

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6821

T_c -Änderungen von $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ unter hohem
Druck: Einfluss von Dotierung und Struktur

Sonja Schlachter

Institut für Technische Physik

von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte
Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2003

Impressum der Print-Ausgabe:

**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

**T_c -Änderungen von $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$
unter hohem Druck:
Einfluss von Dotierung und Struktur**

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

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Sonja Schlachter
aus Mannheim

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Oktober 2002

Referent: Prof. Dr. H. Wühl

Korreferent: Prof. Dr. H. von Löhneysen

Zusammenfassung

Die Übergangstemperatur zur Supraleitung (T_c) kann im System $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ ($R=Y, Nd$) sehr leicht durch Variation des Sauerstoff- oder Kalziumgehalts verändert werden. Werden die Proben hydrostatischem Druck ausgesetzt, so beobachtet man je nach Sauerstoff- und Kalziumgehalt entweder T_c -Erhöhungen, konstante T_c -Werte oder auch T_c -Absenkungen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, welche Ursachen für T_c -Änderungen unter Druck (dT_c/dp) verantwortlich sind, und welche Rolle Dotierung und Struktur der Proben spielen.

Der hydrostatische Druckeffekt dT_c/dp wird wie viele andere supraleitende Eigenschaften sehr stark durch die Lochkonzentration n_h in den CuO_2 -Ebenen bestimmt. Im unterdotierten Bereich werden bei den verschiedenen $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ positive dT_c/dp -Werte beobachtet, die je nach System Werte bis 7 K/GPa annehmen. Jenseits der optimalen Dotierung zeigen alle Systeme mit wachsender Lochkonzentration einen einheitlichen $dT_c/dp(n_h)$ -Verlauf mit linear abnehmenden und für $n_h > 0.175$ sogar negativen dT_c/dp -Werten. Es wird gezeigt, dass der $dT_c/dp(n_h)$ -Verlauf mit einem Druckeffektmaximum im unterdotierten Bereich zwar qualitativ durch druckinduzierten Ladungstransfer von den CuO -Ketten in die CuO_2 -Ebenen beschrieben werden kann, dass es jedoch insbesondere im unterdotierten Bereich zusätzliche, systemabhängige Druckeffekte gibt, die nicht durch Ladungstransfer verursacht werden. Im Rahmen des Modells des druckinduzierten Entpinnens von Spin-Ladungsstreifen wird deutlich, warum die Nichtladungstransfereffekte insbesondere im unterdotierten Bereich für große T_c -Änderungen unter Druck sorgen und warum diese Nichtladungstransfereffekte von System zu System stark unterschiedlich sind.

Abstract

T_c -Variations of $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ under High Pressure: Influence of Doping and Structure

The transition temperature to superconductivity, T_c , of the high-temperature superconductor $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ ($R=Y, Nd$) can easily be changed by variation of oxygen or calcium content. Exposing the sample to hydrostatic pressure leads to additional T_c changes depending on the oxygen and calcium content. In this work possible origins of the T_c changes under hydrostatic pressure and the role of doping and structural aspects will be discussed.

Like many other superconducting properties the pressure effect dT_c/dp is strongly depending on the hole concentration n_h in the CuO_2 planes. In the underdoped region the pressure effect of $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ is positive and can reach values up to 7 K/GPa. In the optimally doped and overdoped region all $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ systems show the same linear decreasing $dT_c/dp(n_h)$ dependence. For $n_h > 0.175$ the dT_c/dp values are even negative. It will be shown that the $dT_c/dp(n_h)$ -dependence with a pressure effect maximum in the underdoped region can be qualitatively described by pressure induced charge transfer from the CuO chains to the CuO_2 planes especially in the underdoped region, however, additional effects besides charge transfer increase T_c under hydrostatic pressure. In the light of the model of pressure induced depinning of spin-charge stripes it becomes clear why non-charge transfer effects lead to large T_c variations under pressure especially in the underdoped regime and why these non-charge transfer effects differ strongly from system to system.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Einführung in die Physik der Kuprat-Supraleiter	8
2.1	Die Struktur von $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($R123$)	9
2.2	Lochdotierung von $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	11
2.2.1	Variation des Sauerstoffgehaltes / Sauerstoffordnung	11
2.2.2	Ca-Dotierung	13
2.2.3	Einfluss des R -Ionenradius	13
2.2.4	Druck	14
2.3	n_h -Bestimmung	14
2.4	Das $T_c(n_h)$ -Phasendiagramm	18
2.4.1	Spin-Ladungsstreifen	19
3	Die Gasdruckapparatur ($p \leq 1$ GPa)	22
3.1	Das Hochdrucksystem	23
3.2	T_c -Bestimmung	24
4	Apparatur zur Strukturuntersuchung und T_c-Bestimmung unter hohem Druck ($p \leq 12$ GPa)	26
4.1	Strukturuntersuchung	28
4.1.1	Allgemeines zur Röntgen-Strukturuntersuchung	28
4.1.2	Röntgenanlage und Detektor	29
4.1.3	Auswertung der Röntgenspektren und Berechnung der Gitterparameter	31
4.2	Druckbestimmung	32
4.2.1	Röntgenmethode	32
4.2.2	Rubinmethode	34
4.2.3	Vergleich von Röntgen- und Rubinmethode	38
4.3	T_c -Bestimmung	40
5	Die Proben	45
5.1	Herstellung	45
5.2	Charakterisierung	46
5.3	Sauerstoffbeladung	46

6	Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur zur Supraleitung	50
6.1	$T_c(p)$ bei hohen Drücken ($p \leq 12$ GPa)	50
6.2	T_c von $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ -Proben mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt	53
6.3	T_c unter moderatem Druck ($p \leq 0.6$ GPa)	55
7	Einfluss von Struktur und Dotierung auf die Ladungsträgerkonzentration	58
7.1	Einfluss von Kalziumdotierung und unterschiedlichen R -Ionenradien .	58
7.2	Druckabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration	60
8	Dotierungsabhängigkeit von T_c und Druckeffekt dT_c/dp	63
9	Die Ursachen des hydrostatischen Druckeffektes	66
9.1	T_c -Änderungen durch Ladungstransfer	66
9.1.1	Phänomenologische Überlegungen	66
9.1.2	Experimente zur Bestimmung von dn_h/dp in der Literatur . .	68
9.1.2.1	T_c -Änderung unter uniaxialem Druck in c -Richtung .	68
9.1.2.2	Hall-Messungen unter Druck	70
9.1.2.3	BVS-Rechnungen mit Hilfe von Strukturdaten aus Neutronenstreuxperimenten	74
9.1.2.4	Andere Methoden	74
9.1.3	Anteil des Ladungstransfers am hydrostatischen Druckeffekt auf T_c	74
9.2	T_c -Änderungen durch Nicht-Ladungstransfer-Effekte	76
9.2.1	Strukturelle Eigenschaften	79
9.2.2	Modell des druckinduzierten Entpinnens von Streifen	82
9.2.2.1	Vergleich mit $La_{2-x}(Ba,Sr)_xCuO_4$	82
9.2.2.2	Einfluss der Sauerstoffordnung in den CuO-Ketten .	84
9.2.2.3	Einfluss von Zn-Dotierung	87
10	Schlussbemerkungen	92
11	Zusammenfassung	95
A	Anhang: T_c und Gitterparameter von MgB_2 unter hohem Druck	97
A.1	Druckabhängigkeit der Gitterparameter	98

A.2 Einfluss des Druckes auf T_c	100
A.3 Zusammenfassung	105
Literatur	106

1 Einleitung

Seit der Entdeckung der Supraleitung in Quecksilber im Jahre 1911 [1] haben Druckexperimente zur Entdeckung vieler neuer Supraleiter geführt. Zur Zeit kennt man 51 Elemente, die in festem Zustand supraleitend werden - 29 dieser Elemente zeigen Supraleitung bei Atmosphärendruck, weitere 22 Elemente werden erst unter hohem Druck supraleitend, darunter Eisen, Silizium, Phosphor und Schwefel.

Auch die Entdeckung des wohl bekanntesten Hochtemperatursupraleiters (HTSL) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [2] mit einer Übergangstemperatur zur Supraleitung (T_c) von ca. 92 K wurde sehr stark durch Druckexperimente stimuliert. Man hatte nämlich festgestellt, dass die Übergangstemperatur des 1986 durch Bednorz und Müller [3] entdeckten La-Ba-Cu-O-Systems durch das Ersetzen des Bariumatoms durch das kleinere Strontiumatom („chemischer Druck“) oder durch das Anlegen hydrostatischen Druckes erhöht werden kann. Als Ursache für die T_c -Erhöhung vermutete man damals die Abnahme der Gitterparameter und die Zunahme des $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ -Verhältnisses. Die Gruppen um M. K. Wu und C. W. Chu versuchten, eine Abnahme der Gitterparameter und Zunahme des $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ -Verhältnisses auf chemischem Wege zu erreichen, indem sie eine Multi-Phasen-Verbindung Y-Ba-Cu-O herstellten - und fanden dabei den ersten Supraleiter, der mit einer Übergangstemperatur oberhalb von 77 K ein Kandidat für technische Anwendungen mit kostengünstiger Kühlung durch flüssigen Stickstoff war.

Das bisherige (bestätigte) Rekord- T_c der HTSL wurde im Jahre 1994 von Gao *et al.* bei einem hydrostatischem Druck von $p \approx 30$ GPa gefunden [4]. Mit ca. 164 K war die Übergangstemperatur T_c von $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ bei diesem Druck um ca. 30 K höher als die maximale Übergangstemperatur dieses Systems bei Atmosphärendruck.

Wie in einem Reviewartikel von Schilling und Klotz aus dem Jahr 1992 [5] gezeigt wurde und in Abbildung 1.1 dargestellt ist, wirkt sich Druck bei Hochtemperatursupraleitern jedoch keineswegs immer nur positiv auf die Supraleitung aus. Bei einigen der in Abb. 1.1 dargestellten Systemen ($\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ und $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$) steigt T_c unter Druck zwar zunächst einmal an, übersteigt dann aber ein Maximum, fällt dann aber mit weiter zunehmendem Druck wieder ab. $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+y}$ zeigt sogar im gesamten Druckbereich bis 8 GPa eine Abnahme der Übergangstemperatur zur Supraleitung.

Nun stellt sich natürlich die Frage, warum T_c -Änderungen unter Druck in unterschiedlichen Systemen so verschieden sind. Warum sind schon die T_c -Werte bei Atmosphärendruck so unterschiedlich? Steckt eine Systematik dahinter? Welche Ursachen führen zu den T_c -Änderungen unter Druck?

