-\alpha} \frac{1}{9\sigma^3} (x - 3\sigma)^2 dx \quad (4.10)$$

führt auf die geschlossen darstellbare Fitfunktion:

$$\tilde{\alpha}_{\text{fl, verbreitert}}(\tau) = \frac{A^\pm}{9\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)\sigma^3} \left\langle \frac{|\tau + 3\sigma|^{\alpha+3} - \text{sgn}(\tau - 3\sigma)|\tau - 3\sigma|^{\alpha+3}}{(\alpha+3)} - 6\sigma|\tau|^{\alpha+2} \right\rangle + \frac{A^\pm}{\alpha} \quad (4.11)$$

Mit Gl. (4.11) können beliebige Exponenten mit einer Verbreiterung gefittet werden, insbesondere auch logarithmisches Verhalten ($\alpha \rightarrow 0$). Die Berechnungen in dieser Arbeit wurden bis auf ausdrücklich bezeichnete Ausnahmen mit der Fitfunktion (4.11) mit $A^+ = A^-$ durchgeführt. Wie in Abschnitt 4.3 erläutert, tritt dann der Sprung nicht automatisch auf, so daß er nachträglich mit einem (modifiziert) gaußverbreiterten Sprung $\Delta\tilde{\alpha}$ berücksichtigt werden muß:

$$\Delta\tilde{\alpha}_{\text{Sprung}} \sim e^{-\left(\frac{T-T_c}{\sigma} + 0.2\right)^2} \quad (4.12)$$

Die Modifikation der reinen Gaußverteilung wurde vorgenommen, um den Parameter σ so zu skalieren, daß die beste Übereinstimmung mit auf andere Weise bestimmten Übergangsbreiten erreicht wird. Das "mathematische" σ für die Funktion $g_0(\tau)$ aus Abb. 4.16 wäre etwa 20% kleiner.

Die Annäherung der Meßkurven an die charakteristische Form der Kurven in Abb. 4.15 durch Variation von T_c liefert eine gute T_c -Bestimmung. Die Werte sind vergleichbar dem "Wendepunkt-Kriterium" für T_c bei der spezifischen Wärme.

Abb. 4.17 zeigt einen Fit für $\tilde{\alpha}_{\text{b-a}}$ einer weiteren $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ -Probe (SRL86) in logarithmischer Auftragung. Die gezeigten Daten wurden mit 5 mK/s aufgenommen, so daß

alle 20 mK (sonst ca. alle 170 mK) Werte vorhanden sind. In diesem Fall wurde $A^+ \neq A^-$ zugelassen (sonst $A^+ = A^-$). Oberhalb von T_c läßt sich die ungefähre Größe des kritischen Bereiches an der einsetzenden Krümmung des unteren Astes im Vergleich zum Fit als ca. $|T - T_c| < 3$ K ablesen. Im verbreiterten Bereich, wo beide Äste zusammenlaufen, sind etwa vergleichbare Abweichungen zu erkennen, wie sie nach Abb. 4.15 erwartet werden. Auch die in diesem und weiteren Fits erhaltenen Werte für σ stimmen mit alternativ ermittelten Übergangsbreiten (z.B. über den Abstand Spitze \leftrightarrow halbe Höhe des Sprungs) sehr gut überein. Damit hat man Kontrollmöglichkeiten, (insbesondere bei freiem Exponenten) einen Fit einzuschätzen.

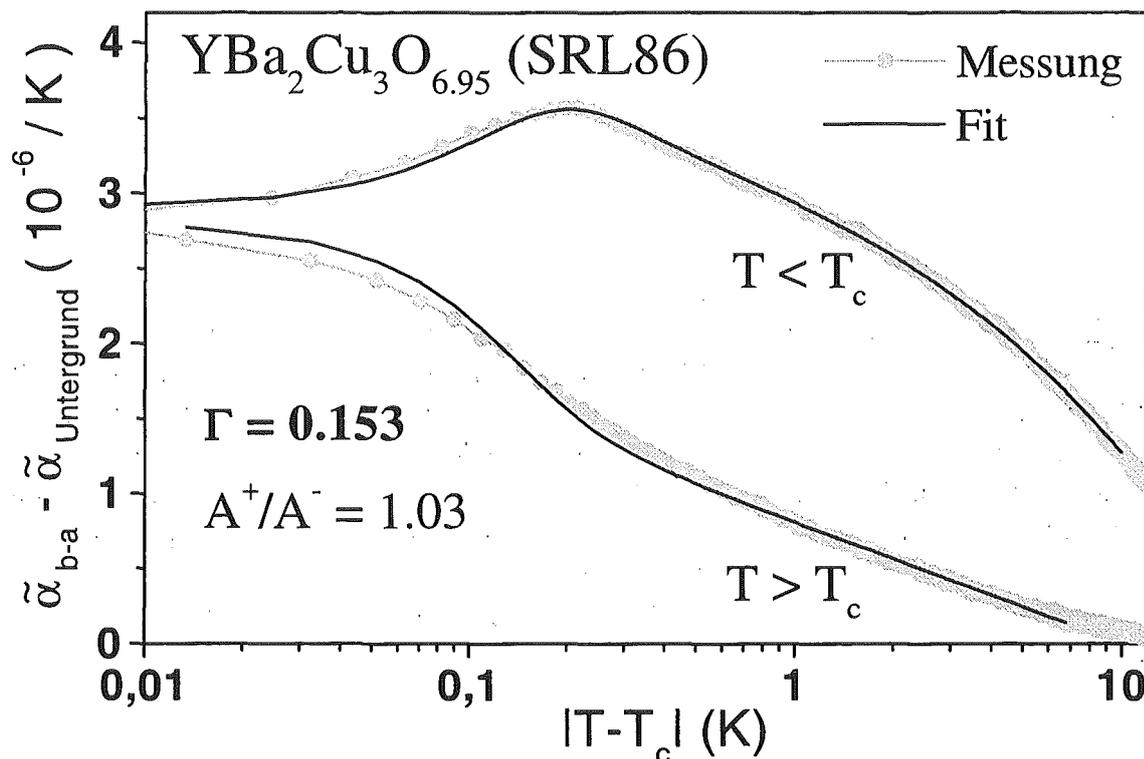


Abb. 4.17: $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ nach Abzug eines Untergrundes zusammen mit dem besten Fit nach Gl. (4.11) in logarithmischer Auftragung. Der kritische Bereich für $T > T_c$ kann als etwa $|T - T_c| < 3$ K abgelesen werden (einsetzende Krümmung des unteren Astes im Vergleich zum Fit). In der Verbreiterung sind etwa vergleichbare Abweichungen zu erkennen, wie sie nach Abb. 4.15 erwartet werden.

Der Vollständigkeit halber soll noch angemerkt werden, daß für die obige Argumentation für die Gaußverteilung das "scharfe" T_c der fluktuierenden Bereiche noch zusätzlich durch deren endliche Größe verschmiert wäre. Die in Abschnitt 7.5 (Anhang) vorgestellten Simulationen zeigen, daß die Verbreiterung durch eine endliche Größe der fluktuierenden Bereiche eine sehr ähnliche Form wie in Abb. 4.15 und Abb. 4.17 aufweist. Es ist ebenfalls möglich, daß z.B. durch den Beladungsprozeß eine unbekannte, systematische Verteilung von T_c -Werten vorliegt.

4.5 Dotierungsabhängigkeit der supraleitenden Fluktuationen bei YBCO

Beim Übergang eines dreidimensionalen Systems in einen geordneten Zustand, der durch einen zweikomponentigen (Amplitude und Phase) Ordnungsparameter beschrieben wird (was für die Tatsache "Supraleitung in einem dreidimensionalen Kristall" zutrifft), treten (in einem oft winzig kleinen Temperaturbereich) 3D-XY-Fluktuationen auf. Diese können für den λ -Übergang beim ^4He sehr schön über bis zu sieben Größenordnungen der reduzierten Temperatur $10^{-9} < t < 10^{-2}$ (für $T < T_c$, $t = 1 - T/T_c$) experimentell beobachtet werden [Lip96].

Aus unseren Messungen kann dagegen maximal ein Temperaturbereich von $0.1 \text{ K} < |T - T_c| < 10 \text{ K}$ oder $10^{-3} < t < 10^{-1}$ zur Auswertung verwendet werden, der nahe T_c durch Inhomogenitäten der Proben und weiter weg von T_c durch das Abklingen der Fluktuationen begrenzt wird. Unter diesen Bedingungen möglicherweise von 3D-XY-Verhalten abweichende Beobachtungen widerlegen nicht zwangsläufig die Einordnung in die 3D-XY-Universalitätsklasse. Vielmehr werden die Fluktuationen im zugänglichen Temperaturfenster durch nichtuniverselle Eigenschaften von YBCO beeinflusst. Mit Hilfe der in Gl. (4.4) eingeführten Größe Γ soll in diesem Abschnitt die Dotierungsabhängigkeit der supraleitenden Fluktuationen aufgezeigt werden. Die Systematik dieser Dotierungsabhängigkeit und mögliche Ursachen werden im Anschluß diskutiert.

In den Abb. 4.18 - Abb. 4.28 wird $\tilde{\alpha}(T)$ zusammen mit dem jeweils verwendeten Untergrund und seiner Ableitung für den entzwilligten SRL86-Kristall für $y = 6.82 - 7.0$ gezeigt. Die Fits wurden mit festem $\alpha = -0.001$, $A^+/A^- = 1$ und $C^+/C^- = 1$ durchgeführt, die Größen A^\pm , $\Delta\tilde{\alpha}$, σ , C^\pm , n und T_c waren freie Parameter. Die Fits im Fitbereich sind als durchgezogene Linien dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen den berechneten Verlauf des Fits außerhalb des Fitbereichs für die entsprechenden Fitparameter. Die Auswertung wurde für $\tilde{\alpha}_a(T)$, $\tilde{\alpha}_b(T)$ und $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ getrennt durchgeführt, alle Ergebnisse sind in Tabelle 7.b im Anhang zusammengefaßt. Es wird jeweils eine lineare und eine logarithmische Temperaturskala verwendet, um die Abweichungen nahe T_c und außerhalb des kritischen Bereichs deutlich zu zeigen. Die grafische Darstellung ist für alle Anomalien gleich, beim direkten Vergleich sind aber Unterschiede in den Absolutwerten und verschiedene Vorzeichen zu beachten!

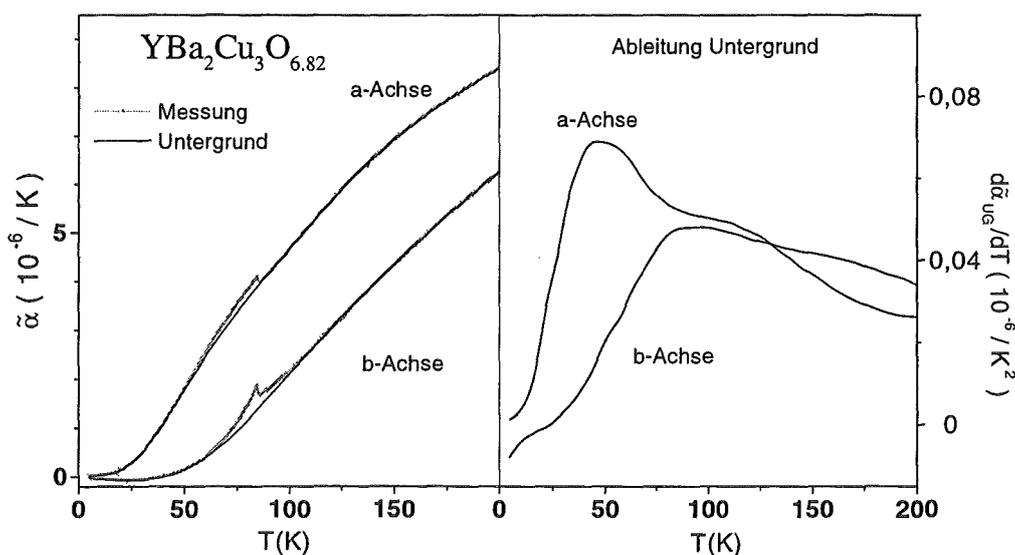


Abb. 4.18: $\tilde{\alpha}_a(T)$ und $\tilde{\alpha}_b(T)$ für $y = 6.82$ mit dem jeweiligen Untergrund und dessen Ableitung.

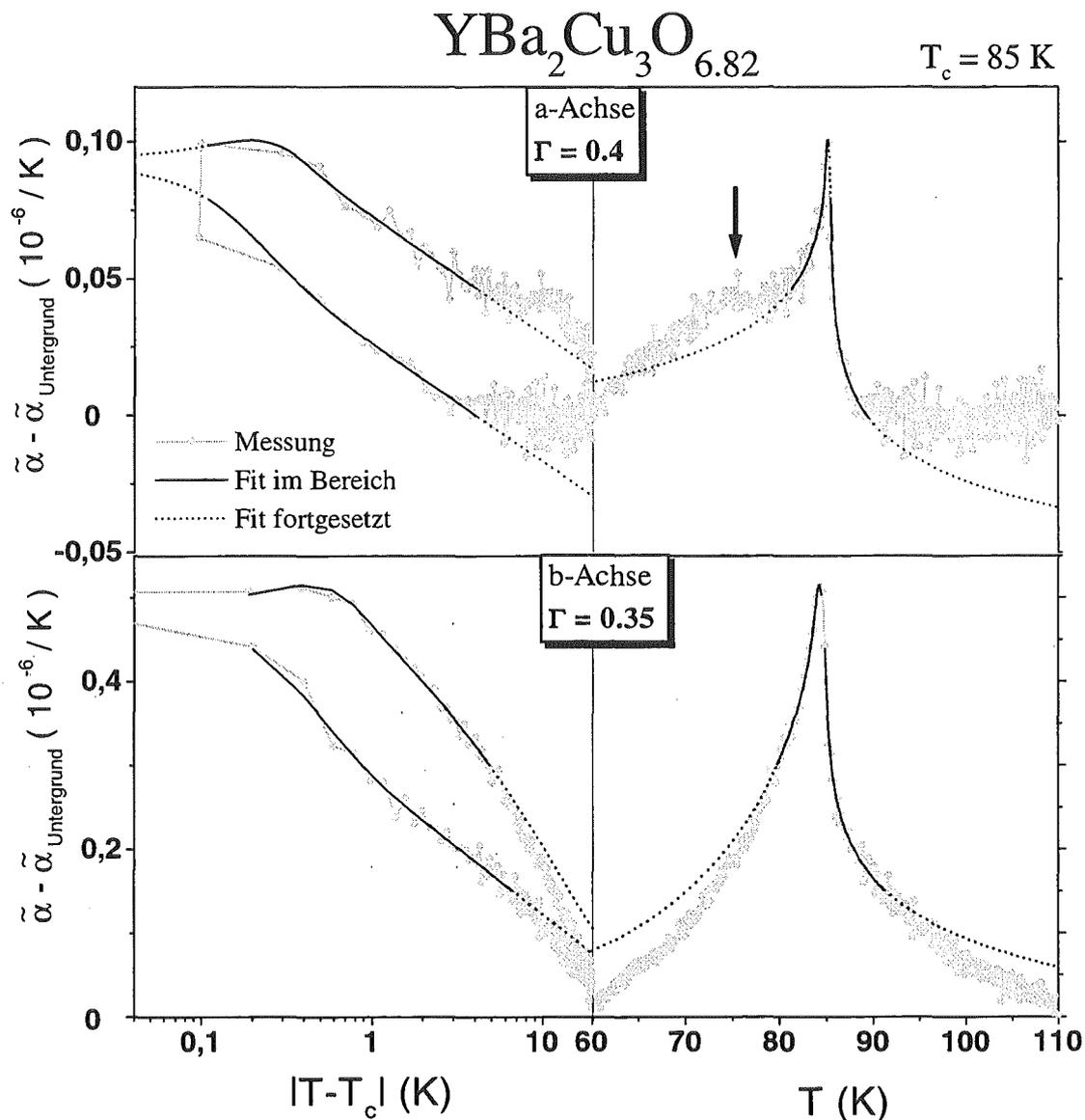


Abb. 4.19: $\tilde{\alpha}(T)$ für $y = 6.82$ zusammen mit den Fits nach Abzug eines Untergrundes (Abb. 4.18). Die Anomalien unterscheiden sich deutlich: Die b-Achse zeigt eine fast symmetrische Anomalie mit einem verhältnismäßig kleinen Sprung $\Delta\tilde{\alpha}_b$. $\tilde{\alpha}_a(T)$ erinnert über einen Bereich von ca. $T_c \pm 20 \text{ K}$ betrachtet an einen Molekularfeldübergang mit einer zweiten Anomalie (Pfeil).

Für $y = 6.82$ findet man in beiden orthorhombischen Achsenrichtungen positive Anomalien, so daß eine Auswertung der Größe $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ bei dieser Dotierung keine Vorteile bringt. Abb. 4.18 zeigt $\tilde{\alpha}_a(T)$ und $\tilde{\alpha}_b(T)$ zusammen mit dem für die Auftragung in Abb. 4.19 verwendeten Untergrund und dessen Ableitung.

Die Anomalie in a-Richtung in Abb. 4.19 ähnelt über einen größeren Bereich von ca. $T_c \pm 20 \text{ K}$ in ihrer Form einem Molekularfeldübergang, der noch eine zweite Anomalie bei ca. 75 K (Pfeil in Abb. 4.19) beinhaltet. Diese zweite, kleine Anomalie bleibt bei jedem anderen glatten Untergrund sichtbar, könnte aber auch durch eine Störung während der Messung zustande gekommen sein. Ein kritischer Fit für die a-Achse ist nur in einem kleinen Temperaturbereich von ca. $T_c \pm 5 \text{ K}$ möglich. Das Ergebnis $\Gamma = 0.4$ ist sehr stark von der

Größe des Fitbereichs abhängig, die Übergangsbreite $\sigma \approx 0.2$ K ist nur halb so groß wie für die b-Achse und der Fitparameter $n = 0$ weicht deutlich von "normalen" Werten $n = 5-7$ in Gl. (4.8) ab (Tabelle 7.b im Anhang).

Wie die fast symmetrische Form der Anomalie in der b-Achse bereits vermuten läßt, liefert der Fit dort ein verhältnismäßig großes $\Gamma = 0.35$, d.h. der Sprung $\Delta\tilde{\alpha}_b(T)$ ist relativ zu den Fluktuationen gegenüber 3D-XY kleiner. Die Abweichung außerhalb des Fitbereichs für $\tilde{\alpha}_b(T)$ legt nahe, daß der kritische Bereich auf einem Bereich mit größeren Fluktuationen eines anderen Typs sitzt. Es wurde nicht versucht, diese Fluktuationen anzupassen, da so weit weg von T_c der Untergrund eine wesentliche Rolle spielt.

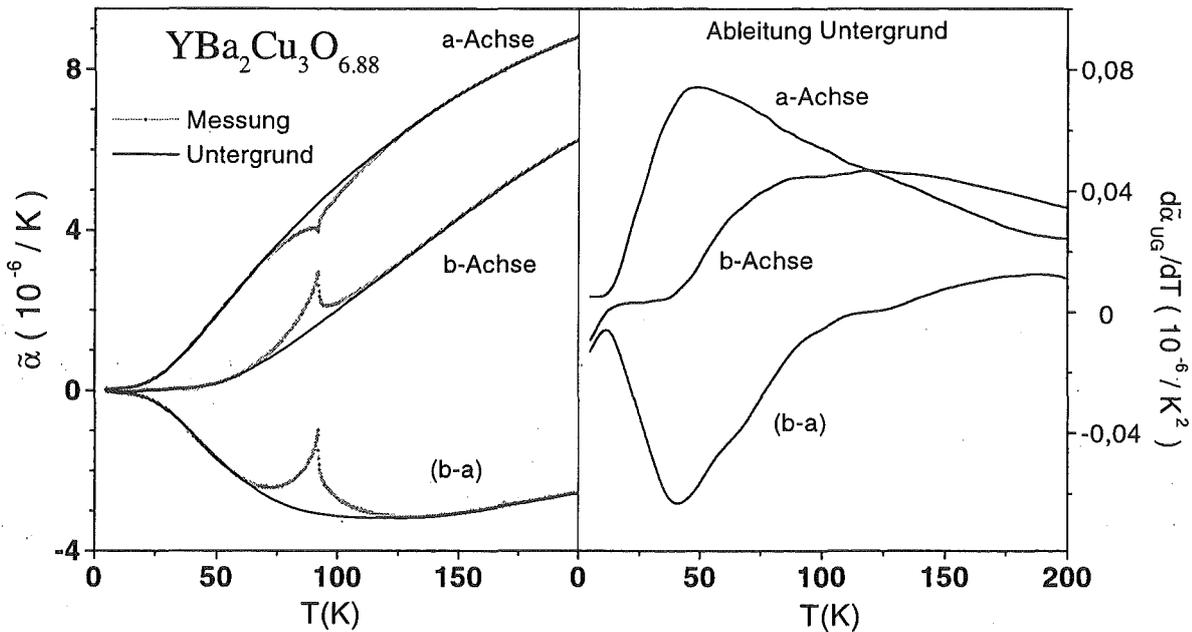


Abb. 4.20: $\tilde{\alpha}_a(T)$, $\tilde{\alpha}_b(T)$ und $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ für $y = 6.88$ mit dem jeweiligen Untergrund und dessen Ableitung.

Die Phasenübergänge für leicht unterdotiertes YBCO ($y = 6.88$) in $\tilde{\alpha}_a(T)$, $\tilde{\alpha}_b(T)$ und $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ nach Abzug eines Untergrundes (Abb. 4.20) sind in Abb. 4.21 dargestellt. Die Anomalie in a-Richtung ist negativ und gegenüber der b-Richtung deutlich kleiner.

In der b-Richtung beobachtet man mit $\Gamma = 0.24$ im Rahmen der Genauigkeit exaktes 3D-XY-Verhalten. Zusätzlich fällt auf, daß in diesem Fall die Fortsetzung des Fits gegenüber allen anderen Dotierungen die Meßdaten über den größten Temperaturbereich beschreibt.

Der kritische Fit für die a-Achse war dagegen nur in einem kleineren Temperaturbereich von ca. $T_c \pm 5$ K möglich. Hier wurde ein etwas abweichendes $\Gamma = 0.27$ gefunden. Das Ergebnis für den Fitparameter $n = 18.5$ unterscheidet sich deutlich von "normalen" Werten $n = 5-7$ in Gl. (4.8). Außerhalb des engen Fitbereichs weicht der Fit sehr stark ab. Offenbar ist der kritische Bereich in a-Richtung viel kleiner und sitzt auf einem Bereich mit größeren Fluktuationen eines anderen Typs, denn die Abweichung zwischen dem fortgesetzten Fit und den Daten kann nicht durch einen anderen, glatten Untergrund kompensiert werden. Die prinzipielle Abweichung der Form der Anomalie zwischen a- und b-Achse ist bereits in den Meßdaten ohne Abzug eines Untergrundes erkennbar (Abb. 4.20). Dadurch wird auch die Auswertung für $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ durch den Beitrag der a-Achse verfälscht. In Abschnitt 7.6 wird diskutiert, weshalb nur die b-Achse das ungestörte Verhalten wiedergibt.

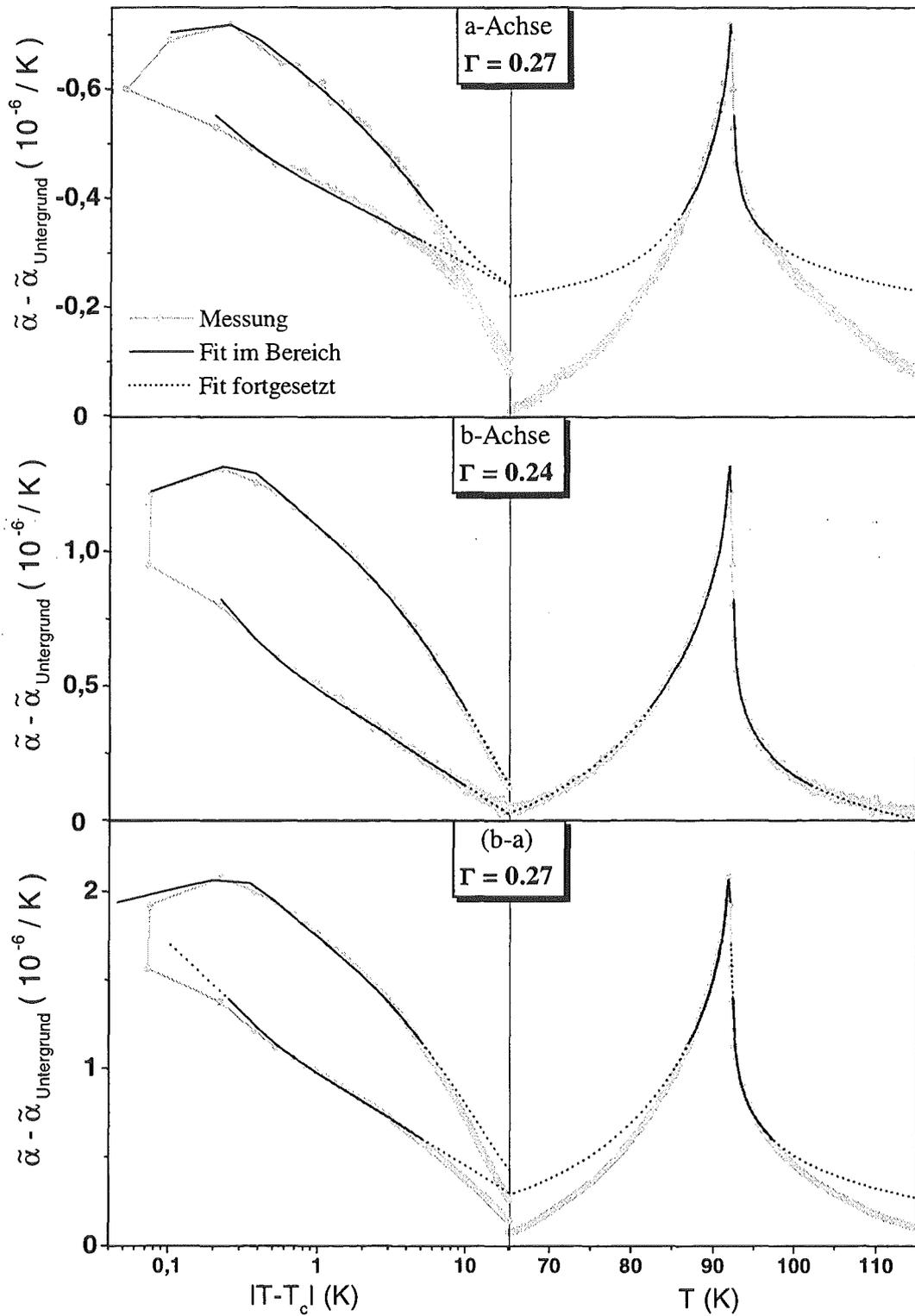
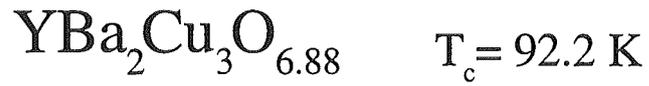


Abb. 4.21: $\tilde{\alpha}(T)$ für $y = 6.88$ zusammen mit den Fits nach Abzug des jeweiligen Untergrundes aus Abb. 4.20. Außerhalb des Fitbereichs sind die Fits gestrichelt weitergeführt. Für die a-Achse sieht man eine starke Abweichung zwischen den Meßdaten und den Fits außerhalb des Fitbereichs. Die Werte für $\tilde{\alpha}_a(T)$ sind negativ!

Für $y = 6.88$ bleibt (für die b-Richtung) die Beobachtung von 3D-XY-Verhalten über einen weiten Bereich von $T_c \pm 20$ K festzuhalten. In der Diskussion wird auf dieses für sich genommen erstaunliche Resultat näher eingegangen.

Für wenig überdotiertes YBCO ($y = 6.93$) zeigt Abb. 4.23 den Phasenübergang in $\tilde{\alpha}_a(T)$, $\tilde{\alpha}_b(T)$ und $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ nach Abzug eines Untergrundes (Abb. 4.22) zusammen mit dem jeweils besten Fit. Die Ergebnisse für Γ aus den drei verschiedenen Auswertungen stimmen gut überein. Der Wert von $\Gamma = 0.18$ liegt deutlich unterhalb des Wertes $\Gamma = 0.25$ für 3D-XY. Der kritische Bereich kann mit $|T-T_c| < 7$ K abgeschätzt werden. Die mit den erhaltenen Fitparametern auch außerhalb des Fitbereichs berechneten Kurven liegen nahe bei den Daten und könnten durch kleine Korrekturen am Untergrund angepaßt werden.

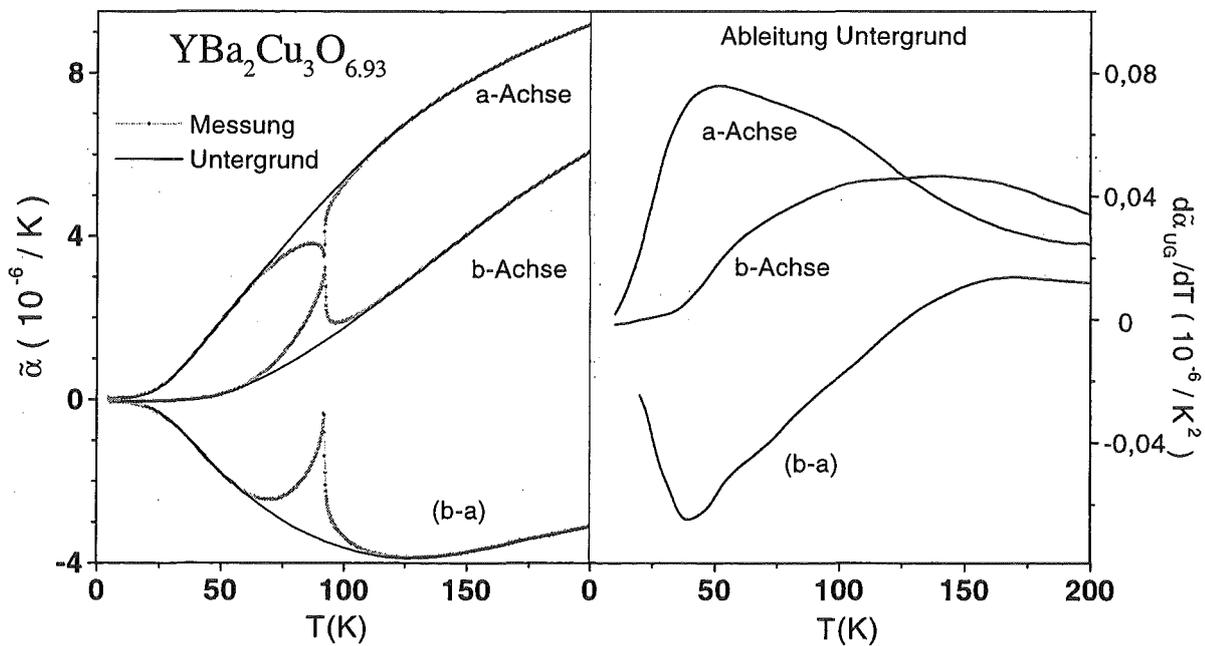


Abb. 4.22: $\tilde{\alpha}_a(T)$, $\tilde{\alpha}_b(T)$ und $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ für $y = 6.93$ mit dem jeweiligen Untergrund und dessen Ableitung.

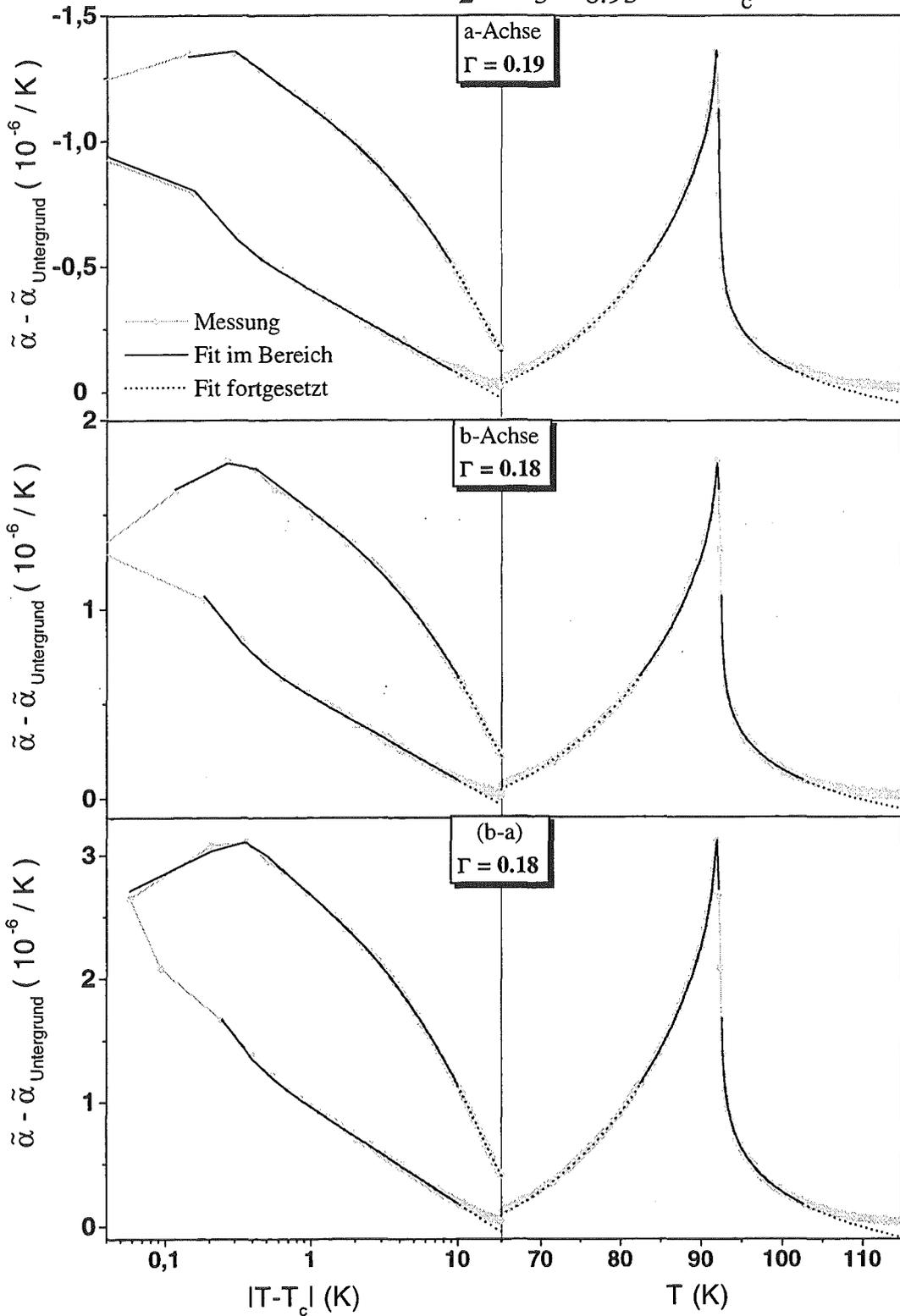
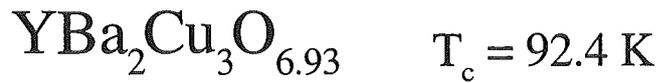


Abb. 4.23: $\tilde{\alpha}(T)$ für $y = 6.93$ zusammen mit den Fits nach Abzug des jeweiligen Untergrundes aus Abb. 4.22. Außerhalb des Fitbereichs sind die Fits gestrichelt weitergeführt. Γ stimmt für alle Auswertungen fast überein. Die Werte für $\tilde{\alpha}_a(T)$ sind negativ!

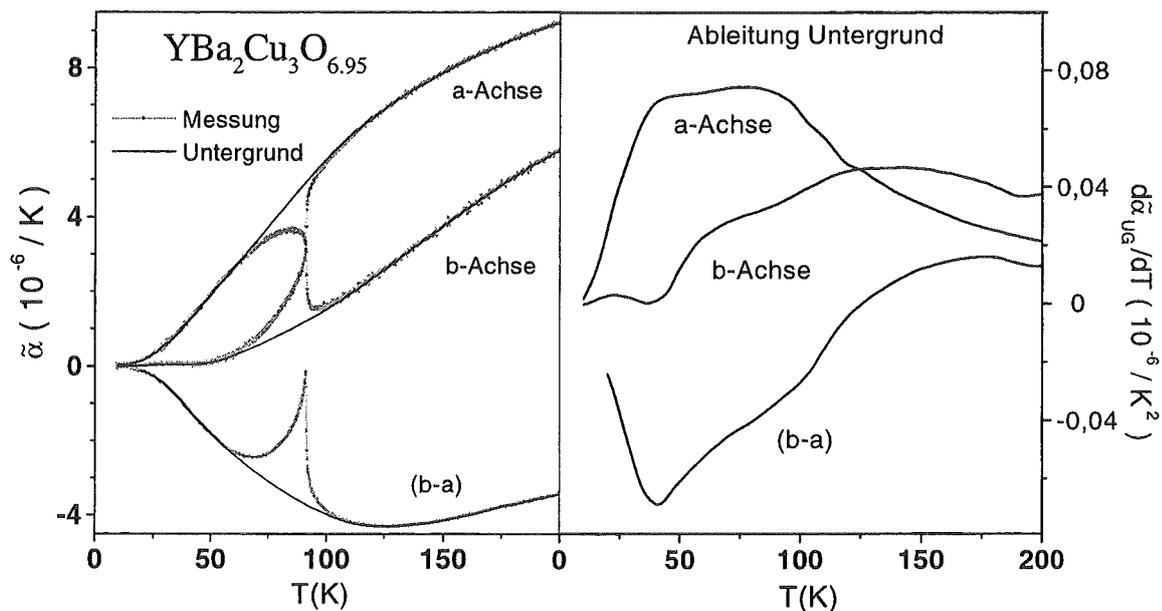


Abb. 4.24: $\tilde{\alpha}_a(T)$, $\tilde{\alpha}_b(T)$ und $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ für $y = 6.95$ mit dem jeweiligen Untergrund und dessen Ableitung.

In Abb. 4.25 sind die Ergebnisse für die ursprüngliche Dotierung $y = 6.95$ nach Abzug eines Untergrundes (Abb. 4.24) gezeigt. $\Gamma_b = 0.15$ ist kleiner als bei $y = 6.93$. Ebenso ist der kritische Bereich mit $|T - T_c| < 3 - 4$ K kleiner und die zur Anpassung der außerhalb des Fitbereichs fortgesetzten Fitkurven an die Meßdaten erforderlichen Korrekturen werden etwas größer.

Für $y = 7.0$ beobachtet man nach Abzug eines Untergrundes (Abb. 4.26) in a- und b-Richtung wieder zwei etwa gleich große Anomalien unterschiedlichen Vorzeichens aber ähnlicher Form (Abb. 4.28). Das Aussehen der Anomalien erinnert an einen Molekularfeldübergang mit relativ schwachen Fluktuationen. Die Werte $\Gamma \approx 0.1$ belegen ebenfalls, daß der Sprung gegenüber den Fluktuationen größer geworden ist. Man erkennt gut, daß oberhalb von T_c bereits innerhalb des Fitbereichs keine gute Übereinstimmung mit dem logarithmischen Fit besteht. Dagegen ist es für $|T - T_c| > 1$ K sehr gut möglich, 3D-Gauß-Fluktuationen anzupassen (Abb. 4.27). Da der Untergrund weiter weg von T_c nicht beurteilt werden kann, ist dies aber kein Beweis für 3D-Gauß-Verhalten. Offensichtlich ist aber der kritische Bereich deutlich kleiner als für optimale Dotierung.

Der Übergang für $y = 6.76$ war zu klein und zu breit für eine Analyse der Fluktuationen. Weitere Analysen der Fluktuationen an den Proben SRL05 ($y = 6.94$) und SRLCP ($y = 6.95$), die die Ergebnisse dieses Abschnitts bestätigen, sind im Anhang (Abschnitt 7.4) gezeigt.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ $T_c = 91.4 \text{ K}$

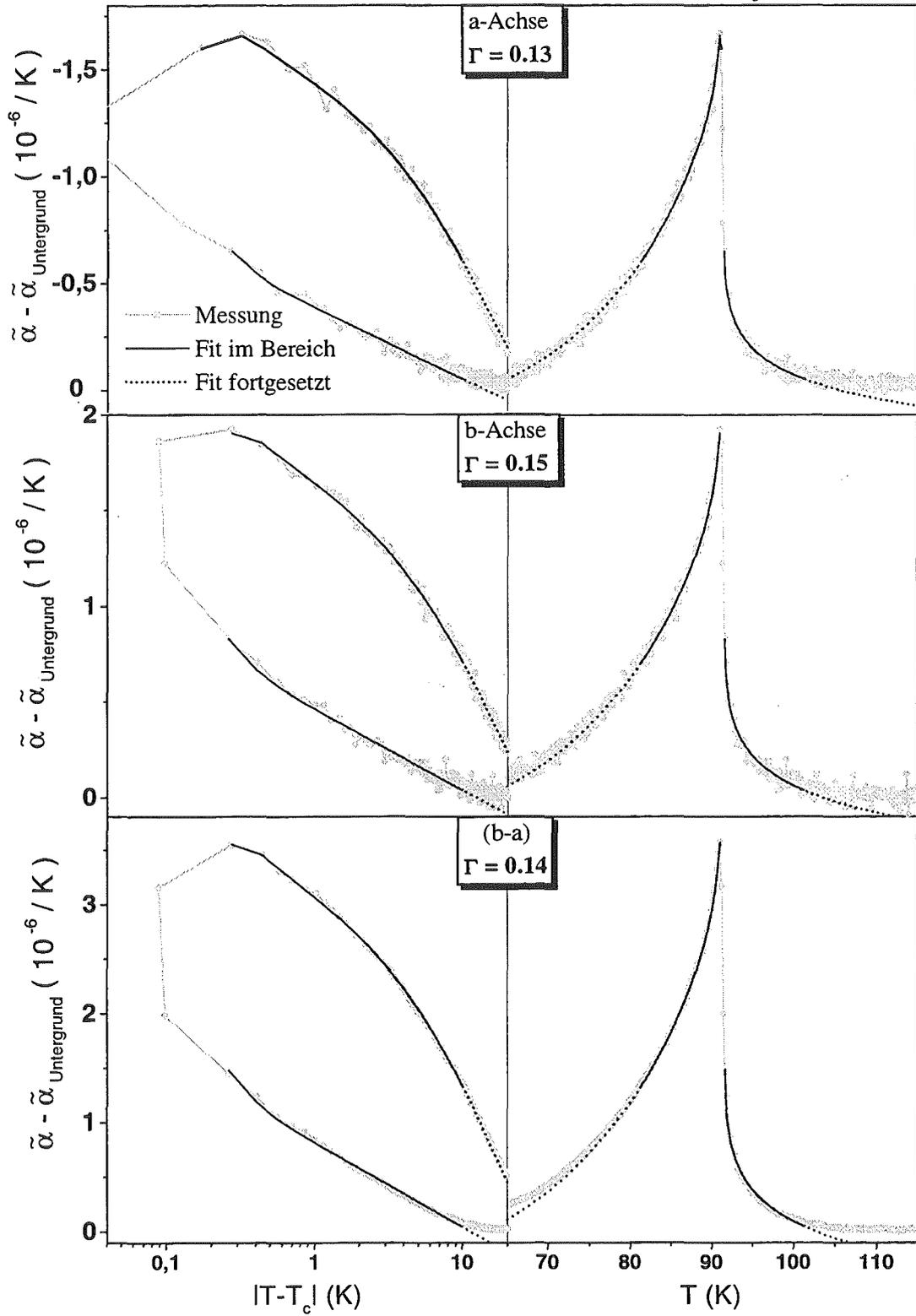


Abb. 4.25: $\tilde{\alpha}(T)$ für $y = 6.95$ zusammen mit den Fits nach Abzug des jeweiligen Untergrundes aus Abb. 4.24. Außerhalb des Fitbereichs sind die Fits gestrichelt weitergeführt. Γ stimmt für alle Auswertungen fast überein. Die Werte für $\tilde{\alpha}_a(T)$ sind negativ!