Mit diesen Fragen beschäftigt sich die vorliegende Arbeit. Zur Klärung werden zunächst die T_c -Werte von $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen mit $y = 0, 0.1$ und 0.2 und $\text{Nd}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen mit $y = 0$ und 0.08 bei Atmosphärendruck

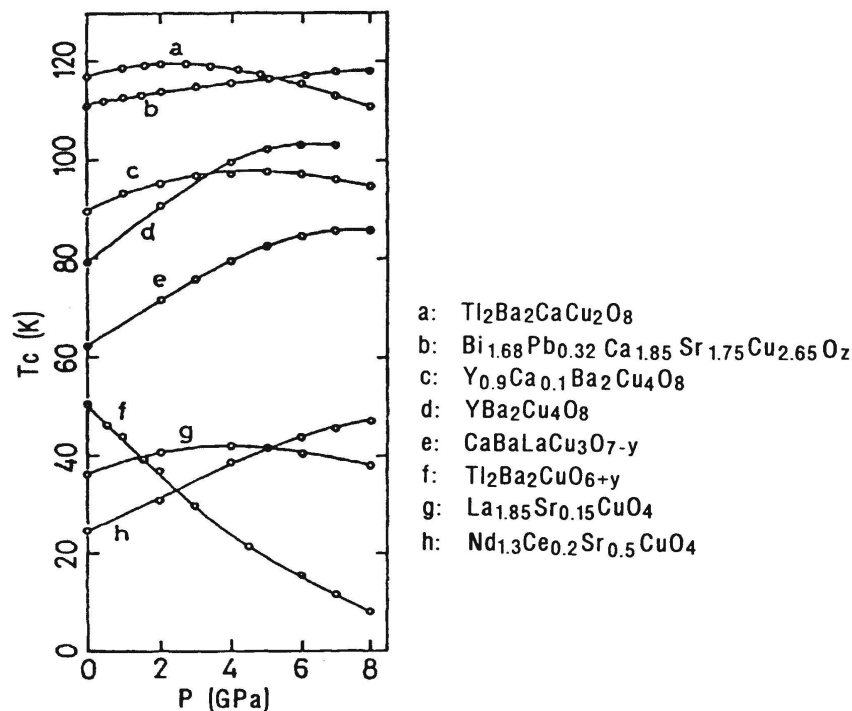


Abbildung 1.1: Die Übergangstemperatur verschiedener Kupratsupraleiter als Funktion des Druckes aus einer Arbeit von Schilling und Klotz [5].

verglichen. Es wird erläutert, warum die Systeme, je nach Sauerstoffgehalt x , sehr unterschiedliche Übergangstemperaturen aufweisen, außerdem wird der Einfluss von strukturellen Unterschieden und chemischer Dotierung auf die Übergangstemperatur diskutiert. Innerhalb eines Systems, z. B. in $YBa_2Cu_3O_x$, wurden nicht nur sehr unterschiedliche Übergangstemperaturen bei Atmosphärendruck beobachtet, sondern auch die T_c -Änderungen unter Druck waren sehr verschieden. Welche Systematik dahinter steckt, soll in den folgenden Kapiteln gezeigt werden.

Zu einem Zeitpunkt, an dem die Messungen für diese Arbeit abgeschlossen und die Hälfte der Arbeit zu Papier gebracht war, gab es wieder eine kleine Sensation in der Supraleitungsforschung. Eine japanische Gruppe hatte Supraleitung in Magnesiumdiborid (MgB_2) mit einer Übergangstemperatur von ca. 39 K entdeckt [6, 7]. Obwohl diese Übergangstemperatur, verglichen mit den Übergangstemperaturen der Hochtemperatursupraleiter, nicht sehr hoch ist, schien diese Substanz doch sehr ungewöhnlich zu sein. Für einen klassischen BCS-Supraleiter war die Übergangstemperatur ungewöhnlich hoch - eigentlich schon zu hoch, wenn man theoretischen Vorhersagen glaubte - und zu einem Hochtemperatursupraleiter fehlten dem System

die charakteristischen CuO_2 -Ebenen. Zur Überprüfung verschiedener theoretischer Vorhersagen bezüglich des Supraleitungsmechanismus, die auch Aussagen über T_c -Änderungen unter Druck machten, wurden T_c -Messungen und Röntgenstrukturuntersuchungen an MgB_2 unter hydrostatischem Druck durchgeführt. Da das Material zwar nicht direkt in den Kontext dieser Arbeit passt - die Ergebnisse aber dennoch sehr interessant sind, werden sie kurz in Anhang A präsentiert und diskutiert.

2 Einführung in die Physik der Kuprat-Supraleiter

Mit der Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung am La-Ba-Cu-O-System im Jahr 1986 [3] begann eine neue Ära auf dem Gebiet der Supraleitung. Die Hochtemperatursupraleiter (HTSL), häufig auch als Kuprat-Supraleiter bezeichnet, zeichnen sich durch eine perowskitartige Ebenen-Struktur aus. Allen Kupraten gemeinsam sind dabei eine oder mehrere CuO_2 -Ebenen, die nach heutiger Meinung die mobilen Ladungsträger enthalten und überwiegend die Supraleitung tragen. Die CuO_2 -Ebenen werden häufig durch A_mO_n -Ebenen getrennt, die einerseits als Ladungsträgerreservoir dienen und die Dotierung der CuO_2 -Ebenen kontrollieren und andererseits die Struktur stabilisieren.

Die teilweise sehr hohen Übergangstemperaturen der HTSL weisen darauf hin, dass die Wechselwirkung, die zur Paarung der fermionischen Ladungsträger führt, im Gegensatz zu den klassischen metallischen Supraleitern, nicht über den Austausch virtueller Phononen zustande kommt. Vielmehr gibt es in letzter Zeit Hinweise, dass der Paarungsmechanismus mit antiferromagnetischen Spinfluktuationen in Zusammenhang steht. Einen Hinweis auf den unkonventionellen Paarungsmechanismus liefert die Symmetrie des Ordnungsparameters für den supraleitenden Paarzustand, der im Ginzburg-Landau Formalismus die folgende Form hat: ¹

$$\Psi(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})| \cdot e^{i\Phi(\mathbf{r})} \quad (2.1)$$

Die Größe $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ ist ein Maß der lokalen suprafluiden Dichte $n_s(\mathbf{r})$, was den Schluss

¹Einen Überblick über die Paarungssymmetrie der Kupratsupraleiter gibt [8] zusammen mit den darin enthaltenen Referenzen.

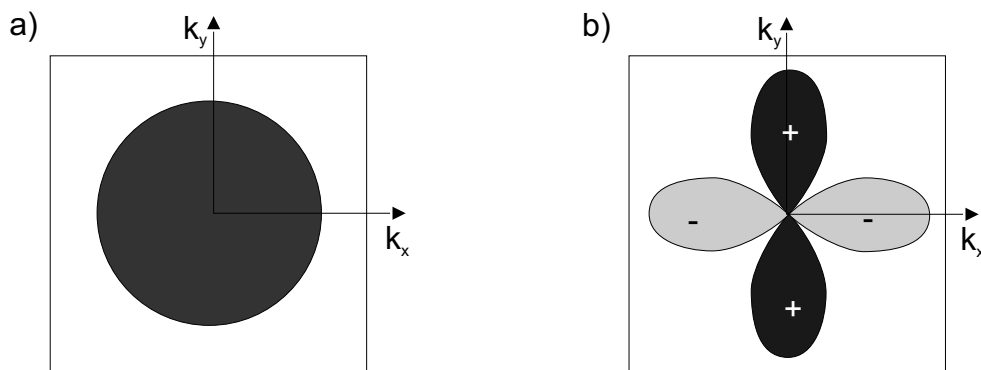


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung von $\Delta(k)$ in der Brillouinzone für a) s-Wellen-Symmetrie, b) $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie.

zulässt, dass $\Psi(\mathbf{r})$ nichts anderes ist als die Wellenfunktion der Cooperpaare. Bei den klassischen Supraleitern ist die Wellenfunktion isotrop und kann durch eine s -Welle beschrieben werden. Dies bedeutet nichts anderes, als dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines gepaarten Teilchens in allen Richtungen des Raumes gleich ist. Bei den Kupratsupraleitern beobachtete man dagegen eine anisotrope Symmetrie der Wellenfunktion. Viele Experimente sind mit einer $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie konsistent, die mit einer Wellenfunktion einher geht, die in etwa die Form eines vierblättrigen Kleeblattes hat.

Charakteristische Energie-Lücken $\Delta(\mathbf{k})$ für s - und $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie sind in Abbildung 2.1 im Impulsraum schematisch dargestellt. Die Tatsache, dass die Energielücke bei $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie in Richtung der Diagonalen ($k_x = \pm k_y$) verschwindet, bedeutet, dass die Zustandsdichte $N(E)$ erst bei $E = 0$ verschwindet, während sie bei s -Wellen-Symmetrie für $E < \Delta$ Null ist. Nachgewiesen werden kann dies in Tunnelexperimenten, da die Form der Zustandsdichte durch dI/dU (I : Strom, U : Spannung) wiedergegeben wird.

2.1 Die Struktur von $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($R123$)

Das $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System, kurz auch $R123$ genannt, wird aufgrund der beiden CuO_2 -Ebenen, die in jeder Einheitszelle zu finden sind, zu den sogenannten Zweischichtern gezählt (siehe auch Abbildung 2.2). Zwischen den beiden CuO_2 -Ebenen befindet sich der Platz des R -Atoms (Yttrium oder ein Atom der Seltenen Erden). Jeweils eine BaO -Ebene trennt die CuO_2 -Ebenen von der CuO -Ebene, die als Ladungsträgerreservoir dient. Je nach Besetzungsgrad der Sauerstoffplätze in der CuO -Ebene kann der Sauerstoffgehalt des $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Systems zwischen $x = 6.0$ und $x = 7.0$ variieren. Bei kleinen Sauerstoffgehalten ist das System tetragonal und der Sauerstoff ordnet sich in der CuO -Ebene rein statistisch an. Wird der Sauerstoffgehalt erhöht, so kommt es durch die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Sauerstoff-Ionen zur Bildung von CuO -Ketten. Dadurch ändern sich die Achsenparameter in Richtung der CuO -Ketten und senkrecht dazu unterschiedlich und das System wird orthorhombisch. Die Richtung der CuO -Ketten bestimmt im orthorhombischen System die Richtung der kristallographischen b -Achse. Die meisten natürlich gewachsenen Einkristalle sind jedoch a, b -verzwillingt. Das bedeutet, dass der Kristall versucht, Spannungen dadurch auszugleichen, dass er die a - und b -Achse mit unterschiedlichen Achsenparametern vertauscht. Eine solche Verzwillingung hat bei den in dieser Arbeit durchgeführten T_c -Messungen und Strukturuntersuchungen unter hydrostatischem Druck keinen Einfluss auf die Ergebnisse. Bei der Untersuchung von anisotropen Eigenschaften wie der thermischen Ausdehnung, Widerstandsmessungen oder bei T_c -Messungen unter uniaxialen Druck sollten verzwillingte Kristalle jedoch nicht verwendet werden.

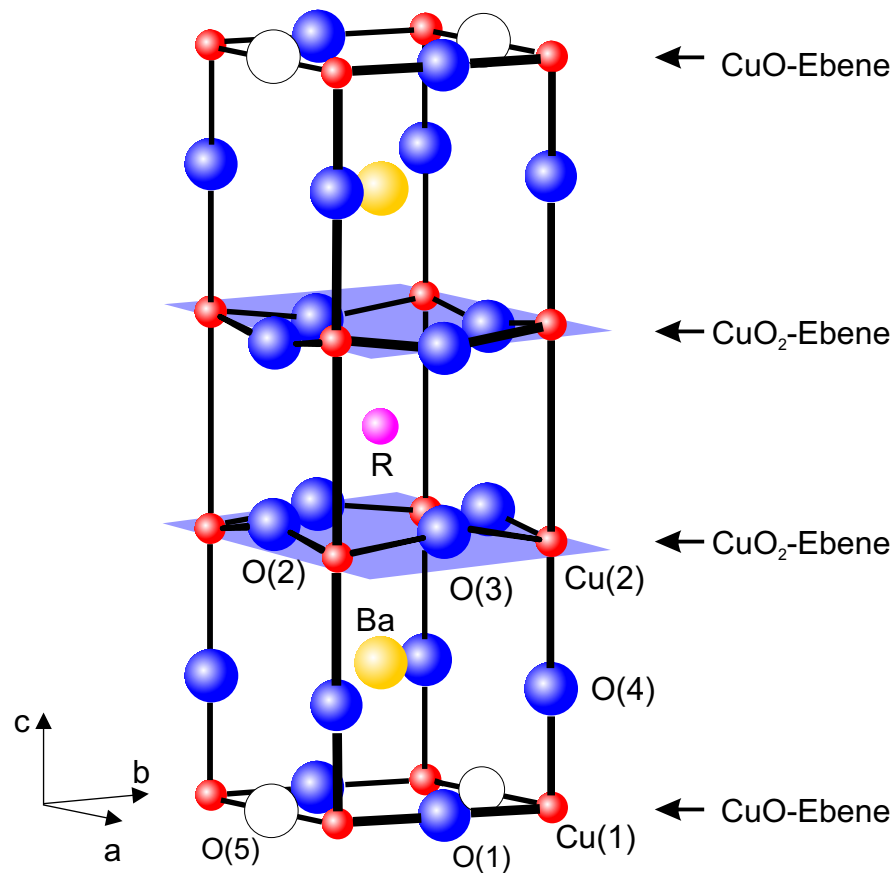


Abbildung 2.2: Die Einheitszelle des $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Systems mit der Bezeichnung verschiedener Atomplätze, wobei R für Yttrium oder ein Atom der Seltenen Erden steht. Bei Kalzium-dotierten Proben werden bei einem gewissen Prozentsatz der Einheitszellen die R -Plätze mit Kalzium besetzt.