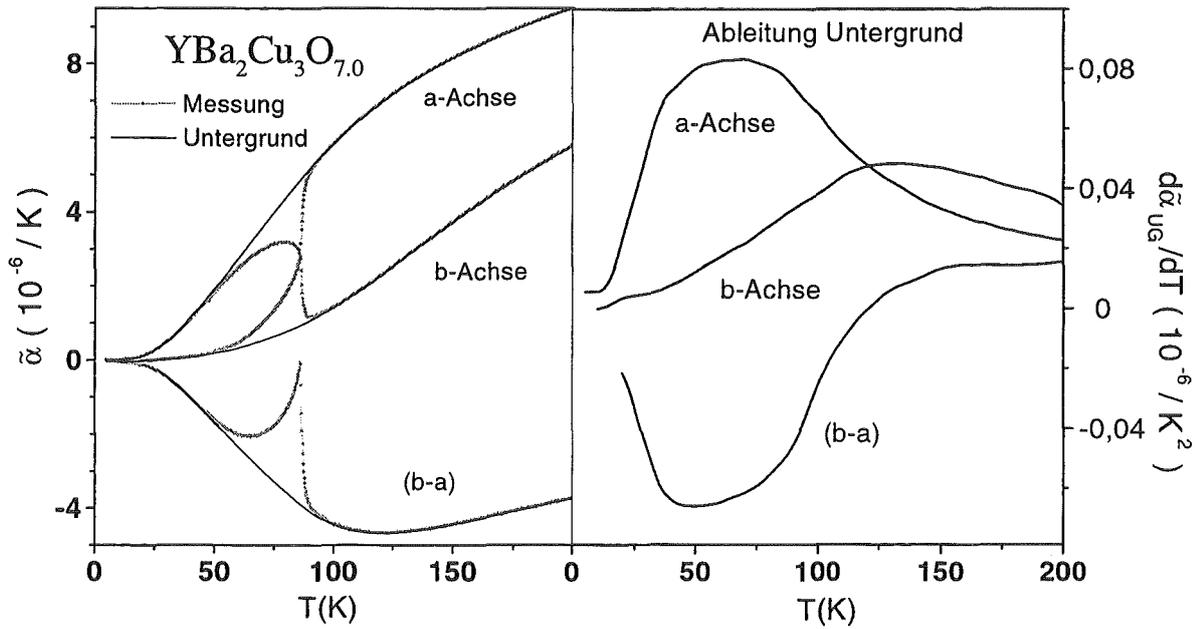


Abb. 4.26: $\tilde{\alpha}_a(T)$, $\tilde{\alpha}_b(T)$ und $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ für $y = 7.0$ mit dem jeweiligen Untergrund und dessen Ableitung.

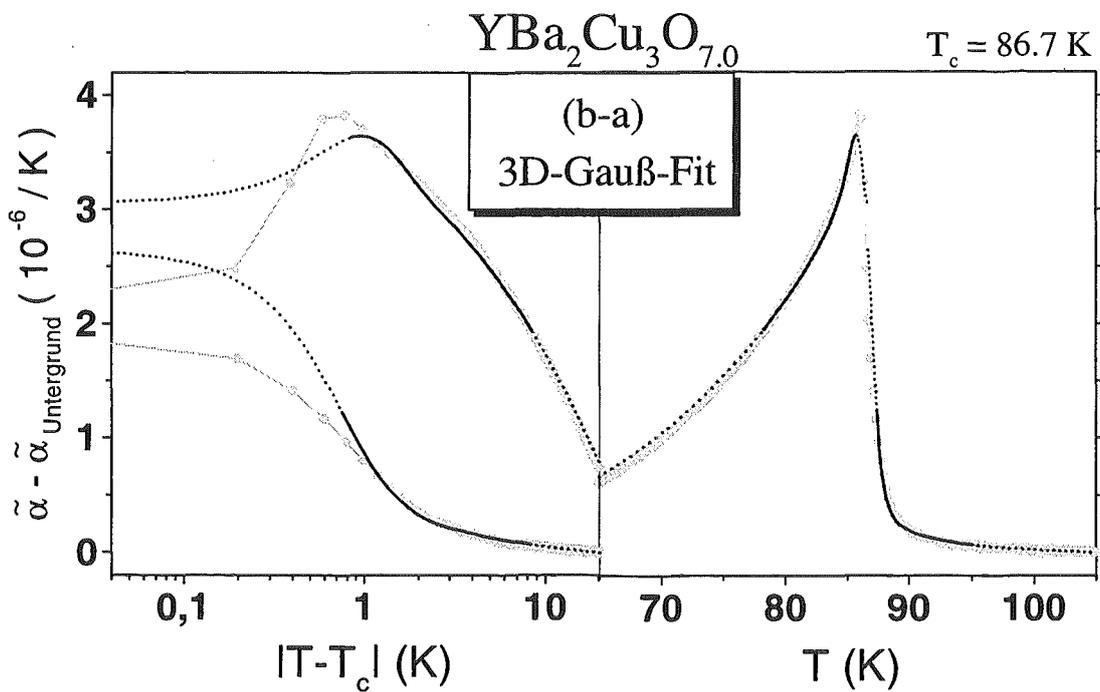


Abb. 4.27: $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ für $y = 7.0$ zusammen mit einem 3D-Gauß-Fit nach Abzug des jeweiligen Untergrundes aus Abb. 4.26.

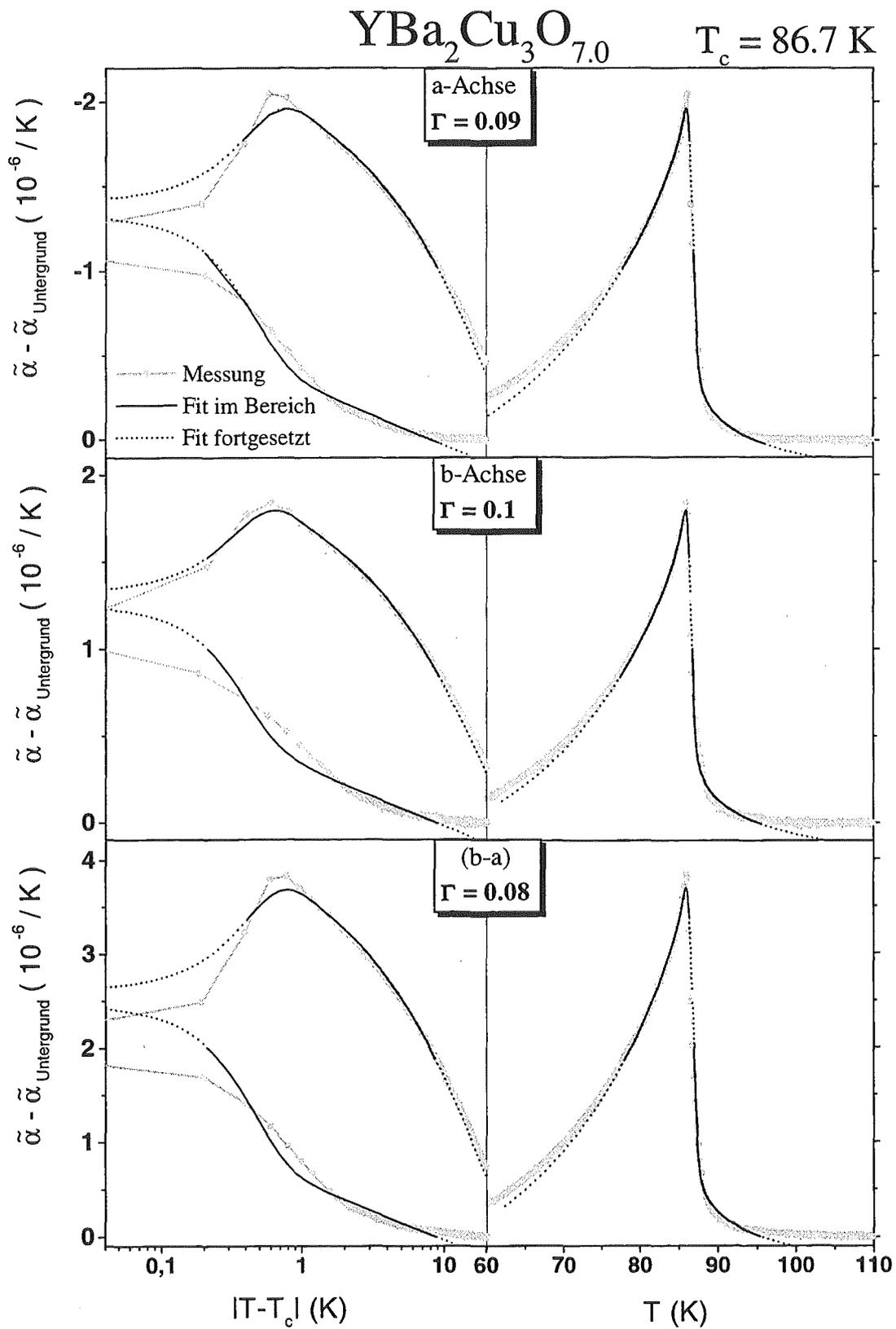


Abb. 4.28: $\tilde{\alpha}(T)$ für $y = 7.0$ zusammen mit den Fits nach Abzug des jeweiligen Untergrundes aus Abb. 4.26. Der Fit oberhalb von T_c paßt bereits innerhalb des Fitbereichs schlecht. Die Werte für $\tilde{\alpha}_a(T)$ sind negativ!

Zusammenfassung der Ergebnisse für YBCO:

Das Ergebnis der Fluktuationsanalysen ist in Abb. 4.29 zusammengefaßt. Gezeigt ist Γ über dem Sauerstoffgehalt y für die Proben SRL86, SRLCP und SRL05. Man erkennt eine lineare Abnahme von $\Gamma(y)$ bei steigendem Sauerstoffgehalt für die verschiedenen Richtungen, wobei die a-Achse eine etwas stärkere Dotierungsabhängigkeit als die b-Achse zeigt. Der 3D-XY-Wert $\Gamma = 0.25$ wird unterhalb optimaler Dotierung angenommen, ist aber weder durch ein Plateau noch durch ein anderes auffälliges Verhalten von $\Gamma(y)$ ausgezeichnet. $\Gamma = 0$ charakterisiert den Molekularfeldübergang ohne Fluktuationen (Fluktuationsamplitude = 0, vgl. Abb. 4.1). Die gestrichelte Linie deutet an, daß man bereits bei einer (fiktiven) Sauerstoffdotierung $y = 7.1$ keine Fluktuationen mehr erwarten würde.

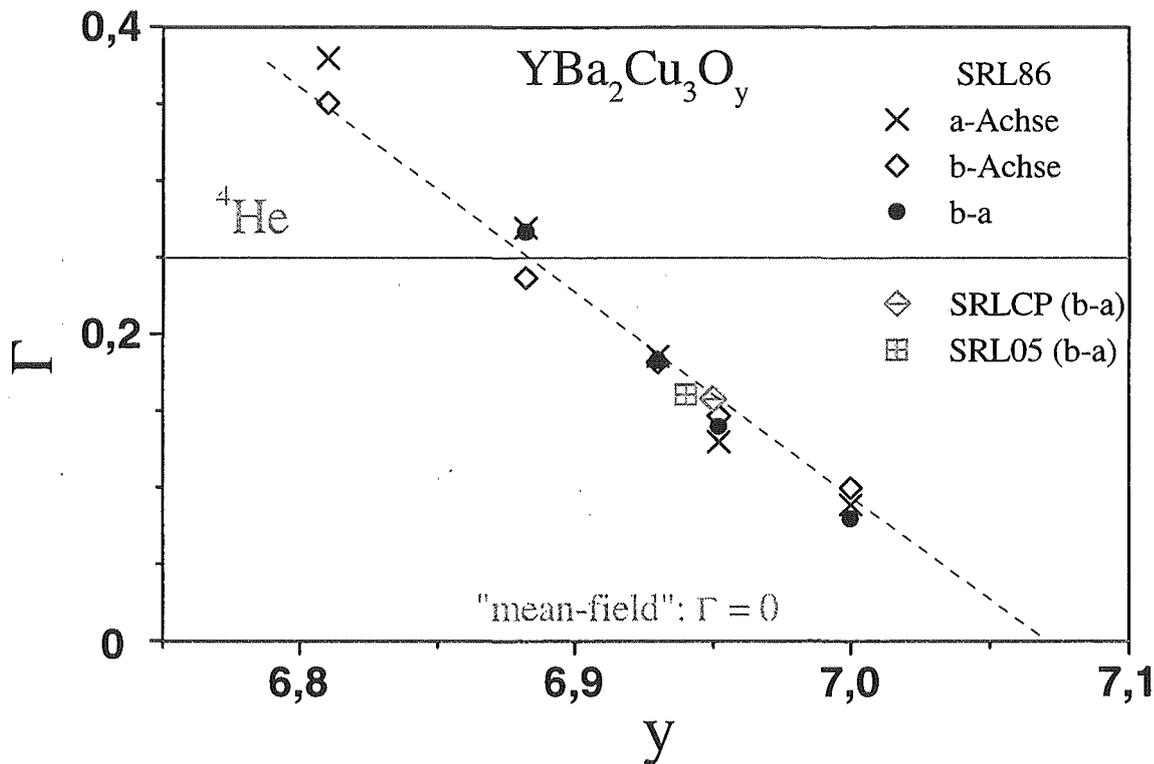


Abb. 4.29: Γ über dem Sauerstoffgehalt y für SRL86, SRLCP und SRL05. $\Gamma(y)$ ist nahezu linear. Zusätzlich sind die Werte für ${}^4\text{He}$ und für "mean-field"-Verhalten (Fluktuationsamplitude = 0) eingezeichnet.

Abb. 4.30 vergleicht die Ergebnisse dieser Arbeit für YBCO aus $\tilde{\alpha}_b(T)$ mit Ergebnissen aus der spezifischen Wärme. Aus uns zugänglichen Daten für C_p [Bre93, Pe197, Tut99] wurde mit Hilfe des oben beschriebenen Auswerteverfahrens ebenfalls die Größe Γ bestimmt. Für die Daten von Roulin [Rou98] wurden die dort bestimmten Werte für Sprünge und Fluktuationsamplituden verwendet. Die Ergebnisse bestätigen sehr gut das $\Gamma(y)$ -Verhalten der vorliegenden Arbeit. Insbesondere erhält man auch mit einem anderen Auswerteverfahren [Rou98] vergleichbare Werte und Dotierungsabhängigkeiten für Γ von YBCO. Dies belegt den Nutzen der Größe Γ beim Vergleich von Fluktuationseigenschaften bei verschiedenen Meßgrößen und Auswerteverfahren.

NdBCO zeigt eine sehr ähnliche Dotierungsabhängigkeit $\Gamma(y)$ wie YBCO für $6.91 < y < 7.0$ obwohl $T_c(y)$ etwas anders aussieht.

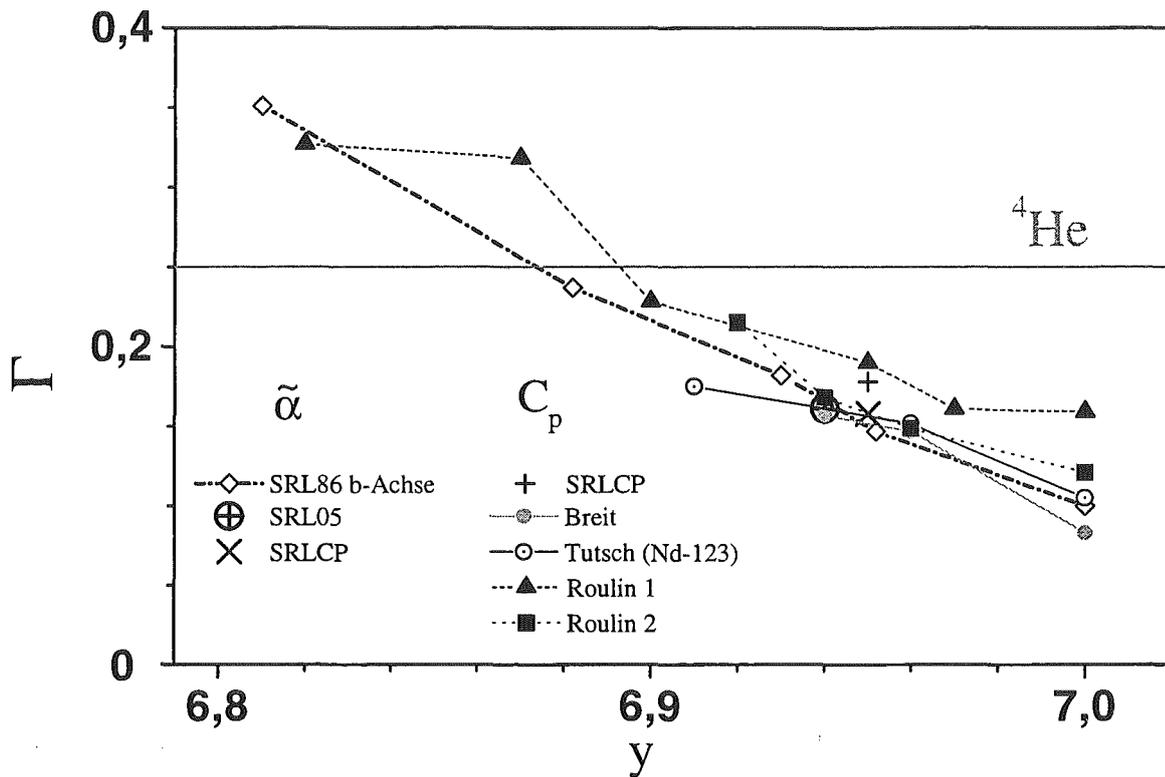


Abb. 4.30: Γ über dem Sauerstoffgehalt y für YBCO. Die zusätzlichen Γ -Werte aus C_p -Messungen wurden durch eigene Auswertung von Daten von Breit [Bre93], Pelzer [Pel97] und Tutsch [Tut99] bzw. aus den in der Arbeit von Roulin [Rou98] gewonnenen Parametern berechnet. Die mit Hilfe der thermischen Ausdehnung gewonnenen Daten weisen die kleinste Streuung auf.

$Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_y$

Um höhere Lochdotierungen untersuchen zu können, wurden supraleitende Fluktuationen an $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_y$ -Proben analysiert. Wegen der kleineren Probenlängen sind die Daten der Ca-dotierten Proben gegenüber den SRL-Kristallen ungenauer und es tritt ein stärkeres Rauschen auf. Zusätzlich werden die Übergänge durch größere Probeninhomogenitäten breiter. Durch die Möglichkeit der Berücksichtigung einer Verbreiterung war eine sinnvolle Auswertung aber dennoch möglich. Die Abb. 4.31 bis Abb. 4.36 zeigen die Ergebnisse für $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ zusammen mit dem jeweils abgezogenen Untergrund für $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_y$. Die Auswertung für die einzelnen Kristallachsen ist im Anhang (Abschnitt 7.4) gezeigt. Offenbar tritt eine ähnliche Dotierungsabhängigkeit der Größe Γ wie bei reinem YBCO auf. Der Wert von Γ für optimale Dotierung liegt ebenfalls nahe 0.25. Aussagen über den Verlauf der Fits im Vergleich zu den Meßdaten außerhalb des Fitbereichs erscheinen für die Ca-dotierten Proben nicht sinnvoll.

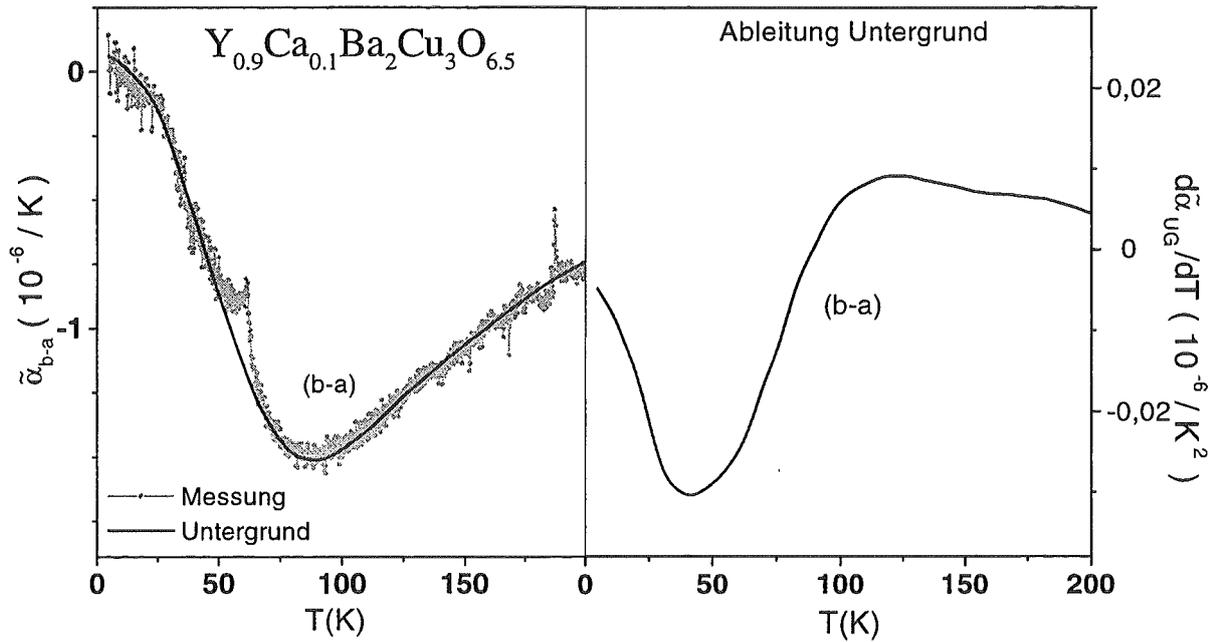


Abb. 4.31: $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ von MK241 ($y = 6.5$) mit dem verwendeten Untergrund und dessen Ableitung.

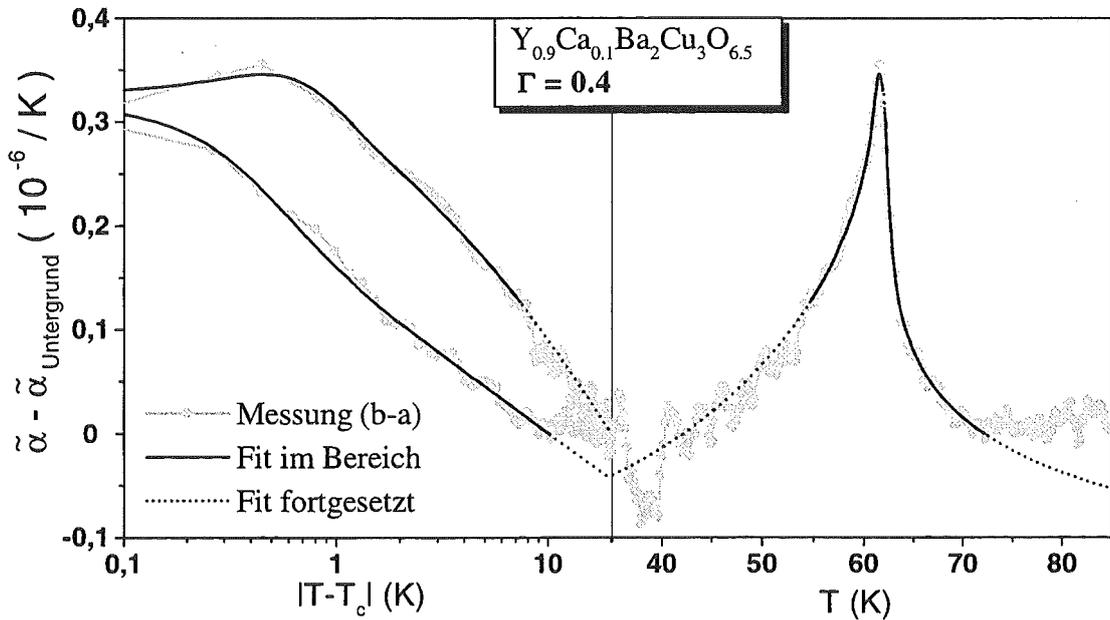


Abb. 4.32: $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ von MK241 im unterdotierten Zustand ($y = 6.5$) nach Abzug des Untergrundes aus Abb. 4.31 zusammen mit dem Fitkurven in logarithmischer und linearer Auftragung über der Temperatur.

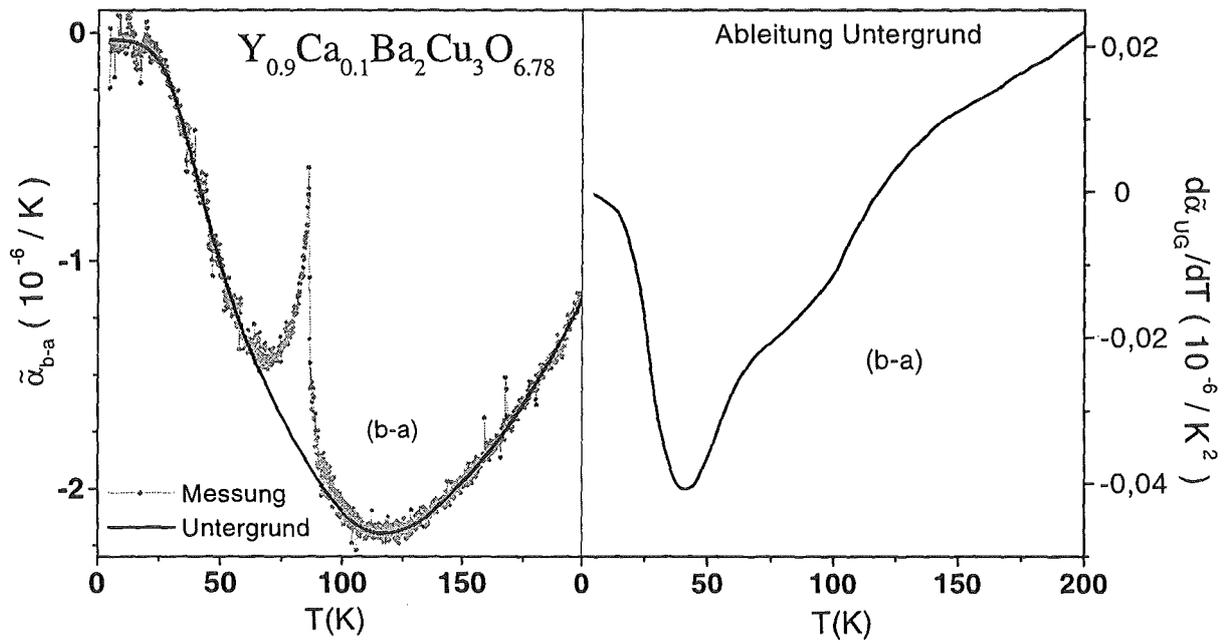


Abb. 4.33: $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ von MK225 ($y = 6.78$) mit dem verwendeten Untergrund und dessen Ableitung.

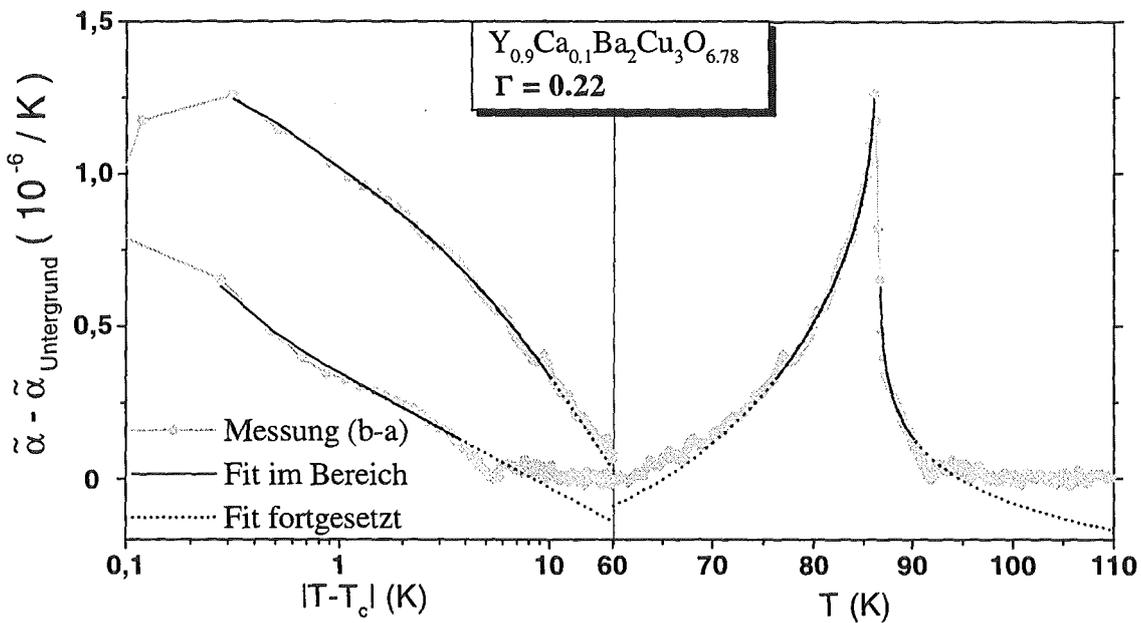


Abb. 4.34: $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ von MK225 bei optimaler Dotierung ($y = 6.78$) nach Abzug des Untergrundes aus Abb. 4.33 zusammen mit den Fitkurven.

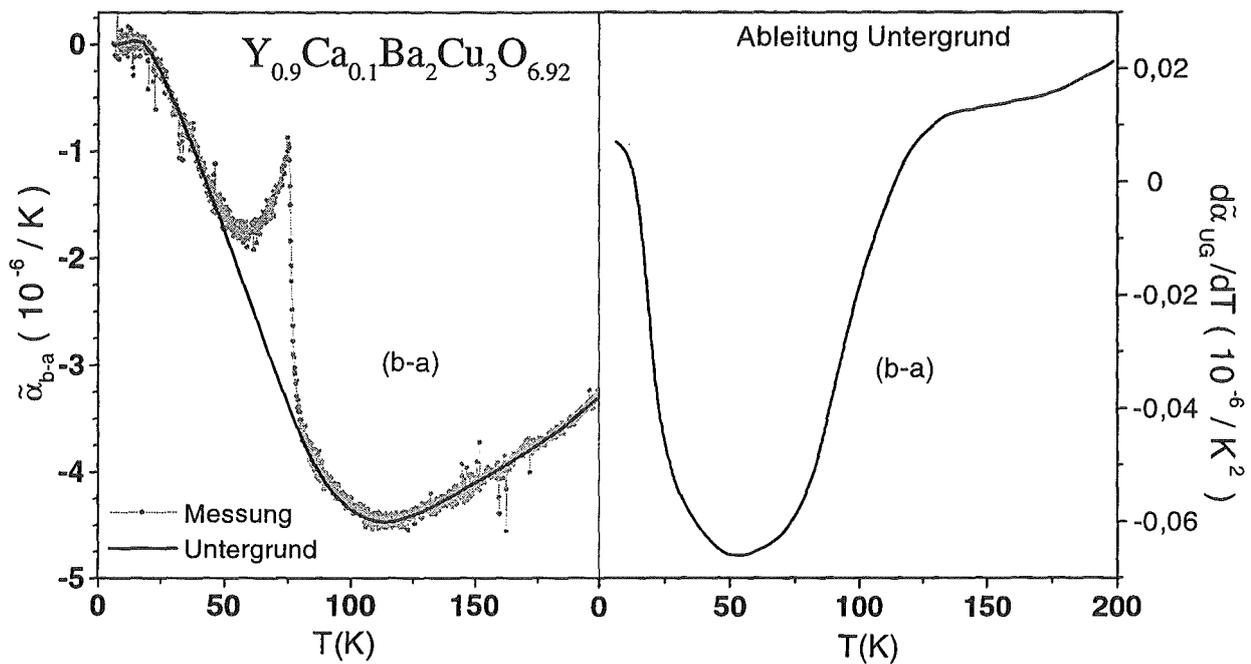


Abb. 4.35: $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ von MK225 ($y = 6.92$) mit dem verwendeten Untergrund und dessen Ableitung.

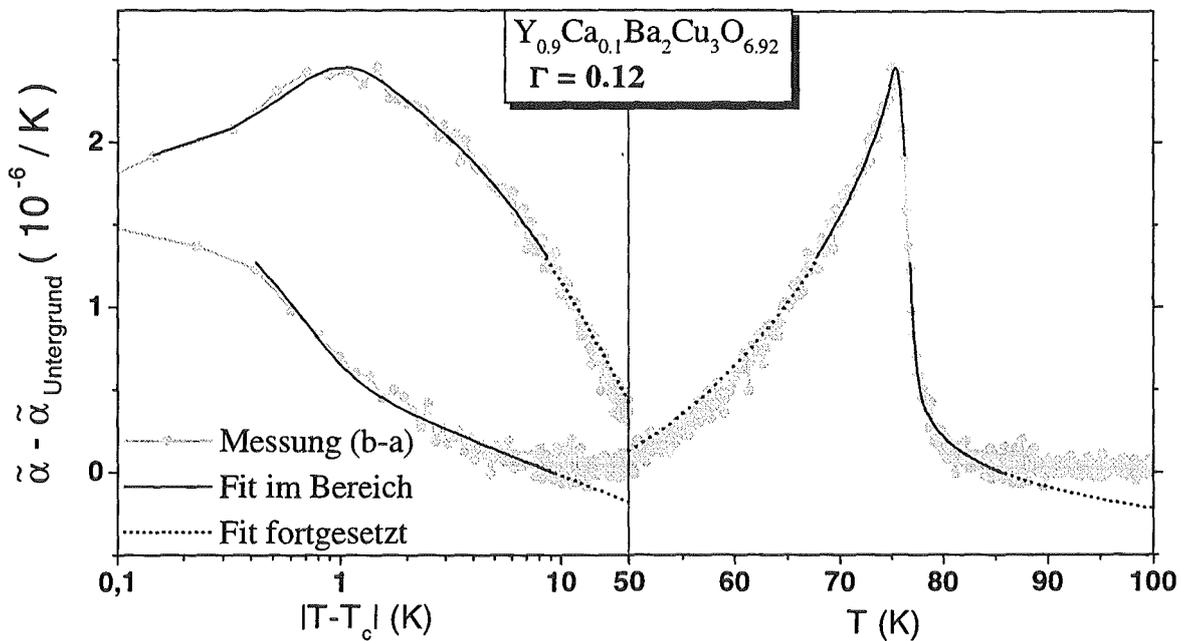


Abb. 4.36: $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ von MK225 im überdotierten Zustand ($y = 6.92$) nach Abzug des Untergrundes aus Abb. 4.35 zusammen mit den Fitkurven.

Zusammenfassung der Ergebnisse für YCaBCO:

In Abb. 4.37 nimmt $\Gamma(y)$ für YCaBCO linear ab, man erkennt aber eine gegenüber YBCO deutlich schwächere Dotierungsabhängigkeit.

Die Auftragung $\Gamma(n_h - n_{opt})$ in Abb. 4.38, wobei $n_h - n_{opt}$ die in Abschnitt 3.1 eingeführte Ladungsträgerkonzentration ist, ist im wesentlichen eine Auftragung über $T_c \sim (n_h - n_{opt})^2$. In dieser Darstellung zeigt sich, daß der Wert $\Gamma = 0.25$ bei YCaBCO und YBCO beim gleichen n_h wenig unterhalb optimaler Dotierung angenommen wird. Auch in dieser Auftragung bleibt ein Unterschied in der Dotierungsabhängigkeit zwischen YBCO und YCaBCO sichtbar, so daß sich die Dotierungsabhängigkeit von Γ für YBCO nicht einfach mit YCaBCO fortsetzen läßt.

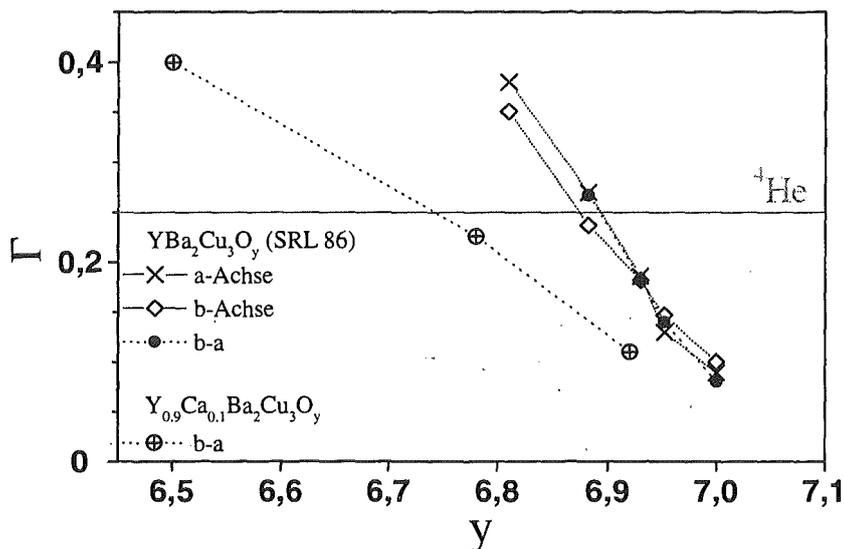


Abb. 4.37: $\Gamma(y)$ für YCaBCO und YBCO. Die Dotierungsabhängigkeit $\Gamma(y)$ für YCaBCO gegenüber YBCO ist deutlich schwächer.

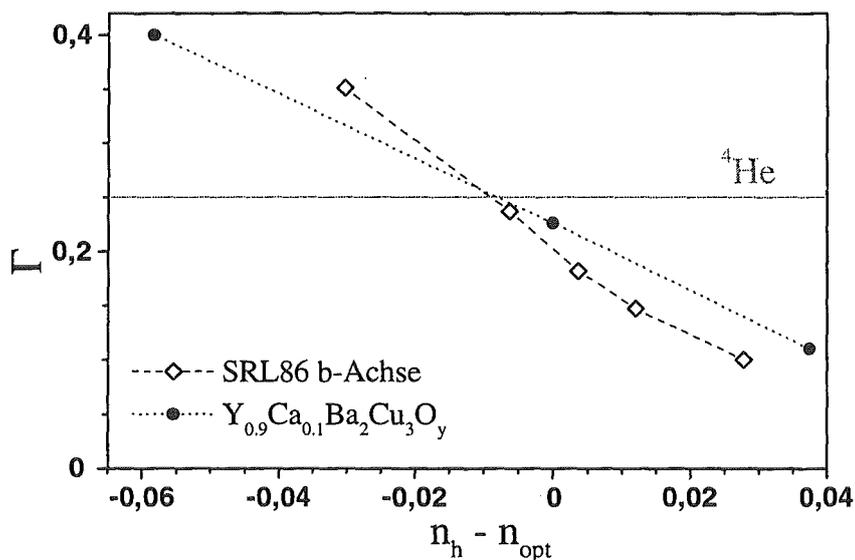


Abb. 4.38: Γ über der Ladungsträgerkonzentration $n_h - n_{opt}$ (vgl. Abschnitt 3.1). Der Wert $\Gamma = 0.25$ wird bei YCaBCO und YBCO für den gleichen Wert von $n_h \leq n_{opt}$ angenommen. $\Gamma(n_h - n_{opt})$ zeigt für YCaBCO gegenüber YBCO eine schwächere Dotierungsabhängigkeit.

4.6 Fluktuationen bei $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$

Zur Analyse der Fluktuationen bei BSSCO wurde wie für YBCO ein glatter Untergrund abgezogen. Für BSSCO sind beide supraleitenden Anomalien in $\tilde{\alpha}(T)$ in den a,b-Hauptachsenrichtungen viel kleiner als bei YBCO und außerdem immer positiv (Abschnitt 7.3) [Mei96b]. Dadurch entfällt die Möglichkeit der Ausnutzung der Anisotropie und man hat einen relativ großen Untergrund, der aber zum Glück in der Umgebung von T_c nur sehr schwach gekrümmt ist. Aussagen über den Verlauf der Fluktuationen für BSSCO weiter weg von T_c sind aber stark vom Untergrund abhängig. Die Abb. 4.40 und Abb. 4.42 zeigen die Auswertung für die a-Richtung, für die die größte Probenlänge bei der optimal dotierten Probe zur Verfügung stand. Eine Auswertung der Anomalien in b-Richtung würde fast identische Ergebnisse liefern, was mit einer log-Auftragung wie in Abb. 4.4 überprüft wurde. Da die Messungen in b-Richtung ein stärkeres Rauschen als in a-Richtung aufwiesen, wurde kein Fit durchgeführt. Bei optimal dotiertem BSSCO ist kein Sprung mehr zu erkennen, d.h. Γ wird sehr groß. Zur Vereinfachung wurde dort zur Analyse der Fluktuationen $\Delta\tilde{\alpha} = 0$ gesetzt.

Abb. 4.40 zeigt, daß symmetrische, logarithmische Fluktuationen mit $\Delta\tilde{\alpha} = 0$ den Übergang für optimal dotiertes BSSCO in einem sehr großen Bereich $T_c \pm 20$ K sehr gut beschreiben. Dies steht in Übereinstimmung mit einer früheren Auswertung der gleichen Daten [Mei96b] und den Ergebnissen aus Messungen von C_p von Junod et al. [Jun94]. Eine neuere Veröffentlichung dieser Gruppe [Jun99] sieht jedoch statt dessen eine Ähnlichkeit zur Bose-Einstein-Kondensation (BEC), wofür ein entsprechender Fit ebenfalls in Abb. 4.40 gezeigt ist. Offensichtlich paßt aber dieser Fit im Vergleich zu logarithmischen Fluktuationen sehr schlecht.

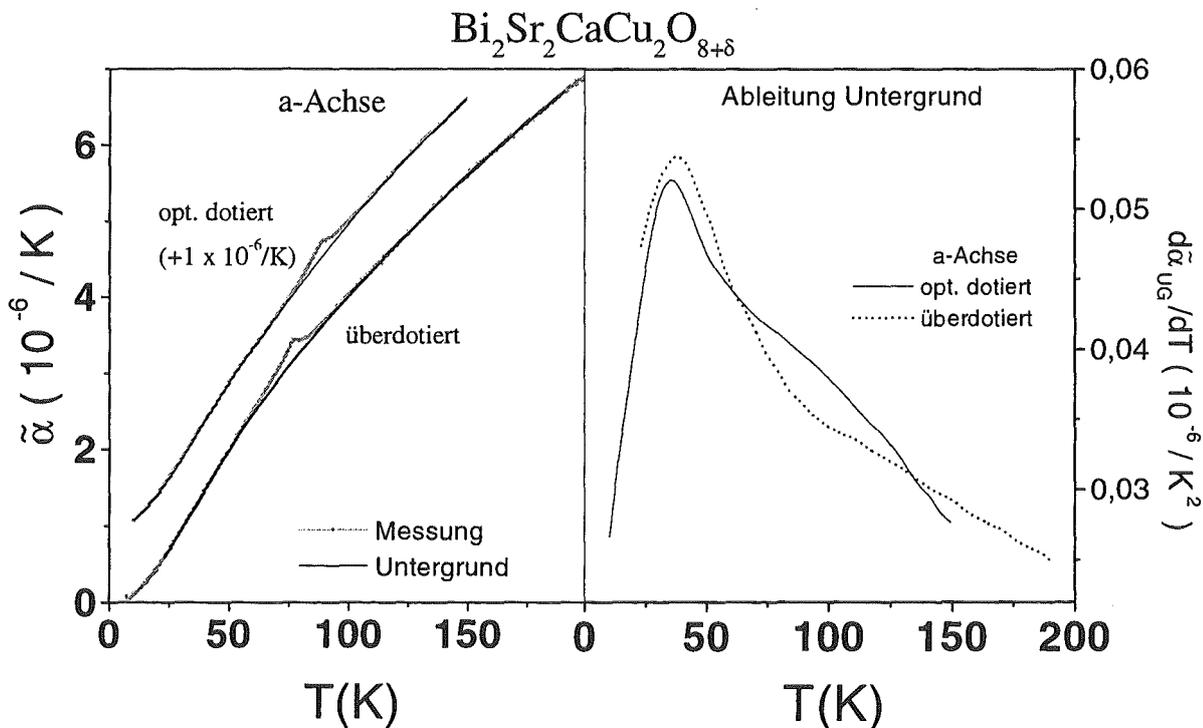


Abb. 4.39: $\tilde{\alpha}(T)$ aus den Messungen an BSSCO mit dem Untergrund und dessen Ableitung für zwei verschiedene Dotierungen. Für eine deutlichere Darstellung wurde für optimale Dotierung $1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ addiert.

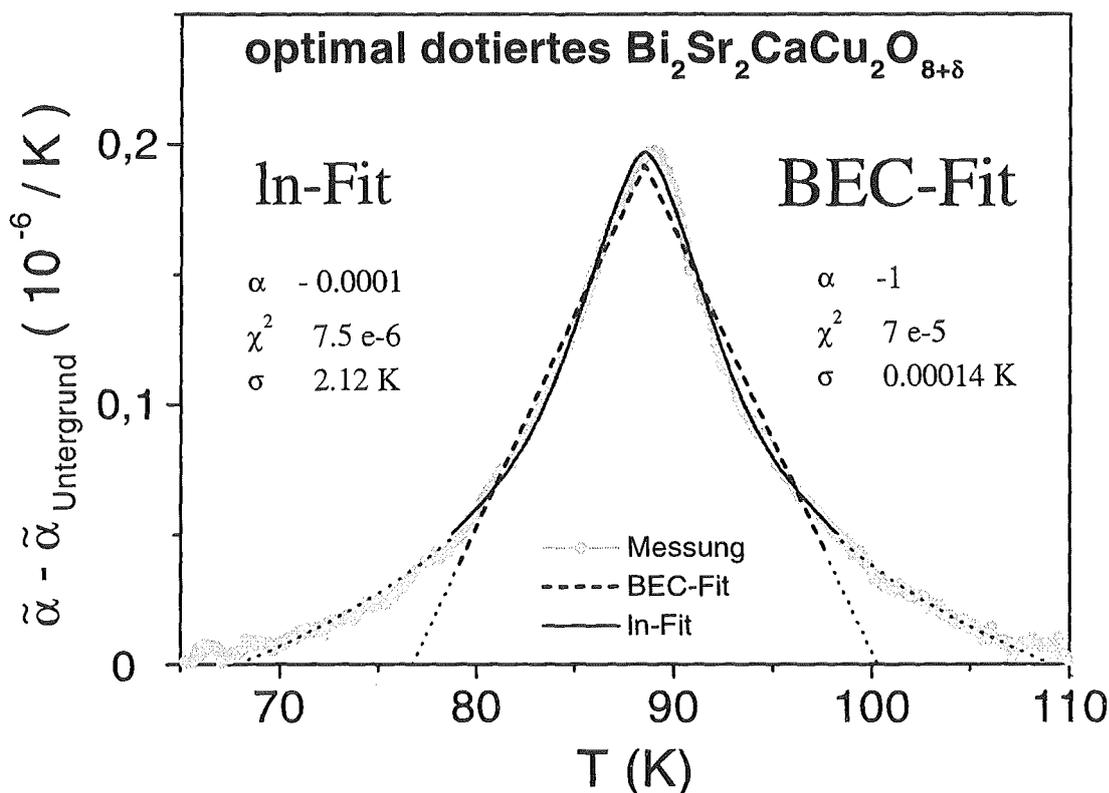


Abb. 4.40: $\tilde{\alpha}_a(T)$ von optimal dotiertem BSCCO nach Abzug eines Untergrundes (Abb. 4.39). Zusätzlich sind die Fits für logarithmisches und Bose-Einstein-Verhalten aufgetragen. Der Fitbereich war in beiden Fällen $T_c = 88 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$.

Um den kritischen Exponenten α genauer zu bestimmen, wurden systematische Untersuchungen in einem Fitbereich von $T_c \pm 10 \text{ K}$ durchgeführt, wobei bis auf $\Delta \tilde{\alpha} = 0$ alle weiteren Fitparameter wie bei YBCO bei vorgegebenem, festem α frei waren und nur den Bedingungen $A^+/A^- = 1$ und $C^+/C^- = 1$ genügen mußten. Abb. 4.41 zeigt, daß man minimale Abweichungsquadrate der Fits für einen kritischen Exponenten $\alpha = -0.2$ erhält. Logarithmisches Verhalten kann fast ebenso gut angepaßt werden und folgt dem Verlauf der Messung sogar noch weiter weg von T_c als für $\alpha = -0.2$, was aber durch unwesentliche Abweichungen im Untergrund kompensiert werden könnte. Weiter fällt in Abb. 4.41 die starke Abhängigkeit der Übergangsbreite σ von α auf. Die Übergangsbreite aus Messungen der Magnetisierung beträgt ca. $0.5 - 1 \text{ K}$ [Jun94]. Nach den Ergebnissen der Fits für σ wäre ein kritischer Exponent $-0.8 \leq \alpha \leq -0.5$ wahrscheinlich. Der starke Anstieg der Abweichungsquadrate für $\alpha \leq -0.5$ steht aber im Widerspruch dazu. Möglicherweise ist die Bulk-Übergangsbreite doch größer als 1 K .

Für den BEC-Exponenten $\alpha = -1$ erhalten wir zehnmal höhere Abweichungsquadrate in Verbindung mit einem sehr schnellen Auseinanderlaufen von Messung und Fit außerhalb des Fitbereiches. Ein kritischer Exponent α nahe -1 kann daher ausgeschlossen werden, unsere Ergebnisse weisen auf einen kritischen Exponenten α in der Nähe von -0.2 hin. Die Unterschiede in den Abweichungsquadraten gegenüber $\alpha = 0$ erscheinen nicht signifikant, da sie durch einen minimal modifizierten Untergrund kompensiert werden könnten.

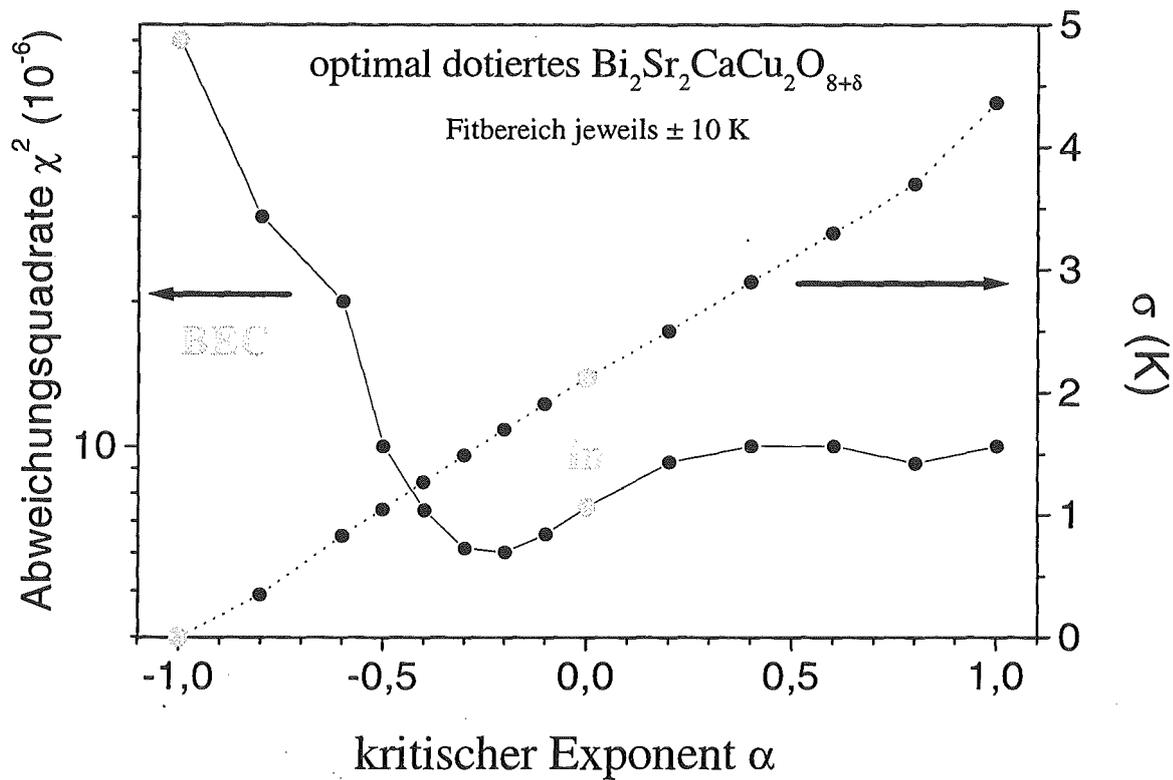


Abb. 4.41: Abweichungsquadrate und Übergangsbreite σ über dem kritischen Exponenten für optimal dotiertes BSCCO. Die beiden Grenzfälle BEC und logarithmische Fluktuationen sind hervorgehoben. Die magnetische Bestimmung der Übergangsbreite zu $\Delta T_c \approx 0.5 - 1$ K [Jun94] läßt auf $\alpha \leq -0.5$ schließen. Dies steht im Widerspruch zu den dort recht großen Abweichungsquadraten.

Überdotiertes BSCCO (Abb. 4.42) mit $T_c = 77.5$ K zeigt wieder ein endliches $\Gamma = 0.93$, d.h. es tritt ein sichtbarer Sprung auf. Anders als bei überdotiertem YBCO beschreibt der Fit über den gesamten Bereich $T_c \pm 10$ K die Form der Messung recht gut, was auf einen entsprechend großen kritischen Bereich schließen läßt. Der Fit ganz nahe T_c paßt nicht so gut wie bei optimaler Dotierung und den YBCO-Fits bei großem kritischem Bereich. Möglicherweise verdeckt hier das Einsetzen der Verbreiterung ein Crossover-Verhalten zwischen verschiedenen Typen von Fluktuationen.

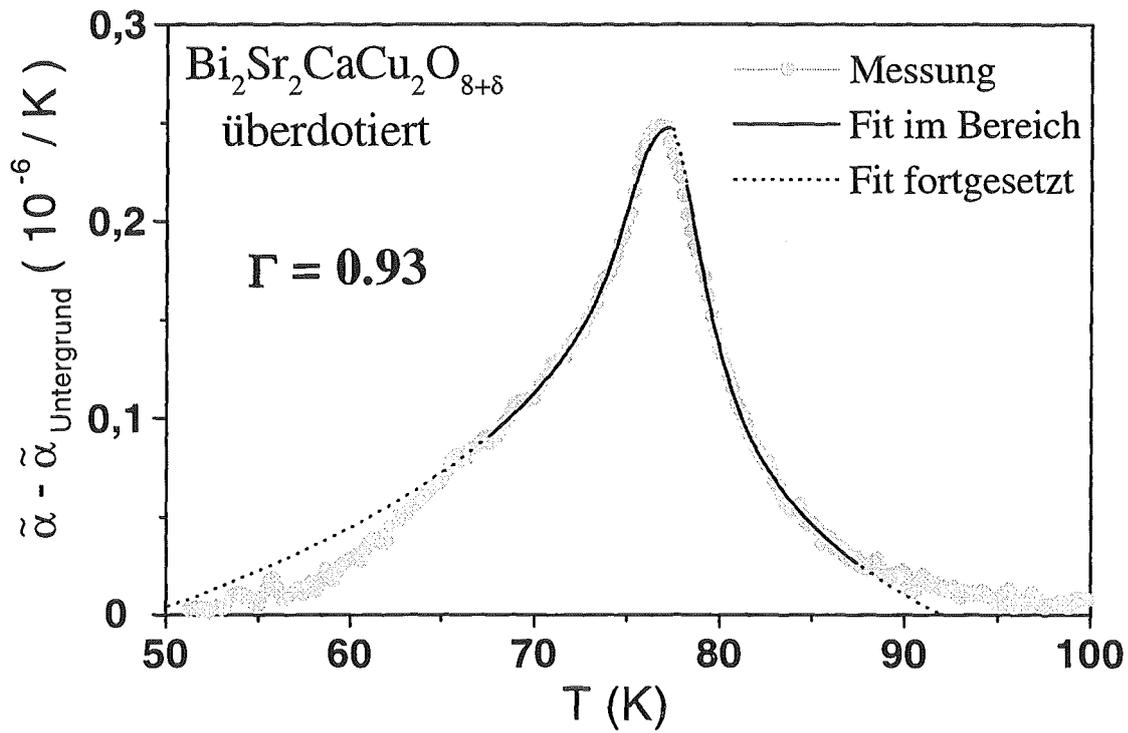


Abb. 4.42: $\tilde{\alpha}_a(T)$ von überdotiertem BSCCO nach Abzug eines Untergrundes (Abb. 4.39). Der Fit paßt nahe $T_c = 77.5 \text{ K}$ nicht sehr gut an die (gemittelten) Daten, was ein Indiz für ein Crossover-Verhalten sein könnte. Innerhalb des übrigen Fitbereichs paßt der Fit aber gegenüber überdotiertem YBCO (Abb. 4.28) recht gut.

Alle Ergebnisse der Fluktuationsanalysen aus diesem Abschnitt und aus Abschnitt 7.4 sind mit den zugehörigen Fitparametern in Tabelle 7.b im Anhang zusammengefaßt.

4.7 Analyse der Dotierungsabhängigkeit der Fluktuationen bei YBCO und BSCCO

Im folgenden soll gezeigt werden, daß die von $\Gamma = 0.25$ abweichenden Ergebnisse aus dem vorangegangenen Abschnitt kein hinreichendes Kriterium gegen die Einordnung in die 3D-XY-Universalitätsklasse sind. Dabei spielen zwei verschiedene Mechanismen für die Größe von Γ eine Rolle:

Werte $\Gamma < 0.25$ kann man im $\Gamma(y)$ -Verlauf von Abb. 4.29 und Abb. 4.30 als ein Crossover zu einem Molekularfeldverhalten mit steigender Dotierung verstehen. In Abb. 4.43 verkleinert sich der Bereich kritischer Fluktuationen (dunkle Färbung) mit steigender Dotierung und der experimentelle Bereich zwischen den gestrichelten Linien wird mit zunehmender Dotierung immer "mean-field"-artiger (hellere Färbung). Der nach wie vor vorhandene Bereich kritischer 3D-XY-Fluktuationen wird dabei so schmal, daß er für hohe Dotierung in den Inhomogenitäten der Proben unsichtbar wird. Dies hat zur Folge, daß man im experimentell zugänglichen Temperaturbereich bzw. dem Fitbereich im Vergleich zum Sprung nur noch verhältnismäßig kleine Fluktuationsamplituden, also ein kleines Γ beobachtet. Mit "Gauß?" soll angedeutet werden, daß die theoretisch erwarteten Gaußschen Fluktuationen bisher experimentell noch nicht abgesichert sind.

Crossover in der Stärke der Fluktuationen

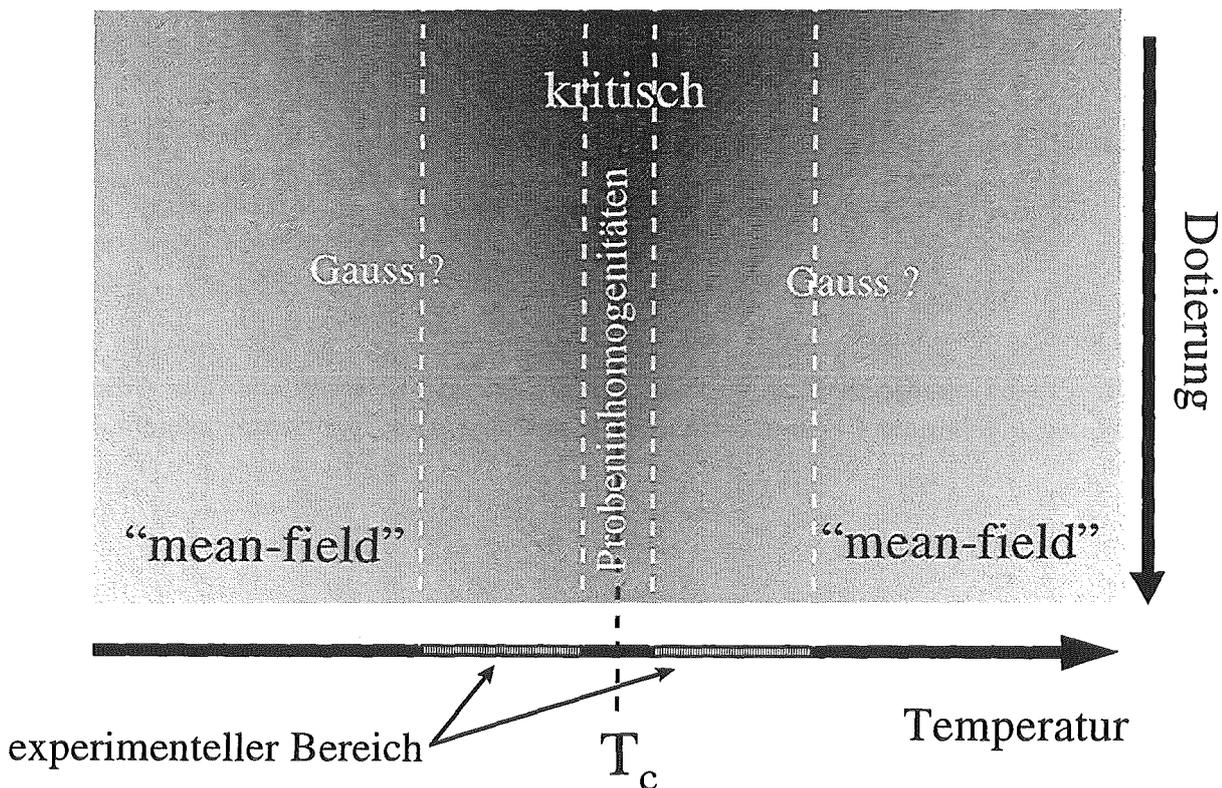


Abb. 4.43: Crossover in der Stärke der Fluktuationen: Durch das Kleinerwerden des dunkel dargestellten, kritischen Bereichs mit zunehmender Dotierung beobachtet man im festen, experimentellen Temperaturbereich ein dotierungsabhängiges Crossover von kritischem Verhalten zu (hell dargestelltem) Molekularfeldverhalten.

Allein durch die Veränderung der Größe des kritischen Bereichs sollte Γ nie größer als 0.25 werden. Einen Hinweis, warum im unterdotierten Bereich von YBCO dennoch Werte von $\Gamma > 0.25$ auftreten können, findet man in Abb. 4.44. Dort wird gezeigt, wie sich die Form

des Überganges in der spezifischen Wärme mit der Dimensionalität des Systems ändert. Die Übergänge stammen aus numerischen Simulationen eines anisotropen 3D-XY-Modells von P. Olsson [Ols99]. Hier wird durch ein abnehmendes Verhältnis der Kopplungsstärke J_z/J ein zunehmend zweidimensionales System simuliert. Offensichtlich werden die Übergänge mit abnehmender Dimensionalität symmetrischer, d.h. die Fluktuationen werden im Vergleich zum Sprung größer und Γ steigt an. Ähnliche Ergebnisse findet man bei [Jan90] und [Tan94].

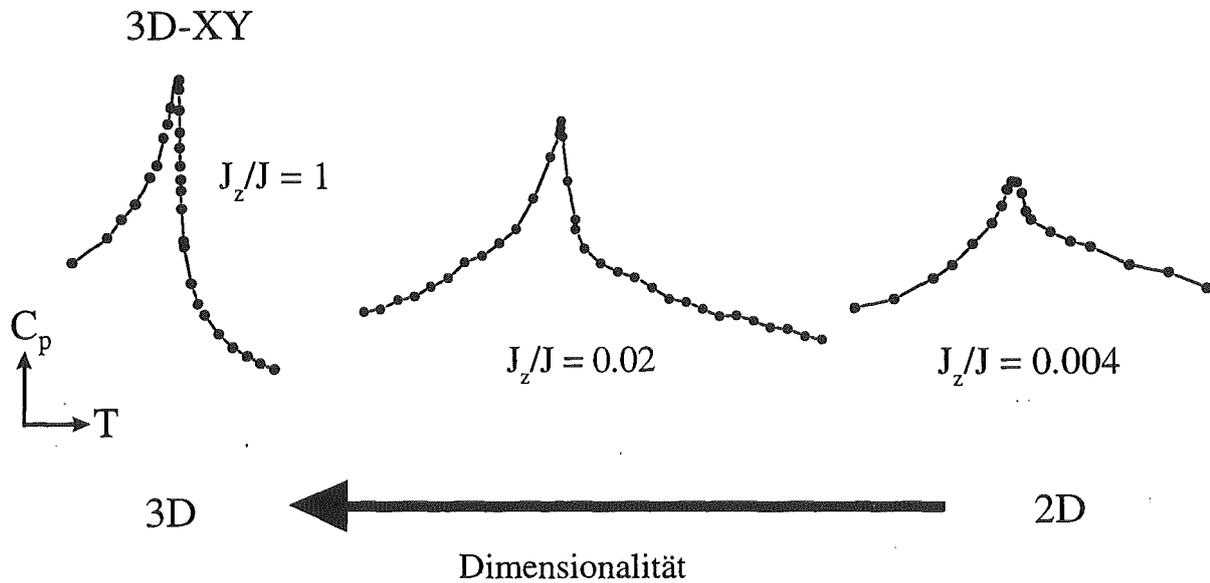


Abb. 4.44: Anisotropes 3D-XY-Modell: Monte-Carlo-Simulation für $C_p(T)$ von P. Olsson [Ols99]. $J_z/J = 1$ liefert den bekannten λ -Übergang in drei Dimensionen mit $\Gamma = 0.25$. Mit abnehmender Dimensionalität (Kopplungsstärke $J_z/J < 1$) werden die Übergänge symmetrischer, d.h. Γ steigt an.

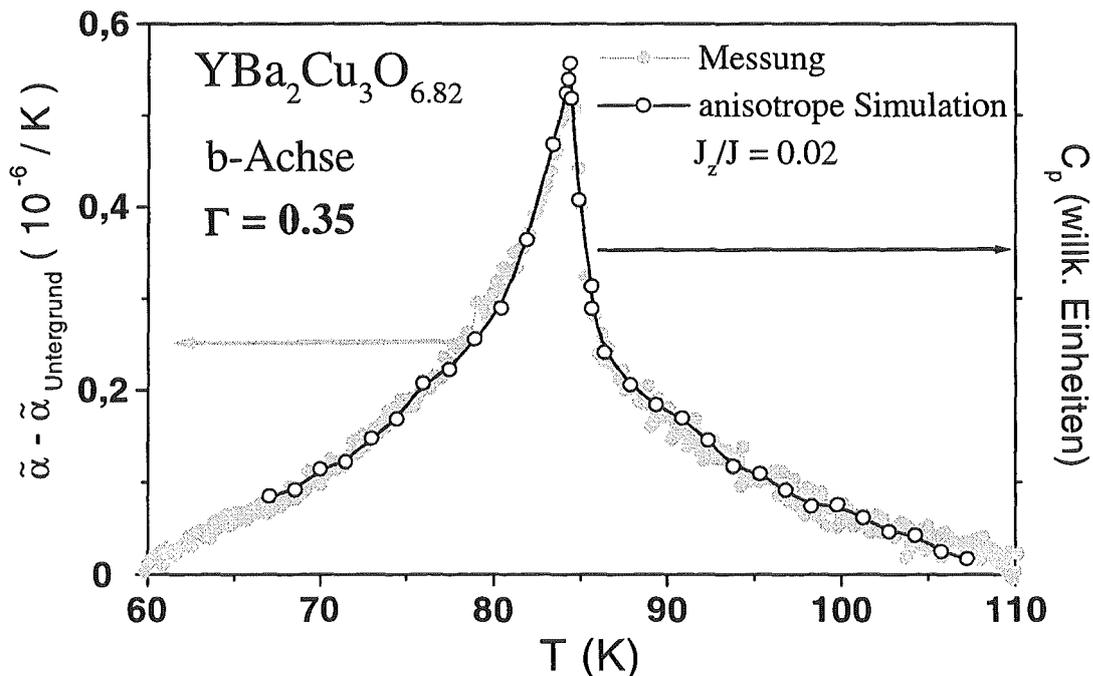


Abb. 4.45: $\tilde{\alpha}_b(T)$ für $y = 6.82$ nach Abzug eines Untergrundes (Abb. 4.18) zusammen mit einer Monte-Carlo-Simulation eines anisotropen 3D-XY-Modells aus Abb. 4.44.

Abb. 4.45 zeigt eindrucksvoll, wie gut die Daten im unterdotierten Bereich durch eine anisotrope Simulation beschrieben werden. Dazu wurde T_c und die Größe des Übergangs für die Daten aus der Simulation für $J_z/J = 0.02$ skaliert und eine Konstante addiert. Zur guten Übereinstimmung trägt auch bei, daß die Übergangsbreiten in der Theorie (Zellengröße) und im Experiment (Inhomogenitäten) etwa gleich groß sind. Folglich kann man ein weiteres, dotierungsabhängiges Crossover als Ursache für das Verhalten von Γ zuordnen. In Abb. 4.46 erkennt man für hohe Dotierungen einen breiten 3D-Bereich, der im experimentellen Fenster deutlich sichtbar ist (dunkle Färbung). Mit abnehmender Dotierung wird der 3D-Bereich kleiner. Im experimentellen Fenster treten dann auch 2D-Fluktuationen auf, die Γ vergrößern (hellere Färbung).

Für YBCO wird ein dotierungsabhängiges Verhalten der Dimensionalität durch die mit abnehmender Dotierung stark zunehmende Anisotropie der effektiven Masse der Ladungsträger zwischen Ebenen- und c-Richtung bestätigt [Rou98] (Diese Ergebnisse wurden aus Messungen der spezifischen Wärme im Magnetfeld gewonnen), d.h. das System wird mehr zweidimensional. Die dritte Raumdimension wird erst sehr nahe T_c durch das Divergieren der Kohärenzlänge ξ_c spürbar. Das Maß für die Anisotropie der in Abb. 4.45 auf die Meßdaten skalierten Simulation ist aber im Vergleich zu dem Ergebnis für $y = 6.82$ für die Anisotropie der reduzierten Masse der Ladungsträger zwischen Ebenen und c-Richtung von $\sqrt{m_c^*/m_{ab}^*} = 11$ [Rou98] etwas zu klein ($J_z/J = 0.02$ entspricht $\sqrt{m_c^*/m_{ab}^*} = 7$).

Eine Übersicht über die theoretischen Hintergründe der 3D-2D-Crossover Problematik unter direkter Bezugnahme auf Ergebnisse aus Simulationen liefert die Diskussion von [Sch99a].

Crossover in der Dimensionalität

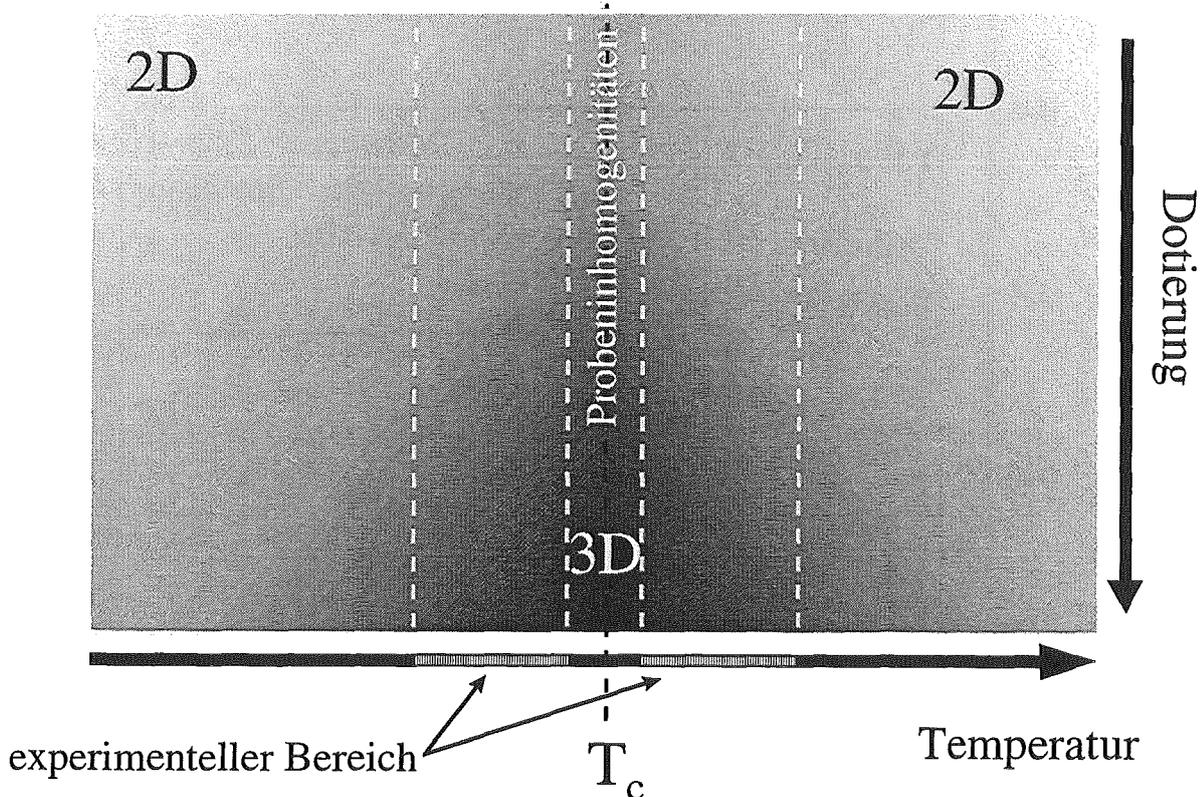


Abb. 4.46: Crossover in der Dimensionalität: Der 3D-Bereich (dunkle Färbung) wird mit steigender Dotierung größer. Im experimentell zugänglichen Temperaturbereich beobachtet man ein Crossover von kritischen 2D- zu 3D-Fluktuationen mit steigender Dotierung.

Zusammenfassung und Diskussion:

Die beobachtete Dotierungsabhängigkeit von Γ (Abb. 4.37, Abb. 4.38) wird durch zwei konkurrierende Effekte bestimmt:

- Da der kritische Bereich mit steigender Dotierung kleiner wird, sollte generell $\Gamma \leq 0.25$ sein.
- Da das System nie wirklich isotrop ist, müßte immer $\Gamma > 0.25$ sein.

In Abb. 4.47 wurde versucht, die Ergebnisse der Fluktuationsanalysen in einer Übersicht über die Bereiche supraleitender Fluktuationen im Phasendiagramm von YBCO zusammenzufassen. Man sieht, wie mit steigender Dotierung der Bereich, in dem Fluktuationen auftreten, immer kleiner wird und für überdotiertes YBCO praktisch mit der Phasengrenzlinie zusammenfällt (die schattierten Bereiche konvergieren auf die Phasengrenzlinie). Der zweite wichtige Effekt ist das gleichzeitige Anwachsen des dreidimensionalen Bereichs (dunklere Färbung). Er wird aber bereits durch den ersten Effekt unterdrückt, bevor er sich weiter ausbilden kann. Aus Gründen der Darstellung wurden scharfe Grenzen zwischen 2D- und 3D-Bereich und Bereichen mit und ohne Fluktuationen eingezeichnet. Beide Übergänge geschehen aber kontinuierlich.

Es ist bekannt, daß eine Erniedrigung der räumlichen Dimensionen zur (relativen) Erhöhung des Fluktuationsanteils führt. Die Verkleinerung des kritischen Bereichs könnte mit dem oberhalb von T_c beobachteten Pseudogap in Verbindung stehen. In der Arbeit von Emery und Kivelson [Eme95] wird das Pseudogap mit einem Molekularfeld- T_c in Verbindung gebracht, bei dem die Paarkondensation ("preformed pairs") stattfinden soll. Supraleitung erhält man aber erst bei T_c , wo die Ladungsträgerpaare Phasenkohärenz erfahren. Beides findet bei klassischen Supraleitern gleichzeitig bei T_c statt. Für YBCO nähern sich beide

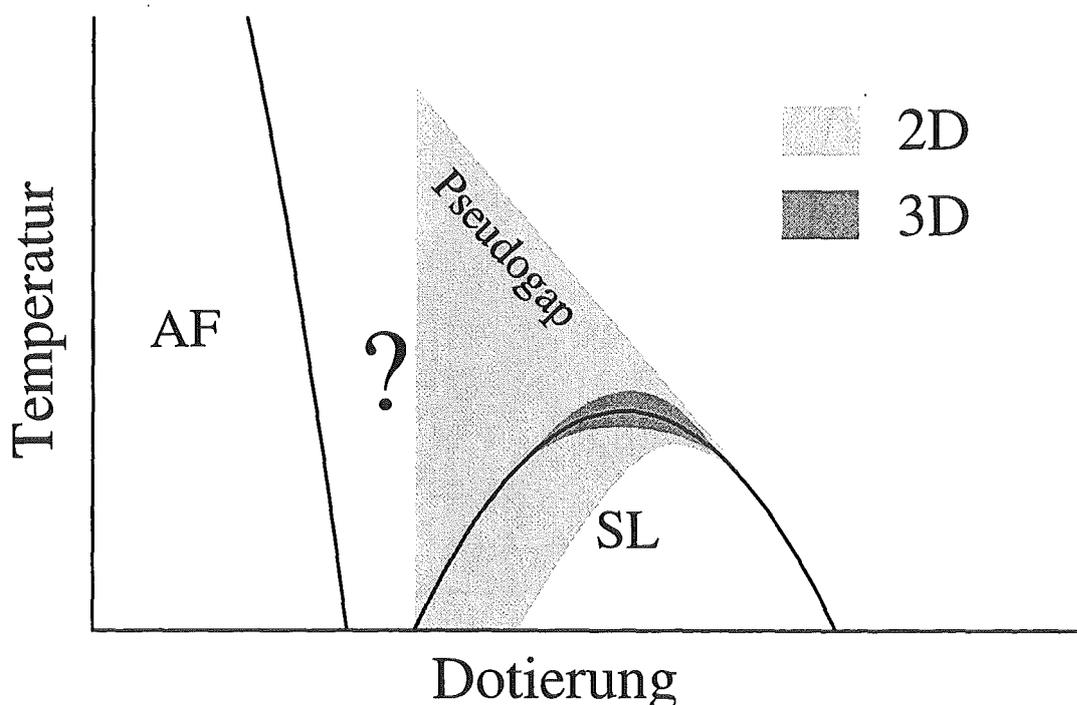


Abb. 4.47: Bereiche supraleitender Fluktuationen im Phasendiagramm von YBCO (schattierte Flächen). Der Übergang 2D-3D und das Abklingen der Fluktuationen weiter weg von T_c ist als kontinuierlich zu verstehen. Das Fragezeichen soll darauf hinweisen, daß im stark unterdotierten Bereich keine Proben zur Verfügung standen.

Effekte mit steigender Dotierung an und es erscheint plausibel, daß dann auch der supraleitende Übergang bei T_c immer mehr dem klassischen Molekularfeldverhalten ähnelt. Für abnehmende Dotierung beobachtet man dagegen einen Koexistenzbereich von supraleitenden Phasenfluktuationen und dem Pseudogap oberhalb von T_c . Das Fragezeichen soll andeuten, daß unsere Proben nur wenig in den unterdotierten Bereich hinein reichten.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß das Zusammenspiel von Dimensionalität und der Größe des kritischen Bereichs dem supraleitenden Phasenübergang nahe optimaler Dotierung das Aussehen von 3D-XY-Verhalten gibt, obwohl das System nicht wirklich dreidimensional ist. Interessanterweise liegt bei dieser Dotierung auch der Fit für 3D-XY-Fluktuationen für $|T-T_c| < 20$ K sehr gut auf den Meßdaten (b-Achse in Abb. 4.21). Da der 3D-XY-Wert von Γ in der Dotierungsabhängigkeit aber nicht ausgezeichnet zu sein scheint (Abb. 4.29), muß man wohl annehmen, daß es sich dabei um einen Zufall handelt.

Ein gegenüber YBCO etwas abweichendes Fazit über das Aussehen der Bereiche in denen supraleitende Fluktuationen im Phasendiagramm auftreten, ist für BSCCO in Abb. 4.48 eingezeichnet. Für optimal dotiertes BSCCO, das sehr stark zweidimensional ist, sind die 3D-Fluktuationen in den Inhomogenitäten sehr nahe T_c nicht zu beobachten und fallen in Abb. 4.48 mit der Phasengrenzlinie zusammen. Für die überdotierte Probe machen sich Ansätze eines 3D-Bereichs durch den kleinen aber sichtbaren Sprung und möglicherweise auch durch die Abweichung des Fits nahe T_c (2D-3D-Crossover?) bemerkbar, was durch eine mit wachsender Dotierung sich langsam von der Phasengrenzlinie ausbreitende, dunklere 3D-Schattierung symbolisiert wird. Hier reicht anders als bei YBCO die 2D-Schattierung in eine weite Umgebung von T_c , d.h. im experimentell zugänglichen Bereich wird ein Kleinerwerden des kritischen Bereiches (noch) nicht beobachtet.

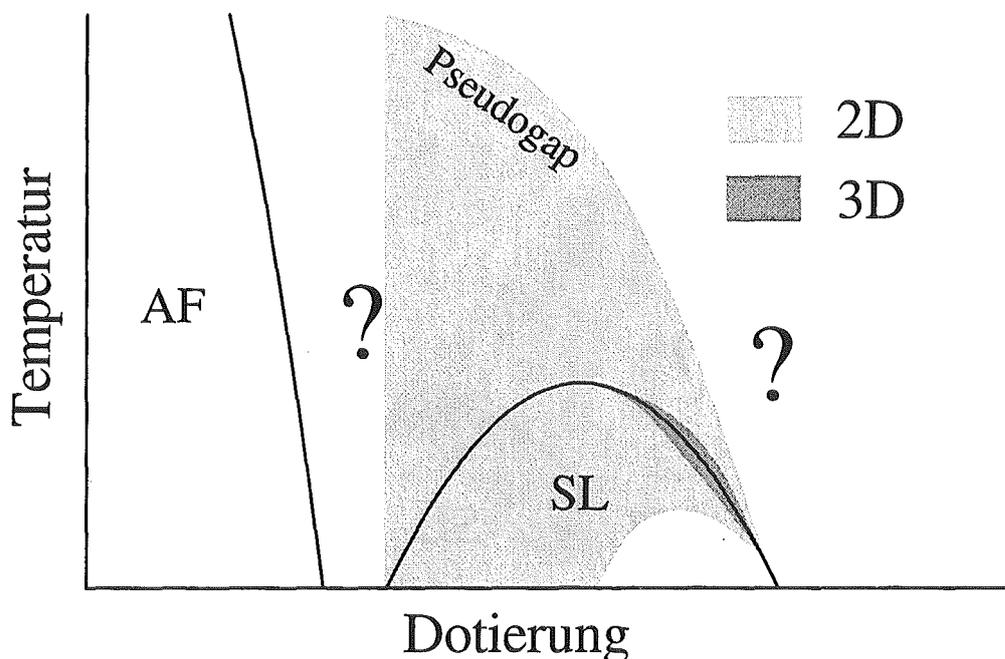


Abb. 4.48: Bereiche supraleitender Fluktuationen im Phasendiagramm von BSCCO (schattierte Flächen). Der Übergang 2D-3D und das Abklingen der Fluktuationen weiter weg von T_c ist als kontinuierlich zu verstehen. Die Fragezeichen sollen darauf hinweisen, daß sich diese Darstellung bisher nur auf zwei Dotierungen stützen kann.

Dies fügt sich gut in das Bild der Koexistenz von Phasenfluktuationen und dem Pseudogap ein, das bei BSCCO für unsere Dotierungen noch weit oberhalb von T_c nachgewiesen werden kann. Zur Überprüfung des Modells zweier dotierungsabhängiger Crossover wären Messungen an noch weiter überdotiertem BSCCO hilfreich. Da hier das Pseudogap erst bei deutlich niedrigeren Temperaturen oberhalb von T_c nachweisbar ist [Whi96], sollte man weiter im überdotierten Bereich auch für BSCCO eine Verkleinerung des kritischen Bereichs mit Werten $\Gamma < 0.25$ beobachten können, wie es in Abb. 4.48 skizziert ist. Die kontinuierlichen Übergänge zwischen 2D- und 3D- Bereich und zwischen Bereichen mit und ohne Fluktuationen sind aus Gründen der Darstellung als scharfe Grenzen eingezeichnet.

5. Uniaxiale Druckabhängigkeiten von T_c

5.1 Einleitung

Zur Untersuchung physikalischer Vorgänge werden oft die Reaktionen des Systems auf gezielte äußere Eingriffe untersucht. Theoretische Modelle geben eine mögliche mikroskopische Beschreibung der Beobachtungen und sagen in günstigen Fällen weitere, experimentell nachprüfbar Systemigenschaften voraus. Für die HTSL, deren mikroskopische Grundlagen noch ungeklärt sind, hofft man u.a. mit Hilfe der Druckabhängigkeit von T_c weiterzukommen. Abb. 5.1 zeigt die hydrostatische Druckabhängigkeit dT_c/dp_{hyd} für YBCO über der in Abschnitt 3.1 erläuterten Ladungsträgerkonzentration $n_h - n_{\text{opt}}$. Für niedrige Dotierungen ist dT_c/dp_{hyd} positiv mit einem Maximum bei $n_h - n_{\text{opt}} \approx -0.06$. Mit steigender Dotierung fällt dT_c/dp_{hyd} ab und geht nahe optimaler Dotierung durch null. Für optimal dotiertes, entwilligtes YBCO ist aber bekannt, daß die uniaxialen

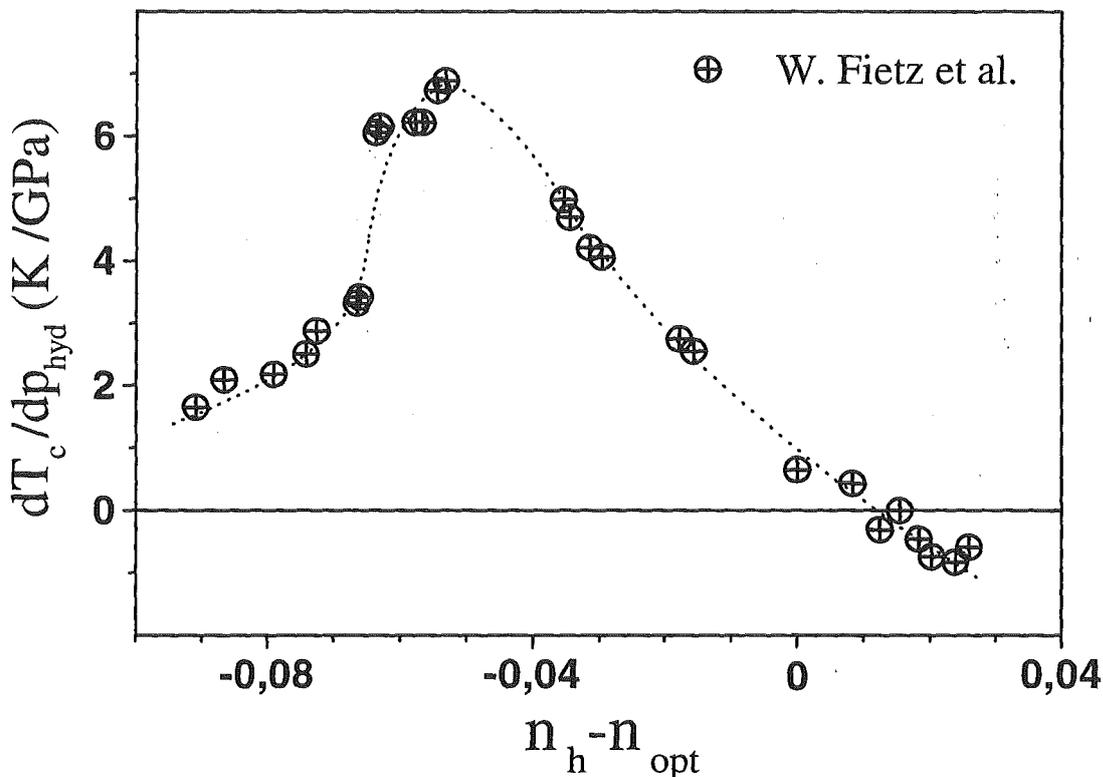


Abb. 5.1: Hydrostatische Druckabhängigkeit dT_c/dp_{hyd} über $n_h - n_{\text{opt}}$ nach W. Fietz et al. [Fie99]. Für die Auftragung wurde $n_{\text{opt}} = 0.16$ verwendet.