Die Sauerstoffatome in der CuO-Ebene sind schon bei Temperaturen oberhalb von 200 K so beweglich, dass sie auf freie benachbarte Plätze springen und sich so in der CuO-Ebene fortbewegen können. Setzt man den Supraleiter Temperaturen oberhalb von 300°C aus, so ist ein Austausch von Sauerstoff mit der Umgebung möglich. Diese Tatsache kann genutzt werden, um den Sauerstoffgehalt von $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ durch Tempern in einer geeigneten Atmosphäre gezielt zu verändern (siehe auch Kapitel 5). Die CuO-Ketten dienen im $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System als Reservoir für Ladungsträger, die über Barium und Apex-Sauerstoff O(4) in die CuO₂-Ebenen transferiert werden. Entscheidend für den Grad der Dotierung der Ebenen ist dabei nicht allein der Sauerstoffgehalt, sondern in gleichem Maße auch die relative Position, die das Apex-Sauerstoffion bzw. das Bariumion zwischen CuO-Kette und CuO₂-Ebene einnehmen. Da es durch Kompression der c -Achse zu einer Verschiebung des negativ geladenen

Apex-Sauerstoffions in Richtung der CuO_2 -Ebenen und des positiv geladenen Bariumions in Richtung der Ketten kommt, kann man sich diese Tatsache in Druckexperimenten gezielt zunutze machen, um durch druckinduzierten Ladungstransfer eine zusätzliche Dotierung der CuO_2 -Ebenen zu erreichen (siehe auch Abschnitt 2.2.4).

2.2 Lochdotierung von $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Die Dotierung, d. h. die Ladungsträgerkonzentration in den CuO_2 -Ebenen, die einen entscheidenden Einfluss auf die supraleitenden Eigenschaften hat, kann in $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ auf mehreren Wegen gezielt verändert werden. Dies wird im Folgenden näher erläutert.

2.2.1 Variation des Sauerstoffgehaltes / Sauerstoffordnung

Wie in Kapitel 2.1 bereits angesprochen, kann der Sauerstoffgehalt x von $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ durch Tempern bei geeigneten Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken gezielt verändert werden. Die Ladungsträgerkonzentration in den CuO_2 -Ebenen ist dabei jedoch nicht direkt proportional zum Sauerstoffgehalt, sondern hängt noch von einigen anderen Faktoren ab. So wird die Gesamtzahl der durch den Sauerstoff in die Einheitszelle gebrachten Ladungsträger stark von der Sauerstoffordnung beeinflusst. Erhöht man den Sauerstoffgehalt ausgehend von $x = 6.0$, so tritt zunächst eine rein statistische Verteilung der Sauerstoffatome in der CuO -Ebene auf. Da zu Beginn nur in einzelnen Einheitszellen ein Sauerstoffatom in der CuO -Ebene sitzt, können die beiden Elektronen, die ein Sauerstoffatom zur Erzielung der O^{2-} -Konfiguration benötigt, in den meisten Fällen direkt von den benachbarten Cu^{1+} -Ionen abgezogen werden, die daraufhin in den Cu^{2+} -Zustand übergehen. In solch einem Fall werden in der Einheitszelle keine beweglichen Löcher erzeugt (siehe Abbildung 2.3 a). Eine weitere Erhöhung des Sauerstoffgehaltes führt dazu, dass mehr und mehr Sauerstoffatome auf Plätze in der CuO -Ebene gehen, deren benachbarte Sauerstoffplätze schon ganz oder teilweise besetzt sind. Durch die abstoßende Wechselwirkung zwischen O^{2-} -Ionen auf O(1) und benachbarten O(5)-Plätzen wird die gleichzeitige Besetzung vermieden. Je nach Vorzeichen und Stärke der Wechselwirkungen zwischen O^{2-} -Ionen auf benachbarten O(1)-Plätzen kann es zu einer mehr oder weniger statistischen Verteilung auf O(1)-Plätzen in der CuO -Ebene oder zur Bildung von ganzen CuO -Ketten kommen. Die Stärke der Wechselwirkung variiert beträchtlich, wenn die Größe des R -Atoms verändert wird. Bei dem sehr häufig untersuchten Fall $R=\text{Y}$ liegt eine starke Anziehung vor. Zur Erzeugung von Ladungsträgern ist es dabei nach einem Modell von Veal und Paulikas [9] besonders günstig, wenn ein Sauerstoffatom auf einen freien Cu(1)-Platz geht, dessen benachbarte Cu(1)-Plätze bereits besetzt sind. In diesem Fall sind die beiden Kupferionen schon im Cu^{2+} -Zustand, so dass

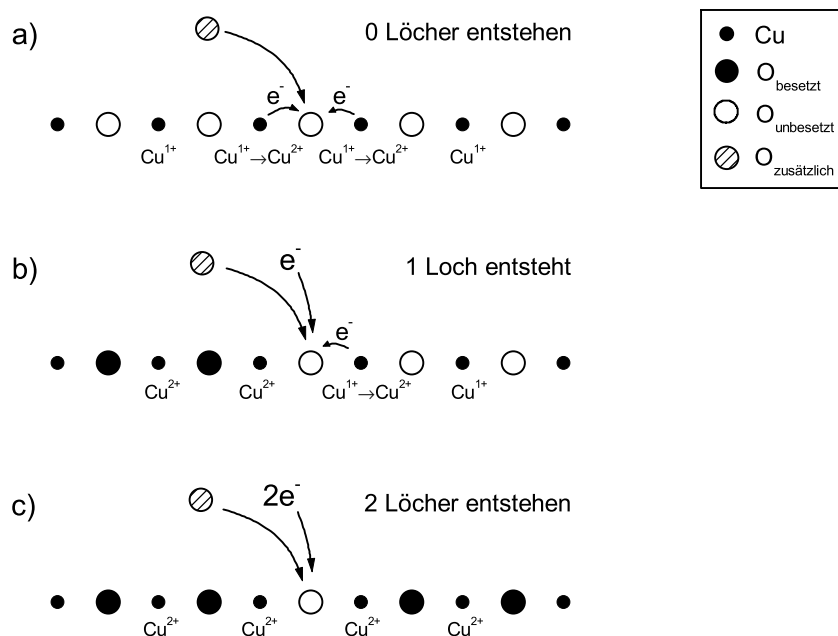


Abbildung 2.3: Erzeugung von Ladungsträgern durch Sauerstoffdotierung. Je nachdem, ob ein Sauerstoffatom auf einen Platz ohne Sauerstoffnachbarn oder auf einen Platz mit einem oder zwei Nachbarn platziert wird, entstehen in der Einheitszelle zwischen 0 und 2 Löcher.

die beiden Elektronen, die zur Erreichung des O^{2-} -Zustandes nötig sind, an anderen Stellen der Einheitszelle entnommen werden müssen. Dadurch entstehen in der Einheitszelle insgesamt 2 Löcher (Abb. 2.3 c). Ist nur ein benachbarter $\text{O}(1)$ -Platz besetzt, so kann durch das Hinzufügen eines Sauerstoffatoms immer noch ein Loch in der Einheitszelle erzeugt werden (Abb. 2.3 b).

So hat die Sauerstoffordnung also einen entscheidenden Einfluss auf die Zahl der bei einem bestimmten Sauerstoffgehalt erzeugten Löcher in der Einheitszelle, wobei lange Ketten günstig für die Lochbildung sind.

Die Auswirkungen unterschiedlicher Sauerstoffordnung auf die Übergangstemperatur zur Supraleitung wurden in Abschreckexperimenten von Claus *et al.* [10] ausführlich demonstriert. Dabei wurden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Proben zunächst bei verschiedenen Temperaturen getempert, um bei festem Sauerstoffgehalt x einen unterschiedlichen Grad der Sauerstoffordnung einzustellen. Zum Einfrieren der so erhaltenen Sauerstoffordnung wurden die Proben anschließend in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Für die Proben mit besser geordneten CuO-Ketten (die bei tieferer Temperatur getem-

pert wurden) ergaben sich dabei im Bereich $6.35 \leq x \leq 6.85$ die höheren T_c -Werte. Bei geringeren Sauerstoffgehalten trat unabhängig von der Sauerstoffordnung keine Supraleitung auf, während bei höheren Sauerstoffgehalten aufgrund der nahezu vollständig gefüllten CuO-Ketten keine Ordnungseffekte mehr festgestellt werden konnten.

2.2.2 Ca-Dotierung

Eine weitere Möglichkeit, die Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen, n_h , zu erhöhen, ist die Dotierung mit Kalzium. Dabei ersetzt das zweiwertige Kalziumion Ca^{2+} das dreiwertige Seltene Erdion R^{3+} , wodurch ein zusätzliches Loch in den CuO_2 -Ebenen entsteht. Während man in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ durch Variation des Sauerstoffgehaltes nur den unterdotierten ($dT_c/dn_h \geq 0$), den optimal dotierten ($dT_c/dn_h \approx 0$) und den schwach überdotierten ($dT_c/dn_h \leq 0$) Bereich erforschen kann, ermöglicht die Kalziumdotierung bei großen Sauerstoffgehalten das Vordringen in den stark überdotierten Bereich, wo die Übergangstemperaturen zur Supraleitung mit zunehmender Lochkonzentration abnehmen (siehe dazu auch Abschnitt 2.4 und das $T_c(n_h)$ -Phasendiagramm in Abbildung 2.6).

Der limitierende Faktor bei der Kalziumdotierung ist die Tatsache, dass ab einem Ca-Gehalt von ca. 20 % nicht nur R -Plätze, sondern vermehrt auch Bariumplätze besetzt werden. Da Barium in $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ebenfalls als Ba^{2+} vorliegt, trägt eine solche Fehlbesetzung jedoch nicht zur Lochdotierung bei und kann zu Fehlinterpretationen der tatsächlichen Lochkonzentration führen.

2.2.3 Einfluss des R -Ionenradius

Obwohl sich $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Systeme mit verschiedenen R -Ionen strukturell auf den ersten Blick stark ähneln, sind die physikalischen Eigenschaften bei gleichem Sauerstoffgehalt x sehr unterschiedlich. So zeigen z. B. die maximal erreichbaren Übergangstemperaturen $T_{c,\text{max}}$ der einzelnen Systeme eine starke Abhängigkeit vom Radius des R -Ions, wobei Systeme mit größeren R -Ionen auch die höheren $T_{c,\text{max}}$ -Werte aufweisen [11]. Die maximalen Übergangstemperaturen werden in den verschiedenen $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Systemen nicht bei den gleichen Sauerstoffgehalten x erreicht, sondern sind wie die Fußpunkte der $T_c(x)$ -Kurven mit zunehmendem R -Ionenradius zu größeren Sauerstoffgehalten verschoben. Wie später in Kapitel 7 ausführlicher diskutiert werden wird, werden die Unterschiede in den $T_c(x)$ -Kurven in erster Linie durch die Aufweitung der Einheitszelle mit zunehmendem R -Ionenradius und die damit verbundene Veränderung von Atompositionen und Sauerstoffordnung verursacht.