Druckabhängigkeiten innerhalb der a,b-Ebene anisotrop und mit $dT_c/dp_a \approx -2$ K/GPa und $dT_c/dp_b \approx +2$ K/GPa auch recht groß sind. Dies wurde erstmals mit Hilfe der thermischen Ausdehnung unter Zuhilfenahme thermodynamischer Beziehungen entdeckt [Mei91]. Etwas später wurde dieses Ergebnis in direkten Messungen [Wei92] bestätigt, die durch besondere Anforderungen an die Form und die mechanische Stabilität der Proben aber experimentell deutlich aufwendiger sind. Da diese Effekte in der hydrostatischen Druckabhängigkeit $dT_c/dp_{\text{hyd}} = \sum_{(i=a,b,c)} dT_c/dp_i$ nicht zu beobachten sind, sind für eine detaillierte Beschreibung der Druckabhängigkeit von T_c für YBCO uniaxiale Messungen notwendig.

Aus früheren Untersuchungen ist für die a-Richtung bekannt, daß für sehr niedrige Dotierungen $y \approx 6.5$ und nahe optimaler Dotierung negative Werte von $dT_c/dp_a \approx -2$ K/GPa auftreten [Kra93, Wel92, Wel94], wobei Kraut et al. [Kra93] für $y \approx 6.7$ über positive Werte berichten. In b-Richtung ist $dT_c/dp_a \approx 2 - 3$ K/GPa immer positiv. In c-Richtung wird eine lineare Abnahme von dT_c/dp_c bei steigender Dotierung [Kra93, Lud98, Mei96a] mit einem Vorzeichenwechsel bei optimaler Dotierung beobachtet.

Dieser Kenntnisstand war der Ausgangspunkt zur ersten systematischen Untersuchung der Dotierungsabhängigkeit von dT_c/dp_i , die in dieser Arbeit an Hand der Ergebnisse aus der Umbeladung eines entzwilligten YBCO-Einkristalls durchgeführt wurde. Mit Hilfe Cadotierter, entzwilligter Proben gelingt es, die Unterscheidung zwischen Effekten durch Dotierung der CuO_2 -Ebenen oder der CuO-Ketten zu treffen und weiter in den überdotierten Bereich vorzustoßen.

5.2 Indirekte Bestimmung der uniaxialen Druckabhängigkeiten

Mit Hilfe der thermodynamischen Zusammenhänge aus Abschnitt 2:

$$\frac{dT_c}{dp_i} = \frac{\Delta\tilde{\alpha}_i V_m T_c}{\Delta C_p} \quad (\text{Ehrenfest-Theorem}) \quad (2.8)$$

und

$$\frac{dT_c}{dp_i} = \frac{A_{\tilde{\alpha}_i}^{\pm} V_m T_c}{A_{C_p}^{\pm}} \quad (2.10)$$

($i = a, b, c$) können die uniaxialen Druckabhängigkeiten indirekt entweder mit Hilfe der Sprünge $\Delta\tilde{\alpha}_i$ und ΔC_p oder alternativ mit Hilfe der Fluktuationsamplituden $A_{\alpha_i}^{\pm}$ und $A_{C_p}^{\pm}$ für den Grenzfall $p \rightarrow 0$ bestimmt werden. Die zweite Möglichkeit wird insbesondere für optimal dotiertes BSCCO herangezogen [Mei96b]. Das Ergebnis ist jeweils die Anfangssteigung dT_c/dp_i bei $p = 0$. Bei YBCO ist dieser Wert (hydrostatisch) bis ca. 5 GPa konstant [Hor98], für $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ bis ca. 4 GPa [Sch92].

Die zur Auswertung nötigen Messungen der spezifischen Wärme wurden von **F. Viehweg** (10%Ca aus gleicher Herstellung wie MK225), **S. Pelzer** (SRLCP) und **U. Tutsch** (WAX133-4/-19) am Institut für Technische Physik (ITP) am Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt und mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Für das Molvolumen wurde der Wert $V_m = 1.054 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ aus den Messungen von Awana et al. [Awa96] für YBCO mit und ohne Ca für alle Sauerstoffgehalte verwendet. Die Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt im Bereich $y = 6.5-7.0$ beträgt nach Cava et al. [Cav90] unter 1%. Nach Messungen von **P. Schweiss** ist das Molvolumen für NdBCO ($y = 7.0$) mit $V_m = 1.063 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ ca. 1% größer als das für YBCO [Sch99b].

5.3 Auswertung der Anomalien bei YBCO

Aus den Meßdaten lassen sich die Sprünge $\Delta\tilde{\alpha}_i$ und ΔC_p bzw. die Fluktuationsamplituden $A_{\alpha_i}^{\pm}$ und $A_{C_p}^{\pm}$ am zuverlässigsten nach dem in Abschnitt 4 beschriebenen Verfahren gewinnen. Alle Daten $\tilde{\alpha}_i$ und C_p an einer Probe waren aber nur für SRLCP vorhanden, wo die Auswertung in a- und b-Richtung nach Gl. (2.8) jeweils ca. 9% kleinere Ergebnisse als nach Gl. (2.10) liefert. Trägt man $C_p(T)$ wie $\tilde{\alpha}(T)$ in einer logarithmischen Darstellung (vgl. z.B. Abb. 4.6) auf, wird eine mögliche Ursache erklärbar: Da die Fluktuationsamplituden $A_{C_p}^{\pm}$ über einen einige Kelvin breiten Temperaturbereich bestimmt werden, kann die Unsicherheit des großen Phononenuntergrundes (vgl. Abb. 4.3) zu Fehlern führen. Die Sprunghöhe ΔC_p ,

die praktisch an einem Punkt bestimmt wird, ist davon vergleichsweise kaum betroffen, so daß Gl. (2.8) in diesem Fall vermutlich das genauere Ergebnis liefert.

Wo Daten von $\tilde{\alpha}_i$ und C_p der gleichen Probe nicht zur Verfügung stehen, ist die Angabe eines eindeutigen Auswerteverfahrens für die Größe der Anomalien $\Delta\tilde{\alpha}$ und ΔC_p schwierig. Für die Anwendung des Ehrenfest-Theorems Gl. (2.8) ist es dabei wesentlich, daß beide Anomalien jeweils auf die gleiche Weise ausgewertet werden.

Die Abb. 5.2 zeigt eine grafische Methode um den Sprung $\Delta\tilde{\alpha}$ zu bestimmen. Dabei wird zunächst oberhalb von T_c eine Gerade so durch die Kurve gelegt, daß sie die Kurve dort verläßt, wo die Krümmung durch die Fluktuationen deutlich sichtbar wird. Anschließend wird am Wendepunkt innerhalb der Anomalie bei T_c eine senkrechte Linie eingezeichnet. Um auch durch die stark gekrümmte $\tilde{\alpha}(T)$ -Kurve unterhalb von T_c eine Gerade legen zu können, fordert man das die schraffierten Flächen gleich groß sein sollen. Für die spezifische Wärme ergibt sich dies, wenn man Entropieerhaltung fordert. Wegen der Pippard-Beziehung darf diese Methode auch auf $\tilde{\alpha}(T)$ angewandt werden, auch wenn die Erhaltungsgröße nicht offensichtlich ist. Der Sprung in der c-Achse (Abb. 5.3) ist zwar relativ klein, aber durch die geringere Krümmung der Meßkurve bei T_c trotzdem reproduzierbar auszuwerten. Die Anomalien in a- und b-Richtung für weitere Dotierungen zeigen die Abb. 4.10 und (im Anhang) Abb. 7.13.

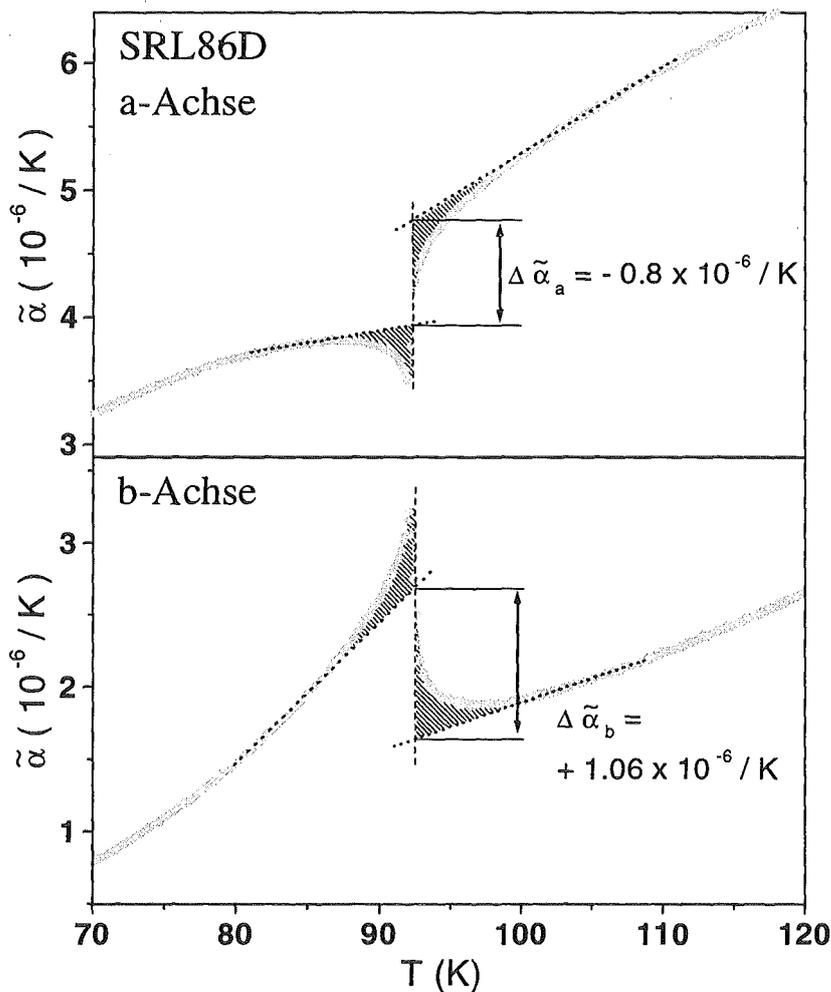


Abb. 5.2: Grafische Auswertung der Sprünge $\Delta\tilde{\alpha}_a$ und $\Delta\tilde{\alpha}_b$. Die Fluktuationsanalyse liefert $\Delta\tilde{\alpha}_a = -0.77 \cdot 10^{-6} / K$ bzw. $\Delta\tilde{\alpha}_b = +1.04 \cdot 10^{-6} / K$.

Die Ergebnisse dieser Methode und der Sprung aus den Fits für die Auswertung der Fluktuationen in Abschnitt 4 stimmen gut überein. Die grafische Methode kann dazu verwendet werden, um ΔC_p aus der Literatur zu bestimmen, wo keine Datensätze vorliegen. Ein wesentliches Problem bei der Bestimmung der Sprünge in der spezifischen Wärme besteht darin, daß die Anomalien für unterdotierte Proben sehr schnell kleiner und breiter werden.

Um die Fehler für die unterdotierten Proben mit $y = 6.82$ und $y = 6.76$, wo für alle drei Achsen positive dT_c/dp_i vorliegen, klein zu halten, kann man anders vorgehen: Die hydrostatische Druckabhängigkeit und der Volumenausdehnungskoeffizient β lassen sich jeweils als Summe ihrer uniaxialen Anteile darstellen:

$$\frac{dT_c}{dp_{\text{hyd}}} = \sum_{i=a,b,c} dT_c / dp_i \quad \text{bzw.} \quad \Delta \beta = \sum_{i=a,b,c} \Delta \tilde{\alpha}_i$$

Nach Gl. (2.8) sind die relativen Anteile $\tilde{\alpha}_i / \beta$ und $(dT_c/dp_i) / (dT_c/dp_{\text{hyd}})$ jeweils gleich, d.h. aus den relativen Beiträgen der thermischen Ausdehnung und dem Absolutwert der hydrostatischen Druckabhängigkeit [Sch97] lassen sich die einzelnen uniaxialen Anteile dT_c/dp_i bestimmen. Dies wurde auch für die Daten von Kraut et al. [Kra93] für $y \approx 6.7$ angewandt, wozu $dT_c/dp_{\text{hyd}} = 7 \text{ K/GPa}$ und $dT_c/dp_c = 2.6 \text{ K/GPa}$ angenommen wurde.

Bei der Bestimmung der uniaxialen Druckabhängigkeiten von T_c über die thermische Ausdehnung kann meistens von Fehlern unter 10% ausgegangen werden, wobei das Vorzeichen immer bestimmt ist. Breite Übergänge (insbesondere für C_p von unterdotierten Proben) und Restzwillinge können aber auch für die deutlich größeren Fehler verantwortlich sein, die unten in Abb. 5.5 für einige Werte von dT_c/dp_i eingezeichnet sind.

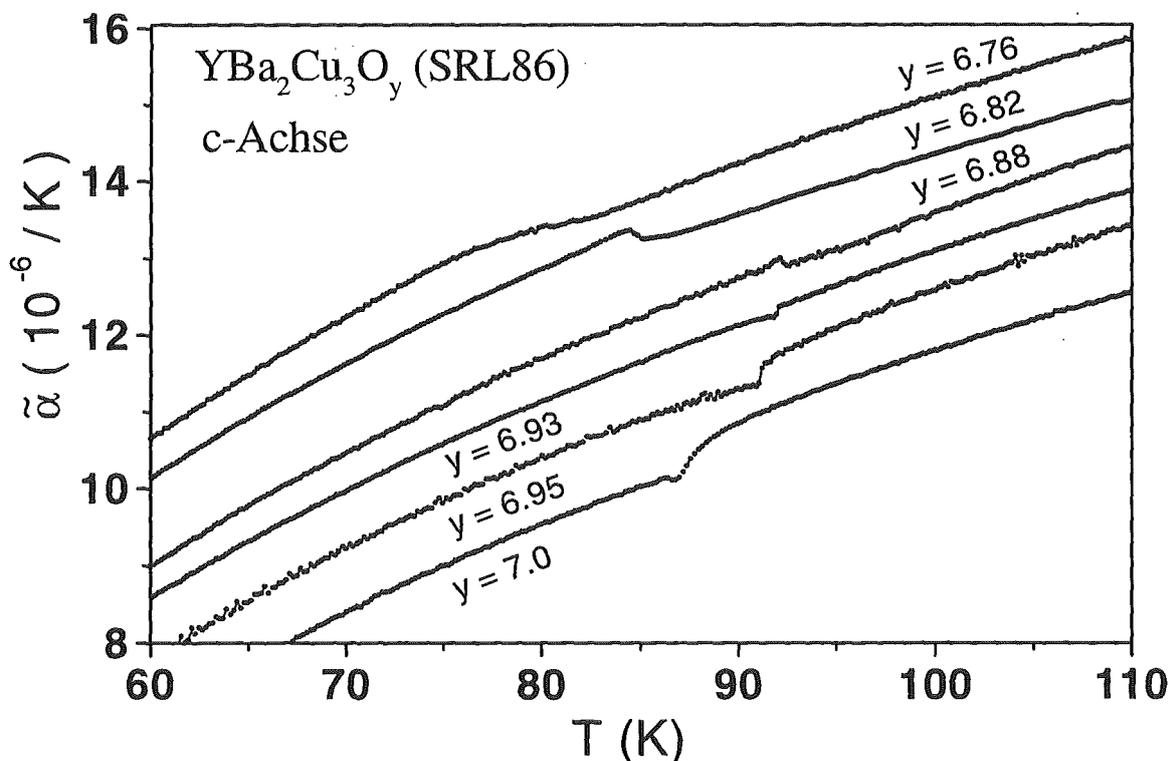


Abb. 5.3: Supraleitende Anomalie der Probe SRL86 in c-Richtung für verschiedene Sauerstoffgehalte y .

5.4 Angaben zu Sauerstoffgehalt und Ladungsträgerkonzentration

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten YBCO-Proben sind mit Sauerstoff und Kalzium unterschiedlich dotiert. Die Ladungsträgerkonzentration in der Ebene n_h im Bezug auf die optimale Dotierung n_{opt} erweist sich als die geeignete Größe für eine systematische Analyse der Dotierungsabhängigkeit. Auf diese Weise können die Druckabhängigkeiten von T_c für YBCO und YCaBCO sinnvoll in einem Schaubild eingetragen werden. Die Bestimmung von n_h erfolgt mit Hilfe der in Abschnitt 3.1 bereits erwähnten sog. "Tallon-Parabel" [Tal95] (Abb. 5.4):

$$T_c = T_{c,max} (1 - a (n_h - n_{opt})^2), \quad a = 82.6, n_{opt} = 0.16 \quad (3.1)$$

wobei unter $T_{c,max}$ das maximal erreichbare T_c des jeweiligen Kristalls unter Variation des Sauerstoffgehaltes zu verstehen ist. Die Auftragung über $n_h - n_{opt}$ ist für die Proben dieser Arbeit im wesentlichen eine Auftragung über $T_c \sim (n_h - n_{opt})^2$. Da der von Tallon angegebene Wert $n_{opt} = 0.16$ für HTSL nicht universell ist, wurden in dieser Arbeit alle Ladungsträgerkonzentrationen in der Form $n_h - n_{opt}$ angegeben. Für Proben, für die $T_{c,max}$ unbekannt war, wurde $n_h - n_{opt}$ auch nach Gl. (3.1) ermittelt, dabei wurde $T_{c,max}$ von Geschwisterproben oder möglichst ähnlich hergestellten Proben verwendet. Abb. 5.4 zeigt, wie die Proben über einen Bereich $-0.08 \leq n_h - n_{opt} \leq 0.05$ verteilt sind. Die zugehörigen Zahlenwerte für $n_h - n_{opt}$ sind in Tabelle 7.c im Anhang angegeben.

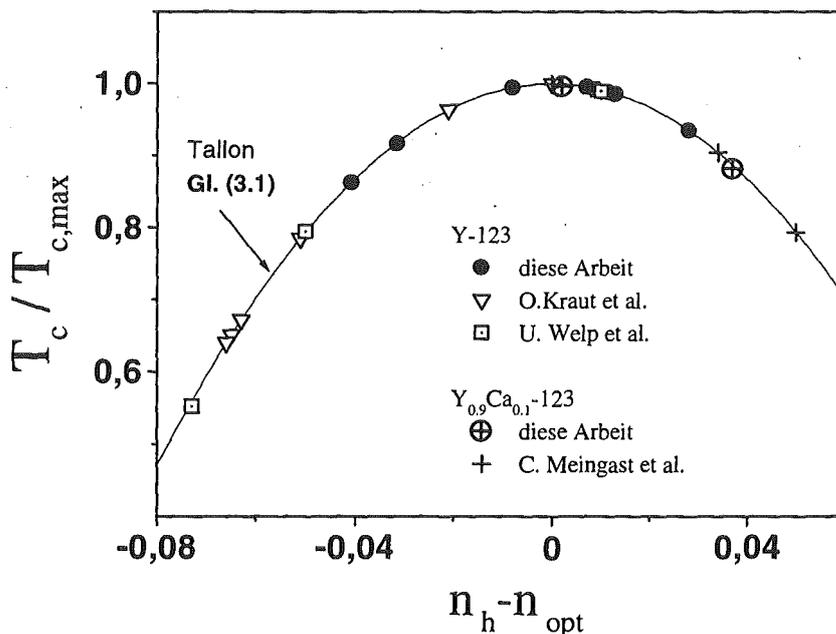


Abb. 5.4: $T_c/T_{c,max}$ über der Ladungsträgerkonzentration in der Ebene $n_h - n_{opt}$ nach Gl. (3.1). $n_h - n_{opt}$ wurde aus den Werten für $T_c/T_{c,max}$ mittels der Beziehung Gl. (3.1) bestimmt. Gemäß dieser Voraussetzung liegen alle Punkte auf der Kurve.

5.5 Uniaxiale Druckabhängigkeiten von Y(Ca)BCO

Abb. 5.5 zeigt die uniaxialen Druckabhängigkeiten dT_c/dp_i für alle drei Kristallachsenrichtungen über $n_h - n_{opt}$ zusammen mit Literaturdaten aufgetragen. Die Abweichungen der Ergebnisse von Welp et al. [Wel92, Wel94] können vermutlich auf Verunreinigungen der Proben mit Gold (Tiegel) zurückgeführt werden.

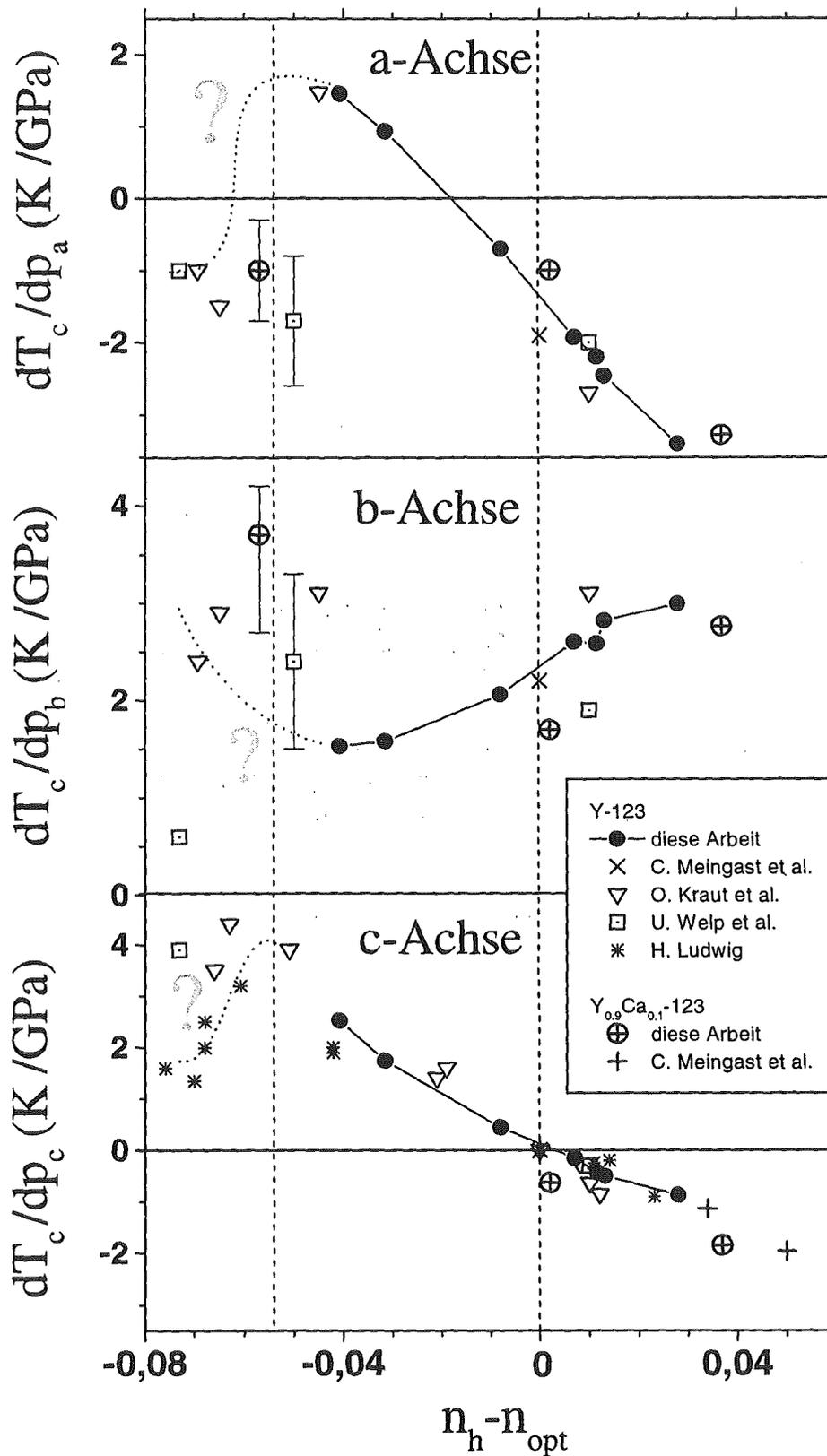


Abb. 5.5: dT_c/dp_i über $n_h - n_{opt}$ für YBCO und YCaBCO. Die gepunkteten Hilfslinien zeigen den angenommenen, weiteren Verlauf von dT_c/dp_i . Die gestrichelten Hilfslinien zeigen $n_h - n_{opt} = 0$ und die Lage des Maximums von dT_c/dp_{hyd} an. Literaturdaten aus [Kra93, Lud98, Mei91, Mei96a, Wel92, Wel94] (Die Daten von [Kra93] für $n_h - n_{opt} \approx -0.045$ wurden wie auf Seite 61 beschrieben korrigiert).

Für die Proben dieser Arbeit fällt für alle dT_c/dp_i eine lineare Dotierungsabhängigkeit auf. dT_c/dp_a und dT_c/dp_c nehmen mit steigender Dotierung ab und zeigen einen Vorzeichenwechsel, während dT_c/dp_b nur schwach mit steigender Dotierung anwächst und immer positiv ist. Man erhält für die drei orthorhombischen Achsenrichtungen folgende Ergebnisse:

dT_c/dp_a zeigt eine starke, lineare Dotierungsabhängigkeit oberhalb von $n_h - n_{opt} \approx -0.05$ mit einem Nulldurchgang wenig unterhalb der optimalen Dotierung bei etwa $y = 6.85$. Damit können in dieser Arbeit erstmals die Ergebnisse von Kraut et al. [Kra93] bestätigt werden, wonach dT_c/dp_a in der Umgebung von $n_h - n_{opt} \approx -0.06$ ($y \approx 6.7$) positiv ist. Betrachtet man dT_c/dp_a über den gesamten Dotierungsbereich, wird eine Ähnlichkeit zur Dotierungsabhängigkeit der hydrostatischen Druckabhängigkeit (Abb. 5.1) erkennbar.

Die Ergebnisse der entzwilligten, Ca-dotierten Proben liefern kleinere Absolutwerte für dT_c/dp_a , die vermutlich auf einen prinzipiellen Effekt und nicht auf eine unvollständige Entzwilligung zurückzuführen sind. Insgesamt zeigt sich aber ein analoges Verhalten über $n_h - n_{opt}$ (und nicht über y) wie bei YBCO. Der Wert für $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.5}$ ($n_h - n_{opt} \approx -0.055$) könnte durch eine unvollständige Entzwilligung zu klein sein, ist aber auch auf Grund der sehr kleinen Anomalie ΔC_p [Büt96] nicht sehr genau.

Unsere Ergebnisse stimmen gut mit Literaturwerten überein, lediglich das Ergebnis von Welp et al. für $y \approx 6.7$ weicht ab. Die Au-Dotierung dieser Probe könnte eine Rolle für die Sauerstoffordnung spielen. In der Originalarbeit [Wel94] ist eine T_c -Verbreiterung unter Druck erkennbar, die die Auswertung möglicherweise verfälscht.

dT_c/dp_b zeigt nur eine schwache, lineare Dotierungsabhängigkeit über $n_h - n_{opt}$, wobei alle Werte positiv sind und mit fallendem $n_h - n_{opt}$ bzw. Sauerstoffgehalt zunächst abnehmen. Nahe $n_h - n_{opt} \approx -0.06$ ($y \approx 6.7$) zeigen die Literaturdaten eine starke Streuung, sodaß der Verlauf unklar ist.

Für die Ca-dotierten Proben treten für hohe Dotierungen gegenüber reinem YBCO wieder kleinere Absolutwerte der Druckabhängigkeit auf. Ein besonders interessantes Ergebnis ist das relativ große dT_c/dp_b der $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.5}$ -Probe bei $n_h - n_{opt} \approx -0.055$, das bestätigt, daß das Maximum der dT_c/dp_i nicht mit dem Sauerstoffgehalt, sondern mit der Ladungsträgerkonzentration zusammenhängt. Dazu muß aber bemerkt werden, daß die Bestimmung von $n_h - n_{opt}$ für unterdotiertes YCaBCO nach Gl. (3.1) nicht unumstritten ist [Mer98].

Nahe optimaler Dotierung findet man eine recht gute Übereinstimmung mit Literaturwerten für YBCO, lediglich das Ergebnis von Welp et al. [Wel92] der Au-dotierten Probe erscheint deutlich zu klein.

Für dT_c/dp_c wird die aus der Literatur bekannte Dotierungsabhängigkeit bestätigt: dT_c/dp_c nimmt mit wachsendem $n_h - n_{opt}$ linear ab und geht nahe $n_h - n_{opt} = 0$ durch null. Ludwig [Lud98] findet für $n_h - n_{opt} \leq -0.06$ aber deutlich kleinere Werte der dT_c/dp_c als Kraut et al. [Kra93] und Welp et al. [Wel94]. Die Ursache dieser Unterschiede ist unbekannt.

Die Abweichungen der Ca-dotierten Proben gegenüber reinem YBCO liegen durch die kleinen Anomalien und Probenlängen im Bereich der Fehlerschranken.

Eine mögliche Fehlerquelle beim Vergleich mit den Ergebnissen von früheren Proben bilden Defekte (insbesondere Sauerstoffatome bei Y- oder Ca-Plätzen zwischen den Ebenen) nahe den CuO_2 -Ebenen, die möglicherweise einen Beitrag zu dT_c/dp_i liefern [Jor96].

5.6 Uniaxiale Dehnungsabhängigkeiten von YBCO

Die Größe dT_c/dp_i beschreibt die Wirkung uniaxialen Drucks auf T_c . Durch den Poisson-Effekt wird die Probe in Druckrichtung verkürzt, die anderen Achsen dagegen gestreckt. Daher ist bei dT_c/dp_i nicht klar, in wie weit die Druckeffekte direkt mit Eigenschaften der entsprechenden Kristallrichtung zusammenhängen. Diese Zusammenhänge sind aber für den Vergleich mit theoretischen Ansätzen wichtig. Hilfreich ist dazu die uniaxiale Dehnungsabhängigkeit $dT_c/d\varepsilon_i$, die für die Änderung einzelner Achsen Angaben macht. $dT_c/d\varepsilon_i$ ist nicht direkt meßbar, kann aber mit Hilfe der elastischen Konstanten C_{ij} aus der uniaxialen Druckabhängigkeit dT_c/dp_i berechnet werden. Dabei gilt:

$$\frac{dT_c}{d\varepsilon_i} = \sum_j C_{ij} \frac{dT_c}{dp_j} \quad (5.1)$$

Für alle Ca- und Sauerstoffgehalte wurden die Werte für C_{ij} aus den Ultraschallmessungen für $y = 6.95 \pm 0.05$ von Lei et al. [Lei93] verwendet. Um $dT_c/d\varepsilon_i$ für die Daten von Welp et al. bei $y \approx 6.7$ [Wel94] berechnen zu können, wurde der fehlende Wert dT_c/dp_c als 2.8 K/GPa angenommen (vgl. Abb. 5.5). Zum anschaulicheren Vergleich mit dT_c/dp_i ist jeweils $(-1)dT_c/d\varepsilon_i$ aufgetragen und diskutiert. Abb. 5.6 zeigt $-dT_c/d\varepsilon_i$ über $n_h - n_{opt}$ für alle drei Achsenrichtungen.

Im Gegensatz zum uneinheitlichen Verhalten von dT_c/dp_i zeigt interessanterweise $-dT_c/d\varepsilon_i$ der in dieser Arbeit untersuchten Proben in allen Achsenrichtungen eine lineare Abnahme bei wachsendem $n_h - n_{opt}$. Während $-dT_c/d\varepsilon_b$ immer positiv bleibt, tritt für die a-Richtung ein Vorzeichenwechsel sehr nahe optimaler Dotierung auf. In c-Richtung findet man einen Vorzeichenwechsel oberhalb optimaler Dotierung. Daraus folgt, daß überhaupt nur oberhalb n_{opt} negative Werte auftreten können. Die schon in Abb. 5.5 für dT_c/dp_a aufgefallene Ähnlichkeit des gestrichelt ergänzten Kurvenverlaufs zur hydrostatischen Druckabhängigkeit (Abb. 5.1) ist auch für $-dT_c/d\varepsilon_a$ offensichtlich.

Die Abweichungen für die Ca-dotierten Proben erscheinen nicht signifikant. Bis auf die Daten von Welp et al. für $n_h - n_{opt} \approx -0.06$ ($y \approx 6.7$) findet man eine recht gute Übereinstimmung mit Literaturwerten.

5.7 Diskussion der Ergebnisse

Der kritischen Temperatur von HTSL wird eine Abhängigkeit von verschiedenen Größen zugeschrieben, die druckabhängig sein können. Dies sind z.B. die Ladungsträgerkonzentration in den CuO_2 -Ebenen, die u.a. von der Sauerstoffordnung in den CuO-Ketten abhängt, oder die intrinsische Druckabhängigkeit, die Effekte erfaßt, die nicht durch Ladungstransfer zwischen den CuO_2 -Ebenen und dem Ladungsträgerreservoir (CuO-Ketten bei YBCO) zu erklären sind.

Der Beitrag der Sauerstoffordnung zur hydrostatischen Druckabhängigkeit von T_c ist in der Arbeit von Fietz et al. [Fie96] gezeigt. Er tritt nur dann in Erscheinung, wenn Druck oberhalb der Temperatur des Einfrierens der Sauerstoffordnung (ca. 260 K) angelegt wird und liefert deshalb keinen Beitrag zu unseren Ergebnissen.

Weitgehende Einigkeit besteht über die Existenz einer optimalen Ladungsträgerkonzentration innerhalb der CuO_2 -Ebenen. Dotieren aus diesem Optimum heraus bewirkt eine Absenkung von T_c [Alm92, Jor90a, Jor90b, Wha90]. Den Zusammenhang zwischen dieser Tatsache und der beobachteten Dotierungsabhängigkeit von dT_c/dp_c wird durch das einfache Modell des druckinduzierten Ladungstransfers hergestellt: Ladungsträger werden durch Druck

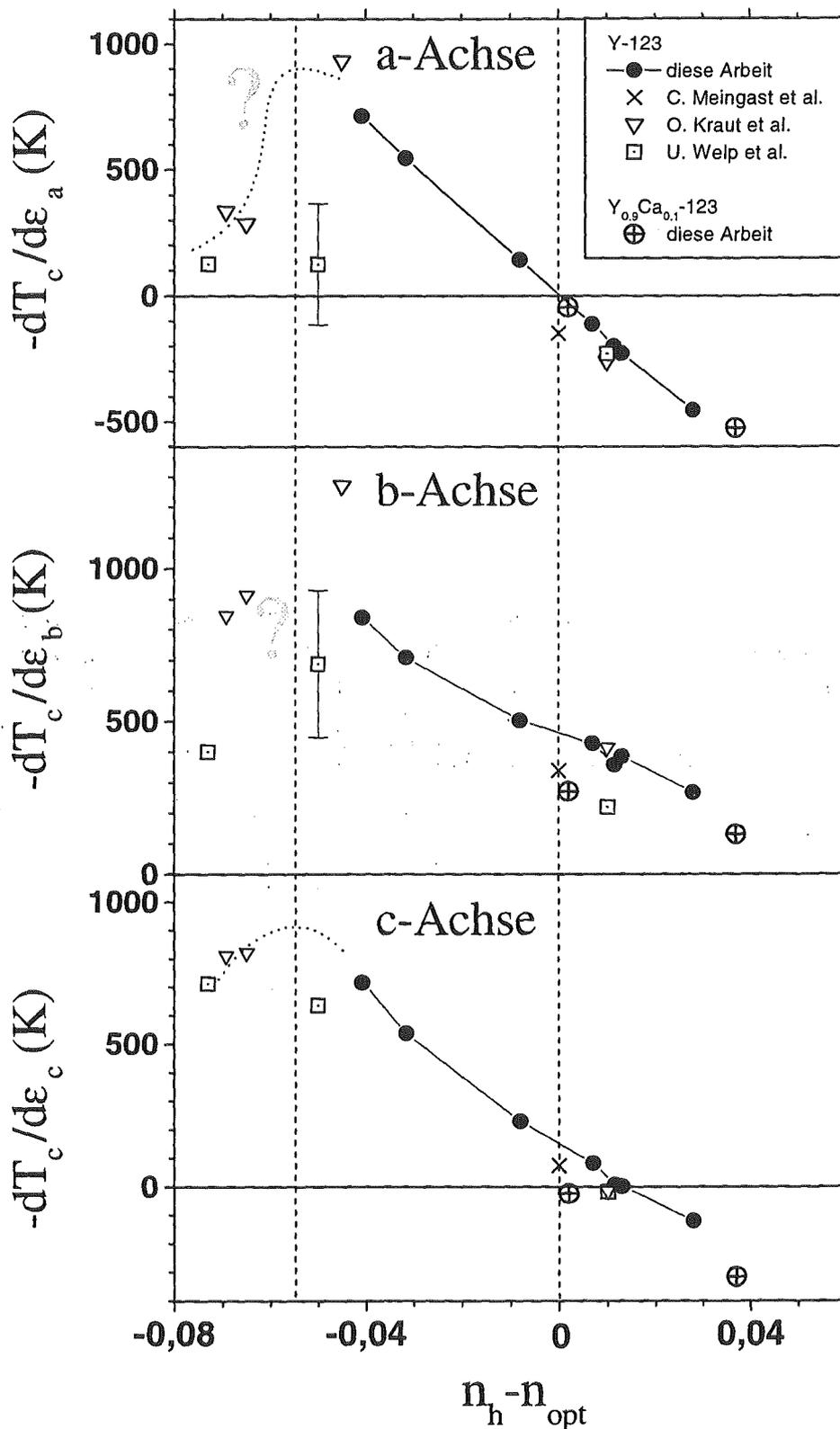


Abb. 5.6: $-dT_c/d\varepsilon_i$ über $n_h - n_{opt}$ für YBCO und YCaBCO. Die gepunkteten Hilfslinien deuten die Ähnlichkeit von $dT_c/d\varepsilon_a$ und von $dT_c/d\varepsilon_c$ zu dT_c/dp_{hyd} (Abb. 5.1) an. $-dT_c/d\varepsilon_b$ und $-dT_c/d\varepsilon_c$ nehmen linear mit steigender Dotierung ab. Die gestrichelten Hilfslinien zeigen $n_h - n_{opt} = 0$ und die Lage des Maximums von dT_c/dp_{hyd} an. Literaturdaten aus [Kra93, Mei91, Wel92, Wel94] (Die Daten von [Kra93] für $n_h - n_{opt} \approx -0.045$ wurden wie auf Seite 61 beschrieben korrigiert).

in c-Achsenrichtung aus den CuO-Ketten in die CuO₂-Ebenen gebracht und erhöhen dort die Ladungsträgerkonzentration [Sch92]. Ausgangspunkt dieses Modells war der von [Kra93] beobachtete Vorzeichenwechsel von dT_c/dp_c genau beim Maximum von T_c bei n_{opt} , der auch durch unsere Daten (Abb. 5.5) bestätigt wird. Betrachtet man jedoch die uniaxialen Dehnungsabhängigkeiten, findet man für $-dT_c/d\epsilon_a$ einen Nulldurchgang bei optimaler Dotierung, während $-dT_c/d\epsilon_c$ bei optimaler Dotierung nicht verschwindet. Die Mechanismen eines einfachen Ladungstransfermodells, bei dem ein Vorzeichenwechsel bei optimaler Dotierung erwartet wird, müßten demnach im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Mechanismus vor allem mit Verschiebungen in a-Richtung zusammenhängen.

Weitere experimentelle Belege für den $T_c(p)$ -Verlauf durch druckinduzierten Ladungstransfer findet man z.B. bei Schilling et al. [Sch92] für hydrostatischen Druck.

Die Ableitung von Gl. (3.1) nach dem Druck ($n_{opt} = \text{const.}$) liefert [Mei96a]:

$$\frac{d}{dp} T_c(n_h, T_{c,max}) = -\frac{dn_h}{dp} [2T_{c,max} a(n_h - n_{opt})] + \frac{dT_{c,max}}{dp} [1 - a(n_h - n_{opt})^2]. \quad (5.2)$$

Setzt man die intrinsische Druckabhängigkeit $dT_{c,max}/dp = 0$ (reiner Ladungstransfer), gilt für die Steigung m in der Auftragung der dT_c/dp über n_h (Abb. 5.1):

$$m = -\frac{dn_h}{dp} 2 a T_{c,max}. \quad (5.3)$$

Zerlegt man (5.3) in uniaxiale Anteile, erhält man mit Hilfe der Steigungen von dT_c/dp_i aus Abb. 5.5 als transferierte Ladung je Ebene (Einheit jeweils Ladungsträger/GPa) $dn_{h,Ebene}/dp_a = 0.0024$, $dn_{h,Ebene}/dp_b = -0.0008$, $dn_{h,Ebene}/dp_c = 0.0017$ und die Summe $dn_{h,Ebene}/dp_{hyd} = 0.0033$. Ein ähnliches Ergebnis $dn_{h,Ebene}/dp_{hyd} = 0.0038$ findet man in der Arbeit von Schlachter [Sch97]. Neumeier et al. [Neu93] finden $dn_{h,Ebene}/dp_{hyd} = 0.0018$ und Rechnungen über Bindungswerten von Jorgensen et al. [Jor90a] liefern $dn_{h,Ebene}/dp_{hyd} = 0.0032$. Eine gute Übereinstimmung besteht auch mit dem früheren Ergebnis $dn_{h,Ebene}/dp_c = 0.002$ [Mei96a].

Die deutliche Differenz zwischen dn_h/dp_{hyd} und dn_h/dp_c ist ein weiterer Hinweis, daß druckinduzierter Ladungstransfer kein reiner "c-Effekt" sein kann.

Die im Vergleich zur hydrostatischen Druckabhängigkeit von T_c bei optimal dotiertem YBCO überraschend großen, anisotropen uniaxialen Beiträge innerhalb der a,b-Ebene stehen im Gegensatz zum allgemeinen Trend der HTSL, wonach innerhalb der Ebene positive Druckabhängigkeiten vorliegen [Mei94].

Zur Beschreibung der Anisotropie der dT_c/dp_i in der a,b-Ebene von YBCO gibt es verschiedene Ansätze:

Von W. Pickett wurden Rechnungen in Lokaler Dichte Näherung (LDA) für YBa₂Cu₃O₇ durchgeführt [Pic97]. Dort werden uniaxiale Verzerrungen der Kristallstruktur simuliert und deren Einfluß auf die CuO₂-Ebenen und deren Nachbaratome gezeigt. Die Verzerrungen entsprechen Drücken von ca. 5 GPa.

Eine Verkürzung in a-Richtung hat demnach zwei wesentliche Effekte auf die CuO₂-Ebenen: Der Abstand zwischen den Ebenen wird größer und die ohnehin um ca. 0.28 Å aus der Ebene versetzten O3-Atome treten noch stärker aus der Ebene heraus ("buckling"). Zusätzlich wird die orthorhombische Verzerrung verstärkt.

Bei einer Verkürzung in b-Richtung wird dagegen das "buckling" reduziert und die Ebenen nähern sich an. Die Verschiebungen sind schematisch in den Abb. 5.7 und Abb. 5.8 dargestellt. Die Länge der Pfeile gibt in etwa die relative Stärke der Verschiebung wieder. Aus den Rechnungen ergeben sich auch die resultierenden Veränderungen in den lokalen Ladungsdichten. Verzerrungen in a- oder b-Richtung führt demnach zu Ladungsumordnungen innerhalb der CuO_2 -Ebenen und nicht zu Ladungstransfer zwischen Ketten und Ebenen. Mögliche darauf beruhende Effekte werden auch bei Ludwig diskutiert [Lud98].

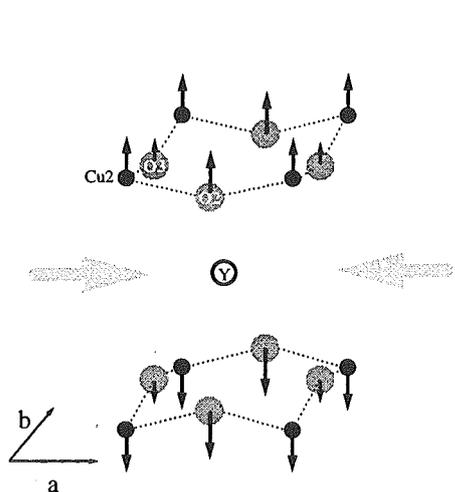


Abb. 5.7: Verschiebungen der Atompositionen in den Ebenen von YBCO bei Verkürzung der a-Achse.

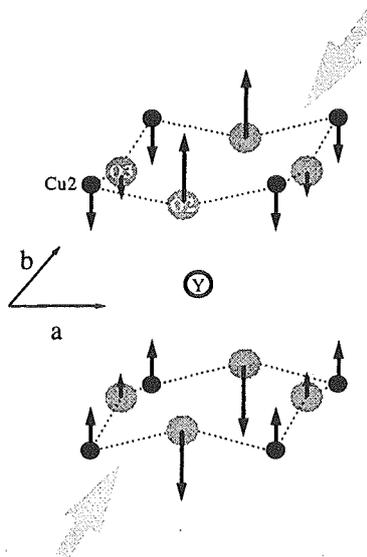


Abb. 5.8: Verschiebungen der Atompositionen in den Ebenen von YBCO bei Verkürzung der b-Achse.

Starkes "buckling" wird durch einen großen "buckling"-Winkel β_{buckling} zwischen Cu- und O-Atomen in den CuO_2 -Ebenen beschrieben. Nach [Jor90b] haben die HTSL mit dem kleinsten "buckling" der CuO_2 -Ebenen das höchste T_c . Dagegen ist der Wert von β_{buckling} für YBCO nicht nur deutlich größer als für die meisten HTSL, er steigt auch noch dotierungsabhängig mit T_c an [Jor96, Krü97]. Chmaissem et al. [Chm99] finden aus systematischen Untersuchungen an (für alle Sauerstoffdotierungen tetragonalem) $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_y$, daß die Maxima von β_{buckling} und T_c zusammenfallen. Der Zusammenhang $T_{c,\text{max}} \sim \beta_{\text{buckling}}$ liefert für die beobachteten Druck- und Dehnungseffekte aber das falsche Vorzeichen. Nach der Interpretation der Autoren ist das "buckling" eine strukturelle Reaktion des Festkörpers gegen die Erhöhung der Zustandsdichte bei $T_{c,\text{max}}$. Das "buckling" reduziert T_c , das andernfalls noch höher wäre. Auf dieser Grundlage können die beobachteten Druckeffekte erklärt werden. Überzeugende Belege für dieses Szenario stehen aber noch aus. Dagegen sprechen die Beobachtungen mit Neutronenstreuung von P. Schweiss [Sch99b], wonach bei YCaBCO ein kleineres "buckling" der Ebenen bei niedrigerem $T_{c,\text{max}}$ als bei YBCO vorliegt. β_{buckling} nimmt außerdem für alle Ca-Dotierungen einfach mit dem Sauerstoffgehalt zu, ohne daß ein Einfluß auf die Supraleitung erkennbar wäre.

Eine interessante, mikroskopische Beschreibung der Anisotropie von $dT_c/dp_{a,b}$, die auch die CuO-Ketten berücksichtigt, bietet das Tunneling-Unit(TU)-Modell [Kle97]. Die Argumentation verläuft folgendermaßen:

Aus Messungen der Kristallstruktur gibt es Hinweise, daß die Kettensauerstoffatome zwei in a-Richtung um 0.08 \AA verschobene Positionen unterschiedlicher Energie einnehmen

können [Fra88] (Abb. 5.9). Die damit verbundenen Potentialunterschiede sind für die Bildung von Ladungsträgerpaaren verantwortlich. Dabei wird angenommen, daß Druck auf den Kristall die Breite der Potentialmulden beeinflusst. Es ist leicht vorstellbar, daß ein solches Modell anisotrope Druckabhängigkeiten in der a,b-Ebene erklären könnte. Aussagen über Vorzeichen und Größe der Druck- oder Dehnungsabhängigkeiten werden aber nicht gemacht. TU's wurden auch bei HTSL gefunden, die keine Ketten besitzen, wie z.B. BSCCO [Sim96].

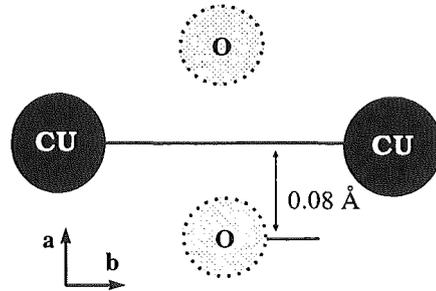


Abb. 5.9: "tunneling-units" bei YBCO. Mögliche Positionen des O1 gestrichelt.

Die u.a. von [Tsu90] beobachtete van-Hove-Singularität (VHS) nahe der Fermi-Energie E_F bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ist Grundlage für den Ansatz von Li [Li93]. Danach ist die VHS durch die orthorhombische Verzerrung der CuO_2 -Ebenen in zwei überlappende Anteile aufgespalten. Die beobachteten Vorzeichen für die $dT_c/dp_{a,b}$ bzw. $-dT_c/d\varepsilon_{a,b}$ stimmen für $y = 7.0$ mit den Aussagen dieses Modells überein: eine zunehmende Verzerrung der CuO_2 -Ebenen durch Verkleinerung der a-Achse verringert die Zustandsdichte bei E_F und damit T_c , eine Verkürzung in b-Richtung erzielt den umgekehrten Effekt. Nach Welp et al. [Wel94] können mit diesem Modell auch die a,b-Druckeffekte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ beschrieben werden.

Das kleinere $T_{c,\text{max}}$ von YCaBCO in Verbindung mit der dort geringeren Orthorhombizität gegenüber YBCO sollte in diesem Modell durch Unterschiede in den VHS bzw. deren Lage bezüglich E_F mit und ohne Ca zu begründen sein.

Das Maximum von dT_c/dp_a und der hydrostatischen Druckabhängigkeit (Abb. 5.1) könnten im Zusammenhang mit der unterhalb $y \approx 6.7$ auftretenden Ortho-II-Phase gesehen werden. Wenn man annimmt, daß die Bestimmung von $n_h - n_{\text{opt}}$ nach (5.1) auch für unterdotiertes YCaBCO richtig ist (im Gegensatz zu [Mer98]) machen die Ergebnisse für dT_c/dp_b der $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ -Probe aber einen Zusammenhang mit $n_h - n_{\text{opt}}$ statt mit y wahrscheinlicher.

Die unterhalb $y \approx 6.7$ auftretenden Ortho-II-Phase könnte eventuell für die starke Streuung der $dT_c/dp_{a,b}$ nahe $y \approx 6.7$ verantwortlich gemacht werden. Möglicherweise werden durch diese Überstruktur die Verhältnisse der inneren Spannungen neu verteilt, so daß das System plötzlich anders auf äußere Drücke reagiert, obwohl die Druckabhängigkeit von T_c bei dieser Dotierung kein anomales Verhalten aufweist. Damit wären für unterdotierte Proben die elastischen Konstanten abhängig vom Grad der Sauerstoffordnung. Nimmt man generell an, daß die Sauerstoffordnung bedingt durch Reinheit, Entzwilligungsgrad usw. auf diese Weise indirekt die $dT_c/dp_{a,b}$ beeinflussen kann, ist es nicht verwunderlich, daß mit abnehmender Dotierung Abweichungen zwischen verschiedenen Proben auftreten. Die weitere Dotierung des SRL86-Kristalls unterhalb von $y \approx 6.7$ könnte zur Klärung dieser Vermutungen beitragen. Auf Grund der im wesentlichen übereinstimmenden Ergebnisse der hydrostatischen Druckabhängigkeit in diesem Dotierungsbereich würde man einen anisotropen, sich für verzwilligte Proben aufhebenden Effekt erwarten.

5.8 Uniaxiale Druckabhängigkeiten von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (NdBCO)

Auf Grund seiner analogen Struktur mit einem etwas höherem $T_{c,\text{max}}$ und einer etwas höheren optimalen Dotierung y_{opt} ist NdBCO für den direkten Vergleich mit YBCO und YCaBCO geeignet. Ziel ist es dabei, Einflüsse von Sauerstoffordnung und -gehalt von Dotierungseffekten abhängig von $n_{\text{h}}-n_{\text{opt}}$ zu unterscheiden. Dazu wurde eine Probe von T. Wolf (Y-stabilisierte-Tiegel) für zwei Beladungen $y = 7.0$ und $y = 6.96$ und zwei Proben von A. Erb mit $y = 7.0$ und $y = 6.96$ (BaZrO_3 -Tiegel) untersucht. In Abb. 5.10 sind die uniaxialen Druckabhängigkeiten dT_c/dp_i für verzwilligte NdBCO-Proben über dem Sauerstoffgehalt y aufgetragen.

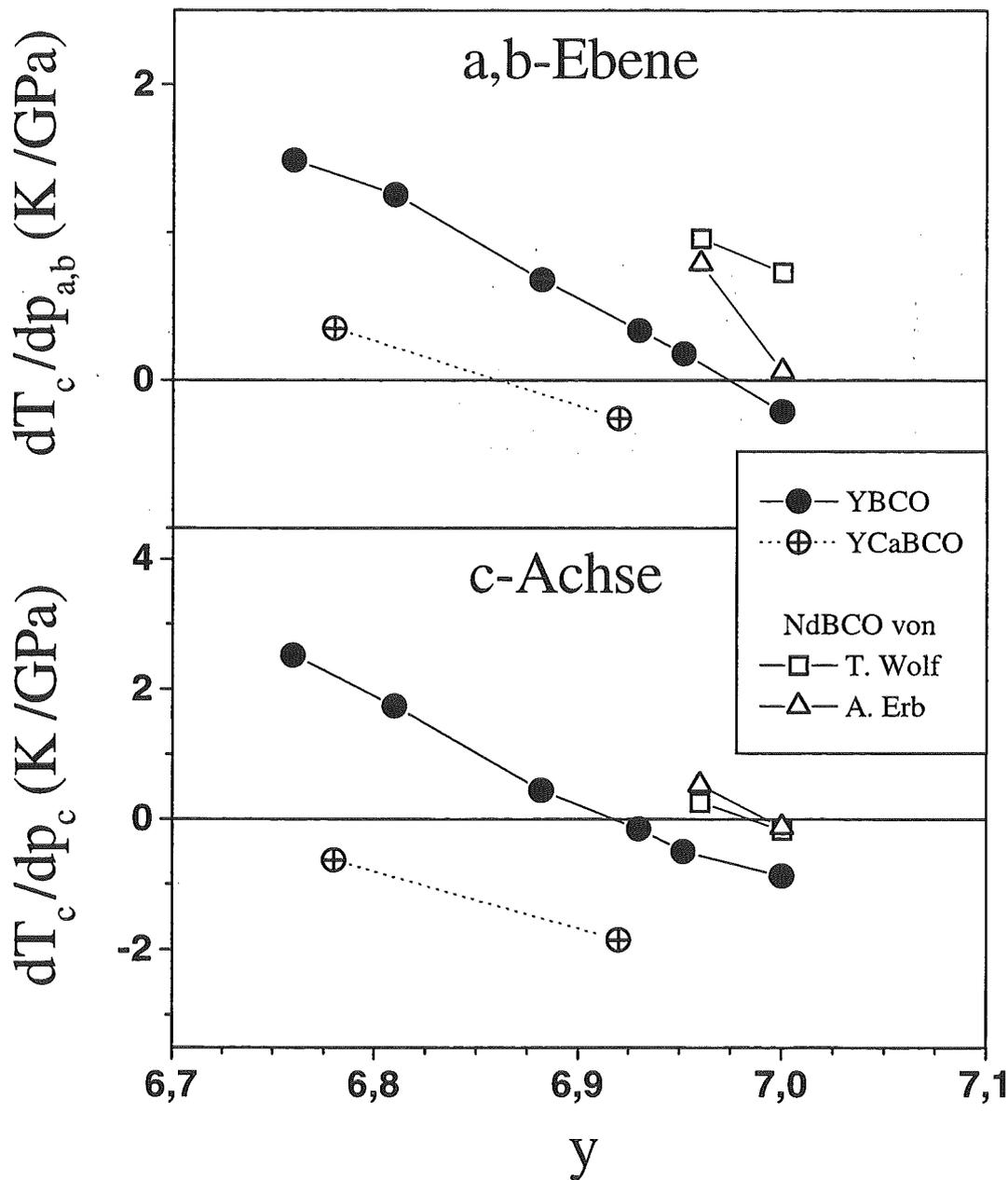


Abb. 5.10: $dT_c/dp_{a,b}(y)$ und $dT_c/dp_c(y)$ von verzwilligtem NdBCO. Zum Vergleich $dT_c/dp_{a,b} = 1/2(dT_c/dp_a + dT_c/dp_b)$ und dT_c/dp_c aus eigenen Messungen an Y(Ca)BCO.

Vergleichbare Werte wie für $dT_c/dp_{a,b}$ innerhalb der a,b-Ebene von YBCO findet man auch für NdBCO bei einer Verschiebung über dem Sauerstoffgehalt von ca. $y_{\text{NdBCO}} \approx y_{\text{YBCO}} + 0.1$. Die Probe von A. Erb mit $y = 7.0$ weicht von diesem Verhalten ab. Gründe für den Unterschied zwischen den beiden Proben mit $y = 7.0$ sind nicht bekannt. Die Werte für YBCO wurden aus $dT_c/dp_{a,b} = 1/2(dT_c/dp_a + dT_c/dp_b)$ berechnet. Die ähnliche Struktur läßt vermuten, daß $dT_c/dp_{a,b}$ sich auch bei NdBCO aus zwei großen, konkurrierenden Anteilen zusammensetzt. Zur Überprüfung wären entzwilligte NdBCO-Proben notwendig.

Die Werte für dT_c/dp_c von YBCO und NdBCO sind in der Auftragung über y in etwa wie $y_{\text{NdBCO}} \approx y_{\text{YBCO}} + 0.08$ verschoben. Wie man aus Versuchen mit Ca-Dotierung weiß [Wol99] liegt die optimale Dotierung für NdBCO sehr nahe bei $y = 7.0$. Folglich wird der Vorzeichenwechsel von dT_c/dp_c für NdBCO wie bei YBCO fast genau bei optimaler Dotierung beobachtet.

Zusammengefaßt liefern die Messungen an verzwilligten NdBCO-Einkristallen nahe $y = 7.0$ ähnliche Ergebnisse wie für YBCO mit einem um ca. 0.1 erhöhten y_{opt} . Die stärkere Fragmentierung der Sauerstoffketten bei NdBCO [Lüt96a, Lüt96b] macht die Untersuchung der a,b-Druckeffekte bei niedrigeren Dotierungen an entzwilligten Proben interessant.

5.9 Uniaxiale Druckabhängigkeiten von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (BSCCO)

BSCCO besitzt im Gegensatz zu YBCO keine CuO-Ketten, die offensichtlich Einfluß auf dT_c/dp_i haben [Mei94]. Da BSCCO außerdem deutlich zweidimensionalere supraleitende Eigenschaften zeigt, hofft man auch die Druckabhängigkeiten innerhalb der für die Supraleitung wichtigen CuO₂-Ebenen besser beobachten zu können.

Da die supraleitende Anomalie für wenig überdotiertes (in dieser Arbeit als optimal dotiert bezeichnetes) BSCCO keinen Sprung aufweist, ist Gl. (2.8) zur Bestimmung von dT_c/dp_i ungeeignet. Stattdessen wird die Beziehung (2.10) verwendet, wo die uniaxialen Druckabhängigkeiten mit Hilfe der Fluktuationsamplituden $A_{c_i}^{\pm}$ und $A_{c_p}^{\pm}$ berechnet werden.

Um eine gleiche Behandlung zu gewährleisten, und da auch hier der Sprung sehr klein ist, wurde Gl. (2.10) auch für stärker überdotiertes BSCCO angewandt.

Das Molvolumen beträgt nach [Yam89] $1.344 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$. Die Werte für $A_{c_p}^{\pm}$ stammen aus [Jun94] und [Jun99].

Die Werte für $dT_c/dp_{a,b}$ innerhalb der Ebene mit Hilfe der Auswertung aus Abschnitt 4 betragen für beide Achsen fast übereinstimmend **+ 1.2 K/GPa** für die Probe aus [Mei96b] ($T_c = 88 \text{ K}$) und **+ 0.8 K/GPa** für die überdotierte Probe ($T_c = 78 \text{ K}$). Für die c-Achse war das Auswerteverfahren wegen der stark verrauschten Messung (Probenlängen $\leq 1 \text{ mm}$, vgl. Abschnitt 7.3) nicht anwendbar.

Die Werte aus einer früheren Veröffentlichung [Mei96b] ($T_c = 88 \text{ K}$) $dT_c/dp_a = + 1.6 \text{ K/GPa}$, $dT_c/dp_b = + 2 \text{ K/GPa}$ sind etwas größer, dort wurde $dT_c/dp_c = - 3 \text{ K/GPa}$ bestimmt.

Direkte Messungen von Ueda et al. [Ued95] liefern $dT_c/dp_{a,b} = + 1.3 \text{ K/GPa}$ ($T_c = 85 \text{ K}$), wobei unklar ist, ob die dort verwendete Probe leicht über- oder unterdotiert war.

Alle Werte für die in dieser Arbeit bestimmten Druck- und Dehnungsabhängigkeiten sind im Anhang in Tabelle 7.c zusammengefaßt.

Zusammenfassung zu uniaxialen Druck- und Dehnungsabhängigkeiten

Die Sonderstellung von YBCO bei den HTSL auf Grund der CuO-Ketten spiegelt sich auch in den uniaxialen Druckabhängigkeiten von T_c wieder [Mei94]. Mit Hilfe der in dieser Arbeit untersuchten Proben wurde für $y = 6.76-7.0$ systematisch die Dotierungsabhängigkeit der uniaxialen Druckabhängigkeiten dT_c/dp_i ($i = a, b, c$) untersucht.

Für alle Achsenrichtungen beobachtet man eine Dotierungsabhängigkeit von dT_c/dp_i . Mit Hilfe von $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_y$ -Proben wird gezeigt, daß für den charakteristischen Verlauf von dT_c/dp_i ein Zusammenhang mit der Ladungsträgerkonzentration (bzw. T_c) und nicht mit dem Sauerstoffgehalt vorliegt. Als neues, wichtiges Ergebnis ist die Ähnlichkeit der Dotierungsabhängigkeit von dT_c/dp_a und dT_c/dp_{hyd} festzuhalten.

Die für YBCO in dieser Arbeit zum ersten Mal über der Dotierung aufgetragenen uniaxialen Dehnungsabhängigkeiten $dT_c/d\varepsilon_i$ zeigen alle eine lineare Abnahme mit steigender Dotierung. Der Nulldurchgang für $-dT_c/d\varepsilon_a$ (und nicht für $-dT_c/d\varepsilon_c$) bei optimaler Dotierung spricht für reinen Ladungstransfer für die a-Richtung und einen vergleichbaren Anteil in c-Richtung, der noch zusätzliche, intrinsische Beiträge enthält. Bei einem möglichen Ladungstransfermodell müßten alle Achsen beteiligt sein. Damit wäre auch der positive Wert für dT_c/dp_a von $YBa_2Cu_4O_8$ [Mei94] als Ladungstransfereffekt zu interpretieren. Intrinsische Dehnungsabhängigkeiten treten für YBCO demnach in b- und in geringerem Maße auch in c-Richtung auf.

Für YBCO stehen Beiträge zum Ladungstransfer zwischen CuO_2 -Ebenen und CuO-Ketten durch a- oder b-Dehnung im Widerspruch zu den LDA-Rechnungen von Pickett [Pic97].

Wegen des Poisson-Effekts müssen die uniaxialen Dehnungsabhängigkeiten $dT_c/d\varepsilon_i$ statt der uniaxialen Druckabhängigkeiten dT_c/dp_i verwendet werden, um im Vergleich mit mikroskopischen Modellen den Mechanismen der Supraleitung für YBCO auf die Spur zu kommen.

6. Zusammenfassung der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wurden Messungen des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\tilde{\alpha}_i(T)$ ($i = a, b, c$) an entzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO)-, $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YCaBCO)- und $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (BSCCO)-Einkristallen vorgestellt. Mit Hilfe von $\tilde{\alpha}(T)$ wurden supraleitende Fluktuationen und uniaxiale Druckabhängigkeiten der supraleitenden Übergangstemperatur T_c untersucht.

Die supraleitenden Fluktuationen von YBCO zeigen stark dotierungsabhängige Eigenschaften, die unter Verwendung der Korrelation der universellen Skalierungsgrößen kritischer Exponent α und Amplitudenverhältnis A^+/A^- erfaßt und analysiert werden. Das Verhalten kann durch einen mit zunehmender Dotierung größer werdenden Temperaturbereich von 3D- (gegenüber 2D-) Fluktuationen bei gleichzeitiger Verkleinerung des kritischen Bereichs erklärt werden. Die für YBCO bei steigendem Sauerstoffgehalt beobachtete Verkleinerung des kritischen Bereichs, die sich durch ein Crossover zu einem Molekularfeldverhalten mit steigender Dotierung äußert, steht vermutlich im Zusammenhang mit dem oberhalb von T_c beobachteten Pseudogap. Für optimale Dotierung, wo z.B. die Anomalie in der spezifische Wärme nur ca. 4% des Untergrundes beträgt, sind die Anomalien bzw. die Beiträge durch supraleitende Fluktuationen für die Größe $\tilde{\alpha}(T)$ etwa so groß wie der Untergrund. Durch die Ausnutzung der Anisotropie von $\tilde{\alpha}(T)$ wird hier die Auswertung supraleitender Fluktuationen ohne die Berücksichtigung eines Untergrundes möglich. Dabei werden in einem Bereich von $T_c \pm 10$ K kritische Fluktuationen beobachtet, wobei die Werte für die universellen Skalierungsgrößen (gültig für $C_p(T)$ und $\tilde{\alpha}(T)$) Amplitudenverhältnis $A^+/A^- \approx 1$ und kritischer Exponent $\alpha \approx 0$ mit den Werten für die 3D-XY-Universalitätsklasse übereinstimmen. Für BSCCO, das in vielen supraleitenden Eigenschaften ein deutlich zweidimensionaleres Verhalten als YBCO zeigt, werden bei optimaler Dotierung kritische 2D-Fluktuationen beobachtet. Mit zunehmender Dotierung wird auch für BSCCO ein anwachsender 3D-Bereich erkennbar. Bei einer überdotierten Probe mit $T_c = 78$ K war aber (noch) keine Verkleinerung des kritischen Bereichs zu beobachten.

Die uniaxialen Druckabhängigkeiten von T_c , dT_c/dp_i , die zum Verständnis der Mechanismen der HTSL hilfreich sein können, können außer in experimentell aufwendigen direkten Messungen auch mit Hilfe von $\tilde{\alpha}(T)$ über das Ehrenfest-Theorem bzw. die Pippard-Beziehung bestimmt werden. Um eine systematische Dotierungsabhängigkeit von dT_c/dp_i für YBCO zu gewinnen, wurden Sauerstoffgehalte $y = 6.76 - 7.0$ untersucht. Mit einer YCaBCO-Probe wurden daran anschließende Ergebnisse weiter im überdotierten Bereich gewonnen. Die erhaltenen positiven Werte von dT_c/dp_a in der Umgebung von $y \approx 6.7$ bestätigen erstmals Ergebnisse früherer Messungen [Kra93]. Dabei zeigt sich auch, daß die Dotierungsabhängigkeiten von dT_c/dp_a , von dT_c/dp_c und der hydrostatischen Druckabhängigkeit dT_c/dp_{hyd} sehr ähnlich aussehen.

Die Ergebnisse für YCaBCO belegen klar einen (nicht unerwarteten) Zusammenhang des charakteristischen Verlaufs von dT_c/dp_i mit der Ladungsträgerkonzentration $n_h - n_{\text{opt}}$ (bzw. T_c) statt mit dem Sauerstoffgehalt y . Zum Vergleich mit mikroskopischen Modellen sind die uniaxialen Dehnungsabhängigkeiten $dT_c/d\varepsilon_i$ gegenüber dT_c/dp_i besser geeignet. $dT_c/d\varepsilon_i$ wird in dieser Arbeit erstmals für YBCO über der Dotierung gezeigt, wobei sich eine etwas andere Dotierungsabhängigkeit als für dT_c/dp_i ergibt. Die bei $dT_c/d\varepsilon_a$ beobachtete Dotierungsabhängigkeit ist im Modell des druckinduzierten Ladungstransfers zu verstehen. Diese Interpretation steht aber im Widerspruch zu Ergebnissen aus LDA-Rechnungen [Pic97].

7. Anhang

In den folgenden Abschnitten werden weitere Ergebnisse meiner Doktorarbeit gezeigt, die als Ergänzung für den speziell interessierten Leser zu verstehen sind und keine neuen Erkenntnisse zu den Kernaussagen dieser Arbeit beitragen. Auf den Seiten 100-102 wird in Tabellenform eine Übersicht über die Proben und die in den grafischen Darstellungen dieser Arbeit verwendeten Daten gegeben.

7.1 Thermische Ausdehnung von YBCO bei tiefen Temperaturen (4 - 25 K)

Für tiefe Temperaturen wird für Supraleiter mit Knotenlinien in der supraleitenden Bandlücke (d-Welle!) ein T^2 -Verhalten in der spezifischen Wärme ($B = 0$) vorhergesagt [Wri96], was für die Theorie die Klärung der Frage nach der Existenz eines solchen Terms sehr interessant macht. Dieser Term beträgt in der spezifischen Wärme bei 2 K allerdings nur 5% [Mol97] gegenüber dem Gitterbeitrag. Zusätzlich auftretende Schottky-Anomalien erschweren die Beobachtung, sodaß auch an der experimentellen Bestätigung durch Moler et al. [Mol97] weiter Zweifel bestehen.

Wie in Abschnitt 2 gezeigt wurde, erwartet man für $C_v(T)$ und $\tilde{\alpha}(T)$ eine Übereinstimmung der Potenzen der verschiedenen Beiträge und es erscheint interessant, $\tilde{\alpha}(T)$ für tiefe Temperaturen genauer zu untersuchen. In frühen Untersuchungen mit Hilfe der thermischen Ausdehnung wurde ein linearer Term beobachtet [Lan88], der sich aber als stark probenabhängig herausstellte [Swe89]. Nach den Arbeiten von Moler et al. [Mol97] ist ein dominierender, linearer Term für hohe Sauerstoffgehalte und wenige Zwillingsgrenzen am kleinsten. Daher sollten die uns zur Verfügung stehenden, fast voll beladenen und sehr gut entzwilligten Proben für die Suche nach einem quadratischen Term geeignet sein.

Um die Genauigkeit zu verbessern, wurden für die Messungen bei tiefen Temperaturen zusätzliche Eichmessungen durchgeführt. Abb. 7.1 zeigt $\tilde{\alpha}/T$ über T für YBCO mit $y \approx 6.95$. In dieser Auftragung würde ein T^2 -Verhalten als Gerade für kleine T erscheinen. Statt dessen fällt in den Datensätzen eine Anomalie unterhalb von ca. 10 K auf. Nach Junod [Jun96] zeigt C_p von $\text{BaCuO}_{2+\delta}$ unterhalb von ca. 10 K gegenüber der gesamten spezifischen Wärme von Y-123 eine fast zwei Größenordnungen größere Schottky-Anomalie. Möglicherweise sind solche Verunreinigungen auch die Erklärung für die in $\tilde{\alpha}(T)$ auftretenden Anomalien.

$\tilde{\alpha}_a(T)$ und $\tilde{\alpha}(T)$ für Kupfer aus Literaturdaten [Kro76] zeigen einen qualitativ ähnlichen Temperaturverlauf. $\tilde{\alpha}_b(T)$ zeigt dagegen ein anomales, fast konstantes Verhalten.

In Anlehnung an die für die spezifische Wärme übliche Tieftemperaturauftragung ist in Abb. 7.2 die Größe $\tilde{\alpha}/T$ über T^2 aufgetragen. Auch hier machen die Anomalien alle Versuche zunichte, lineare oder kubische Terme zu entdecken. Die eingezeichnete Gerade macht klar, daß für die Literaturdaten für Kupfer das T^3 -Gesetz nach Debye höchstens bis $T \approx 10$ K gültig ist, wo die Schottky-Anomalien für YBCO noch vorhanden sind.

Als Ergebnis bleibt auch für $T < 25$ K eine deutliche Anisotropie in $\tilde{\alpha}(T)$ innerhalb der a,b-Ebene von YBCO festzuhalten. Dabei zeigt $\tilde{\alpha}_b(T)$ bis ca. 40 K eine anomale, fast konstante Temperaturabhängigkeit. $\tilde{\alpha}_a(T)$ zeigt ein qualitativ ähnliches Verhalten wie $\tilde{\alpha}(T)$ von Kupfer. Ein T^2 -Term in $\tilde{\alpha}(T)$ für YBCO kann aufgrund der Schottky-Anomalien und eines möglicherweise auch noch relativ großen linearen Beitrags nicht bestimmt werden. Für genauere Untersuchungen wären Messungen bei noch tieferen Temperaturen an besseren Proben erforderlich, die keine Schottky-Anomalien zeigen.

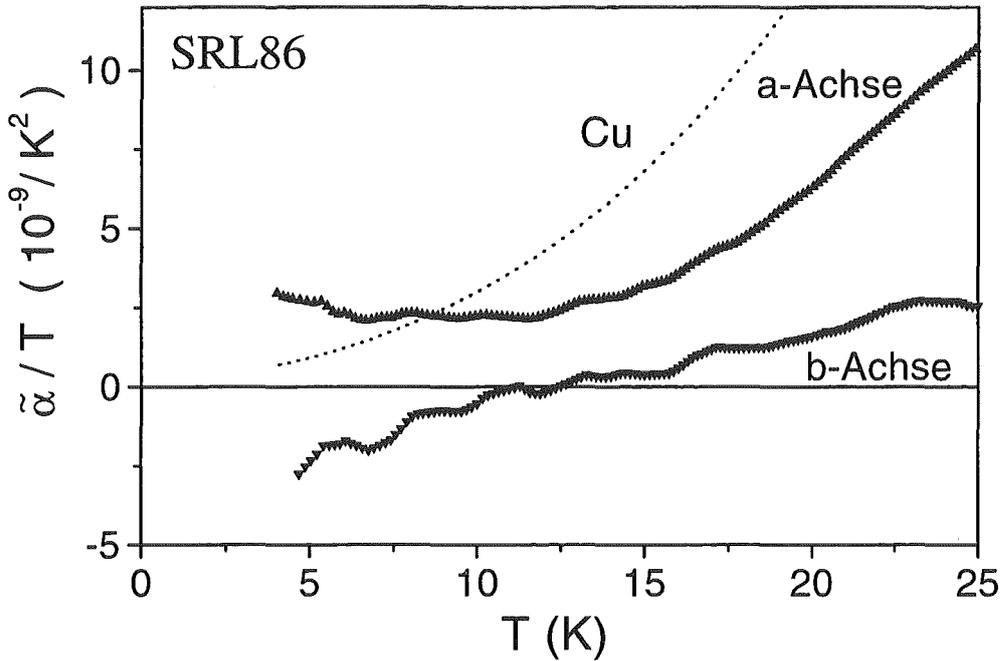


Abb. 7.1: $\tilde{\alpha}(T)/T$ für YBCO ($y = 6.95$). Unterhalb von ca. 10 K sind für $\tilde{\alpha}_a(T)/T$ und $\tilde{\alpha}_b(T)/T$ Ansätze zu Schottky-Anomalien zu sehen. Zum Vergleich $\tilde{\alpha}(T)/T$ für Kupfer aus Literaturdaten [Kro76]. $\tilde{\alpha}_b(T)/T$ zeigt ein gegenüber Kupfer anomales Verhalten.

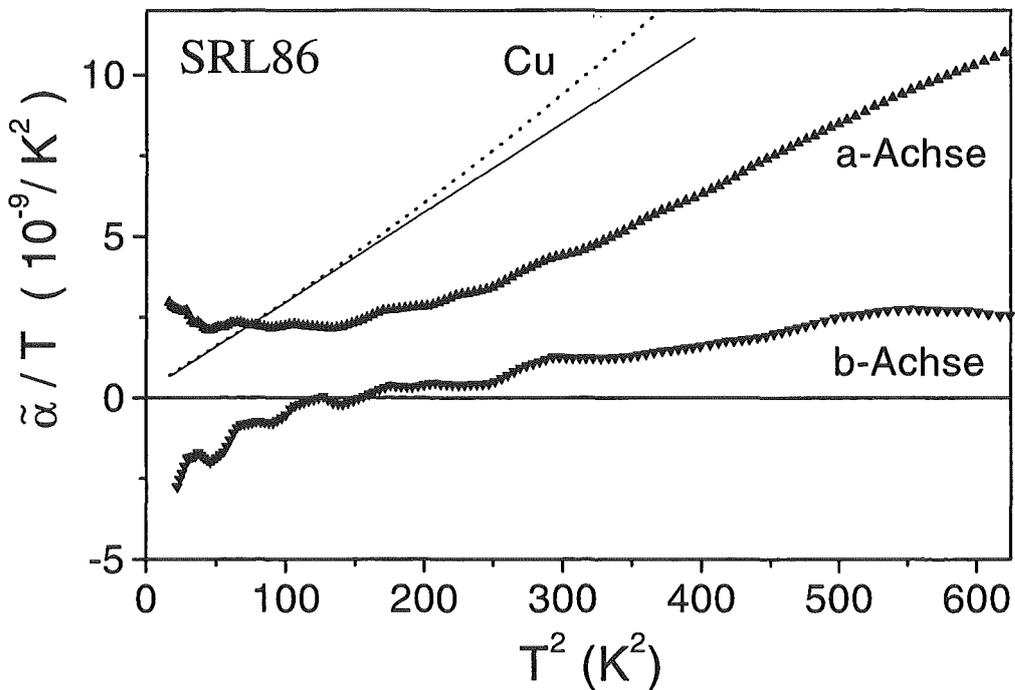


Abb. 7.2: $\tilde{\alpha}(T^2)/T$ für YBCO ($y = 6.95$). In dieser Auftragung sind die unterhalb von ca. 10 K anwachsenden Schottky-Anomalien bei $\tilde{\alpha}_a(T^2)/T$ und $\tilde{\alpha}_b(T^2)/T$ sehr deutlich zu sehen. Zum Vergleich $\tilde{\alpha}(T^2)/T$ für Kupfer aus Literaturdaten [Kro76]. Die Gerade zeigt an, daß hier das T^3 -Gesetz nach Debye höchstens bis $T \leq 10$ K gültig ist.

7.2 Thermische Ausdehnung von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

An mit Ba dotiertem $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$ entdeckten Bednorz und Müller [Bed86] die HTSL. Supraleitung tritt auch bei Dotierung mit Sr oder Sauerstoff auf. Da es sich von der Herstellung und der Struktur mit nur einer CuO_2 -Ebene her um ein relativ einfaches System handelt, ist es für grundlegende Untersuchungen immer noch von Interesse. Nach der Dotierung mit Sauerstoff können gegenüber $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$ Phasenseparationen und zusätzliche Phasenübergänge auftreten. Der jeweilige Ursprung dieser Übergänge ist unklar. Tabelle 7.2.a gibt eine (unvollständige) Übersicht über bisher beobachtete Phasenübergänge. Die Einordnung der bei unseren Messungen von $\tilde{\alpha}(T)$ an $\text{La}_2\text{CuO}_{4.03}$ beobachteten Phasenübergänge in Phasendiagramme aus der Literatur [Rad94, Wel97] (Abb. 7.3 und Abb. 7.4) ist auf Grund der Übergangstemperaturen und Ordnung der Übergänge nicht klar. Wo nicht ausdrücklich ein Phasenanteil erwähnt ist, bezieht sich δ immer auf die gesamte Probe.

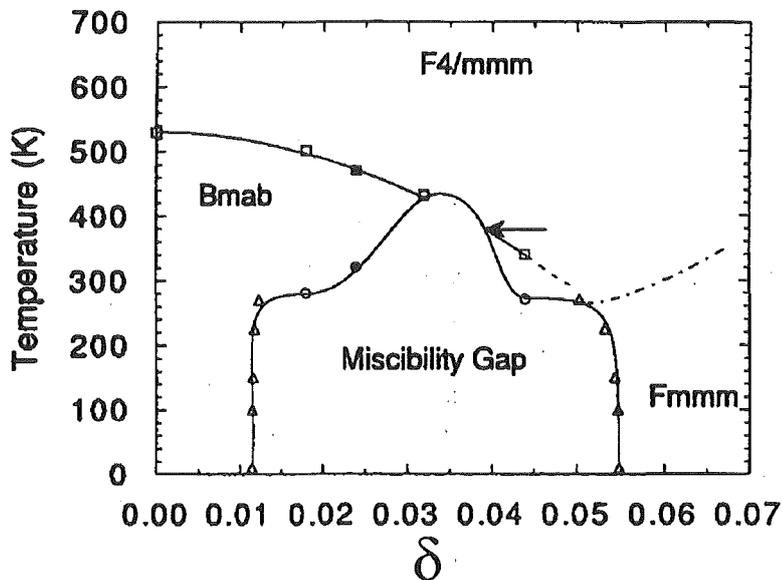


Abb. 7.3: Phasendiagramm für $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ nach [Rad94].

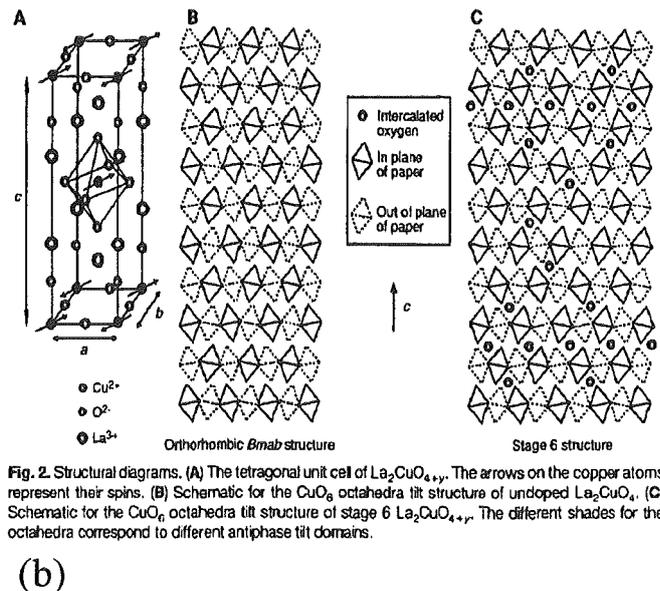
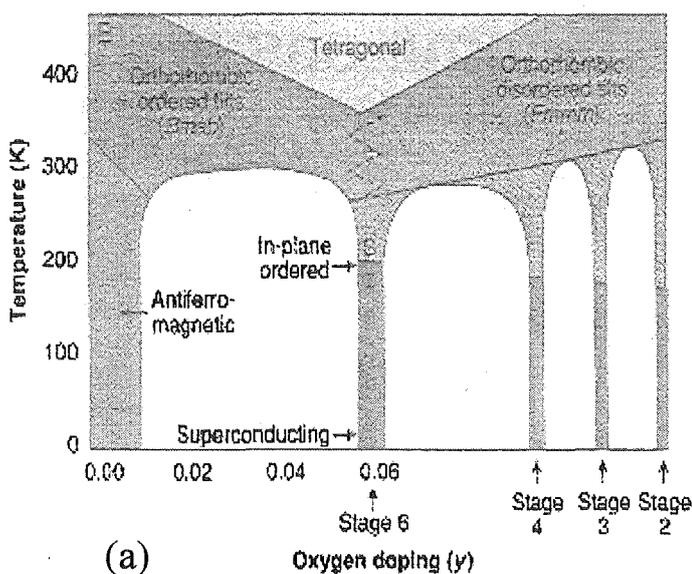


Abb. 7.4: (a) Phasendiagramm für $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ und (b) Illustration zu den "stage"-Überstrukturen aus [Wel97]. "stage n" bedeutet, daß in c-Richtung gezählt nach jeder n-ten a,b-Oktaederschicht eine vollständige Sauerstoffschicht liegt.

Tabelle 7.2.a: Phasenübergänge beim $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$:

420 K	HTT - LTO für $\delta \approx 0.03$ [Rad94, Jor88] HTT - LTO + Phasenseparation für $\delta \approx 0.035$ [Sta95]
340 K	HTT - LTO für $\delta \approx 0.044$ [Joh96]
320 K	Phasenseparation für $\delta \approx 0.03$ [Jor88]
295 K	zweite Ordnung für $\delta \approx 0.035$ [Ito95]
290 K	Phasenseparation in $\delta < 0.01$ -Phase und $\delta > 0.055$ -Phase für $\delta = 0.055$ [Wel97]
265 K	martensitisch (evtl. durch strain an den Phasengrenzen) mit Phasensep. in "rich" ($\delta \approx 0.05$) und "poor" mit AF-Übergang in "poor-Phase" für $\delta \approx 0.011$ [Kyo95] und $\delta \approx 0.035$ [Ito95] Zweite, orthorhombische Phase für $\delta \approx 0.044$ [Rad94, Joh96] Phasensep. in "rich" ($\delta \approx 0.05$) und "poor" ($\delta \approx 0$) für $\delta \approx 0.045$ [Xio96b] Phasensep. in "rich" ($\delta \approx 0.08$) und "poor" ($\delta \approx 0$) für $\delta \approx 0.03$ [Joh94] Phasensep. in "rich" ($\delta \approx 0.06$) und "poor" ($\delta \approx 0.01$) für $\delta \approx 0.1$ [Lan97]
260 K	AF - Übergang [Sig94]
255 K	"stage-ordering" innerhalb der "rich-Phase" für $\delta \approx 0.055$ [Wel97] und $\delta \approx 0.015$, $\delta \approx 0.045$ [Xio96a, Xio96b]
250 K	AF - Übergang für $\delta \approx 0.044$ [Joh96] ; AF + Phasenseparation für $\delta \approx 0.04$ [Bal96]
240 K	"excess oxygen motion" [Kre93]
222 K	erste Ordnung für $\delta \approx 0.011$ [Kyo95] und $\delta \approx 0.035$ [Ito95]
210 K	"mass-density-modulation" - Übergang für $\delta \approx 0.055$ [Wel97] "space unlimited hole-cluster motion" [Kre93]
180 K	"space limited hole-cluster motion" [Kre93]
42 K	Supraleitung im $\delta \approx 0.12$ Phasenanteil [Joh94] "stage" = 2 nach [Wel97] 45 K und weitere T_c bei 30 K, 20 K und 15 K je nach δ [Vav96]
33 K	Supraleitung für $\delta \approx 0.011$ [Kyo95] und $\delta \approx 0.035$ [Ito95] Supraleitung im $\delta \approx 0.08$ -Phasenanteil [Joh94]

Die Probe aus kommerzieller Herstellung war ein 15 mm langer, zylindrischer, verzwilligter Einkristall mit 6.8 mm Durchmesser. Gemessen wurden die in der Kreisebene liegenden a,b- und c-Achsen, die mit Hilfe von polarisiertem Licht identifiziert werden konnten. Eine Fehlorientierung der Probe in der Meßzelle wirkt sich wegen der großen Anisotropie zwischen a,b- und c-Achse sehr stark aus. Experimente mit Neutronenstreuung von L. Pintschovius [Pin98] zeigten zwei fast gleich große Phasenanteile. Es wurde angenommen, daß eine der Phasen supraleitend ist.