2.2.4 Druck

Eine Möglichkeit, $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ohne Veränderung der chemischen Zusammensetzung zu dotieren, ist die Kompression der Einheitszelle. Dabei bleibt zwar die Zahl der Ladungsträger in der Einheitszelle konstant, jedoch wird das Verhältnis von Ladungsträgern in der CuO-Kette und den CuO_2 -Ebenen, $n_{\text{h,Kette}}/n_{\text{h,Ebene}}$, geändert. Der druckinduzierte Ladungstransfer vom Ladungsreservoir Kette zu den Ebenen, die die eigentlichen Träger der Supraleitung sind, kommt durch die Verschiebung des negativen Apex-Sauerstoffs in Richtung der Ebenen, sowie die Verschiebung des positiven Bariumions in Richtung der Ketten zustande [12, 13]. Ursache dieser relativen Verschiebungen, insbesondere der Verschiebung des Apex-Sauerstoffs zur CuO_2 -Ebene, sind unterschiedlich harte Bindungen zwischen den einzelnen Ionen, die durch äußeren Druck unterschiedlich stark komprimiert werden. Rechnungen von Ludwig *et al.* [13] zeigen, dass der Ladungstransfer besonders effektiv ist, wenn Druck in c -Achsenrichtung ausgeübt wird. Im Gegensatz hierzu ändert Druck in a - und b -Achsenrichtung die Position von Apex-Sauerstoff- und Bariumion nur unwesentlich, so dass Ladungstransfereffekte in diesem Fall vernachlässigbar sind. Anschaulich kann man das Phänomen „druckinduzierter Ladungstransfer“ durch die Änderungen in der Elektrostatik verstehen, durch die der Aufenthalt für die Löcher in der Ebene günstiger wird.

Anhand von Strukturdaten, die mit Neutronenbeugungsexperimenten an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.60}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ ermittelt wurden, berechneten Jorgensen *et al.* [12] mit Hilfe von Bindungsvalenz-Summen Werte für den druckinduzierten Ladungstransfer von 0.0080 bzw. 0.0065 Löchern/GPa. Experimentell bestätigt wurde die Tatsache, dass die Zahl der Ladungsträger in den CuO-Ebenen unter Druck ansteigt, auch mit Hilfe von Hallmessungen von Honma *et al.* [14, 15, 16, 17].

2.3 n_{h} -Bestimmung

Die direkte Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration n_{h} in den CuO_2 -Ebenen, die, wie in Abschnitt 2.4 näher beschrieben, einen entscheidenden Einfluss auf viele physikalische Eigenschaften der Kuprate hat, ist bei den $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Systemen sehr schwierig. Anders als beim $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}/\text{Sr})_x\text{CuO}_4$ -System (La214), bei dem n_{h} gerade der Ba- bzw. Sr-Konzentration x entspricht, kann bei $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ die Ladungsträgerkonzentration in den CuO_2 -Ebenen nur in wenigen Fällen direkt aus der chemischen Dotierung bestimmt werden. Für $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ ist n_{h} gerade Null. Dotiert man $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ mit Kalzium, so entspricht der Lochgehalt pro Ebene gerade dem halben Kalziumgehalt. Bei $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben mit einem Sauerstoffgehalt $x > 6.0$ gestaltet sich die Abschätzung der Lochkonzentration aufgrund des großen Einflusses der Sauerstoffordnung auf die Zahl der erzeugten Ladungsträger und die Verteilung der Ladungsträger auf CuO-Kette und CuO_2 -Ebene sehr schwierig

(Vgl. Abschnitt 2.2.1). Bei solchen Proben bietet es sich an, die Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen mit Hilfe von Bindungswertsummen (BVS) aus Strukturdaten zu berechnen, die durch Neutronenbeugungsexperimente bestimmt werden. Die Bindungswert V_i für ein Atom i beträgt

$$V_i = \sum_j e^{\frac{r_0 - r_{ij}}{B}}, \quad (2.2)$$

wobei r_{ij} die interatomaren Abstände des Atoms i zu den Nachbarn j sind. B und r_0 sind in [18, 19, 20] für eine ganze Reihe von Substanzen aufgelistet, wobei die Werte für B für nahezu alle Substanzen identisch sind: $B \approx 0.37 \text{ \AA}$.

Die Lochkonzentration in einer CuO_2 -Ebene erhält man nach Tallon *et al.* aus den Bindungswertsummen der Atome in dieser Ebene, d. h. von $\text{Cu}(2)$, $\text{O}(2)$ und $\text{O}(3)$ [21]:

$$n_h \approx V_- \equiv 2 + V_{\text{Cu}(2)} - V_{\text{O}(2)} - V_{\text{O}(3)}. \quad (2.3)$$

In dieser Arbeit wurden die Ladungsträgerkonzentrationen n_h verschiedener Kuprate entweder direkt aus der Dotierung oder mit Hilfe von BVS-Rechnungen bestimmt. Für $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ sowie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCu}_2\text{O}_6$ wurde $n_h = y/2$ bzw. $n_h = x$ gesetzt und für $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ $n_h = V_-$. Der Auftrag der normierten Übergangstemperatur dieser Substanzen $T_c/T_{c,\text{max}}$ über der Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen (Fig. 2.4) ergab für alle Substanzen den Verlauf einer nach unten geöffneten Parabel (siehe dazu auch Ref. [22])

$$\frac{T_c}{T_{c,\text{max}}} = 1 - c \cdot (n_h - n_{h,\text{opt}})^2 \quad (2.4)$$

mit $c = 82.6$ und einer optimalen Lochkonzentration $n_{h,\text{opt}} = 0.16$, bei der das maximale T_c erreicht wird.

Seit Veröffentlichung von Gleichung 2.4 gibt es in der Literatur zahlreiche Hinweise, dass es sich bei der an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ beobachteten $T_c/T_{c,\text{max}}(n_h)$ -Abhängigkeit um eine für alle lochdotierten Hochtemperatursupraleiter universelle Beziehung zu handeln scheint (siehe dazu auch Abschnitt 2.4). In vielen Arbeiten, in denen n_h nicht experimentell bestimmt werden kann, werden daher Abschätzungen von n_h mit Hilfe von Gleichung 2.4 und experimentell bestimmten Werten für T_c und $T_{c,\text{max}}$ gemacht, wobei:

$$n_h = n_{h,\text{opt}} \pm 0.11 \cdot \sqrt{1 - \frac{T_c}{T_{c,\text{max}}}}. \quad (2.5)$$

In einer Arbeit von Tutsch *et al.* [23] wurden mit Hilfe von Neutronenbeugungsdaten und BVS-Rechnungen die Verteilungen von Löchern in den Einheitszellen von

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit einer leichten Y-Fehlbesetzung ermittelt (siehe Abbildung 2.5). Da die Lochkonzentration in der Einheitszelle, wie schon in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, sehr stark von der Sauerstoffordnung abhängt, sind die Kurvenverläufe in Abbildung 2.5 nicht linear, sondern zeigen zumindest für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ im Bereich $6.6 \leq x \leq 6.8$ ein plateauartiges Verhalten. Die Plateaus, die für die Lochkonzentrationen in den Ketten, der Ebene und am Apex-Sauerstoffion zu beobachten sind, sind eine Folge der sogenannten Ortho II-Ordnung, die bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ besonders stark ausgeprägt ist und bei der sich in der CuO-Ebene jeweils nahezu volle und nahezu leere Ketten abwechseln. Während in der Arbeit von Tallon *et al.* die optimale Lochkonzentration mit maximalen Übergangstemperaturen bei einem Wert von $n_{h,\text{opt}} = 0.16$ gefunden wurde, beobachten Tutsch *et al.* in beiden Systemen maximale Übergangstemperaturen bei $n_{h,\text{opt}} = 0.24$ Löchern pro CuO_2 -Ebene. Chmaissem *et al.* [24] führten ebenfalls BVS-Rechnungen durch und fanden für die optimale Dotierung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ einen Wert von $n_{h,\text{opt}} = 0.105$. Die Differenzen, die in den drei oben genannten Arbeiten allein für die optimale

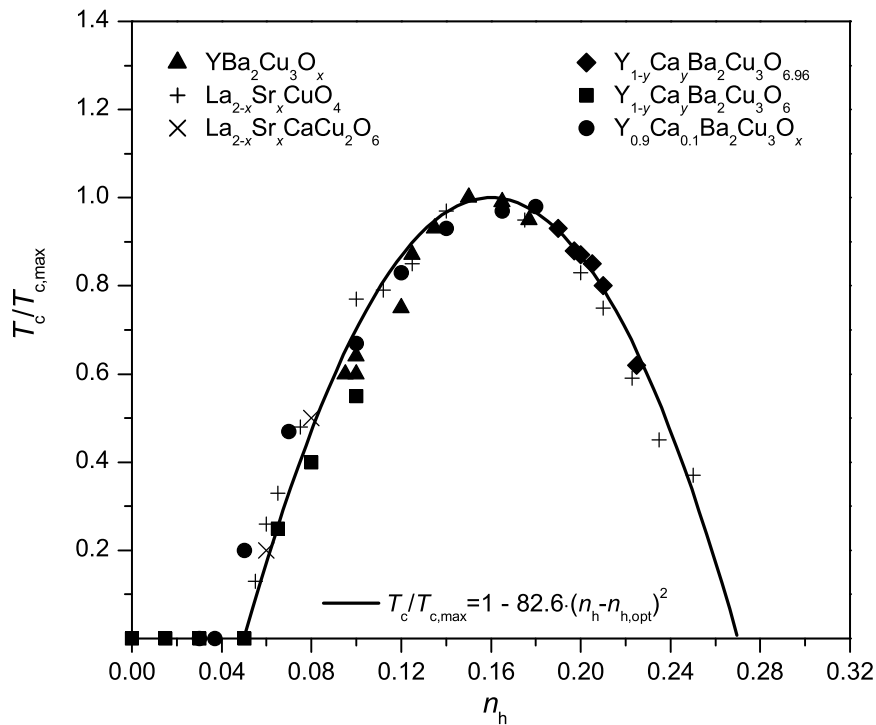


Abbildung 2.4: Normierte Übergangstemperatur zur Supraleitung verschiedener Kupratsupraleiter als Funktion der Ladungsträgerkonzentration in den CuO_2 -Ebenen aus einer Arbeit von Tallon *et al.* [21].

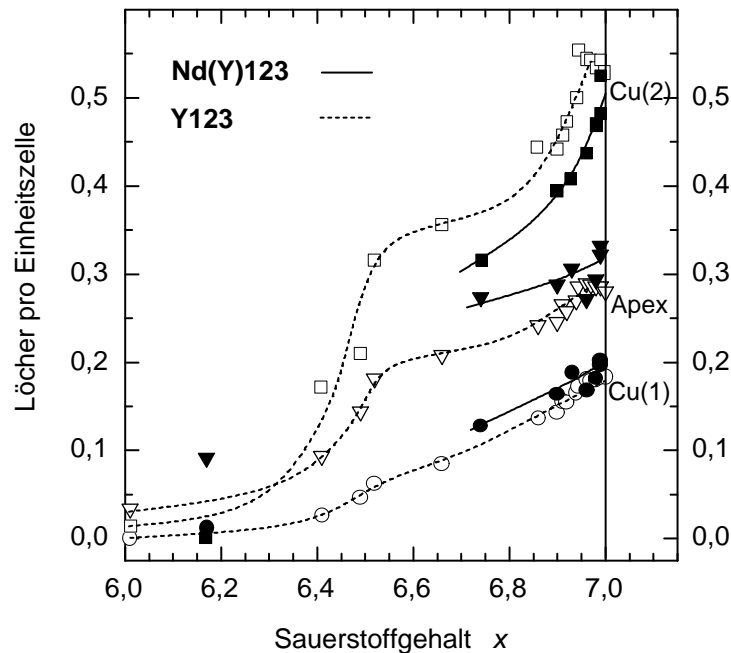


Abbildung 2.5: Verteilung von Löchern auf CuO_2 -Ebene (Cu(2)), Apex-Sauerstoffatome (O(4)) und Kette (Cu(1)), die in einer Arbeit von Tutsch *et al.* [23] mit Hilfe von Bindungswertsummen aus Neutronenbeugungsdaten ermittelt wurden.

Dotierung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ auftreten, kommen wohl daher, dass die BVS-Technik eine empirische Methode ist, die ursprünglich eingeführt wurde, um Kristallstrukturen zu ermitteln und später auf die Bestimmung der Ladungsverteilung in Supraleitern ausgeweitet wurde. Je nachdem, wie nun Effekte, wie z.B. der Einfluss von Gitterverspannungen in die Rechnungen mit einbezogen werden, unterscheiden sich die Ergebnisse zum Teil erheblich. Dies deutet darauf hin, dass der Vergleich von Daten, die auf unterschiedliche Weise berechnet wurden unter Umständen zu Fehlern führt. Daher sollten *absolute* Aussagen mit Vorsicht betrachtet werden. Andererseits scheint die BVS-Methode zumindest für *relative* Aussagen akzeptabel zu sein, wenn die Ladungsträgerkonzentrationen immer nach der selben Methode ermittelt werden. Da in der Literatur die Lochkonzentrationen vieler Substanzen häufig über Gleichung 2.5 bestimmt werden, die aus dem laut Tallon *et al.* „universellen“ $T_c/T_{c,\max}(n_h)$ -Zusammenhang 2.4 folgt, und außerdem eine direkte Bestimmung über Stöchiometrie oder Struktur der Proben nicht möglich war, bot sich dieses Verfahren auch für die hier vorliegende Arbeit an, um einen Vergleich mit den vielen Arbeiten in der Literatur zu ermöglichen. Wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit deutlich wer-

den wird, ist die Bestimmung der Lochkonzentration anhand der gemessenen T_c - und $T_{c,\max}$ -Werte nur für die unter Atmosphärendruck bestimmten Daten anwendbar, da bei höheren Drücken Nicht-Ladungstransfereffekte auftreten, die zu Übergangstemperaturen führen, die nicht auf der $T_c(n_h(p=0))$ -Parabel liegen.

2.4 Das $T_c(n_h)$ -Phasendiagramm

Wie im Vorangegangenen bereits beschrieben, hat die Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen einen entscheidenden Einfluss auf die supraleitenden Eigenschaften. In Abbildung 2.6 a und 2.6 b sind zwei der zahlreichen, in der Literatur zu findenden und heftig diskutierten $T(n_h)$ -Phasendiagramme der lochdotierten Kupratsupraleiter schematisch dargestellt (vgl.dazu auch Referenz [25]). Allen Phasendiagrammen gemeinsam ist, dass die Kupratsupraleiter, die bei $n_h = 0$ Mott-Isolatoren sind, bei kleinen Lochkonzentrationen eine langreichweitige antiferromagnetische Ordnung der $\text{Cu}(2)$ -Spins mit Néel-Temperaturen T_N bis 400 K aufweisen. Mit zunehmender Dotierung wird die langreichweitige Ordnung gestört, was zu einem rapiden Abfall der Neel-Temperatur führt. Jenseits des Bereichs mit langreichweitiger antiferromagnetischer Ordnung tritt Supraleitung auf, wobei die Übergangstemperatur zur Supraleitung mit zunehmender Lochkonzentration im sogenannten unterdotierten Bereich zunächst ansteigt, bei optimaler Dotierung ein Maximum überschreitet und im überdotierten Bereich, wo magnetische Korrelationen langsam vernachlässigbar werden,

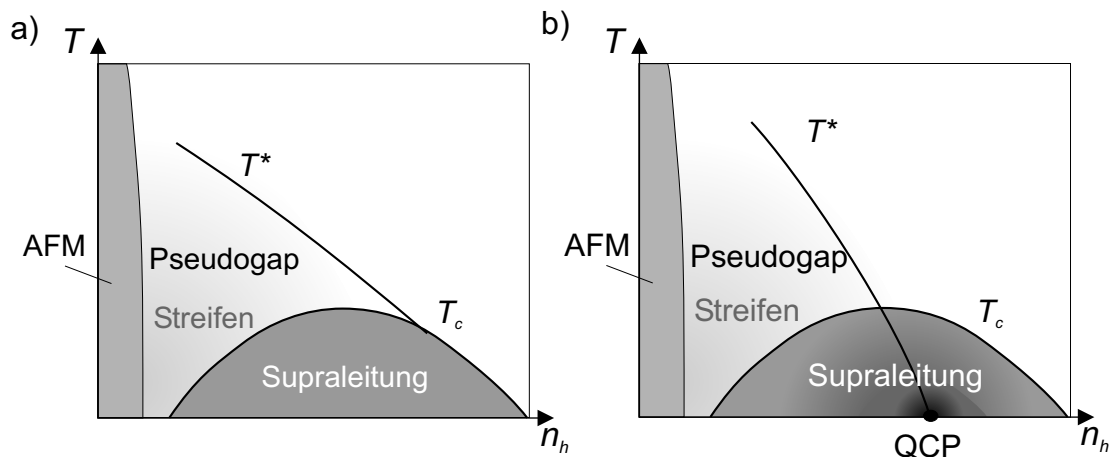


Abbildung 2.6: Phasendiagramm der Kupratsupraleiter.

wieder abfällt. Im unterdotierten Bereich ist unterhalb einer Temperatur T^* der „Pseudogap“-Bereich² zu erkennen, dessen Natur gegenwärtig Gegenstand heftiger Diskussionen ist [25]. Der Pseudogap-Bereich ist gekennzeichnet durch das Auftreten einer Pseudo-Energielücke Δ_p , die die gleiche Symmetrie ($d_{x^2-y^2}$) zeigt wie die supraleitende Energielücke Δ_s [27].

Tunnelexperimente an $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ von Renner *et al.* [28] geben sogar Hinweise darauf, dass die Pseudo-Energielücke bei der Übergangstemperatur zur Supraleitung direkt in die supraleitende Energielücke übergeht, der Mechanismus, der zum Auftreten der Energielücken führt, also eventuell derselbe ist (Abbildung 2.6 a). In Einklang mit diesen Ergebnissen wurde von Emery und Kivelson [29] ein „Preformed Pair“-Modell des Pseudogaps entwickelt, bei dem sich unterhalb der Pseudogap-Temperatur T^* Paare bilden, die aber noch nicht über die zur Supraleitung nötige Phasenkohärenz verfügen. Erst bei T_c entsteht die makroskopische Phasenkohärenz, die die Supraleitung ermöglicht.

Andere Theorien zum Pseudogap deuten darauf hin, dass Pseudogap und Supraleitung zwei voneinander unabhängige Phänomene sind, die möglicherweise sogar miteinander konkurrieren. Diese Theorien sind eher konform mit dem Phasendiagramm in Abbildung 2.6 b, in dem T^* von einem hohen Wert bei niederen Dotierungen auf $T^* = 0$ im leicht überdotierten Bereich abfällt. Einige Experimente deuten auf die Existenz eines quantenkritischen Punktes hin, an der Stelle, an der T^* verschwindet [30].

Ein weiteres Phänomen, das insbesondere im unterdotierten Bereich des Phasendiagramms auftritt und allem Anschein nach typisch für die Kuprate ist, ist eine Trennung von Spins und Ladungen in den CuO_2 -Ebenen und die Anordnung in Spin- bzw. Ladungstreifen. Im folgenden Abschnitt soll dieses Phänomen ausführlicher diskutiert werden.

2.4.1 Spin-Ladungstreifen

Obwohl das Phänomen „Streifen“ derzeit ein heftig diskutiertes Thema ist, scheint die grundlegende Ursache klar zu sein, nämlich der Ausschluss von Ladungen aus Bereichen wohlgeordneter magnetischer Momente. Die langreichweitige Coulombwechselwirkung wirkt diesem Bestreben jedoch entgegen, so dass es als Kompromiss zur wechselweisen Bildung von Streifen mit Spins und Ladungen kommt [31]. In Neutronenstreuexperimenten an undotierten Kupratsupraleitern ($n_h = 0$) werden neben den fundamentalen Bragg-Peaks bei $(h, k, 0)$ mit $h, k = 0, 1, 2, \dots$ ³ auch Reflexe bei $(\frac{h}{2}, \frac{k}{2})$ gefunden, die durch die Verdopplung der Einheitszelle aufgrund der langreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung der Cu-Spins verursacht werden. Kommt es

²siehe zu diesem Thema auch den Review von Tom Timusk und Bryan Statt [26]

³Koordinatenangabe in Einheiten des reziproken Gitters ($\frac{2\pi}{a}$)

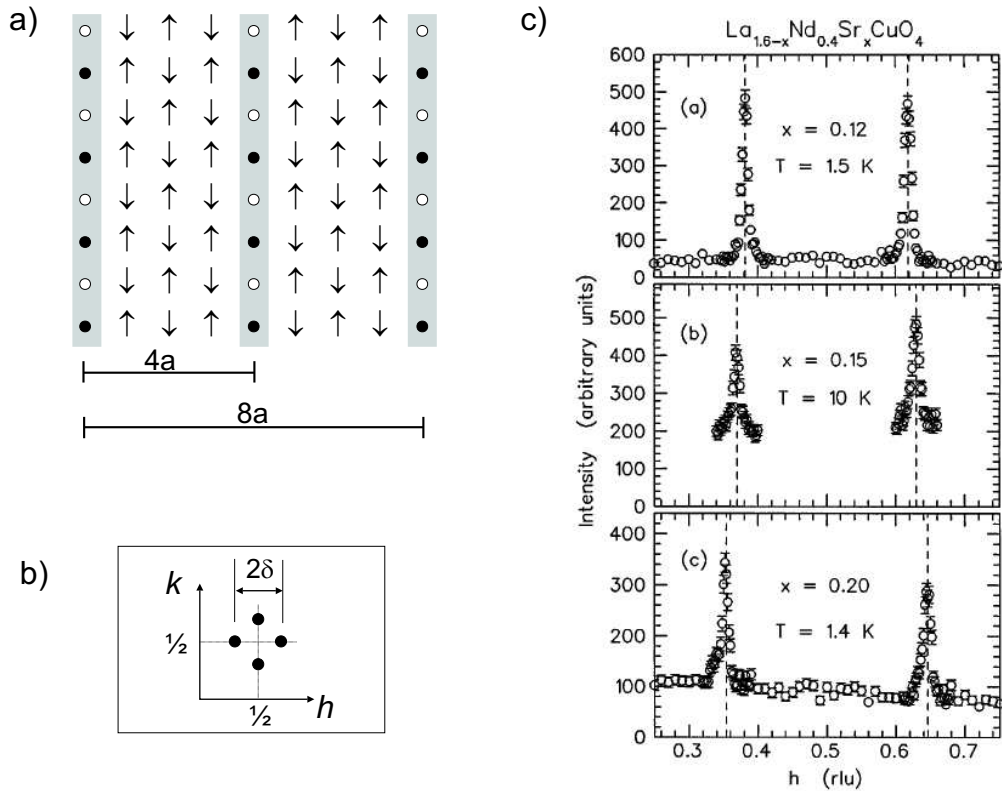


Abbildung 2.7:

- a) Schematische Darstellung der Streifenordnung. Der Ladungsstreifen sind dabei Antiferromagnetische Phasengrenzen für die antiferromagnetische Ordnung.
- b) Aufspaltung des magnetischen Reflexes in Neutronenstreuexperimenten durch Spinstreifen. In entzwilligten oder eindomänen Proben, in denen die Streifen nur in eine Raumrichtung laufen, würde man nur die beiden horizontalen bzw. vertikalen Reflexe erwarten.
- c) Scan entlang $(h, \frac{1}{2}, 0)$ durch die magnetischen Reflexe bei $h = \frac{1}{2} \pm \delta$, gemessen an $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ mit $x = 0.12, 0.15$ und 0.20 nach [32].

bei einer Erhöhung der Dotierung zu einer periodischen Modulation der Spin- und Ladungsstruktur, so tauchen Überstrukturreflexe auf, wobei die genaue Lage sowohl von der Periode, als auch von der Richtung der Spin- bzw. Ladungsmodulation abhängig ist. Abbildung 2.7a zeigt eine Streifenstruktur, wie sie bei einer Dotierung von $n_h = \frac{1}{8}$ erwartet wird. Auffallend ist dabei, dass die mittlere Dotierung eines Ladungsstreifens 1 Loch pro zwei Elementarzellen beträgt, so dass der Abstand - die Periodizität - zweier Ladungsstreifen, gerade $4a$ (a : Gitterparameter) ist. Die Periode der Spinstreifen hingegen beträgt bei dieser Dotierung $8a$, was auf die Tatsache zu-

rückzuführen ist, dass die Ladungstreifen eine Anti-Phasengrenze der Spinordnung bilden. Durch eine solche Anti-Phasengrenze werden seitliche Bewegung der Ladungen ermöglicht, ohne dabei die Spinordnung zu frustrieren. In einem Bild, in dem kurzreichweitige Wechselwirkungen für die Streifenbildung verantwortlich sind [33], würde dies zu einer Absenkung der kinetischen Energie der Löcher führen.

Tranquada *et al.* [34] fanden 1995 in Neutronenstreuexperimenten Anzeichen einer statischen Streifenordnung bei $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ mit $x = 0.12$. Im $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}/\text{Sr})_x\text{CuO}_4$ -System tritt je nach Dotierungsbereich und Temperatur eine orthorhombische (**L**ow **T**emperature **O**rthorhombic) bzw. tetragonale (**L**ow **T**emperature **T**etragonal) Tieftemperaturphase auf [35], bei denen es zu unterschiedlichen Verkippungen von CuO_6 -Oktaedern kommt. Durch die so entstehende Gitterverzerrung können diagonale Streifen (LTO-Phase) bzw. horizontale und vertikale Streifen (LTT-Phase) verankert werden. Im Bereich der statischen Streifenordnung passen Streifenordnung und Gitterverzerrung gerade so zusammen, dass es zur Verankerung der Streifen kommt. Auffällig ist dabei, dass in diesem Bereich der statischen Streifen die Übergangstemperatur zur Supraleitung stark unterdrückt ist. Neutronen- bzw. Röntgenbeugungsexperimente von Ichikawa *et al.* [36] deuten darauf hin, dass die T_c -Unterdrückung durch die magnetische Ordnung hervorgerufen wird, die bei tieferen Temperaturen auftritt als die Ladungsordnung. Obwohl bei den $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Verbindungen im Dotierungsbereich $n_h \approx \frac{1}{8}$ auf den ersten Blick keine strukturelle Besonderheit zu erkennen ist, die für eine Verankerung von Spin- oder Ladungstreifen verantwortlich gemacht werden könnte, mehren sich die Hinweise, dass auch in diesem System bei ähnlichen Lochkonzentrationen in den CuO_2 -Ebenen eine mehr oder weniger statische Streifenordnung auftritt. So findet man z. B. im $T_c(n_h)$ -Verlauf unterschiedlicher $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Verbindungen einen Einbruch [37], der nicht allein durch die nichtlineare Beziehung zwischen Lochkonzentration n_h und Sauerstoffgehalt x verursacht sein kann, die in Abschnitt 2.2.1 diskutiert wurde. In μSR -Messungen wurden darüber hinaus Hinweise gefunden, dass in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_x$ [38] und $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)\text{O}_{8+\delta}$ [39] durch das Einbringen von Störstellen (Zn-Dotierung) Spinfluktuationen vermindert werden und so Streifen verankert werden.

In den folgenden drei Kapiteln wird nun zunächst näher auf die apparativen Gegebenheiten und die verwendeten Proben eingegangen. Anschließend werden die Messergebnisse im Einzelnen dargelegt und diskutiert.

3 Die Gasdruckapparatur ($p \leq 1$ GPa)

Für die in dieser Arbeit durchgeführten T_c -Messungen unter Druck standen zwei Apparaturen zur Verfügung. Eine Anlage, deren Kernstück eine Diamantdruckzelle für Messungen bis zu Drücken von 12 GPa ist, wird in Kapitel 4 näher beschrieben. Die andere Anlage ist eine Gasdruckapparatur, mit der Messungen im Druckbereich bis 1 GPa mit vergleichsweise geringem Aufwand unter absolut hydrostatischen Bedingungen durchgeführt werden können.

Da im Rahmen dieser Arbeit an der in mehreren Diplomarbeiten aufgebauten und verbesserten Gasdruckapparatur keine wesentlichen Änderungen durchgeführt wurden, soll hier nur eine kurze Beschreibung erfolgen. Detailliertere Angaben findet der interessierte Leser in [40, 41, 42, 43, 44, 45].

Die wesentlichen Elemente der Gasdruckapparatur sind zum einen das Druckerzeugungs-

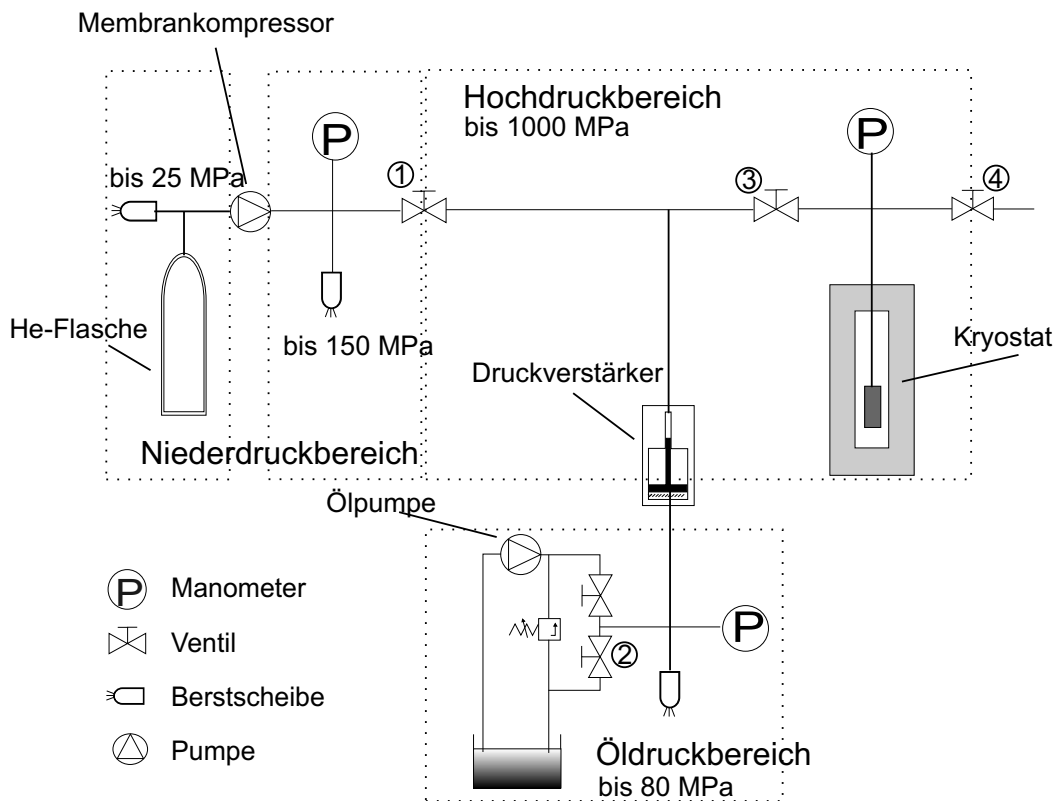


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Druckerzeugungssystems der Gasdruckapparatur, bei dem Heliumgas mit Hilfe eines Membrankompressors und eines Druckverstärkers komprimiert werden kann.

gungssystem und zum anderen das in einer Kupfer-Beryllium Druckzelle befindliche Spulensystem, mit dessen Hilfe die Übergangstemperatur zur Supraleitung bei verschiedenen Drücken bestimmt werden kann. Die Druckzelle befindet sich in einem Helium Durchflusskryostaten, der einen Temperaturbereich von ca. 7 K bis Raumtemperatur zugänglich macht, wobei die Temperatur mit Hilfe eines kalibrierten Cernox-Widerstandes gemessen wird, der sich zwar innerhalb der Druckzelle, aber ausserhalb des Hochdruckbereichs befindet.

3.1 Das Hochdrucksystem

In Abbildung 3.1 ist der schematische Aufbau des Systems zur Druckerzeugung dargestellt. Mit Hilfe eines Membrankompressors wird zunächst aus einer Heliumgasflasche entnommenes Gas im gesamten Drucksystem bis zu einem Druck von ca. 130 MPa komprimiert und anschließend der Niederdruckbereich abgekoppelt. Im Hochdruckbereich kann das Gas danach mit Hilfe eines Druckverstärkers bis zu einem Maximaldruck von 1 GPa komprimiert werden. Da bei einem so hohen Druck das gesamte Drucksystem sehr stark beansprucht wird, werden in der Praxis zumeist keine höheren Drücke angelegt als 0.6 GPa. Insbesondere die Lebensdauer der in Abbildung 3.2 dargestellten Kabeldurchführung, mit deren Hilfe die 4 Spulenzuleitungen aus dem Hochdruckbereich herausgeführt werden, wird dadurch wesentlich

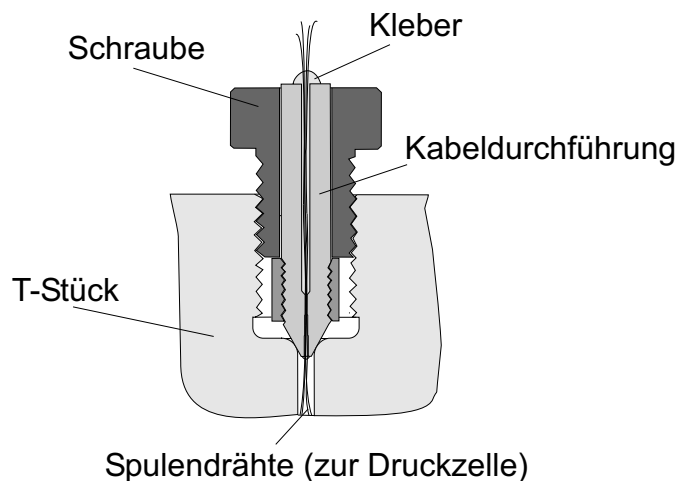


Abbildung 3.2: Die geklebte Kabeldurchführung, mit deren Hilfe die Spulendrähte aus dem Hochdruckbereich herausgeführt werden.

erhöht.