In Abb. 7.5 und Abb. 7.7 ist $\tilde{\alpha}(T)$ für die c- bzw. die a,b-Richtung von $\text{La}_2\text{CuO}_{4.03}$ aufgetragen. Im Gegensatz zu $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$, wo zwischen 4 K und 300 K keine Phasenübergänge in $\tilde{\alpha}(T)$ sichtbar sind [Gug93], zeigt $\tilde{\alpha}(T)$ für $\text{La}_2\text{CuO}_{4.03}$ in allen Achsenrichtungen mehrere Übergänge, die mit T_1 - T_3 (bzw. T_c für die Supraleitung) bezeichnet sind. Wo es zweckmäßig erschien, sind teilweise Rohdaten gezeigt.

In der Arbeit von Kyômen et al. [Kyo95] wurde an $\text{La}_2\text{CuO}_{4.011}$ eine weitere, supraleitende Phase mit $T_c \approx 40$ K nach Tempern bei ca. 210 K beobachtet. Bereits früher waren solche Effekte bei Messungen von Zhou et al. [Zho94] und Oda et al. [Oda91] aufgefallen. Um dies zu untersuchen, wurden Messungen während des Aufheizens im Anschluß an die folgenden Abkühlverfahren durchgeführt:

- (1) Langsames Abkühlen der Probe über 28 h zwischen 250 K und 230 K (c-Achse).
- (2) Langsames Abkühlen der Probe über 35 h zwischen 205 K und 180 K (a- und c-Achse).

Abb. 7.5 zeigt $\tilde{\alpha}_c(T)$ von $\text{La}_2\text{CuO}_{4.03}$ im Bereich 4 K - 300 K. Da die thermische Ausdehnung in c-Richtung ähnlich groß wie für Kupfer ist, sind die Anomalien in den Rohdaten, die sich aus der Relativmessung zu unserer Cu-Be-Meßzelle ergeben, deutlich besser zu sehen.

Bei $T_1 \approx 287$ K läßt die Form der Anomalie auf einen Übergang zweiter Ordnung schließen, wie er bereits ähnlich bei $\text{La}_2\text{CuO}_{4.011}$ von Kyomen et al. [Kyo95] bei 287 K und bei $\text{La}_2\text{CuO}_{4.035}$ von Kremer et al. [Kre93] bei 295 K gesehen wurde.

Bei $T_2 \approx 253$ K zeigt $\tilde{\alpha}(T)$ einen Peak mit einer Hysterese zwischen Abkühl- und Aufheizzyklus, was typisch für einen Übergang erster Ordnung ist.

Bei $T_3 \approx 203$ K liegt ein kinetisch gehemmter Übergang erster Ordnung. Durch Tempern (langsames Abkühlen) für 35 h zwischen 205 K und 180 K nimmt die Größe der Anomalie um einen Faktor drei zu. Dagegen zeigte Tempern für 28 h zwischen 250 K und 230 K keinen Effekt.

Bei $T_c \approx 32$ K beobachtet man einen negativen Sprung $\Delta\tilde{\alpha}(T)$. Aus Abb. 7.6 liest man die Sprunghöhe $\Delta\tilde{\alpha}_c \approx -1 \cdot 10^{-7}$ 1/K ab. Unter Annahme eines supraleitenden Phasenanteils von 50% entspricht dies ca. 30% der entsprechenden Anomalie von $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ mit vergleichbarem T_c [Gug94].

Die identisch aussehenden Anomalien in Abb. 7.6 lassen den Schluß zu, daß die durchgeführten Temperbehandlungen weder T_c noch den supraleitenden Phasenanteil geändert haben. Ein weiteres $T_c \approx 40$ K trat nach den Temperbehandlungen nicht auf. Auch die systematischen Untersuchungen von Zhou et al. [Zho94] zeigen bei der Sauerstoffdotierung $\delta \approx 0.034$ nur einen sehr kleiner Einfluß des Temporns, während für $\delta \approx 0.017$ und $\delta \approx 0.047$ bei 40 K deutliche, zusätzliche Anomalien in den Widerstandsmessungen beobachtet werden. Oberhalb $\delta \approx 0.07$ bleibt Tempern wieder ohne Effekt auf die Supraleitung (mit $T_c \approx 40$ K). Es ist vorstellbar, daß alle diese Effekte im Massivmaterial (Bulk) nicht zu beobachten sind.

Alternativ könnte die Bildung der supraleitenden Phase mit dem höheren $T_c \approx 40$ K nahe $\delta \approx 0.03$ gehemmt und deshalb in unserer Probe nicht zu beobachten sein. Wenn man einen isolierenden Anteil mit $\delta \approx 0$ annimmt, ergibt sich für den zweiten der beiden gleich großen Phasenanteile ein $\delta \approx 0.06$. Nach [Zho94] korrespondiert der Sauerstoffgehalt $\delta \approx 0.06$ mit der Ladungsträgerkonzentration $p = 0.125$, die insbesondere in der "Streifen-Diskussion" eine Rolle spielt [Tra95], wo bestimmte Überstrukturen begünstigt sind. Solche Überstrukturen können möglicherweise die Bildung der Phase mit $T_c = 40$ K unterdrücken.

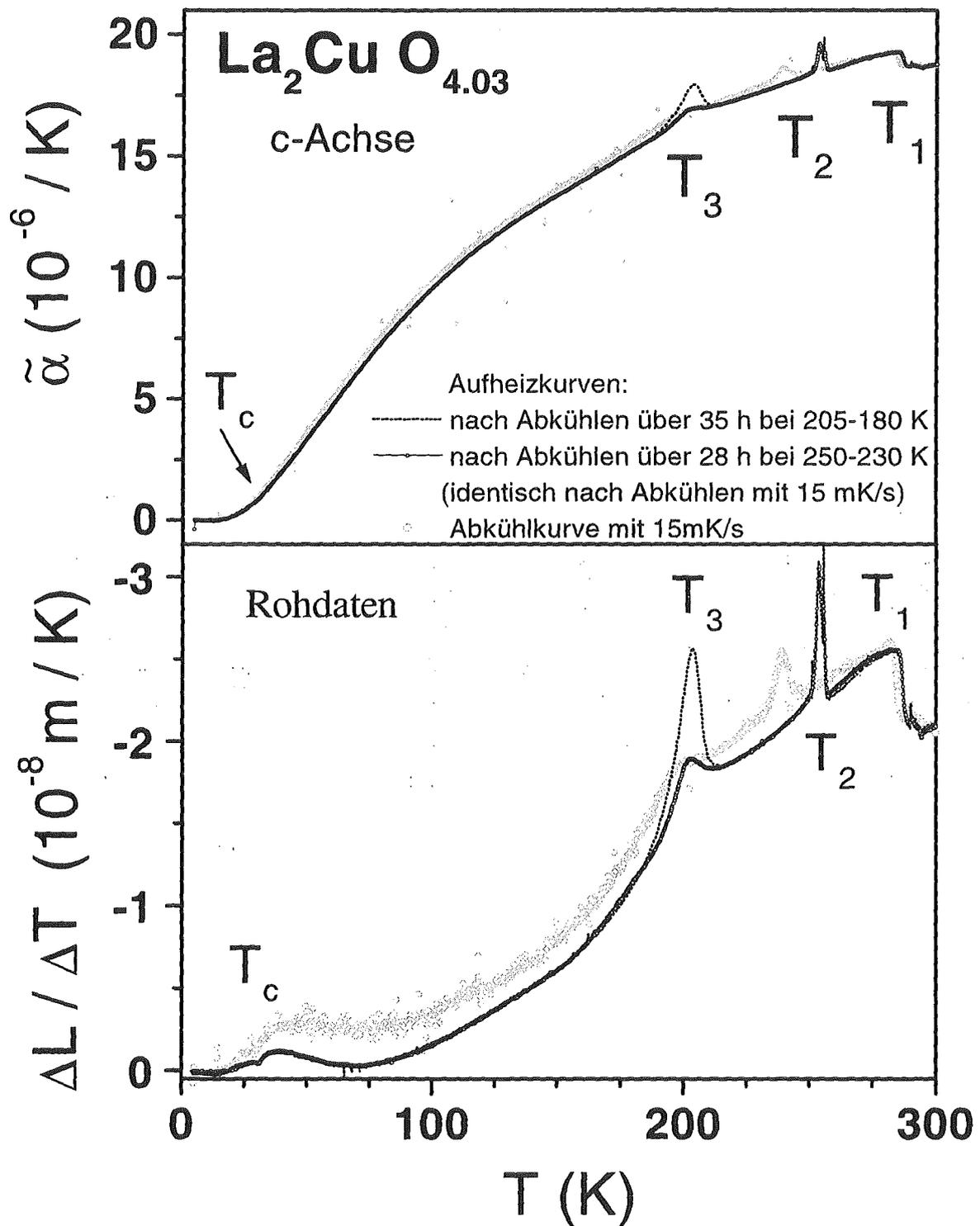


Abb. 7.5: $\tilde{\alpha}(T)$ für $\text{La}_2\text{CuO}_{4.03}$ in c-Richtung. Die im unteren Bild aufgetragenen Rohdaten zeigen die Phasenübergänge deutlicher.

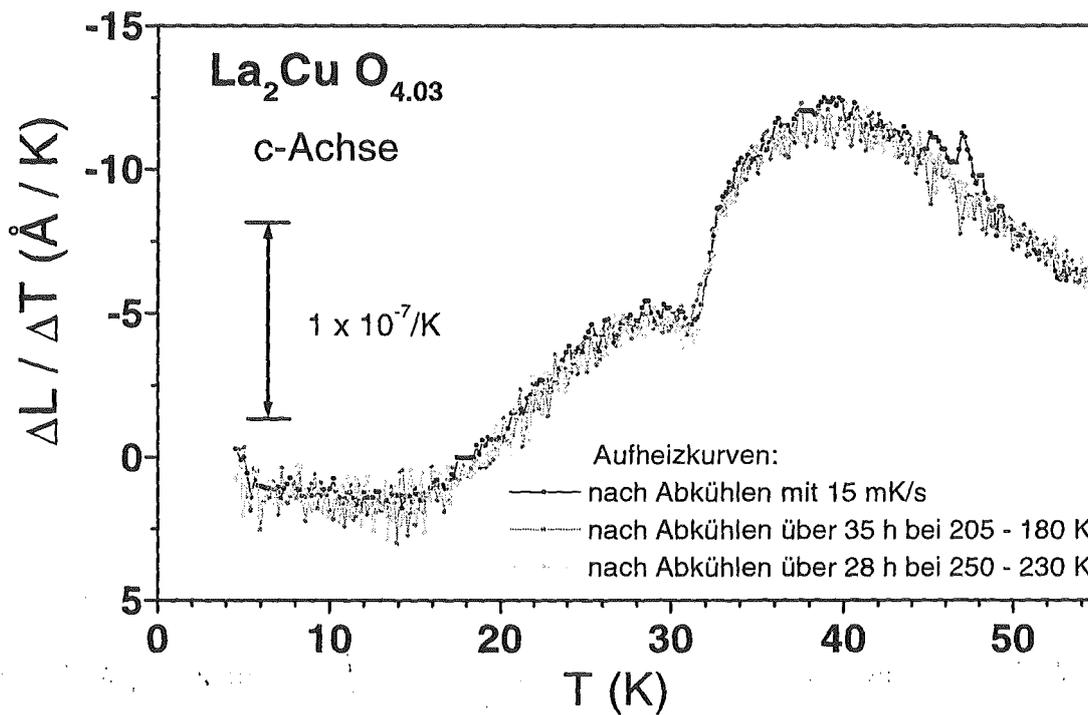


Abb. 7.6: Supraleitender Übergang in $\tilde{\alpha}(T)$ für $\text{La}_2\text{CuO}_{4.03}$ in c-Richtung (Rohdaten). Die Messungen stimmen auch nach den Temperbehandlungen überein, insbesondere tritt kein zweites T_c bei ca. 40 K auf.

Abb. 7.7 zeigt $\tilde{\alpha}_{a,b}(T)$ von $\text{La}_2\text{CuO}_{4.03}$. Der thermische Ausdehnungskoeffizient $\tilde{\alpha}$ bei 300 K ist innerhalb der a,b-Ebene fast eine ganze Größenordnung kleiner als in c-Richtung, was im Zusammenhang mit dem tetragonal-orthorhombischen Phasenübergang bei höheren Temperaturen steht [Gug93]. Abb. 7.9 zeigt die Rohdaten von $\tilde{\alpha}_{a,b}(T)$. Für $\tilde{\alpha}_{a,b}(T)$ werden bei den gleichen Temperaturen T_1 , T_2 , T_3 und T_c wie für $\tilde{\alpha}_c(T)$ Anomalien beobachtet. Im direkten Vergleich mit Abb. 7.5 (unten) ist sehr gut das umgekehrte Vorzeichen der Anomalie bei T_2 und die anomale Hysterese zwischen Aufheizen und Abkühlen zu sehen. Die auffällige Hysterese in $\tilde{\alpha}_{a,b}(T)$ zwischen ca. 50 K und 180 K könnte durch interne Spannungen an Phasengrenzen zustande kommen. Daß diese Hysterese nichts mit der normalen Hysterese zwischen Aufheizen und Abkühlen zu tun hat, sieht man daran, daß sich Aufheiz- und Abkühlkurven bei ca. 180 K kreuzen. In a,b-Richtung treten etwa viermal größere Längenänderungen relativ zu Kupfer als in c-Richtung auf, was die Verwendung des empfindlichsten Meßbereichs verhindert. Aus diesem Grund ist die Messung in a,b-Richtung ungenauer.

Um den supraleitenden Phasenübergang bei $\tilde{\alpha}_{a,b}(T)$ zu finden, wurde ein Polynom abgezogen. Abb. 7.8 zeigt eine sehr kleine, positive Anomalie von $\tilde{\alpha}_{a,b}(T)$.

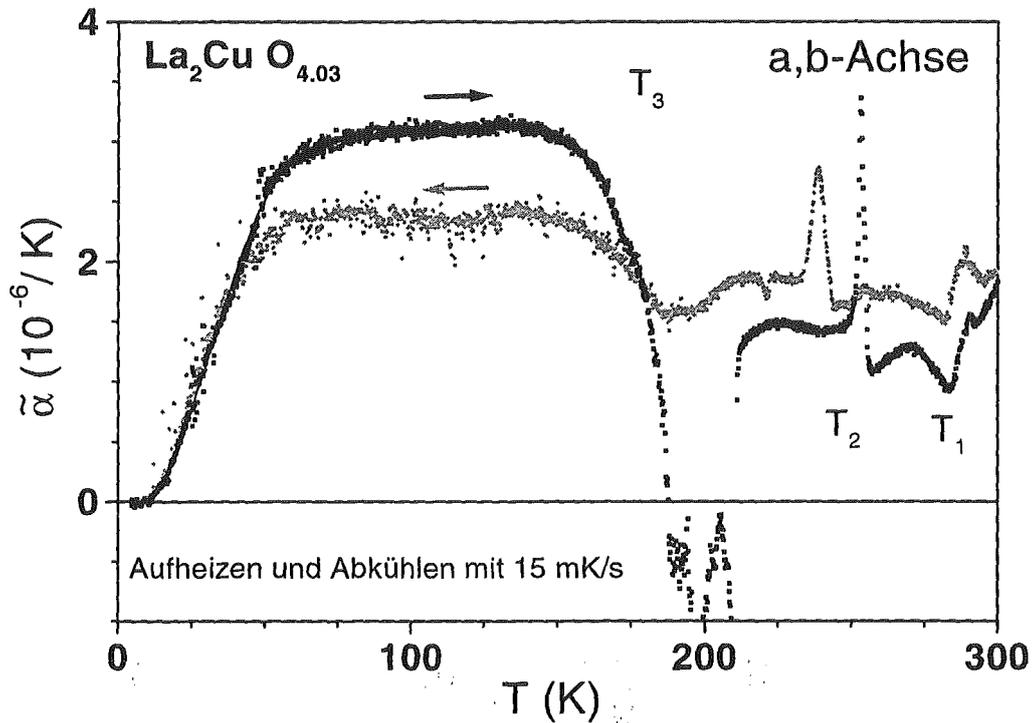


Abb. 7.7: $\tilde{\alpha}(T)$ für $\text{La}_2\text{CuO}_{4.03}$ in a,b-Richtung. Man erkennt eine deutliche Hysterese zwischen ca. 50 K und 180 K zwischen den Messungen beim Aufheizen und Abkühlen mit 15 mK/s, die sich bei ca. 180 K kreuzen. Im Vergleich zu $\tilde{\alpha}_c(T)$ ist $\tilde{\alpha}_{a,b}(T)$ sehr klein. Die dünne durchgezogene Linie zeigt das Polynom, das in Abb. 7.9 abgezogen wurde.

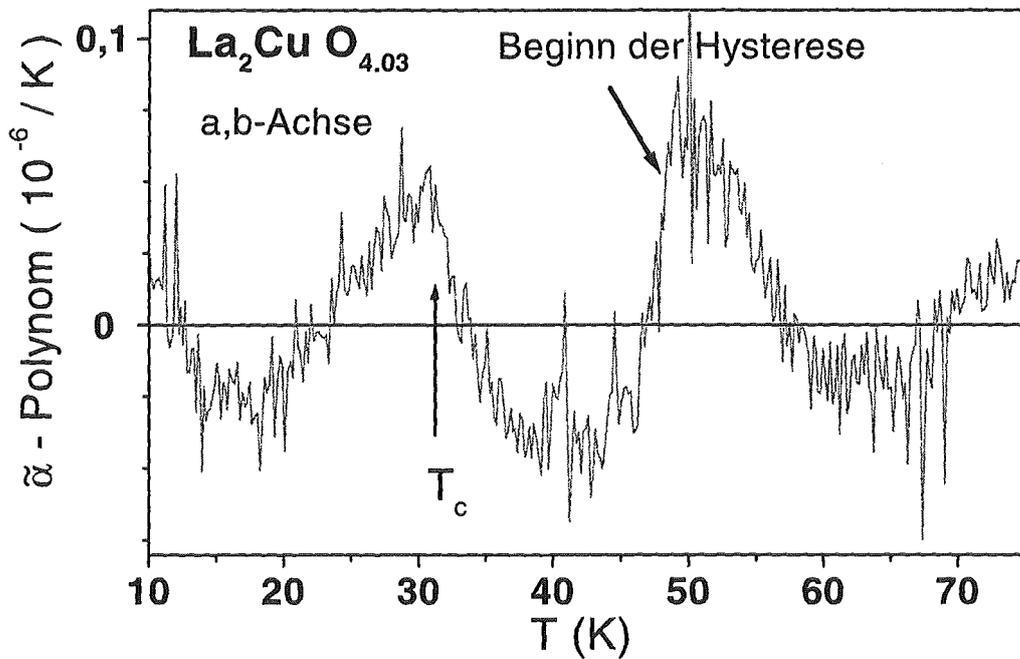


Abb. 7.8: $\tilde{\alpha}(T)$ für $\text{La}_2\text{CuO}_{4.03}$ in a,b-Richtung nach Abzug des Polynoms aus Abb. 7.7. Man erkennt eine kleine, positive Anomalie bei T_c sowie eine weitere Anomalie beim Einsetzen der Hysterese.

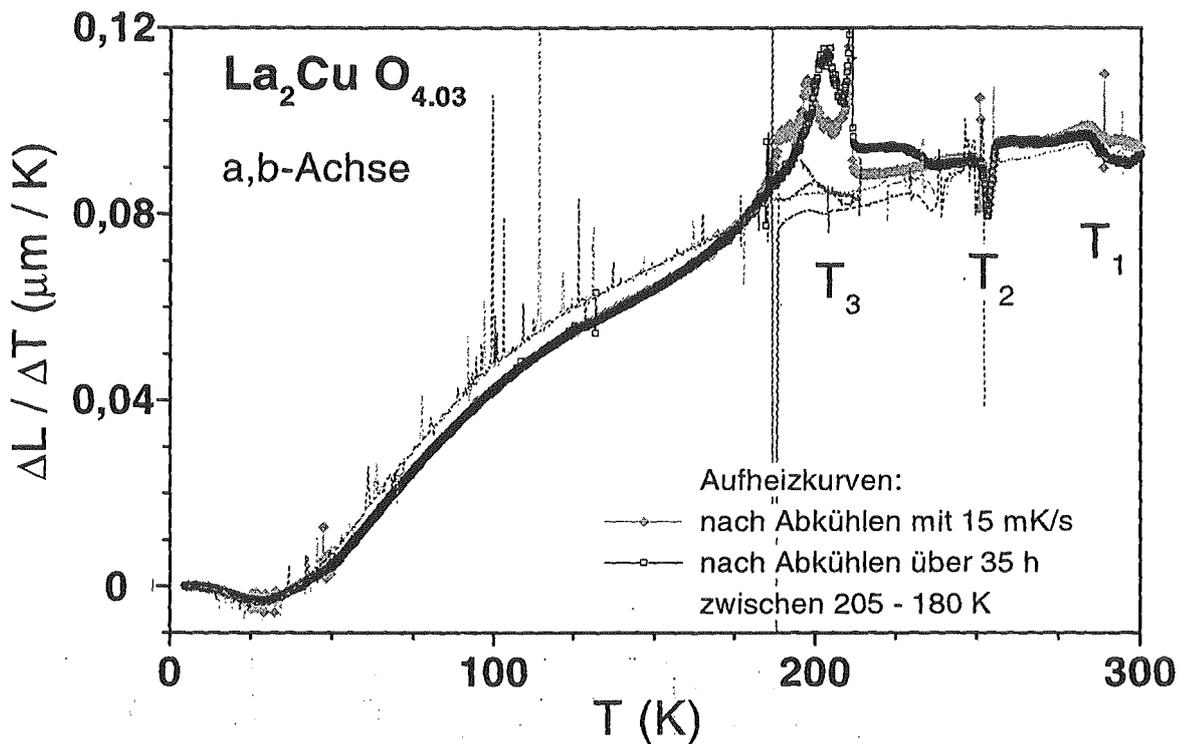


Abb. 7.9: Rohdaten von $\tilde{\alpha}(T)$ für $\text{La}_2\text{CuO}_{4.03}$ in a,b-Richtung. Man erkennt einen Einfluß des Temperns auf die Anomalie bei T_3 . Die dünnen, gestrichelten Linien zeigen (nach der Farbe zugeordnet) die Daten der Abkühlkurven.

Zusammenfassung:

$\text{La}_2\text{CuO}_{4.03}$ zeigt eine starke Anisotropie in der thermischen Ausdehnung: $\tilde{\alpha}_c(T)$ ist unterhalb des tetragonal-orthorhombischen Phasenübergangs fast eine Größenordnung größer als $\tilde{\alpha}_{a,b}(T)$. Nach der Dotierung mit Sauerstoff lassen sich drei zusätzliche Übergänge gegenüber $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$ bzw. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ beobachten. Dies läßt eine hohe Mobilität von Sauerstoff sogar noch weit unterhalb von 300 K vermuten, die sich in Form von Phasenseparationen und Phasenumordnungen auswirkt. Tabelle 7.2.a zeigt mögliche Ursachen dieser Anomalien auf. Wahrscheinlich steht die starke anomale Hysterese in $\tilde{\alpha}_{a,b}(T)$ im Zusammenhang mit der Koexistenz verschiedener Phasen.

Für die Supraleitung zeigt sich die gleiche Anisotropie der Druckabhängigkeit von T_c wie bei $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ mit positiven Werten für $dT_c/dp_{a,b}$ und einem größeren, negativen Wert für dT_c/dp_c . $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ zeigt Bulk-Supraleitung, während $\text{La}_2\text{CuO}_{4.03}$ einen supraleitenden Phasenanteil von ca. 50% hat.

Die in Anlehnung an [Kyo95] durchgeführten Temperbehandlungen änderten weder den supraleitenden Phasenanteil noch das ursprüngliche $T_c \approx 32$ K. Möglicherweise ist das zweite $T_c \approx 40$ K kein Bulk-Effekt oder die Effekte durch Tempern werden nahe $\delta \approx 0.03$ [Zho94] unterdrückt. Dies fällt bei unserer Probe mit den bei $\delta \approx 0.06$ (supraleitender Phasenanteil unserer $\text{La}_2\text{CuO}_{4.03}$ -Probe) besonders ausgeprägten Streifenstrukturen [Tra95] zusammen.

Zur systematischen Untersuchung der Phasenübergänge wären weitere Sauerstoff-dotierungen notwendig.

7.3 Übersicht zu den Messungen dieser Arbeit

Der folgende Abschnitt ist als Übersicht und Zusammenfassung aller Daten der thermischen Ausdehnung dieser Arbeit gedacht. Er soll dem Leser Vergleiche in einheitlichen Auftragungen ermöglichen. Im Text wird ganz allgemein die Anisotropie und der Kurvenverlauf von $\tilde{\alpha}(T)$ qualitativ für die verschiedenen HTSL bei verschiedenen Dotierungen diskutiert.

YBa₂Cu₃O_y

In Abb. 7.10 ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient $\tilde{\alpha}(T)$ für einen entzwilligten YBCO-Einkristall ($y = 6.95$) aufgetragen. Man erkennt eine starke Anisotropie zwischen der a,b-Ebene und der c-Richtung, sowie eine ausgeprägte Anisotropie innerhalb der a,b-Ebene. Der Kurvenverlauf in a- und c-Richtung ist dem von Kupfer (als Beispiel für das Verhalten eines normalen Metalls) sehr ähnlich, in b- (Ketten-) Richtung weicht die Form dagegen ab. Die supraleitenden Anomalien bei T_c innerhalb der a,b-Ebene sind etwa so groß wie der Untergrund. Auch hier fällt eine starke Anisotropie innerhalb der a,b-Ebene auf, in c-Richtung ist nur eine kleine Anomalie sichtbar.

Oberhalb von 260 K tritt noch ein zusätzlicher, anisotroper Effekt in Erscheinung. Da dieser bei $y = 7.0$ verschwindet (vgl. Abb. 7.12), wird er mit Sauerstoffordnungsphänomenen in Verbindung gebracht. Auf diese Anomalien wird in dieser Arbeit nicht näher eingegangen, sie werden in einer folgenden Dissertation von P. Nagel¹ behandelt.

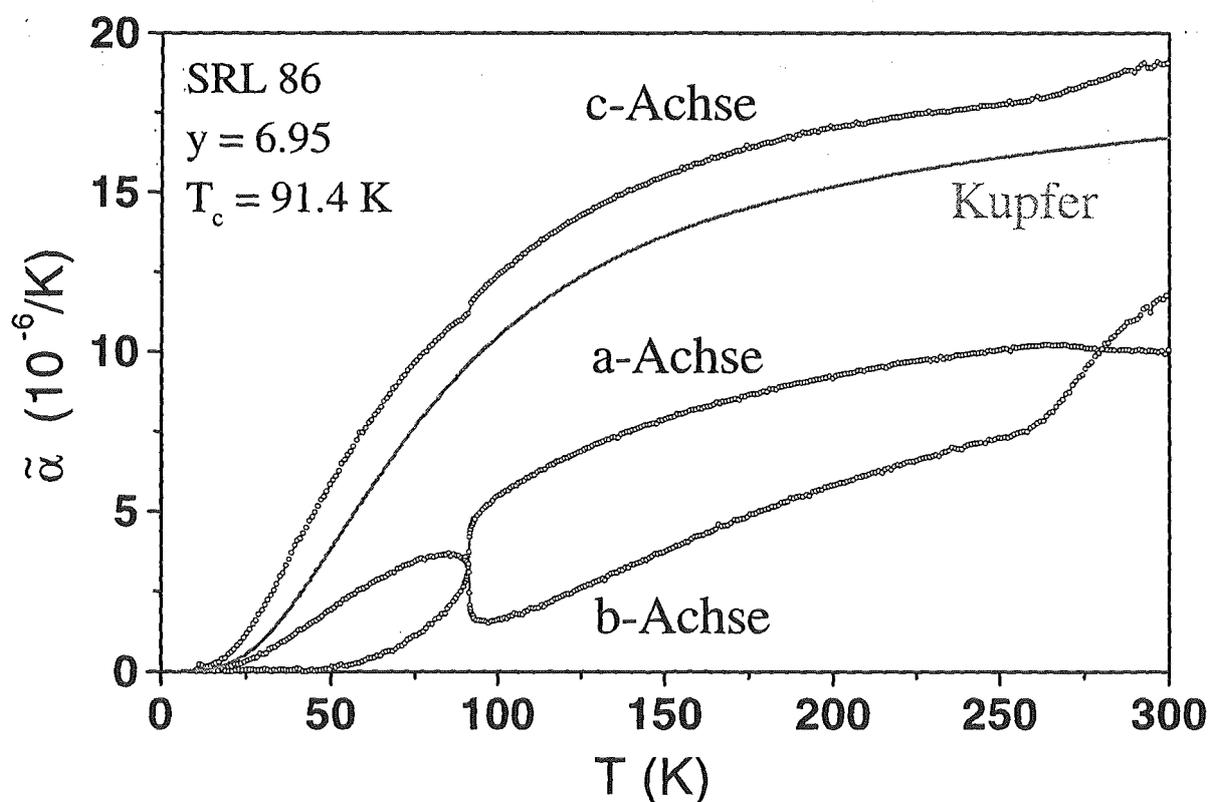


Abb. 7.10: Anisotropie von $\tilde{\alpha}(T)$ für leicht überdotiertes YBCO (SRL86, $y = 6.95$) in den drei orthorhombischen Achsenrichtungen. Zum Vergleich ist $\tilde{\alpha}(T)$ für Kupfer aufgetragen.

¹ Institut für Festkörperphysik, Forschungszentrum Karlsruhe.

Abb. 7.11 vergleicht $\tilde{\alpha}(T)$ für verschiedene, entzwilligte YBCO-Proben mit $y \approx 6.95$. Die Anisotropie und die Anomalien sind in allen Fällen ähnlich und belegen die Qualität der Proben und der Messungen. Die Greek2-Probe ist verunreinigt und zeigt ein ca. 8 K niedrigeres T_c gegenüber den sauberen Proben. Die ähnlich große a,b-Anisotropie spricht aber für eine vergleichbar gute Entzwilligung.

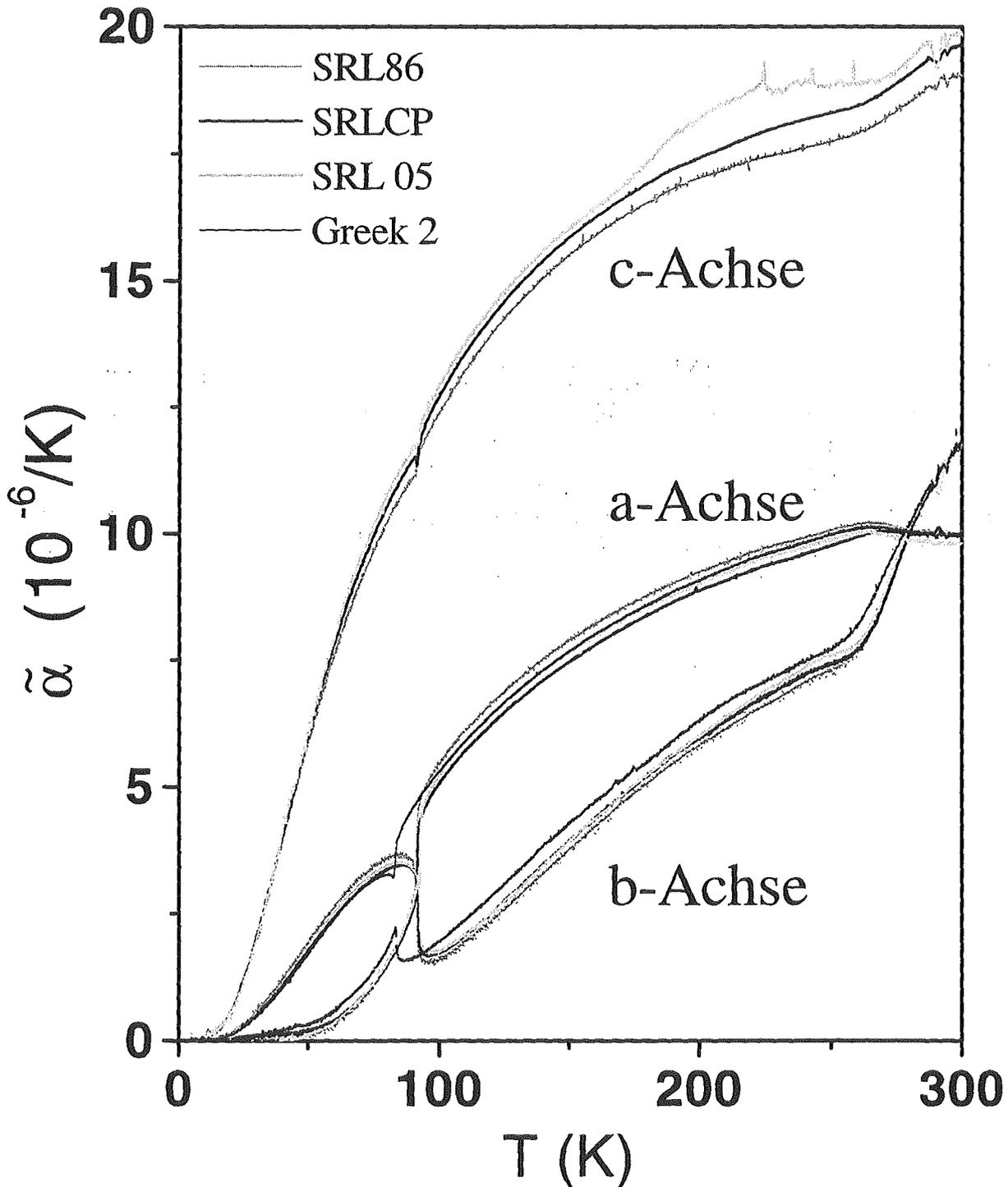


Abb. 7.11: $\tilde{\alpha}(T)$ für verschiedene YBCO Proben mit $y = 6.95$ für alle drei Achsenrichtungen. T_c des Greek2-Kristalls ist durch Verunreinigungen reduziert.

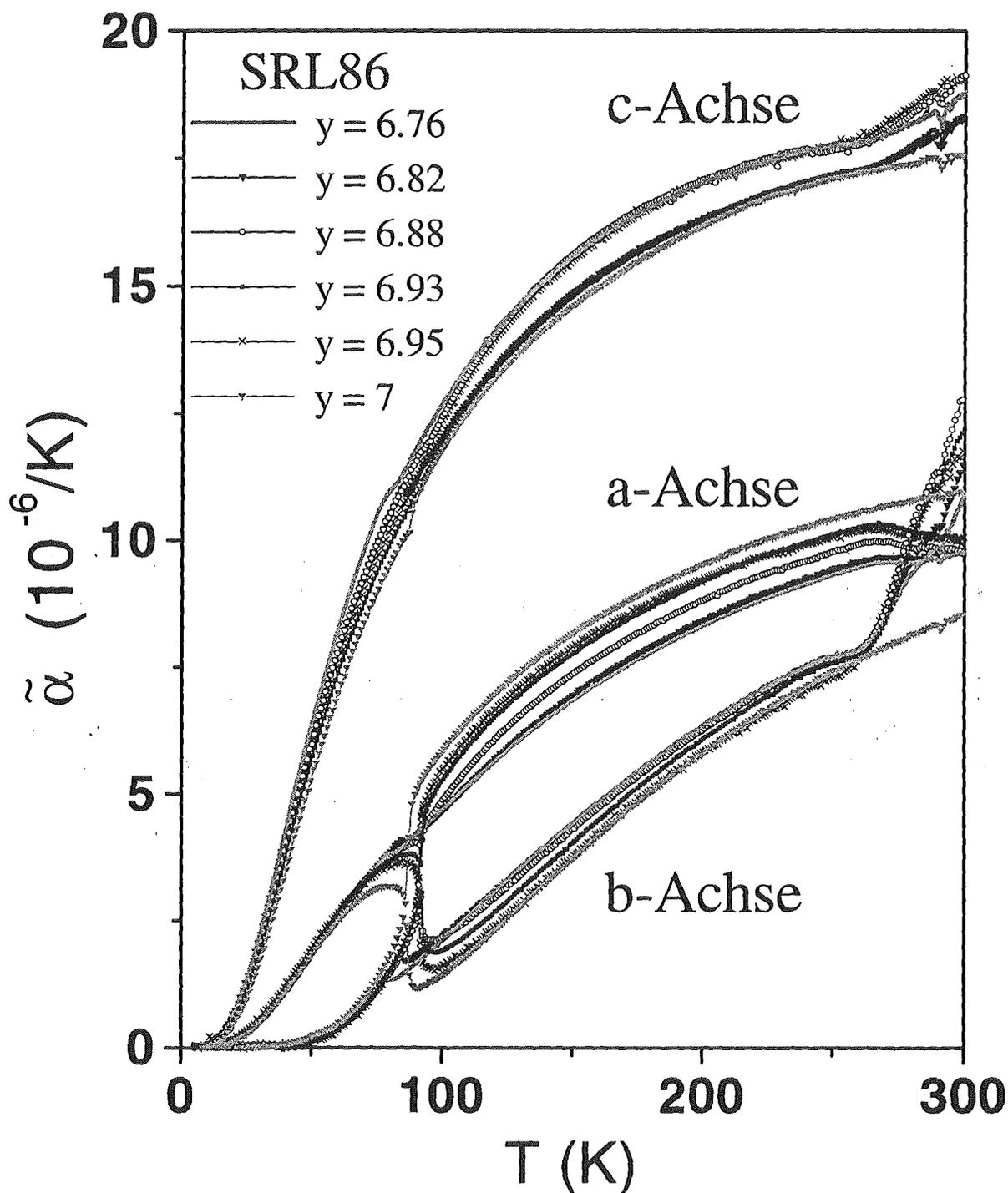


Abb. 7.12: Anisotropie von $\tilde{\alpha}(T)$ für YBCO (SRL86) bei verschiedenen Sauerstoffgehalten. Die unterschiedliche Lage von $\tilde{\alpha}_c(T)$ ist vermutlich auf zwei abweichende Einbaurichtungen der Probe zurückzuführen.

Die Abb. 7.12 und Abb. 7.13 geben die Abhängigkeit von $\tilde{\alpha}(T)$ von der Sauerstoffdotierung bei YBCO wieder. Offenbar liegen die Messungen unterhalb von T_c in a- und b-Richtung jeweils sehr gut übereinander. Oberhalb von T_c kommt dann ein (bis zur Sauerstoffordnung bei ca. 260 K) schwach temperaturabhängiger Anteil dazu, der möglicherweise

elektronischen Ursprungs ist. Aber auch ein Zusammenhang mit Phasenseparationen und strukturellen Übergängen kann nicht ausgeschlossen werden. Der Vergleich der Größe der Anomalien für $y = 6.95$ (Ursprungsbeladung) und $y = 6.93$ (vorletzte, eigene Beladung vor $y = 7.0$) bestätigt, daß der Entzwilligungszustand des Kristalls nach dem Umbeladen erhalten blieb und die Unterschiede durch die Dotierungsabhängigkeit verursacht werden. In c -Richtung sind oberhalb von T_c zwei unterschiedliche Möglichkeiten für die Lage der Daten zu erkennen. Auf Grund des unsystematischen Verhaltens mit der Dotierung ist dies wahrscheinlich auf zwei leicht unterschiedliche Einbaurichtungen der Probe zurückzuführen. Für die c -Richtung scheint eine dotierungsabhängige Aufspaltung unterhalb von T_c vorzuliegen.

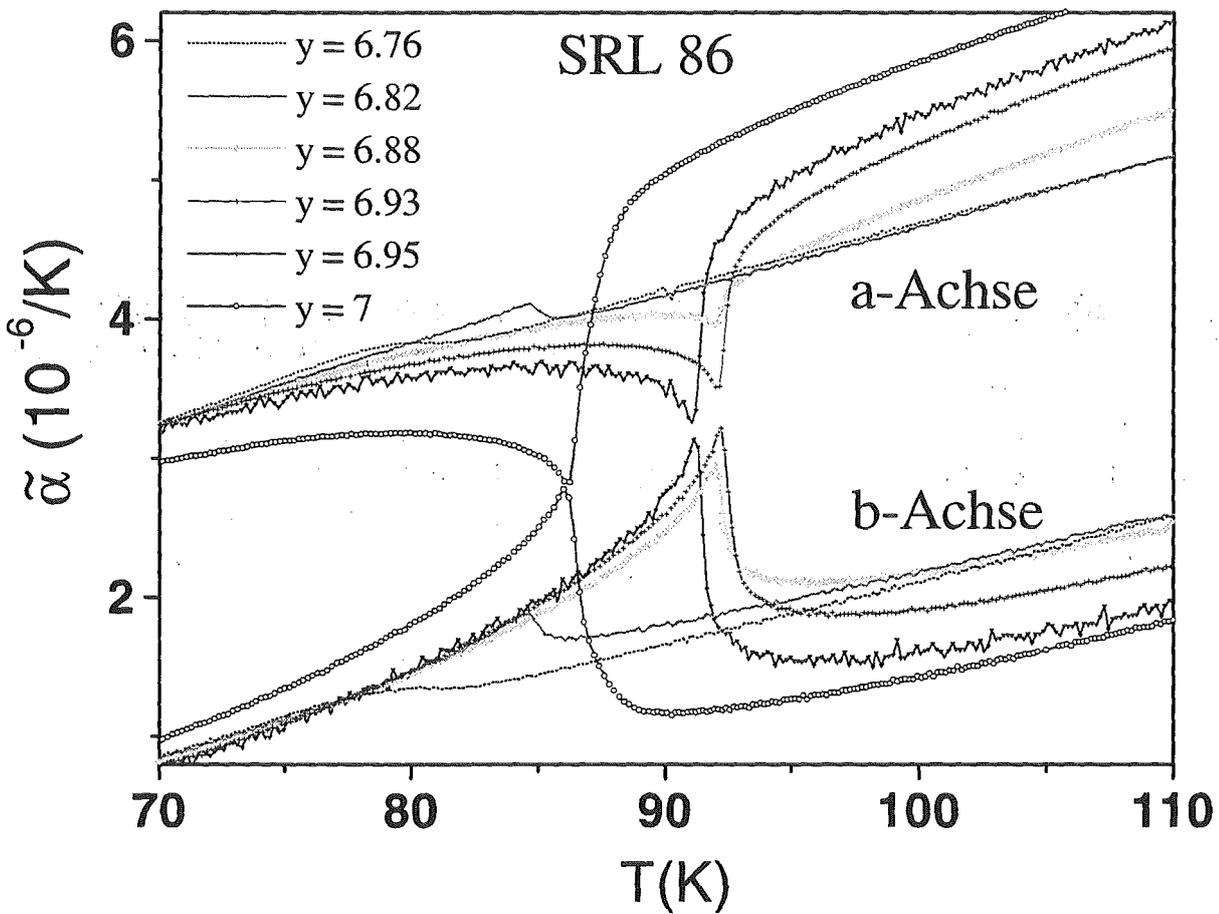


Abb. 7.13: Vergrößerung des Bereichs nahe T_c aus Abb. 7.12.

$Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_y$

Abb. 7.14 zeigt $\tilde{\alpha}(T)$ für entzwilligte $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_y$ -Einkristalle. Die Messungen zeigen die gleichen Charakteristiken wie bei reinem YBCO. Dies kann als erster Hinweis gelten, daß die Dotierung mit Kalzium keine weiteren, gravierenden Änderungen der Eigenschaften von YBCO bewirkt, als die Dotierung der Ebenen mit Ladungsträgern (vgl. Abschnitt 3.2). Da die Kristalle viel kleiner sind, zeigt sich in den Meßdaten eine stärkere Streuung und ein deutlicherer Einfluß von Störungen gegenüber reinem YBCO.

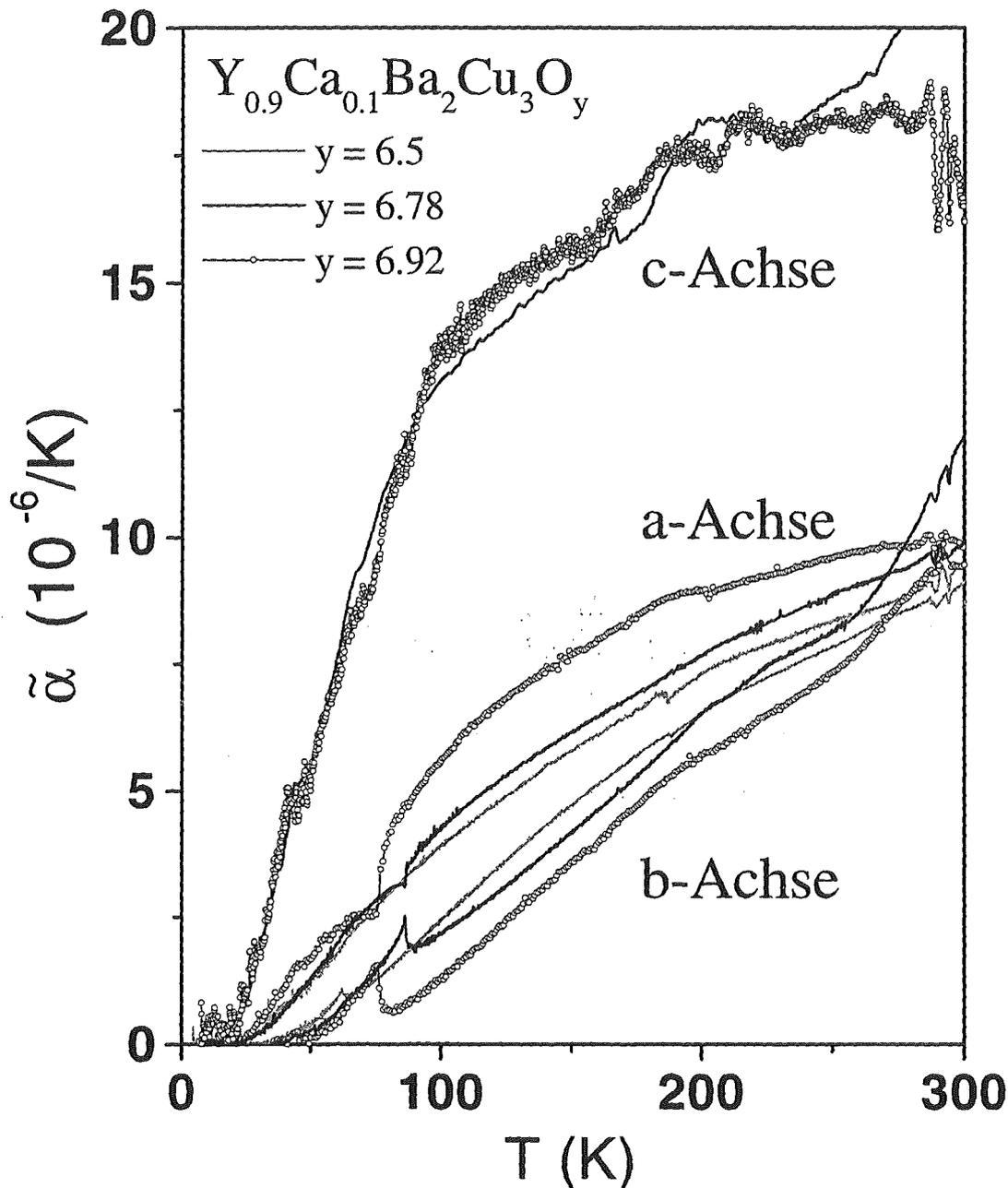


Abb. 7.14: $\tilde{\alpha}(T)$ von YCaBCO. Die Messungen in c-Richtung sind durch die geringe Probenlänge und die ungünstige Auflagefläche der Proben stark verrauscht und weisen zusätzliche Anomalien auf. Die Probe mit $y = 6.5$ wurde in c-Richtung nicht gemessen.

NdBa₂Cu₃O_y

Die Abb. 7.15 und Abb. 7.16 zeigen Messungen an verzwillingten NdBCO-Einkristallen. Zum Vergleich ist verzwillingtes YBCO aufgetragen. Offenbar ist der Kurvenverlauf in Ebenen- und c-Richtung jeweils sehr ähnlich. Die Anisotropie zwischen Ebenen- und c-Richtung ist jedoch bei NdBCO ($\tilde{\alpha}_{c/Ebene}(200 \text{ K}) \approx 1.5$) deutlich kleiner als bei YBCO ($\tilde{\alpha}_{c/Ebene}(200 \text{ K}) \approx 2.25$). Dabei fällt in Abb. 7.15 auf, daß $\tilde{\alpha}_{Ebene}(T)$ für die Nd_{0.9}Y_{0.1}Ba₂Cu₃O_y (WAX133) Proben eine Abnahme hin zu den Werten für YBCO zeigt. In Abb. 7.16 ist

dagegen kein solcher Trend für $\tilde{\alpha}_c(T)$ zu erkennen. Die supraleitenden Anomalien von YBCO und NdBCO erscheinen in etwa vergleichbar. Im untersuchten Temperaturbereich ist bei NdBCO kein Beitrag durch Sauerstoffordnung zu erkennen.

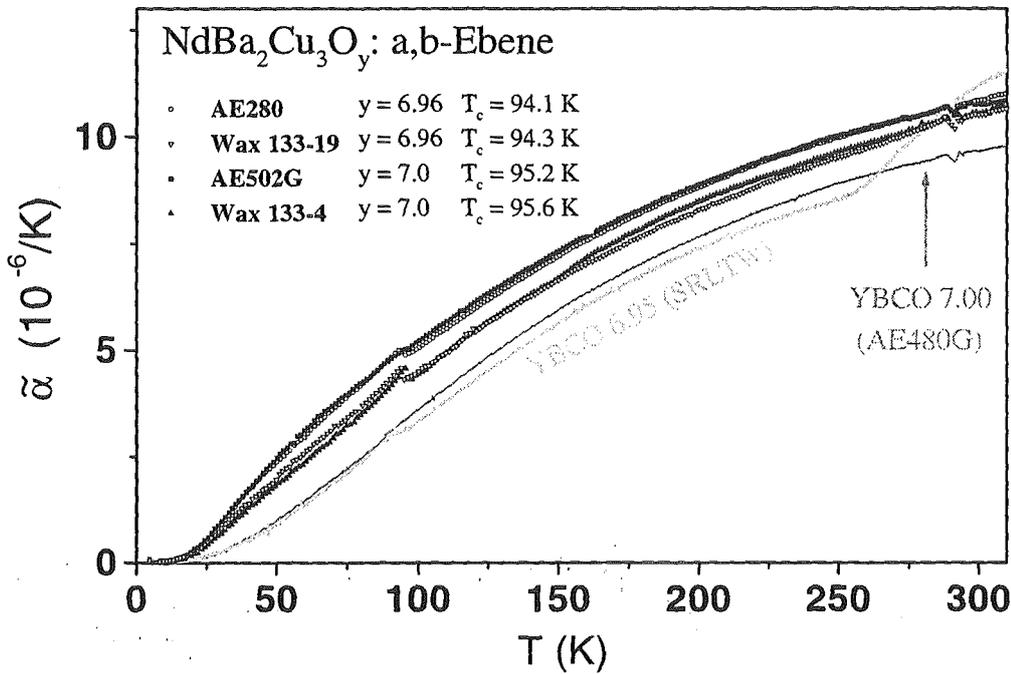


Abb. 7.15: $\tilde{\alpha}_{a,b\text{-Ebene}}(T)$ von verzwilligtem NdBCO. Zum Vergleich YBCO.

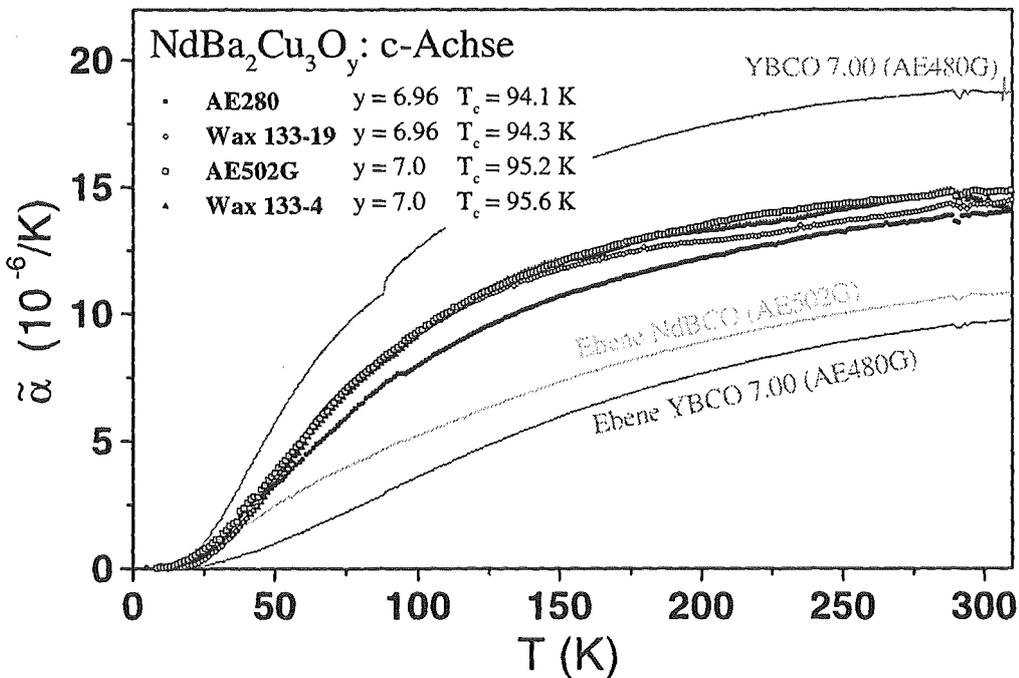


Abb. 7.16: $\tilde{\alpha}_c(T)$ von verzwilligtem NdBCO. Zum Vergleich $\tilde{\alpha}_{a,b\text{-Ebene}}(T)$ aus Abb. 7.15 und $\tilde{\alpha}_{a,b\text{-Ebene}}(T)$ von YBCO mit y = 7.00. Beim AE280-Kristall wurde ein aufgewachsenes Stück mitgemessen, das offenbar nicht c-orientiert war.

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$

Messungen an BSCCO erfolgten an einer überdotierten Probe und bereits früher [Mei96b] bei optimaler Dotierung. Die Ergebnisse zeigt Abb. 7.17. Innerhalb der a,b-Ebene tritt auch hier eine Anisotropie von $\tilde{\alpha}(T)$ auf, die auch dotierungsabhängig, aber kleiner als bei YBCO ist. Beide supraleitenden Anomalien in der a,b-Ebene sind positiv. Die absolute Lage der Kurven ist bei der c-Achse unsicher. Dies gilt aufgrund der geringen Probenlänge von nur 0.5 mm insbesondere für die überdotierte Probe. Trotzdem kann man sagen das die Anisotropie von $\tilde{\alpha}(T)$ zwischen a,b-Ebene und c-Richtung noch sichtbar kleiner als bei NdBCO ist.

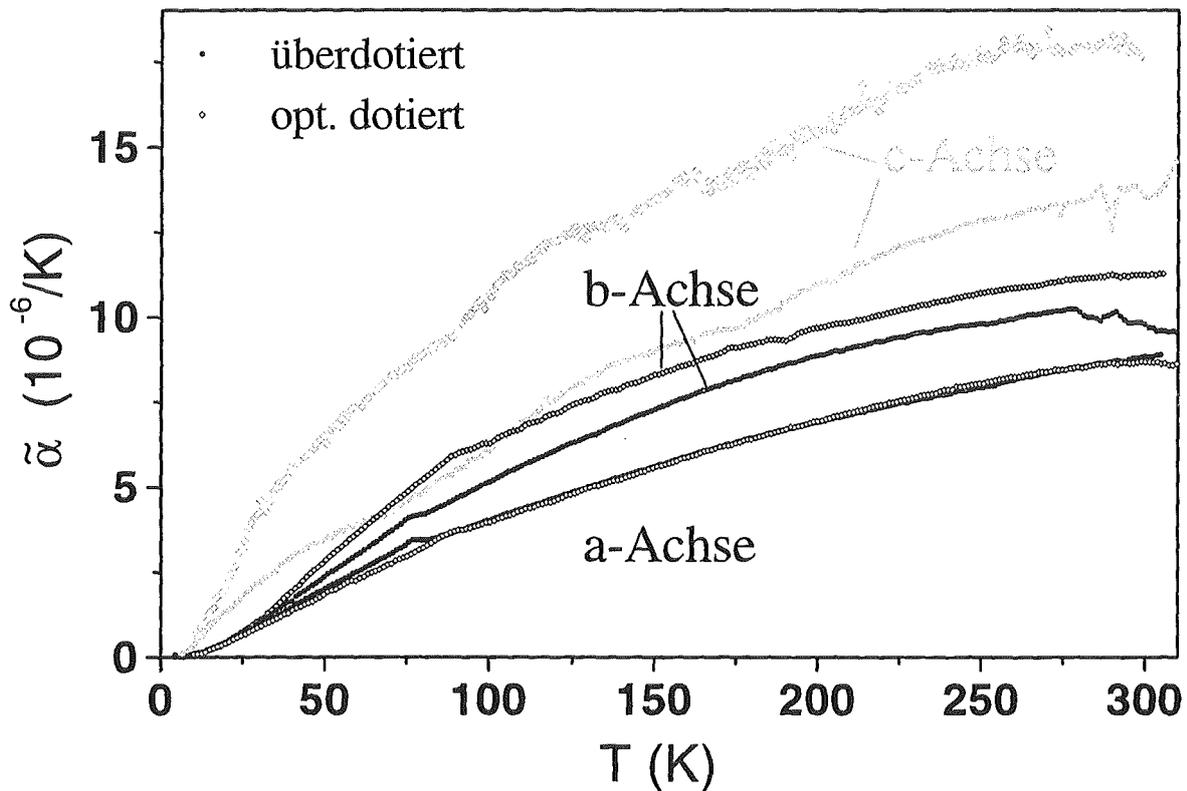


Abb. 7.17: $\tilde{\alpha}(T)$ von optimal dotiertem und überdotiertem BSCCO.

Die Messungen an $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ sind im vorhergehenden Abschnitt 7.2 gezeigt und diskutiert.

7.4 Ergänzende Auswertungen von Fluktuationen in $\tilde{\alpha}(T)$

In diesem Abschnitt werden Fluktuationsanalysen an weiteren YBCO-Proben mit $y \approx 6.95$ gezeigt, die die Ergebnisse aus Abschnitt 4 bestätigen.

Die Abb. 7.19 und Abb. 7.21 zeigen die Auswertung für $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ aus Messungen bei einer Aufheizrate von 5 mK/s nach Abzug eines Untergrundes für die Proben SRL05 bzw. SRLCP im Originalzustand (jeweils $y \approx 6.95$). Für beide Proben wurde für ein festes $\alpha \approx 0$ das Amplitudenverhältnis $A^+/A^- \approx 1.1$ für SRL05 und $A^+/A^- \approx 1.05$ für SRLCP bestimmt. Dies bestätigt das Ergebnis der Auswertung ohne Abzug eines Untergrundes aus Abschnitt 4.3. Geht man davon aus, daß alle SRL-Kristalle etwa das gleiche $T_{c,max} \approx 92.7$ K haben, passen die Werte für Γ sehr gut zu der bei der umbeladenen Probe SRL86 beobachteten Dotierungsabhängigkeit von Γ (Tabelle 7.b).

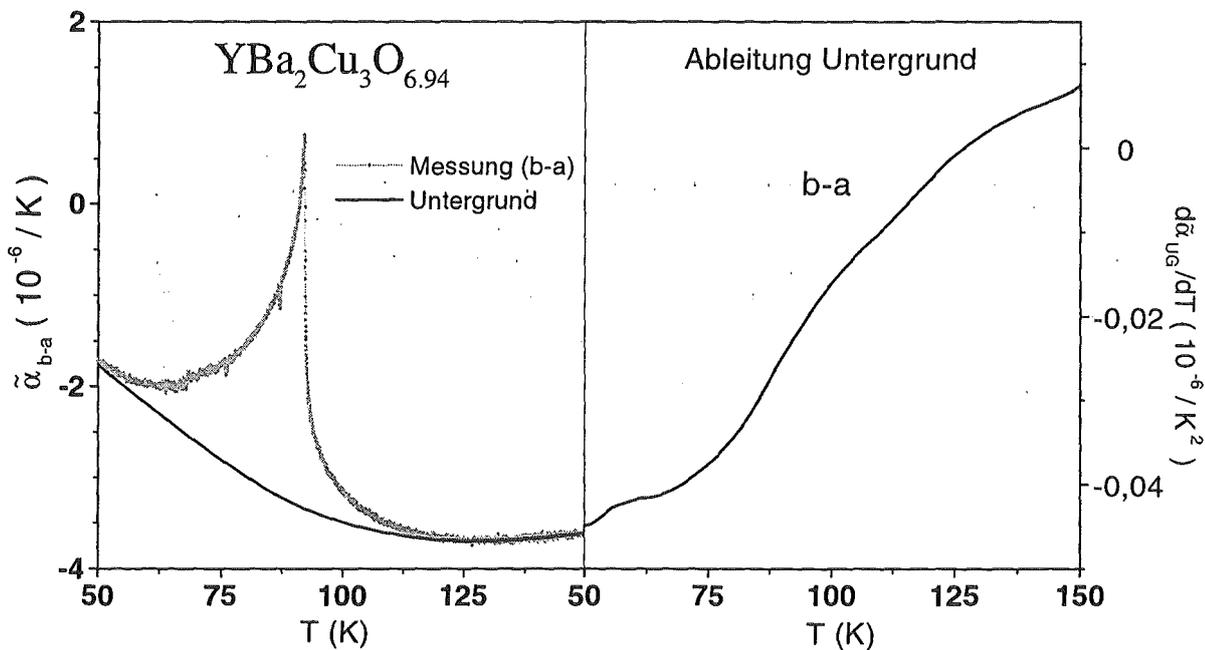


Abb. 7.18: $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ von SRL05 ($y = 6.94$) mit dem verwendeten Untergrund und dessen Ableitung.

Abb. 7.22 zeigt die Abweichungsquadrate über dem Amplitudenverhältnis A^+/A^- für $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ von SRL86 (5 mK/s) nach Abzug des Untergrundes aus Abb. 4.24 unter Berücksichtigung einer Verbreiterung nach Gl. (4.11). Die Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen (vgl. Abb. 4.7) für SRLCP (5 mK/s), die noch ohne die Berücksichtigung eines Untergrundes oder einer Verbreiterung gewonnen wurden, ist sehr gut.

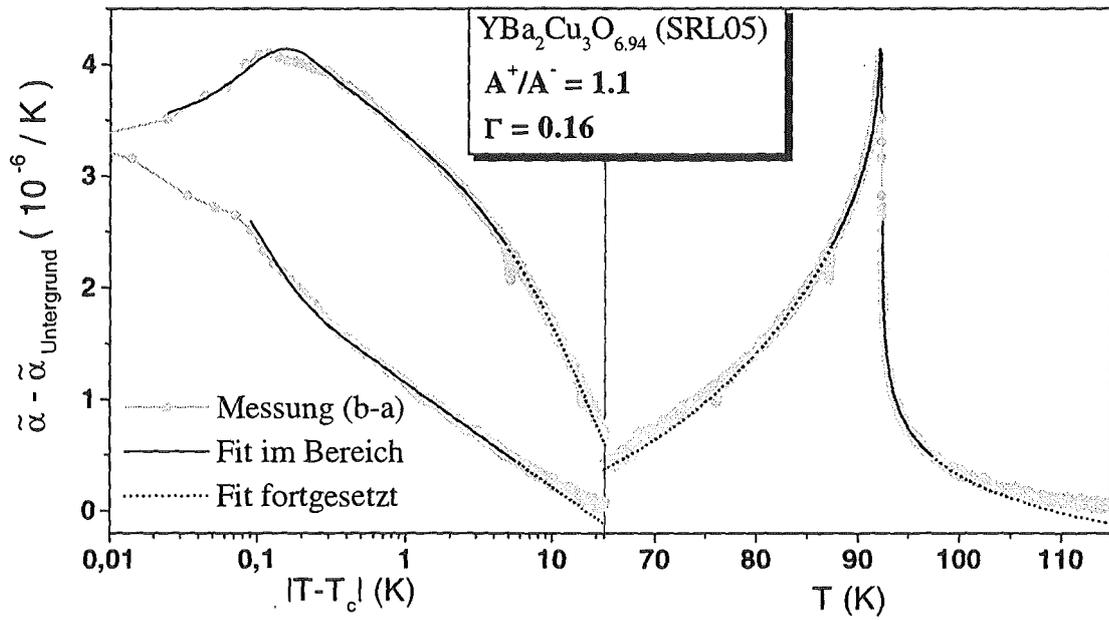


Abb. 7.19: $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ von SRL05 (5 mK/s) nach Abzug des Untergrundes aus Abb. 7.18 zusammen mit dem Fit.

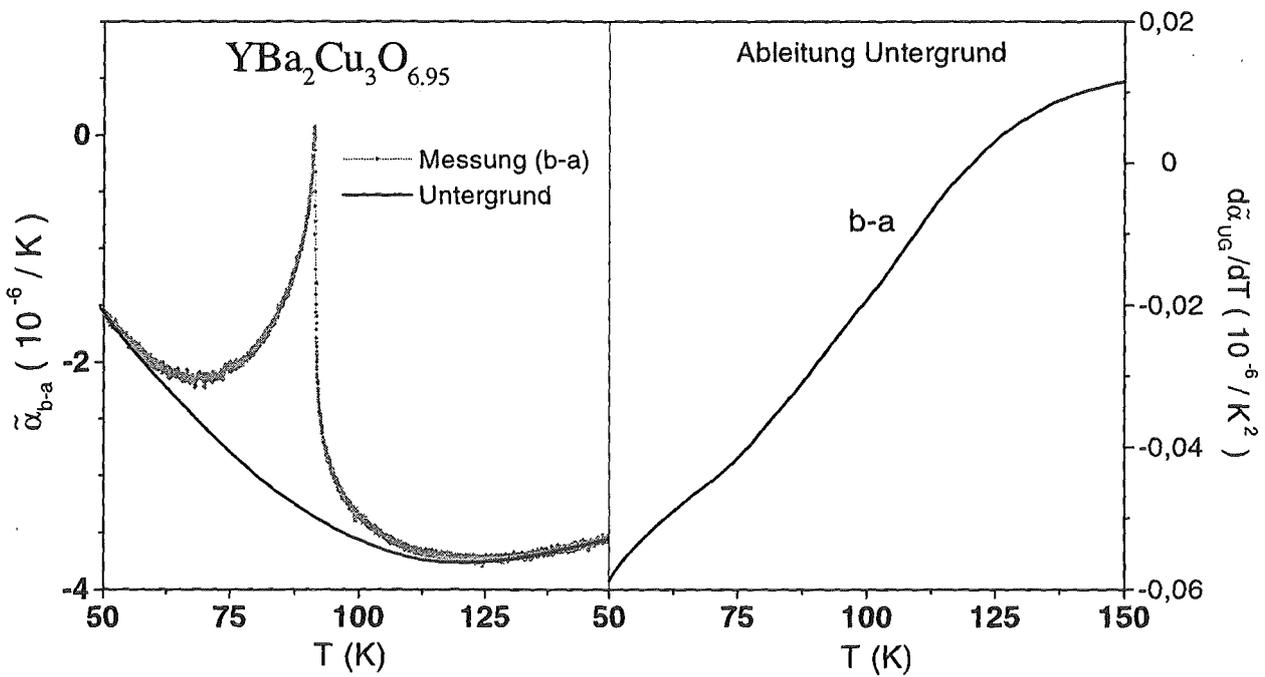


Abb. 7.20: $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ von SRLCP ($y = 6.95$) mit dem verwendeten Untergrund und dessen Ableitung.

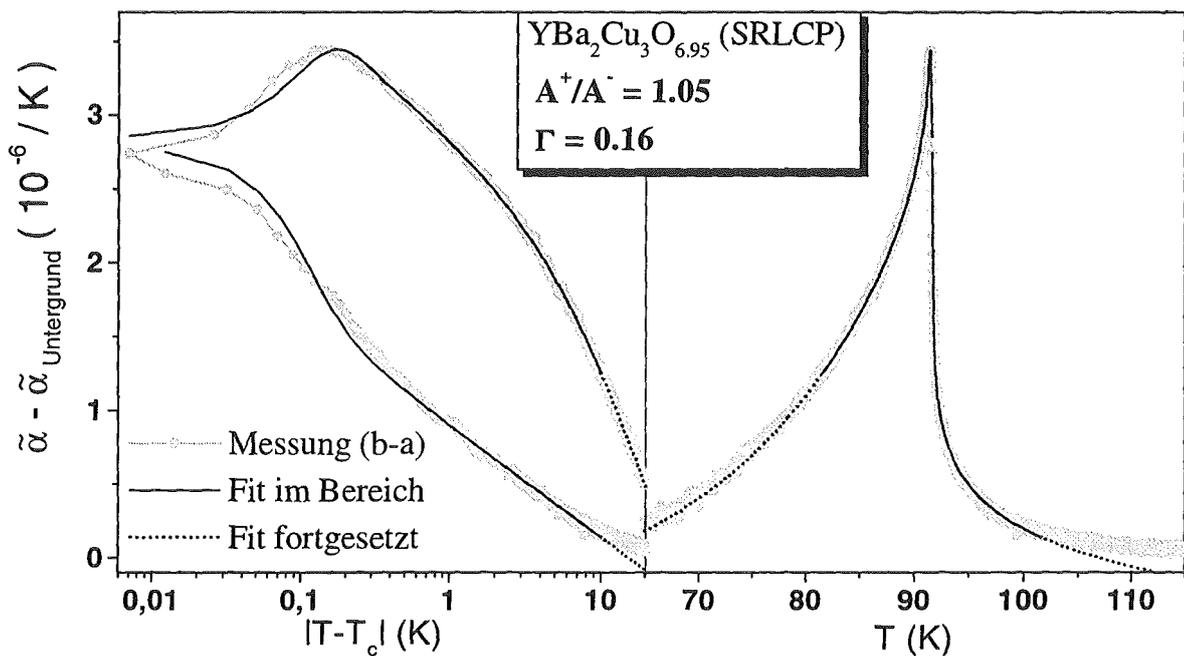


Abb. 7.21: $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ von SRLCP (5mK/s) nach Abzug des Untergrundes aus Abb. 7.20 zusammen mit dem Fit.

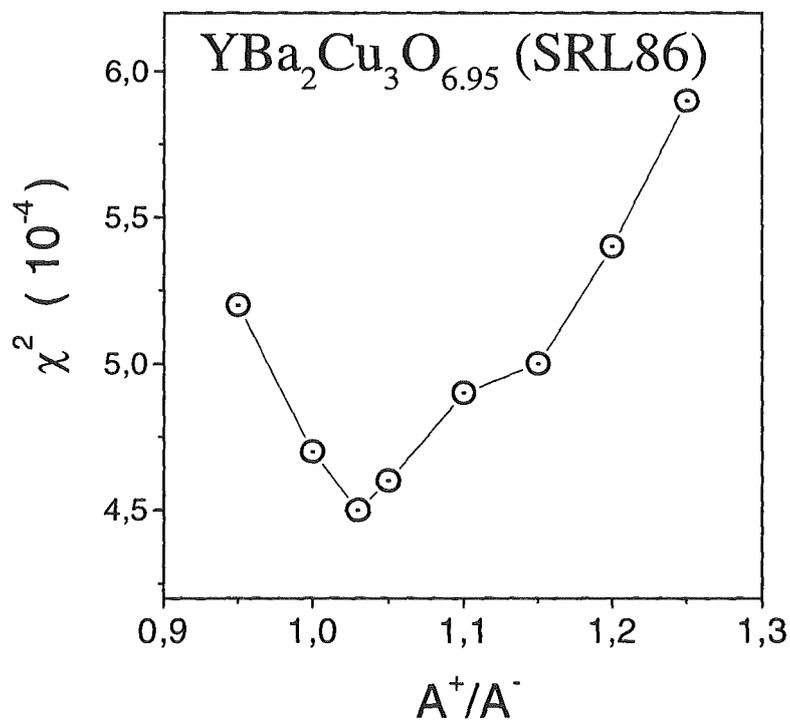


Abb. 7.22: Abweichungsquadrate über dem Amplitudenverhältnis A^+/A^- für $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ von SRL86 (5 mK/s). Zur Auswertung der Daten wurde der Untergrund aus Abb. 4.24 verwendet und eine Verbreiterung nach Gl. (4.11) berücksichtigt (vgl. Abb. 4.7).

Die Abb. 7.23 bis Abb. 7.28 zeigen die Auswertung von $\tilde{\alpha}(T)$ für die einzelnen Achsenrichtungen von $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_y$. Die Ergebnisse für Γ stimmen mit den in Abschnitt 4 gezeigten Ergebnissen für $\tilde{\alpha}_{b-a}(T)$ bei den entsprechenden Dotierungen überein.

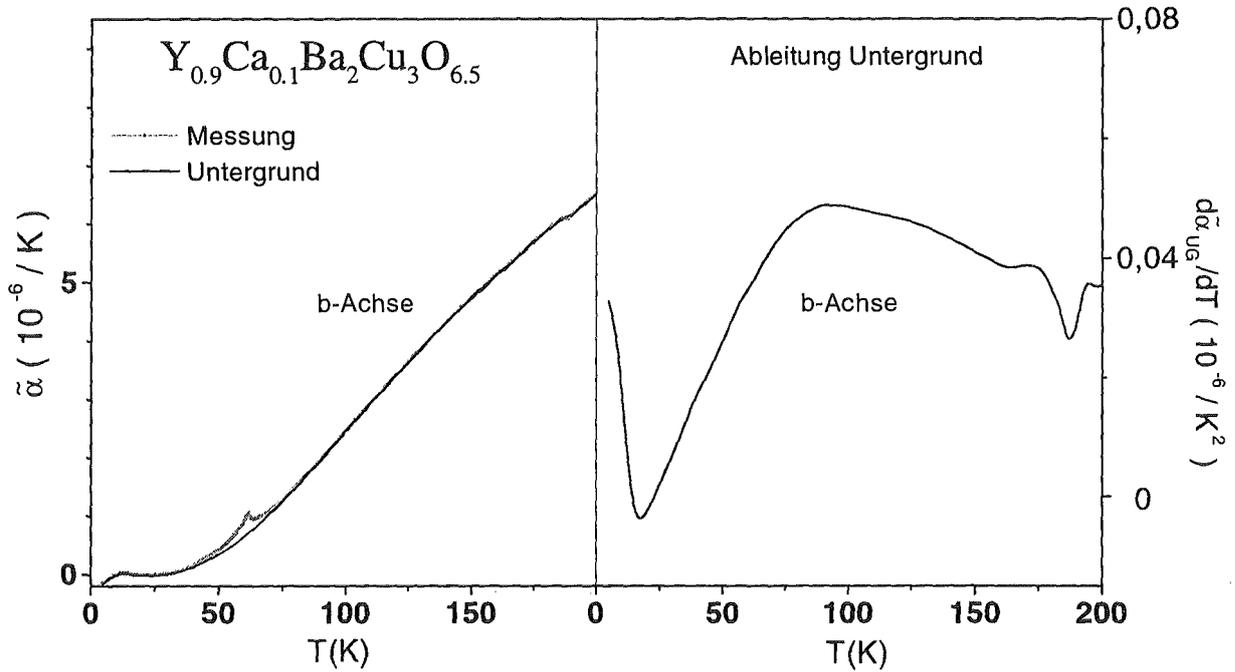


Abb. 7.23: $\tilde{\alpha}_b(T)$ von $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.5}$ mit dem verwendeten Untergrund und dessen Ableitung.

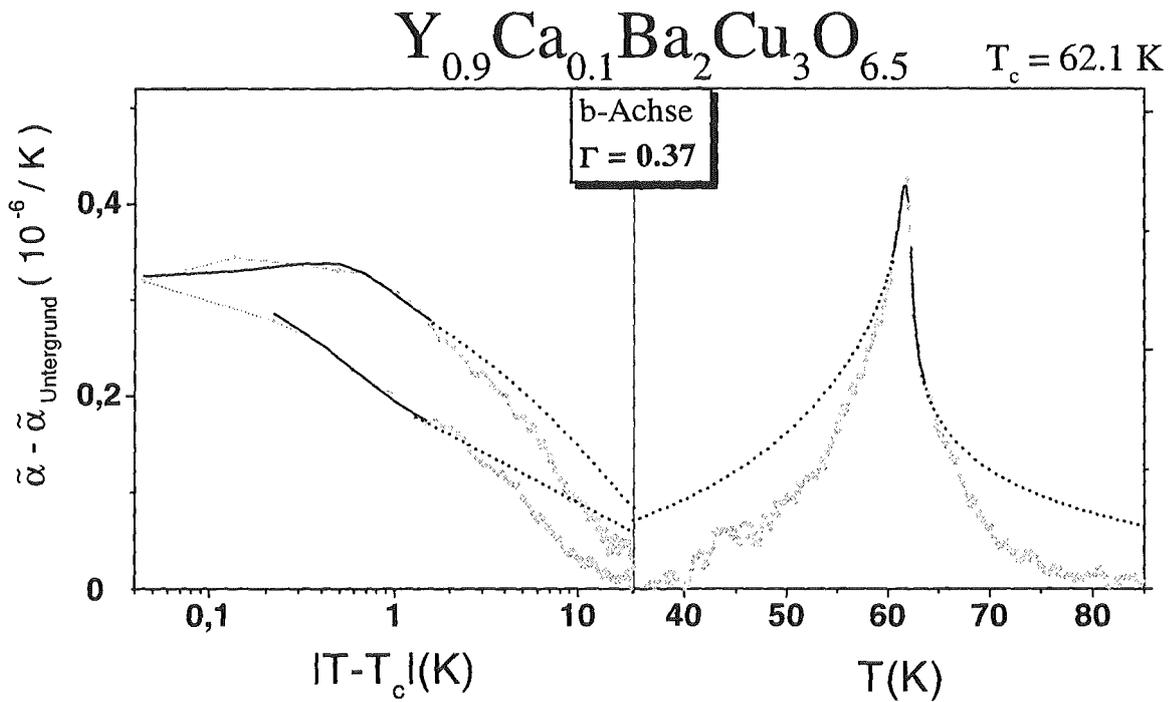


Abb. 7.24: $\tilde{\alpha}_b(T)$ von $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.5}$ nach Abzug des Untergrundes aus Abb. 7.23 zusammen mit dem Fit.

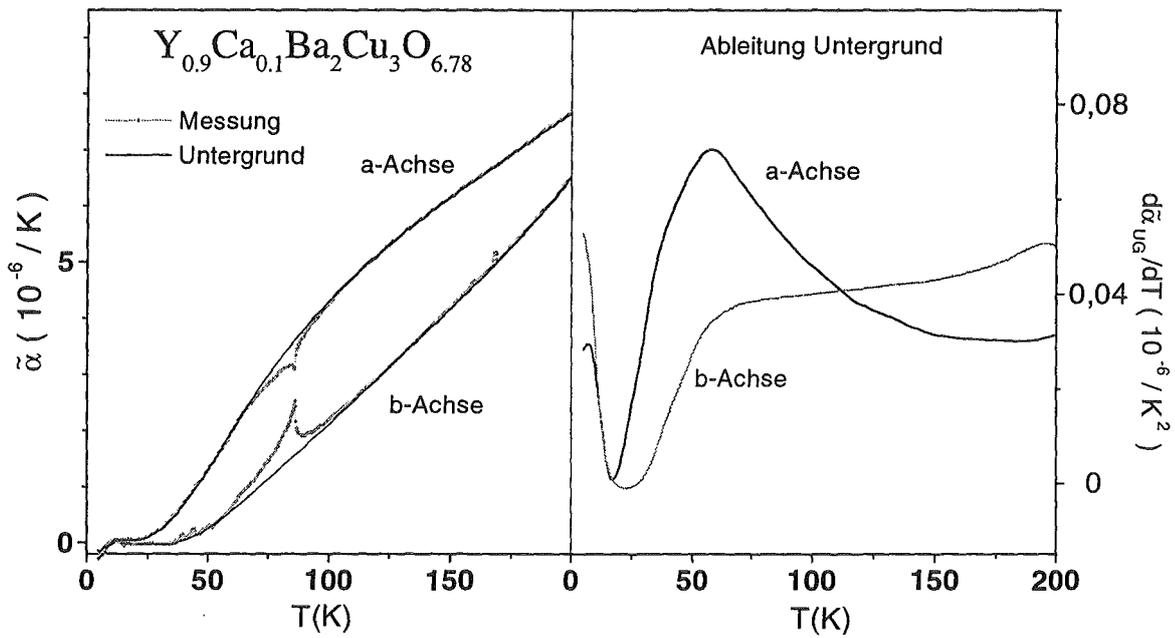


Abb. 7.25: $\tilde{\alpha}(T)$ von $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.78}$ mit dem jeweiligen Untergrund und dessen Ableitung.

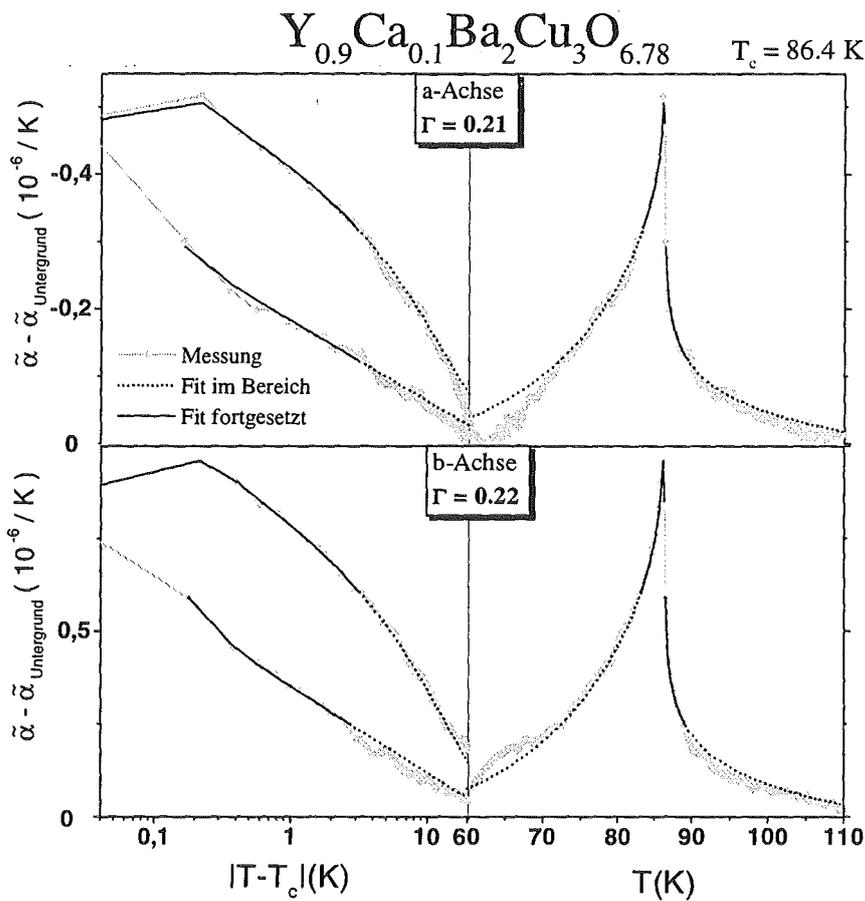


Abb. 7.26: $\tilde{\alpha}(T)$ von $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.78}$ (optimale Dotierung) nach Abzug des jeweiligen Untergrundes aus Abb. 7.25 zusammen mit dem Fit.

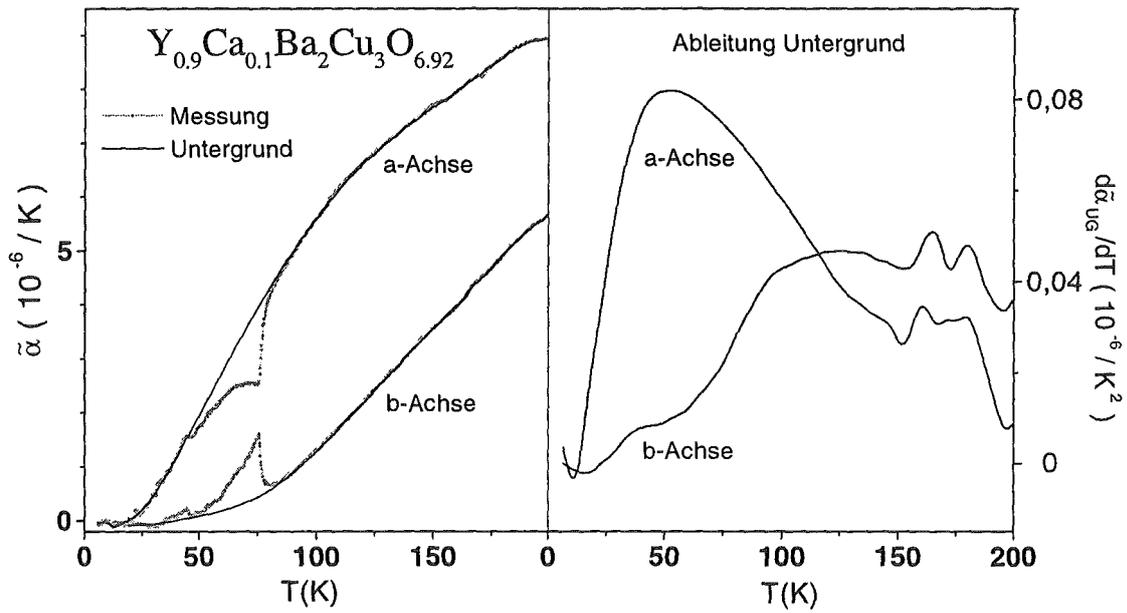


Abb. 7.27: $\tilde{\alpha}(T)$ von $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.92}$ mit dem jeweiligen Untergrund und dessen Ableitung.

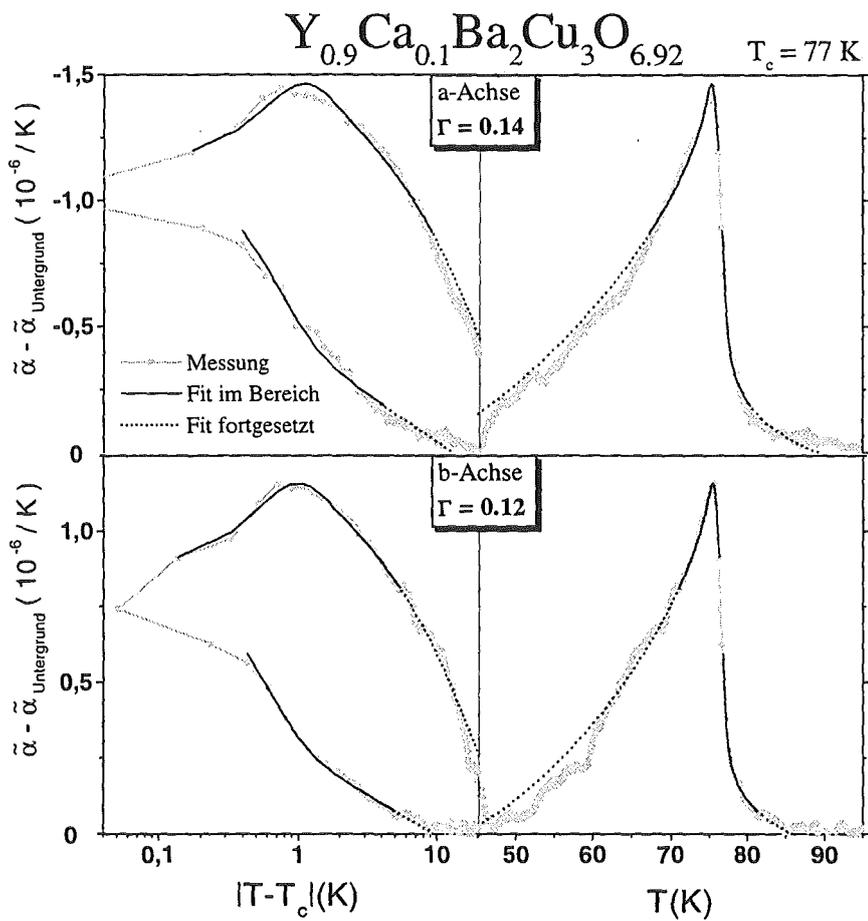


Abb. 7.28: $\tilde{\alpha}_b(T)$ von $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.92}$ nach Abzug des jeweiligen Untergrundes aus Abb. 7.27 zusammen mit dem Fit.