Die Druckbestimmung gestaltet sich bei der Gasdruckapparatur wesentlich einfacher als bei der in Kapitel 4 beschriebenen Anlage. Anhand der Widerstandsänderung eines kalibrierten Mangansensors, der sich bei Raumtemperatur ausserhalb des Kryostaten befindet, kann der Druck zu jedem Zeitpunkt der Messung sehr einfach berechnet werden.

3.2 T_c -Bestimmung

Dank der vergleichsweise großzügigen Platzverhältnisse in der Druckzelle (Abb. 3.3) ist auch die T_c -Bestimmung recht unproblematisch. Das gesamte Spulensystem hat eine Länge von 28 mm und einen Außendurchmesser von 7 mm. Es besteht aus einer Feldspule und einem Pickup-Spulensystem mit zwei gegensinnig gewickelten Pickup-Spulen, wobei die Erreger- und die Aufnehmerspulen auf getrennten Spulenkörpern gewickelt sind. Die Feldspule hat 1200 Windungen, die in 4 Lagen mit einem $60 \mu\text{m}$ starken Draht gewickelt wurden. Für die beiden Pickup-Spulen wurde ein dünnerer Draht mit einem Durchmesser von $30 \mu\text{m}$ verwendet, der in jeweils 12 Lagen aufgebracht wurde, wobei die Gesamtwindungszahl jeder Spule 2013 Windungen beträgt.

Dadurch, dass Feld- und Pickup-Spulen auf unterschiedlichen Spulenkörpern gewickelt sind, kann nach dem Wickeln sehr einfach ein Abgleich des Spulensystems vorgenommen werden, indem die Position der Pickup-Spulen in der Feldspule über ein Schraubgewinde leicht verändert wird. Dabei werden gezielt die Feldinhomogenitäten in den Randbereichen der Erregerspule ausgenutzt. In Abbildung 3.4a und

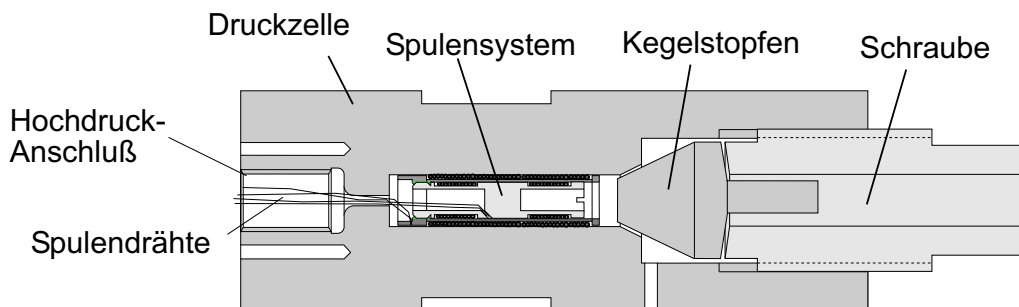


Abbildung 3.3: Die Kupfer-Beryllium Druckzelle mit Spulensystem.

b sind Original-Messdaten gezeigt, die mit dem beschriebenen Spulensystem aufgenommen wurden. Sowohl im Real- als auch im Imaginärteil des der 1. Harmonischen der ac-Suszeptibilität proportionalen Signals ist der Übergang zwischen Supraleitung und Normalleitung sehr gut zu erkennen. Nach einer Phasendrehung um 0.6° (die Drehung der Phase kann von Messung zu Messung geringfügig variieren) und Abzug jeweils einer Geraden ergeben sich die in Kurven von Abbildung 3.4c und d.

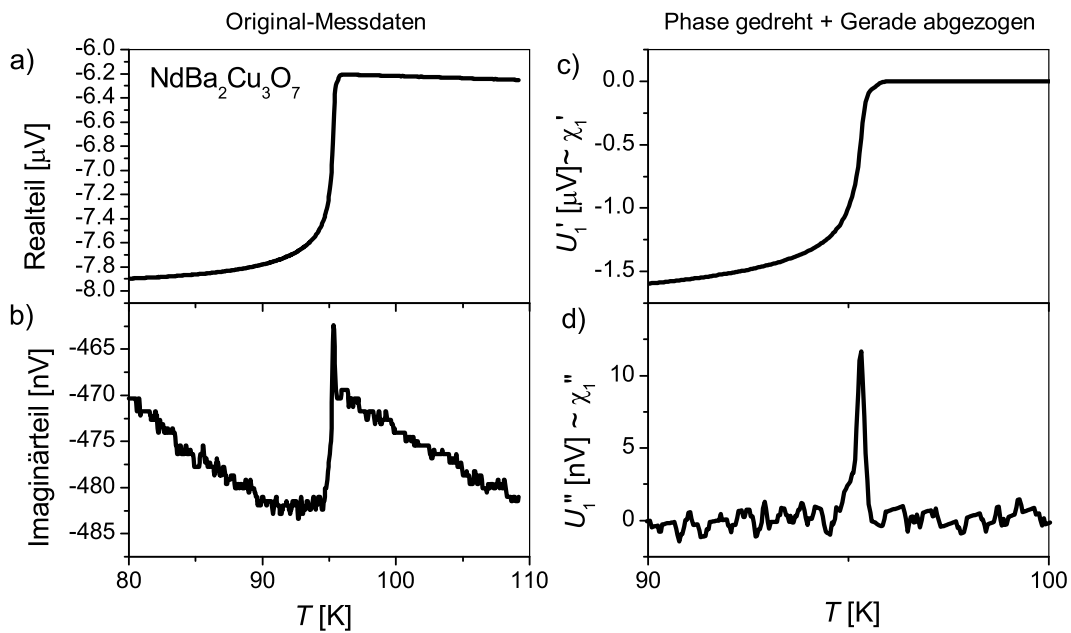


Abbildung 3.4: Real- und Imaginärteil der ac-Suszeptibilität von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bei Atmosphärendruck.

a, b) Original-Messdaten.

c, d) Bearbeitete Daten nach Phasendrehung um 0.6° und Abzug einer Geraden.

4 Apparatur zur Strukturuntersuchung und T_c -Bestimmung unter hohem Druck ($p \leq 12$ GPa)

Als Ergänzung zu der in Kapitel 3 beschriebenen Gasdruckapparatur wurde in der vorliegenden Arbeit auch eine Apparatur verwendet, mit der sowohl T_c -Messungen als auch Strukturuntersuchungen unter hohem quasi-hydrostatischem Druck bis ca. 12 GPa durchgeführt werden können. Effekte, wie das härter werden der Probe, die in der Gas-Druckapparatur vernachlässigbar sind, spielen bei höheren Drücken eine durchaus nicht zu vernachlässigende Rolle.

Das Kernstück dieser Anlage ist eine Diamantdruckzelle (Abb. 4.1), die nach Plänen von W. B. Holzapfel [46] gefertigt wurde. Bei dieser Diamantdruckzelle wird der Druck über eine Zangenmechanik erzeugt, die zwei gegenüberliegende Diamanten gegeneinander presst. Die Probe befindet sich dabei zusammen mit einem Druckübertragungsmedium zwischen den beiden Diamanten in der Bohrung eines sogenannten Gaskets. Das Gasket ist eine Metallscheibe aus Inconel, einer äußerst zähen und reißfesten, unmagnetischen Ni-Legierung mit einem Gehalt von ca. 77 % Ni, 15 % Cr und 8 % Fe, die die Probe daran hindert, dem Druck seitlich auszuweichen. Ein in

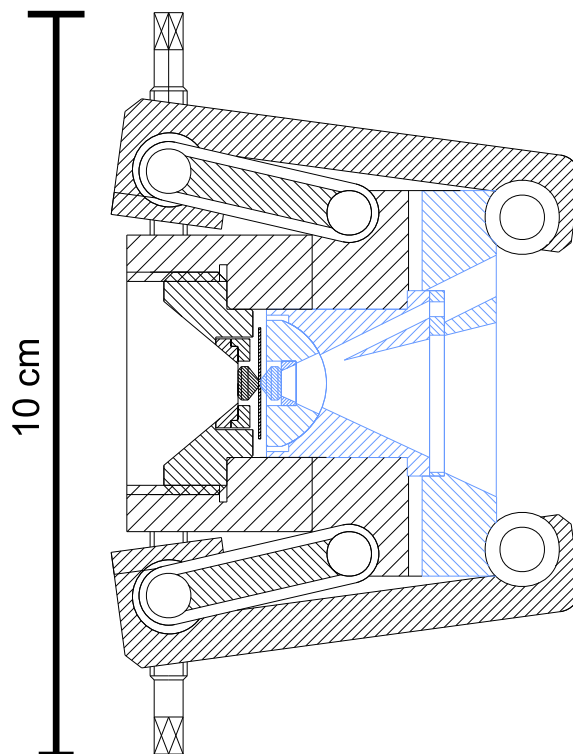


Abbildung 4.1: Schnitt durch die Diamantdruckzelle.

der Druckzelle integriertes und in Abschnitt 4.3 näher beschriebenes Spulensystem ermöglicht die Bestimmung der Übergangstemperatur zur Supraleitung bei verschiedenen Drücken.

Die Diamantdruckzelle wird während der Messung in einem Konti-Kryostaten der Firma Cryovac montiert, der Temperaturänderungen in einem Temperaturintervall von ca. 15 K - 310 K zulässt. Kryostat und Druckzelle sind so konstruiert, dass gebeugte Röntgenstrahlung in einem horizontalen Winkelbereich von $\pm 40^\circ$ zum einfallenden Strahl aus dem Kryostaten austreten kann.

Die Bestimmung des in der Druckzelle herrschenden Druckes kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Bei Verwendung von NaF oder NaCl als Druckmedium kann der Druck mit Hilfe von bekannten Zustandsgleichungen direkt aus der Verschiebung der Röntgenreflexe des Druckmediums berechnet werden.

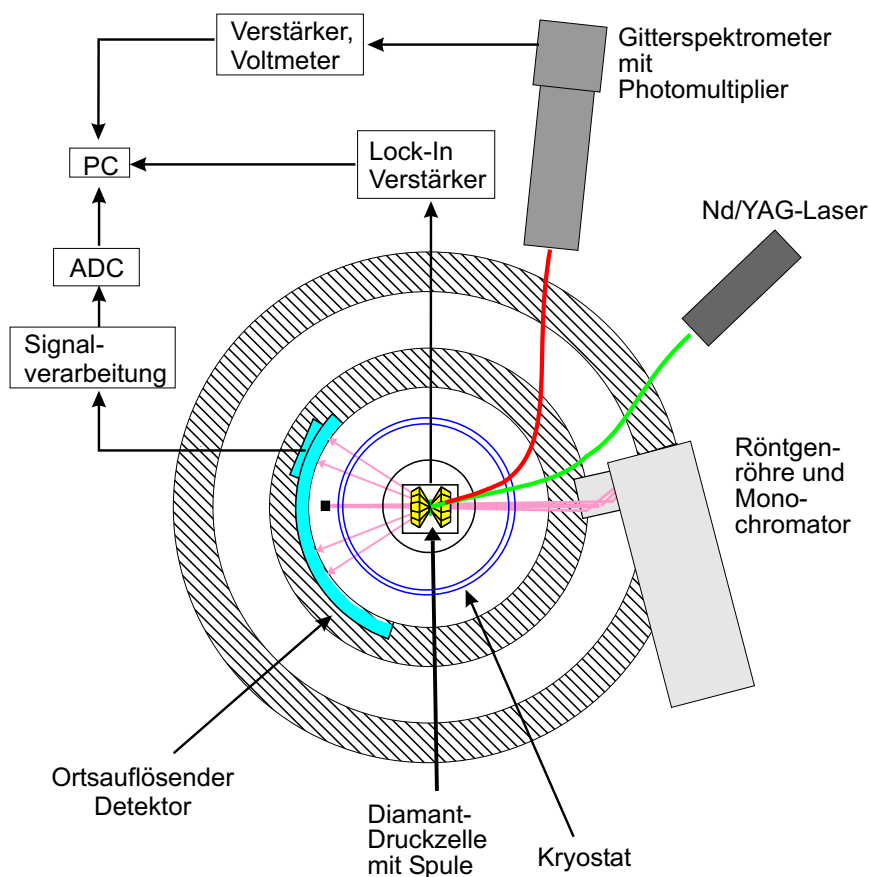


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Apparatur zur Strukturuntersuchung und T_c -Bestimmung unter Druck.