7.5 Numerische Simulationen des anisotropen XY-Modells

P. Olsson führte Simulationen für die spezifische Wärme dreidimensionaler Systeme mit 2-Komponenten Ordnungsparameter durch [Ols99]. Durch eine Reduzierung der Kopplung in z-Richtung wird das System anisotrop und verhält sich mehr zweidimensional.

In Abb. 7.29 wurde ein Fit mit einer Verbreiterung nach Gl. (4.11) an die Simulation des isotropen Falls (3D-XY) angepaßt. Man erhält im freien Fit $\Gamma = 0.28$. Für fest vorgegebenes $\Gamma = 0.25$ ändert sich der Fit nur minimal. Zum Vergleich ist ein Fit mit abweichendem Γ -Wert aufgetragen. Unterhalb von T_c ist ein Sprung $\Delta C_p(T) = \Delta C_p(T/T_c)^n$ mit $n = 4.4$ zur Beschreibung der Daten erforderlich. Dies zeigt, daß auch das Abklingen des Sprungs unterhalb von T_c ein (nichtuniverseller) Bestandteil kritischen Verhaltens mit sehr ähnlichem Verlauf für spezifische Wärme und thermische Ausdehnung ist. In Abb. 7.30 ist die gute Übereinstimmung mit den Daten für $y = 6.88$ mit $\Gamma = 0.24$ gezeigt. Dazu mußte T_c und die Größe des Übergangs skaliert sowie eine Konstante addiert werden. Die Abweichung unterhalb von T_c ist darauf zurückzuführen, daß ein klassisches Modell verwendet wurde, in dem C_p für $T = 0$ nicht verschwindet.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Zellengröße und die Genauigkeit der Simulationen geeignet ist, alle in den Messungen auftretenden Bereiche abzudecken. Man darf annehmen, daß dies auch für die bereits in Abb. 4.44 gezeigten, anisotropen Simulationen zutrifft, für die eine quantitative Auswertung wegen zu weniger Punkte nahe T_c nicht möglich war. Abb. 4.45 zeigt eine anisotrope Simulation auf eine Messung für $y = 6.82$ skaliert.

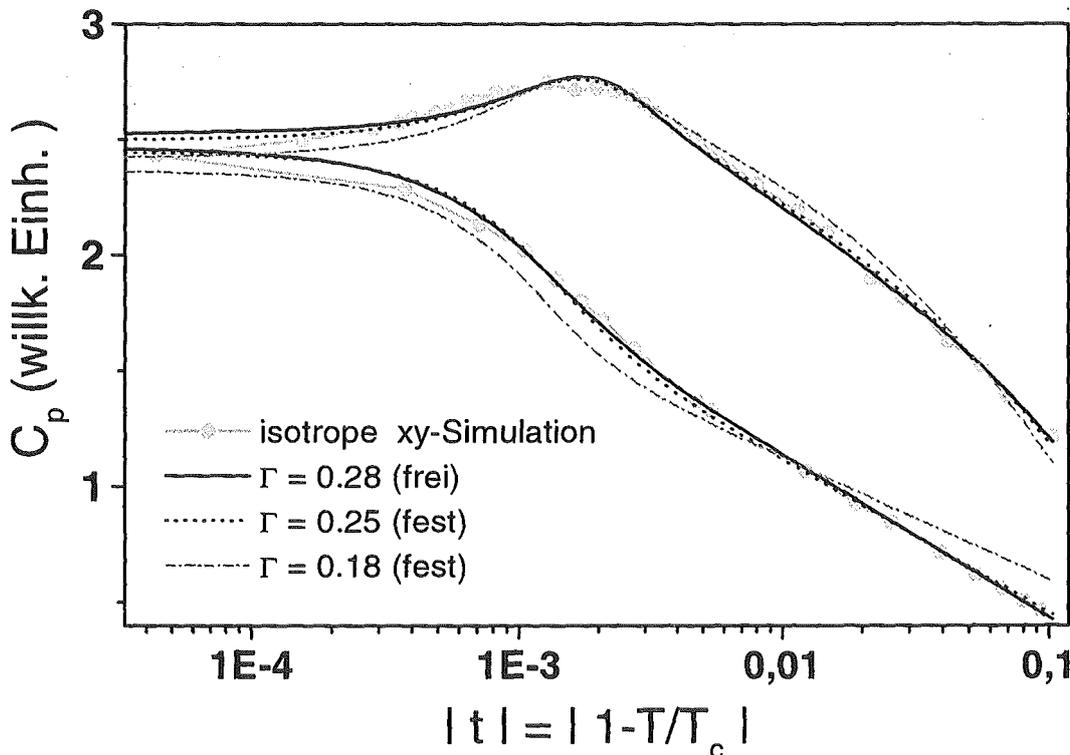


Abb. 7.29: 3D-XY-Simulation von P. Olsson: Ein freier Fit mit Gl. (4.11) liefert $\Gamma = 0.28$. Die feste Vorgabe des 3D-XY-Wertes $\Gamma = 0.25$ führt zu einem minimal abweichenden Fit. Ein Fit mit fest vorgegebenem $\Gamma = 0.18$ ist als Beispiel für die Sensitivität der Methode aufgenommen worden. Bei der Simulation ist unterhalb von T_c ein Sprung $\Delta C_p(T) = \Delta C_p(T/T_c)^n$ mit $n = 4.4$ zur Beschreibung der Daten erforderlich.

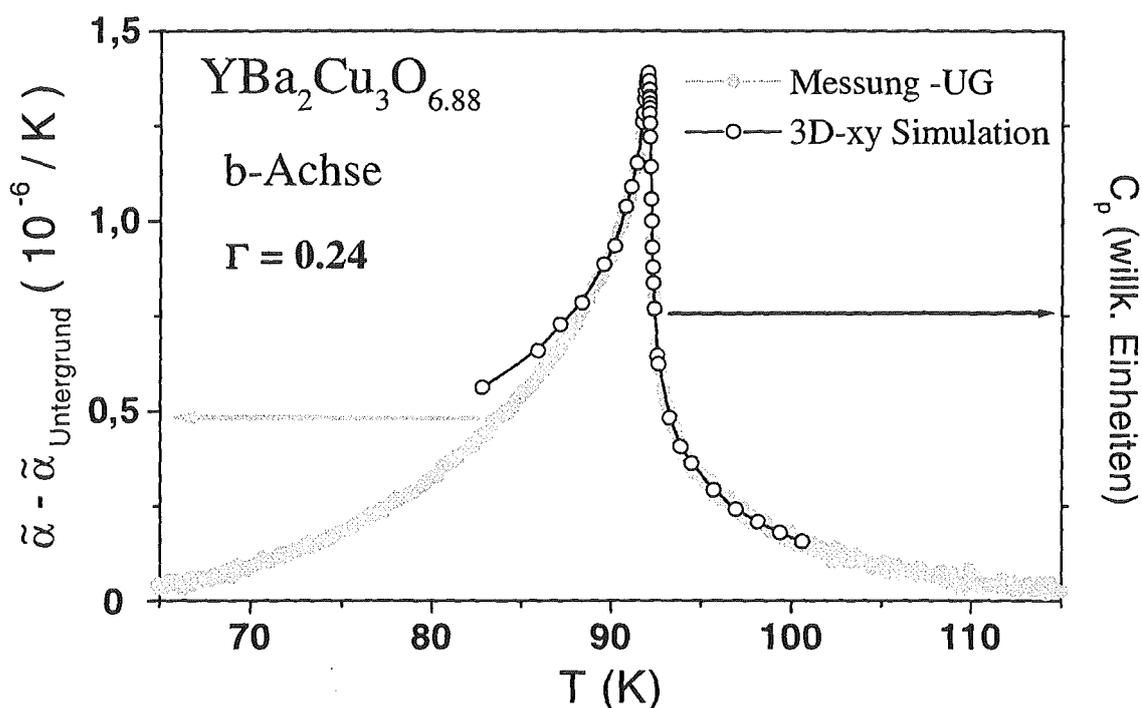


Abb. 7.30: 3D-XY-Simulation aus Abb. 4.44 skaliert auf die Meßdaten für die b-Richtung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.88}$ ($\Gamma = 0.24$). Die Abweichung unterhalb von T_c ist darauf zurückzuführen, daß ein klassisches Modell verwendet wurde, in dem $C_p(T)$ für $T = 0$ nicht verschwindet.

7.6 Diskussion der Form der Anomalien in $\tilde{\alpha}_a(T)$

Während für die Auswertung von $\tilde{\alpha}_b(T)$ von YBCO alle Fitparameter und das Verhalten außerhalb des Fitbereichs einem dotierungsabhängigen Trend folgen (Abschnitt 4), treten ab $y = 6.88$ und darunter bei der Auswertung von $\tilde{\alpha}_a(T)$ für den Parameter n (Tabelle 7.b) und den Kurvenverlauf außerhalb des Fitbereichs starke Abweichungen auf. Da auch noch ein Vorzeichenwechsel der Anomalie erscheint, ist es naheliegend, das Verhalten der b-Achse als normal zu betrachten und zusätzliche Effekte in der a-Achse zu vermuten. Zur Erklärung geht man davon aus, daß $\tilde{\alpha}_a(T)$ aus zwei Anteilen zusammengesetzt ist:

Der erste Anteil liefert eine Anomalie vergleichbar derjenigen in der b-Achse mit negativem Vorzeichen und gleichem Γ .

Der zweite Anteil ist bei gleichem Γ dagegen positiv und dotierungsabhängig mit einem Maximum nahe $y = 6.7$. Im folgenden wird dieser Anteil als "6.7-Anomalie" (*) bezeichnet.

Die Abb. 7.31 und Abb. 7.32 zeigen beide Anteile für zwei verschiedene Dotierungen. Für $y = 6.82$ wurde einfach die negative b-Anomalie verwendet. Für $y = 6.88$ wurde die negative b-Anomalie (gestrichelte Kurve) so skaliert, daß die resultierende "6.7-Anomalie" (offene Symbole) auch ein ähnliches Γ hat.

* In Abschnitt 5 wird gezeigt, daß für die uniaxiale Druckabhängigkeit in a-Richtung ein Maximum nahe $y = 6.7$ auftritt.

Durch Aufsummieren zweier Anomalien verschiedenen Vorzeichens mit gleichem Γ würde man einfach eine kleinere Anomalie mit gleichem Γ wie die beiden Anteile erhalten. Dies trifft aber nur sehr nahe T_c zu. Weiter weg von T_c auftretende Korrekturen zum Scaling oder Crossover-Verhalten sind nicht mehr universell und werden im allgemeinen daher für verschiedene physikalische Effekte auch unterschiedlich aussehen. Die beiden Anteile lassen sich also durch verschiedene Crossover-Verhalten unterscheiden, während sich beide wie erwartet sehr nahe bei T_c universell verhalten. Durch die zumindest teilweise Kompensierung der logarithmischen Divergenzen werden die Unterschiede in den nichtuniversellen Abweichungen in den Messungen deutlich sichtbar. Mit der Einschränkung der Fitbereiche in Abschnitt 4.5 gelingt es, diese gestörten Bereiche abzuschneiden. So erhält man bei den unterdotierten Proben bei der Auswertung von $\tilde{\alpha}_a(T)$ ähnliche Γ -Werte wie für die b-Richtung, wo die Fits über weitere Bereiche passen.

Möglicherweise steckt in $\tilde{\alpha}_b(T)$ auch noch eine "6.7-Anomalie", die aber deutlich schwächer dotierungsabhängig sein müßte als für die a-Achse. Ohne weitere Informationen erscheint eine Separation nicht möglich.

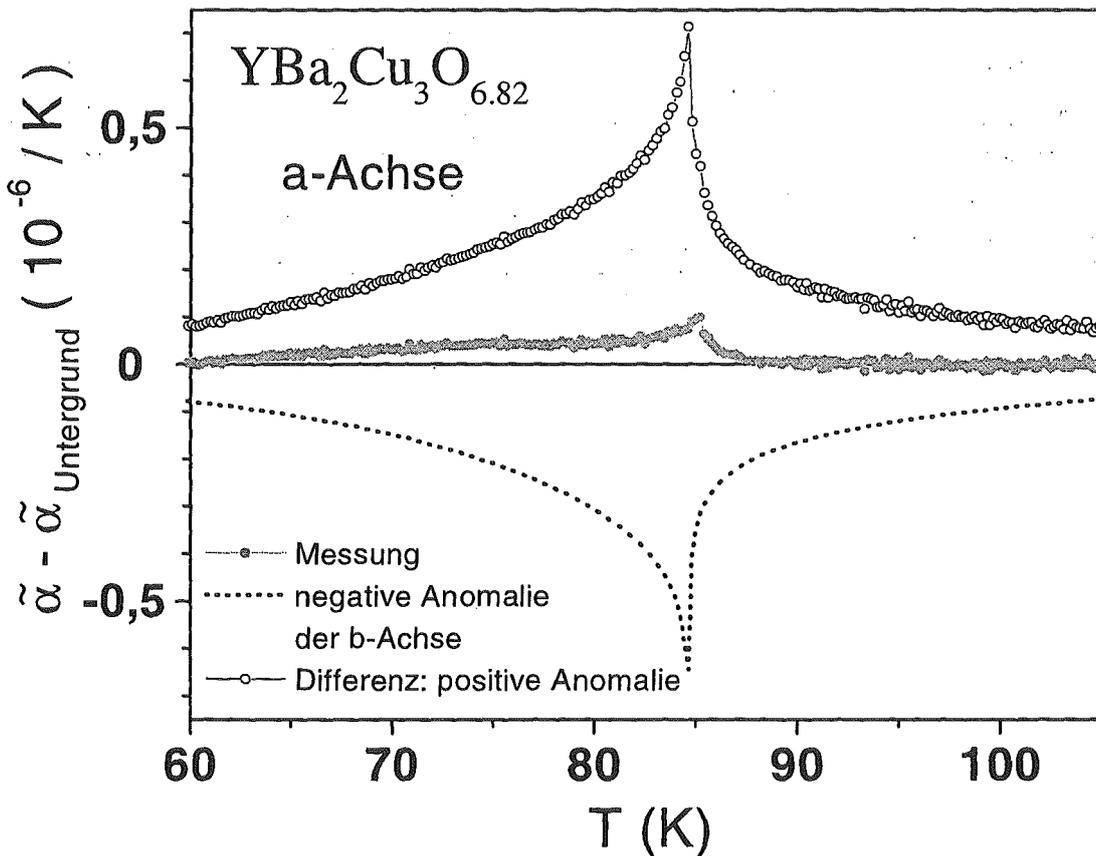


Abb. 7.31: Die Anomalie von $\tilde{\alpha}_a(T)$ bei T_c für $y = 6.82$ zusammen mit den beiden Anteilen, aus denen sie sich vermutlich zusammensetzt. Setzt man voraus, daß eine negative b-Anomalie (gestrichelte Kurve) vorhanden ist, enthält die Messung noch eine zusätzliche große, positive "6.7-Anomalie". Da sich beide Effekte nahe bei T_c fast aufheben, werden die (nichtuniversellen) Unterschiede weiter weg von T_c hier besonders deutlich.

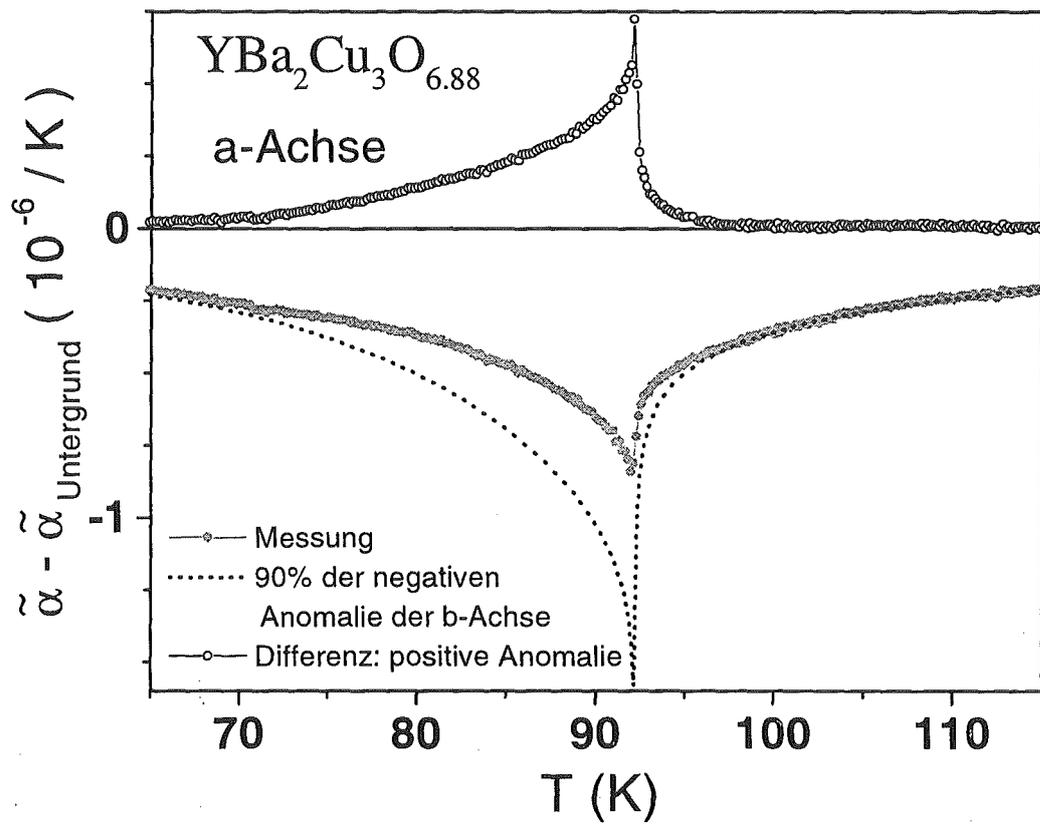


Abb. 7.32: Die negative Anomalie in $\tilde{\alpha}_a(T)$ bei T_c für $y = 6.88$ zusammen mit den beiden Anteilen, aus denen sie sich vermutlich zusammensetzt. Lediglich nahe bei T_c kann man eine Übereinstimmung in der Form mit der b-Achse erwarten, da nur dort universelles Verhalten vorliegen wird.

7.7 Tabellen

Tabelle 7.a: Kenndaten der Proben.

Y(Ca)BCO

Kristall	T_c (K)	y / Ca-Gehalt	a x b x c (mm)	entzwilligt	Hersteller
AE480G	88.2 ± 0.4	7.00	2.4 x 2.2 x 1.6	nein	Erb
Greek2	83.25 ± 0.5	6.95	9.35 x 1.6 x 1.6	ja	Rykov
Greek2A	78.8 ± 0.5	7.00	"	ja	Rykov
Greek2B	79.4 ± 0.5	6.99	"	ja	Rykov
Greek2C	84 ± 0.8	6.88	"	ja	Rykov
MK225ü	76.4 ± 0.6	6.92 10%Ca	0.68 x 0.67 x 0.11	ja	Kläser
MK225opt	86.4 ± 0.2	6.78 10%Ca	"	ja	Kläser
MK241	62.1 ± 0.5	6.5 10%Ca	0.88 x 1.35 x 0.21	ja	Kläser
SRL05	92.3 ± 0.15	6.94	4.5 x 1 x ?	ja	Rykov
SRL86	91.4 ± 0.25	6.95	5.77 x 2.97 x 1.89	ja	Rykov
SRL86A	92.2 ± 0.2	6.88	"	ja	Rykov
SRL86B	85 ± 0.3	6.82	"	ja	Rykov
SRL86C	80 ± 1.2	6.76	"	ja	Rykov
SRL86D	92.3 ± 0.2	6.93	"	ja	Rykov
SRL86E	86.7 ± 0.6	7.0	"	ja	Rykov
SRLCP	91.7 ± 0.15	6.95	3.2 x 3 x 3	ja	Rykov
SRLTW	92.7 ± 0.15	6.92	4.1 x ? x 1.15	nein	Rykov
SRLTWA	85 ± 3	6.82	"	nein	Rykov
SRLTWB	92.4 ± 0.15	6.93	"	nein	Rykov

NdBCO

Kristall	T_c (K)	y	Y-Gehalt	a x b x c (mm)	entzwilligt	Hersteller
AE280	94.1 ± 0.9	6.96	0 %	3.7 x ? x 1.49	nein	Erb
AE502G	95.2 ± 0.15	7.0	0 %	1.8 x 1.6 x 1.11	nein	Erb
WAX133-4	95.6 ± 0.3	7.0	Nd _{0.9} Y _{0.1}	3 x ? x 0.91	nein	Wolf
WAX133-19	94.3 ± 0.6	6.96	Nd _{0.9} Y _{0.1}	"	nein	Wolf

BSCCO

Kristall	T_c (K)	y	a x b x c (mm)	entzwilligt	Hersteller
B2212opt	88.4 ± 2		9 x 4 x 1 mm	intrinsisch	Revaz
B2212über	77.5 ± 2		4.5 x 4 x 0.5 mm	intrinsisch	Revaz

Bemerkung: Bei Proben, die selbst umbeladen wurden, wurde für jede folgende Beladung an den ursprünglichen Namen der Probe ein A,B,C,... angehängt (Dies trifft nicht für die AE...-Proben zu). Der Sauerstoffgehalt wurde aus den Beladungsbedingungen auf der Grundlage der Arbeit von Lindemer et al. [Lin89] bestimmt. Bei verzwilligten Kristallen ist die längere Achse mit "a" bezeichnet. Für Achsenrichtungen, deren Länge nicht gemessen wurde, wurden Fragezeichen eingesetzt. Jedoch sind nicht für alle Richtungen, für die eine Länge angegeben ist, auch Messungen durchgeführt worden. In Abschnitt 7.3 ist der thermische Ausdehnungskoeffizient $\tilde{\alpha}_i(T)$ von allen für diese Arbeit untersuchten Proben aufgetragen.

Tabelle 7.b: Übersicht der Ergebnisse und Fitparameter zu den Fluktuationsanalysen in Abschnitt 4 und in Abschnitt 7.4.

Auswertung für $\tilde{\alpha}(T)$ von Y(Ca)BCO und BSCCO:

Kristall	y	Γ_{b-a}	Γ_a	Γ_b	$\Delta\tilde{\alpha}_{b-a}$ ($10^{-6}/K$)	$\Delta\tilde{\alpha}_a$ ($10^{-6}/K$)	$\Delta\tilde{\alpha}_b$ ($10^{-6}/K$)	A_{b-a}^{\pm} ($10^{-6}/K$)	A_a^{\pm} ($10^{-6}/K$)	A_b^{\pm} ($10^{-6}/K$)	σ_{b-a} (K)	σ_a (K)	σ_b (K)	$T_{c,b-a}$ (K)	$T_{c,a}$ (K)	$T_{c,b}$ (K)	n_{b-a}	n_a	n_b
SRL86B	6.82		0.4	0.351		0.046	0.195		0.019	0.068		0.2	0.43		85.32	84.8		0	7
SRL86A	6.88	0.267	0.27	0.237	0.837	-0.224	0.65	0.224	-0.06	0.155	0.22	0.19	0.22	92.17	92.17	92.2	7.7	18.5	7.2
SRL86D	6.93	0.183	0.186	0.182	1.82	-0.77	1.04	0.334	-0.144	0.19	0.24	0.17	0.23	92.39	92.28	92.45	5.66	5.8	5.6
SRL05	6.94	0.164			2.34			0.384			0.11			92.28			4.73		
SRLCP	6.95	0.158	0.163	0.164	2.03	-0.94	1.09	0.322	-0.153	0.179	0.13	0.056	0.19	91.62	91.72	91.77	5.47	4.53	5.05
SRL86	6.95	0.14	0.13	0.147	2.375	-1.11	1.25	0.323	-0.145	0.183	0.2	0.19	0.21	91.4	91.38	91.4	5.19	6.07	5.38
SRL86E	7.0	0.08	0.089	0.1	3.24	-1.69	1.48	0.26	-0.15	0.146	0.52	0.52	0.44	86.78	86.8	86.6	5.17	4.46	5
MK241	6.5 10%Ca	0.398		0.37	0.162		0.12	0.065		0.044	0.5		0.41	62.05		62.09	3.38		4
MK225opt	6.78 10%Ca	0.223	0.213	0.216	0.72	-0.24	0.465	0.16	-0.052	0.1	0.19	0.11	0.17	86.4	86.31	86.37	5.56	6.27	5.95
MK225ü	6.92 10%Ca	0.118	0.142	0.119	2.05	-1.17	0.95	0.24	-0.16	0.11	0.57	0.78	0.69	76.38	76.38	76.39	3.8	2.51	3.33
B2212opt	8 + δ		> 8			< 0.008			0.065			2.12			88.5			-	
B2212ü	8 + δ		0.93			0.074			0.068			1.45			77.55			1	

Auswertung für $C_p(T)$ von YBCO aus Meßdaten von (*) V. Breit [Bre93] und (**) S. Pelzer [Pel97].

Kristall	y	Γ	$\Delta C_p/T$ ($mJ mol^{-1}K^{-2}$)	A_{b-a}^{\pm} ($mJ mol^{-1}K^{-2}$)	σ (K)	T_c (K)	n
* AE217 10c	6.94	0.157	38.73	6.07	0.32	91.05	7.4
** SRLCP	6.95	0.178	47.7	8.5	0.04	91.68	3.5
* AE217 11b	6.96	0.141	37.63	5.31	0.38	91.14	7.4
* AE217 9a	7.0	0.083	51.17	4.25	0.79	87.26	6.47

Auswertung für $C_p(T)$ von NdBCO aus Meßdaten von U. Tutsch [Tut99].

Kristall	y	Γ	$\Delta C_p/T$ ($mJ mol^{-1}K^{-2}$)	A_{b-a}^{\pm} ($mJ mol^{-1}K^{-2}$)	σ (K)	T_c (K)	n
WAX133-d	6.91	0.175	17.4	3.05	1.7	84.65	15
WAX133-c	6.96	0.152	35.36	5.37	0.53	93.4	8.27
WAX133-a	7.0	0.105	52.94	5.58	0.32	95.27	6.69

Tabelle 7.c: Übersicht zu uniaxialen Druck- und Dehnungsabhängigkeiten.

Kristall	y	T _c (K)	n _h -n _{opt}	Δα _a (10 ⁻⁶ /K)	Δα _b (10 ⁻⁶ /K)	Δα _c (10 ⁻⁶ /K)	ΔC _p /T _c (mJ/mol/K ²)	dT _c /dp _a (K/GPa)	dT _c /dp _b (K/GPa)	dT _c /dp _c (K/GPa)	-dT _c /dε _a (K)	-dT _c /dε _b (K)	-dT _c /dε _c (K)
SRL86C	6.76	80	-0.04	0.19	0.2	0.33	13.75	1.45	1.53	2.52	715	840	716
SRL86B	6.82	85	-0.031	0.046	0.195	0.3	20	0.93	1.58	1.74	546	709	538
SRL86A	6.88	92.2	-0.008	-0.22	0.65	0.14	33	-0.7	2.06	0.44	143	504	230
SRL86D	6.93	92.3	0	-0.77	1.04	-0.06	42	-1.93	2.6	-0.15	-112	428	82
SRLCP	6.95	91.68	0.011	-1	1.12	-0.2	47.7 (*)	-2.2	2.58	-0.44	-200	358	6.5
SRL86	6.95	91.4	0.013	-1.11	1.25	-0.275	48	-2.46	2.82	-0.5	-229	385	0.54
SRL86E	7.0	86.7	0.028	-1.69	1.48	-0.42	51	-3.41	2.99	-0.87	-454	268	-120
MK225ü 10%Ca	6.92	76.8	0.037	-1.19	1	-0.67	38 (**)	-3.28	2.76	-1.85	-526	131	-315
MK225o 10%Ca	6.78	86.4	0.002	-0.28	0.49	-0.18	30 (**)	-1	1.7	-0.63	-45	270	-24
MK241o 10%Ca	6.5	62.5	-0.057	-0.01	0.019		5.45 (***)	-1	3.7				
AE280G	6.96	94.1	-0.005	0.27	0.18	36		0.79	0,525				
WAX 133-19	6.96	94.3	-0.005	0.33	0.09	36(‡)		0.96	0,26				
AE502G	7.0	95.2	0	0.033	-0.06	53		0.06	-0.12				
WAX 133-4	7.0	95.6	0	0.37	-0.084	53(‡)		0.73	-0.167				

(*) [Pel97], (**) [Vie97], (***) [Büt96].

Werte für SRL86 aus dem C/T(y) Verlauf bei [Bre93], der über y bis zur Übereinstimmung mit dem Wert von [Pel97] bei y = 6.95 verschoben wurde.

(‡) [Tut99], diese Werte wurden auch für die AE-Kristalle mit gleichem y verwendet.

Kristall	T _c (K)	n _h -n _{opt}	A [±] _{α, Ebene} (10 ⁻⁶ /K)	A [±] _{Cp/T_c} (mJ/mol/K ²)	dT _c /dp _{a,b} (K/GPa)
B2212-opt	88.5	0.02	0.065	7.46 (*)	1.2
B2212-über	77.5	0.04	0.069	11.85 (**)	0.8

(*) [Jun94], (**) [Jun99].

8. Literatur

- [Ahl76] G. Ahlers in *The Physics of Liquid and Solid Helium*, ed. K.H. Bennemann and J.B. Ketterson, John Wiley & Sons New York, London, Sydney, Toronto (1976), Part1, p. 85.
- [Ale98] A.S. Alexandrov in *Research Review 1998, High Temperature Superconductivity*, ed. W.Y. Liang, University of Cambridge 1998.
- [Alm92] C.C. Almasan et al., *Phys. Rev. Lett.* **69**, 680-683 (1992).
- [And99] N.H. Andersen et al., *Physica C* **317-318**, 259-269 (1999).
- [Ann96] J.F. Annett et al. in *Physical Properties of HTSC V*, ed. D.M. Ginsberg, World Scientific, Singapore (1996), p. 375.
- [Awa96] V.P.S. Awana et al., *Physica C* **262**, 272-278 (1996).
- [Bal96] A.M. Balagurov et al., *Physica C* **272**, 277-284 (1996).
- [Bar57] J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **106**, 162 (1957).
- [Bed86] J.G. Bednorz, K.A. Müller, *Z. Phys.* **B 64**, 189-193 (1986).
- [Bre93] V. Breit, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1993.
- [Bre95] V. Breit et al., *Phys. Rev.* **B 52**, R15727 (1995).
- [Buc93] B. Bucher et al., *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2012 (1993).
- [Buc61] M.J. Buckingham and W.M. Fairbank, in *Progress in Low Temperature Physics*, ed. C.J. Gorter, North-Holland, Amsterdam, (1961), Vol. III, p. 80.
- [Büt96] J. Büttner, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1996.
- [Buz94] A. Buzdin et al., *Physica C* **227**, 365-370 (1994).
- [Cas97] C. Castellani et al., *Z. Phys.* **B 103**, 137-144 (1997).
- [Cav90] R.J. Cava et al., *Physica C* **165**, 419-433 (1990).
- [Chm99] O. Chmaissem et al., *Nature* **397**, 45-47 (1999).
- [Cla94] D.G. Clarke et al., *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3218 (1994).
- [Coo56] L.N. Cooper, *Phys. Rev.* **104**, 1189 (1956).
- [Cox95] D.L. Cox, M.B. Maple, *Physics Today* **48-2**, 32 (1995).
- [Din97] H. Ding et al., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2628 (1997).

- [Ehr33] P. Ehrenfest, Proc. Kon. Akad. Amsterdam **36**, 153 (1933).
- [Eme95] V.J. Emery, S.A. Kivelson, Nature **374**, 434 (1995).
- [Erb99] A. Erb, private Mitteilung.
- [Fie96] W. Fietz et al., Physica C **270**, 258-266 (1996).
- [Fis91] D.S. Fisher et al., Phys. Rev. **B 43**, 130-159 (1991).
- [Fra88] M. Francois et al., Solid State Comm. **66**, 1117 (1988).
- [Gug93] F. Gugenberger, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1993.
- [Gug94] F. Gugenberger et al., Phys. Rev. **B 49**, 13137 (1994).
- [Ham89] P.C. Hammel et al., Phys. Rev. Lett. **63**, 1992 (1989).
- [Han98] W. Hanke et al., Physikal. Blätter **54-5**, 436 (1998).
- [Har97] J.M. Harris et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 143 (1997).
- [Hoh76] P.C. Hohenberg et al., Phys. Rev. **B 13**, 2986 (1976).
- [Hor98] F. Hornung, Dissertation, Universität Karlsruhe 1998.
- [Ind88] S.E. Inderhees et al., Phys. Rev. Lett. **60**, 1178 (1988).
- [Ind91] S.E. Inderhees et al., Phys. Rev. Lett. **66**, 232 (1991).
- [Ito93] T. Ito et al., Phys. Rev. Lett. **70**, 3995 (1993).
- [Jan90] W. Janke, T. Matsui, Phys. Rev. **B 42**, 10673 (1990).
- [Jan92] L. Jansen et al., Physica C **201**, 295-304 (1992).
- [Joh94] D.C. Johnston et al., J. of Alloys and compounds **207/208**, 206-212 (1994).
- [Joh96] D.C. Johnston et al., J. of Superconductivity **9-4**, 337-342 (1996).
- [Jor88] J.D. Jorgensen et al., Phys. Rev. **B 38**, 11337 (1988).
- [Jor90a] J.D. Jorgensen et al., Physica C **171**, 93 (1990).
- [Jor90b] J.D. Jorgensen et al., Phys. Rev. **B 41**, 1863-1877 (1990).
- [Jor96] J.D. Jorgensen et al. in *Lecture notes in physics* Vol IX, no. 475, p. 125, Springer, Berlin (1996).
- [Jun94] A. Junod et al., Physica C **229**, 209-230 (1994).

- [Jun96] A. Junod in *Studies of High Temperature Superconductors* Vol. 18, p. 56, ed. A.V. Narlikar, Nova Science Publishers Inc., New York (1996).
- [Jun99] A. Junod et al., *Physica C* **317-318**, 333-344 (1999).
- [Kad67] L.P. Kadanoff et al., *Rev. of Modern Physics* **39-2**, 395-431 (1967).
- [Kam94] S. Kamal et al., *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1845 (1994).
- [Kam98] S. Kamal et al., *Phys. Rev. B* **58**, R8933 (1998).
- [Klä98] M. Kläser, Dissertation, Universität Karlsruhe 1998.
- [Kle97] M.W. Klein, S.B. Simanovsky, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3927-3930 (1997).
- [Kle96] R. Kleiner et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2161 (1996).
- [Kra93] O. Kraut et al., *Physica C* **205**, 139-146 (1993).
- [Kre93] R.K. Kremer et al., *Z. Phys. B* **91**, 169-174 (1993).
- [Kre77] L.W. Kreps, S.A. Friedberg, *J. of Low Temp. Physics* **26**, 317 (1977).
- [Krü97] Ch. Krüger et al., *J. of Solid State Chem.* **134**, 356-361 (1997).
- [Kro76] F.R. Kroeger, C.A. Swenson, *J. of Applied Physics* **48**, 853 (1976).
- [Kyo95] T. Kyômen et al., *Phys. Rev. B* **51**, 3181 (1995).
- [Lan88] M. Lang et al., *Z. Phys. B* **69**, 459 (1988).
- [Lan97] A. Lanzara et al., *Phys. Rev. B* **55**, 9120 (1997).
- [Lei93] Ming Lei et al., *Phys. Rev. B* **47**, 6154 (1993).
- [Len92] S. Lenck, J.P. Carbotte, *Phys. Rev. B* **46**, 14850 (1992).
- [Li93] Q.P. Li, *Physica C* **209**, 513-515 (1993).
- [Lin89] T.B. Lindemer et al., *J. Am. Ceram. Soc* **72** (10), 1775 (1989).
- [Lip83] J.A. Lipa, T.C.P. Chui, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2291 (1983).
- [Lip96] J.A. Lipa et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 944 (1996).
- [Loc98] J.-P. Locquet et al., *Nature* **394**, 453-456 (1998).
- [Loe96] A.G. Loeser et al., *Science* **273**, 325 (1996).
- [Lor94] J. Loram et al., *Physica C* **235-240**, 134 (1994).

- [Lud98] H. Ludwig, Dissertation, Universität Karlsruhe 1998.
- [Lüt96a] H. Lütgemeier et al., J. Low Temp. Physics **105**, 693 (1996).
- [Lüt96b] H. Lütgemeier et al., Physica C **267**, 191-203 (1996).
- [Mei90] C. Meingast et al., Phys. Rev. B **41**, 11299 (1990).
- [Mei91] C. Meingast et al., Phys. Rev. Lett. **67**, 1634 (1991).
- [Mei94] C. Meingast et al., Physica C **235-240**, 1313-1314 (1994).
- [Mei96a] C. Meingast et al., J. Low Temp. Physics **105**, 1391 (1996).
- [Mei96b] C. Meingast et al., Physica C **272**, 106-114 (1996).
- [Mer98] M. Merz et al., Phys. Rev. Lett. **80**, 5192-5195 (1998).
- [Mol97] K. Moler et al., Phys. Rev. B **55**, 3954 (1997).
- [Mon92] P. Monthoux, D. Pines, Phys. Rev. Lett. **69**, 961 (1992).
- [Mon94] P. Monthoux, D.J. Scalapino, Phys. Rev. Lett. **72**, 1874 (1994).
- [Mue75] K.H. Mueller et al., Phys. Rev. Lett. **34**, 513 (1975).
- [Neu33] J.J. Neumeier, H.A. Zimmermann, Phys. Rev. B **47**, 8385 (1993).
- [Oda91] Y. Oda et al., Physica C **185-189**, 917 (1991).
- [Ols99] P. Olsson, private Mitteilung.
- [Ove94] N. Overend et al., Phys. Rev. Lett. **72**, 3238 (1994).
- [Pao94] C.H. Pao, N.E. Bickers, Phys. Rev. Lett. **72**, 1870 (1994).
- [Pas98] V. Pasler et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 1094 (1998).
- [Pel97] S. Pelzer, private Mitteilung.
- [Pic97] W.E. Pickett, Physica C **289**, 51-62 (1997).
- [Pin97] D. Pines, Z. Phys. B **103**, 129-135 (1997).
- [Pin98] L. Pintschovius, private Mitteilung.
- [Pip66] A.B. Pippard, The elements of classical thermodynamics, Cambridge university press, (1966), 4th reprint of 1957.
- [Pis94] F. Pistolesi, G.C. Strinati, Phys. Rev. B **49**, 6356 (1994).

- [Rad94] P.G. Radaelli et al., Phys. Rev. **B 49**, 6239 (1994).
- [Ram97] M.V. Ramallo, F. Widal, Europhys. Lett. **39** (2), 177-182 (1997).
- [Ran97] M. Randeria, cond-mat/9710223, <http://xxx.uni-augsburg.de/abs/cond-mat/9710223> (1997).
- [Ren98] Ch. Renner et al., Phys. Rev. Lett. **80**, 149 (1998).
- [Rou98] M. Roulin, Thèse (Dissertation in engl. Sprache), Université de Genève 1998.
- [Sch89] H. Schmid et al., Physica **C 157**, 555 (1989).
- [Sch91] E. Scheer et al., Z. Physik **B 85**, 79-86 (1991).
- [Sch92] J.S. Schilling, S. Klotz in *Physical Properties of High Temperature Superconductors VOL III*, p. 59, ed. D.M. Ginsberg, World Scientific, Singapore (1992).
- [Sch97] S. Schlachter, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1997.
- [Sch93a] T. Schneider, H. Keller, Physica **C 207**, 366-380 (1993).
- [Sch94] T. Schneider, M.H. Pedersen, J. of Superconductivity **7-3**, 593-598 (1994).
- [Sch93] W. Schnelle et al., Ann. Phys. **2**, 109 (1993).
- [Sch99a] T. Schneider, J.M. Singer, A Phase Transition Approach to HTSC, (zur Veröffentlichung bei Imperial College Press).
- [Sch99b] P. Schweiss, private Mitteilung.
- [Sig94] E. Sigmund et al., Z. Phys. **B 94**, 17-20 (1994).
- [Sim96] S.B. Simanovsky, M.W. Klein, Solid State Comm. **99**, 729 (1996).
- [Sri98] H. Srikanth et al., Phys. Rev. **B 57**, 7986 (1998).
- [Sta95] B.W. Statt et al., Phys. Rev. **B 52**, 15575 (1995).
- [Sun96] A.G. Sun et al., Phys. Rev. **B 54**, 6734 (1996).
- [Swe89] C.A. Swenson et al., Phys. Rev. **B 40**, 8861 (1989).
- [Tan94] A. Tanner, Dissertation, Universität Zürich 1994.
- [Tal95] J.L. Tallon et al., Phys. Rev. **B 51**, 12911 (1995).
- [Tra95] J.M. Tranquada et al., Nature **375**, 561 (1995).
- [Tsu90] C.C. Tsuei et al., Phys. Rev. Lett. **65**, 2724 (1990).

- [Tsu94] C.C. Tsuei et al., Phys. Rev. Lett. **73**, 593 (1994).
- [Tut99] U. Tutsch, private Mitteilung.
- [Ued95] Y. Ueda et al., Proc. of the 8th Int. Symp. on Superconductivity (ISS'95) Hamamutgu 1995,(Advances in Superconductivity VIII Vol.1, p. 73).
- [Vav96] E.L. Vavilova et al., Physica C **264**, 74-80 (1996).
- [Vea89] B.W. Veal et al., Physica C **162-164**, 97 (1989).
- [Vea91] B.W. Veal, A.P. Paulikas, Physica C **184**, 321-331 (1991).
- [Vie97] F. Viehweg, private Mitteilung.
- [Vor93] V. I. Voronkova, T. Wolf, Physica C **218**, 175 (1993).
- [Wel92] U. Welp et al., Phys. Rev. Lett. **69**, 2130 (1992).
- [Wel94] U. Welp et al., J. of Superconductivity 7-1, 159 (1994).
- [Wel97] B.O. Wells et al., Science **277**, 1067 (1997).
- [Wer91] S. Werbter, L. Tewordt, Phys. Rev. **B 44**, 9524 (1991).
- [Wha90] M.-H. Whangbo, C.C. Torardi, Science **249**, 1143 (1990).
- [Whi96] P.J. White et al., Phys. Rev. **B 54**, R15669- R15672 (1996).
- [Wie68] R.F. Wielinga, Dissertation, Universität Leiden 1968.
- [Wil71] K.G. Wilson, Phys. Rev. **B 4**, 3174 (1971).
- [Wol99] T. Wolf, private Mitteilung.
- [Wri96] D. Wright et al., J. of Low Temp. Phys. **105**, 8971 (1996).
- [Wu87] M.K. Wu et al., Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
- [Xio96a] X. Xiong et al., Phys. Rev. Lett. **76**, 2997 (1996).
- [Xio96b] X. Xiong et al., J. Mater. Res. **11-9**, 212 (1996).
- [Yam89] A. Yamamoto et al., Phys. Rev. **B 41**, 4228-4239 (1989).
- [Zha97] S.-C. Zhang, Science **275**, 1089 (1997).
- [Zho94] J.-S. Zhou et al., Phys. Rev. **B 50**, 4168 (1994).