Eine von der Wahl des Druckmediums unabhängige Methode zur Druckbestimmung ist die Rubinfluoreszenzmethode, bei der der Druck aus der Verschiebung zweier Rubinfluoreszenzlinien berechnet werden kann. Im Folgenden wird eine genauere Beschreibung einzelner Meßmethoden und der dazugehörigen Geräte gegeben. Einen schematischen Überblick über den Aufbau der Apparatur gibt Abbildung 4.2.

4.1 Strukturuntersuchung

4.1.1 Allgemeines zur Röntgen-Strukturuntersuchung

Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ wird von den Ebenen eines Kristallgitters so reflektiert, dass Ein- und Ausfallwinkel gleich sind. Kohärent einfallende Röntgenstrahlen, die an parallelen, benachbarten Kristallebenen mit Abstand d_{hkl} ¹ reflektiert werden, interferieren dabei konstruktiv, wenn der Gangunterschied $\Delta\lambda$ der Strahlen gerade ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der eingestrahlichten Röntgenstrahlung beträgt. Daraus resultiert die Braggsche Bedingung für konstruktive Interferenz [47]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (4.1)$$

Gleichung 4.1 beschreibt nur die Winkel, unter denen konstruktive Interferenz auftritt, sagt jedoch nichts über die Intensität der zu erwartenden Reflexe aus. Diese hängt von der Kristallstruktur, dem Streuvermögen der Atome und außerdem auch noch von der Temperatur ab. Läßt man die Temperatur zunächst einmal außer Acht, so beträgt die Intensität eines Reflexes

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \quad (4.2)$$

wobei F_{hkl} der sogenannte Strukturfaktor ist ²:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi ni (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (4.3)$$

Der Strukturfaktor F_{hkl} wiederum ist die Summe der Produkte aus einem atomaren Streufaktor f_j und einem geometrischen Faktor $e^{2\pi ni (hx_j + ky_j + lz_j)}$. Der atomare Streufaktor trägt der Tatsache Rechnung, dass die Elektronen eines Atoms, an denen eine einfallende elektromagnetische Welle gestreut wird, nicht im Zentrum des Atoms sitzen, sondern räumlich um den Atomkern herum verteilt sind. Wenn \vec{G} ein Vektor des reziproken Gitters ist, \vec{R} der Ortsvektor vom Zentrum eines Basisatoms zu einem

¹ h, k, l : Millersche Indizes

² x_j, y_j, z_j : Koordinaten des j -ten Basisatoms in einem Bezugssystem, welches durch die primitiven Translationen \vec{a}_1, \vec{a}_2 und \vec{a}_3 gegeben ist.

Punkt in der Elektronenhülle und $n_j(\vec{R})$ die Verteilung der Elektronenzahldichte des j -ten Basisatoms um sein Zentrum herum, dann ergibt sich für f_j :

$$f_j = \int n_j(\vec{R}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} dV \quad (4.4)$$

Die Röntgen-Strukturuntersuchungen wurden in der vorliegenden Arbeit nach dem Debye-Scherrer-Verfahren durchgeführt, bei dem die Probe als feinkörniges Pulver vorliegt und von monochromatischer Röntgenstrahlung durchstrahlt wird. Bei angemessener Probenmenge und Feinkörnigkeit finden sich im Pulver für alle (hkl) -Ebenen kleine Körnchen, deren Orientierungen gerade so sind, dass die Beugungsbedingung 4.1 für eine Ebene erfüllt ist. Bei geringerer Probenmenge dreht man die Probe üblicherweise zur Verbesserung der Statistik. Dies ist in der vorliegenden Anlage jedoch nicht möglich, da die Probe von der Diamantdruckzelle umgeben ist. Die von Ebenen mit bestimmten (hkl) reflektierten Röntgenstrahlen liegen auf einem Kegelmantel um den Primärstrahl und bilden mit ihm den Öffnungswinkel $2\theta_{hkl}$. Mit Hilfe eines ortsauflösenden Detektors kann nun ein Röntgenspektrum aufgenommen werden, ohne dass dabei die Probe gedreht oder die Messanordnung verändert werden muß.

4.1.2 Röntgenanlage und Detektor

Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung wurde in der vorliegenden Arbeit eine Anlage der Firma „Rich. Seiffert und Co“ verwendet. Die Röntgenanlage des Typs „Iso-Debyeflex 3003“ bietet im Vergleich zu dem in vorangegangenen Arbeiten verwendeten Modell „Iso-Debyeflex 2002“ den Vorteil einer einfachen Ansteuerung über die serielle Schnittstelle. Über das Auslesen von Statusbytes können dabei sehr schnell Fehlfunktionen erkannt und gegebenenfalls vom Messprogramm abgefangen werden. Mit Hilfe einer 3000 Watt Mo-Röhre und eines Monochromators erhält man eine Mischung aus Mo- K_{α_1} und Mo- K_{α_2} Strahlung, wobei die Wellenlängen ($\lambda_{K_{\alpha_1}} = 0.709 \text{ \AA}$; $\lambda_{K_{\alpha_2}} = 0.714 \text{ \AA}$) so nah beieinander liegen, dass sie mit Hilfe des hier verwendeten Monochromators nicht ausreichend getrennt werden können. Da die Intensität der Mo- K_{α_1} Strahlung jedoch sehr viel höher ist als die der Mo- K_{α_2} Strahlung, wird die Messung dadurch kaum beeinträchtigt.

Detektiert wird die Röntgenstrahlung mit einem ortsauflösenden Detektor der Firma „Inel“. Der Detektor liegt auf einem Kreisbogen, in dessen Mittelpunkt sich die Probe befindet und erfasst einfallende Röntgenstrahlung in einen Winkelbereich von 120° . Dabei ionisiert die Röntgenstrahlung Kryptonatome in einem unter Druck stehenden Gasgemisch aus 85 % Krypton und 15 % Äthan ($p = 4.2 \text{ bar}$). Die dabei frei werdenden Elektronen werden zu einer aus einer gebogenen Metallschneide bestehenden Anode beschleunigt und ionisieren auf ihrem Weg weitere Kryptonatome.

Nach ihrem Auftreffen auf die Anode laufen die Elektronen zu beiden Enden des Detektors. Die vom Ort des Auftreffens abhängige Laufzeitdifferenz wird von der Detektorelektronik zunächst in ein proportionales analoges und dann in durch einen Analog/Digitalwandler in ein digitales Signal umgewandelt und mit Hilfe eines Vielkanalanalysators einem von etwa 8000 Kanälen zugeordnet. Um die Kanäle in Winkel umrechnen zu können, wird der Detektor vor jeder Spektromaufnahme neu kalibriert. Zur Kalibrierung wird der Detektor mit Hilfe eines Schrittmotors auf einem Goniometer von -48° bis $+48^\circ$ in Winkelschritten von 0.3° gedreht, und dabei der Kanal bestimmt, in dem der abgeschwächte Primärstrahl auftrifft. Auf diese Weise erhält man sehr einfach eine Zuordnung von Kanälen und Winkeln (Abb. 4.3).

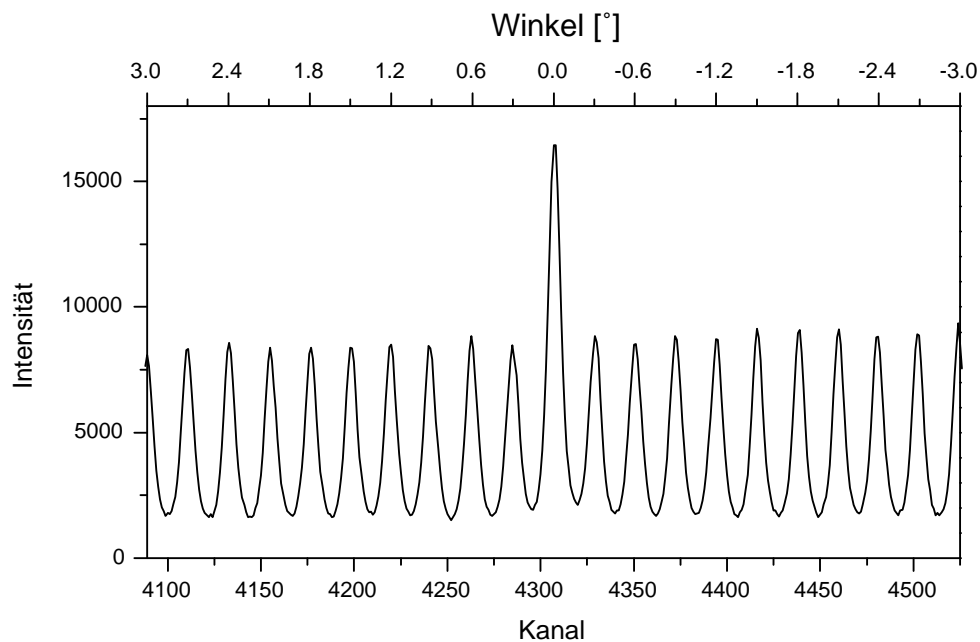


Abbildung 4.3: Röntgen-Eichspektrum, mit dessen Hilfe eine Zuordnung von Kanälen zu Winkeln vorgenommen wird. Jeder Peak wird separat aufgenommen, wobei der Detektor mit Hilfe eines Schrittmotors jeweils um 0.3° gedreht und der abgeschwächte, unreflektierte Primärstrahl detektiert wird. Um eine Identifizierung der Nulllage zu ermöglichen, wird der Peak bei 0° länger aufgenommen.

4.1.3 Auswertung der Röntgenspektren und Berechnung der Gitterparameter

Zur Auswertung der Röntgenspektren müssen den bei bestimmten Winkeln $2\theta_{hkl}$ auftretenden Röntgenpeaks die entsprechenden Millerschen Indizes (hkl) zugeordnet werden. Daher werden zunächst, entsprechend Abschnitt 4.1.1, die erwarteten Reflexlagen und -intensitäten für jede im Probenraum enthaltene Substanz berechnet. In dieser Arbeit wurde die Druckabhängigkeit der Gitterparameter von Substanzen untersucht, deren Struktur bei Atmosphärendruck genau bekannt ist. Daher wurden für die theoretischen Berechnungen Literaturwerte bzw. mit Hilfe von Neutronenstreuexperimenten bestimmte Gitterparameter und Atompositionen verwendet. In Abbildung 4.4 sind die für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, NaF und Inconel berechneten Reflexlagen und Intensitäten zusammen mit einem gemessenen Spektrum dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die gemessenen Reflexe bei etwas höheren Winkeln liegen, als die berechneten. Eine einfache Erklärung für dieses Phänomen liefert die Tatsache, dass die Berechnung mit Gitterparametern erfolgte, die bei Raumtempe-

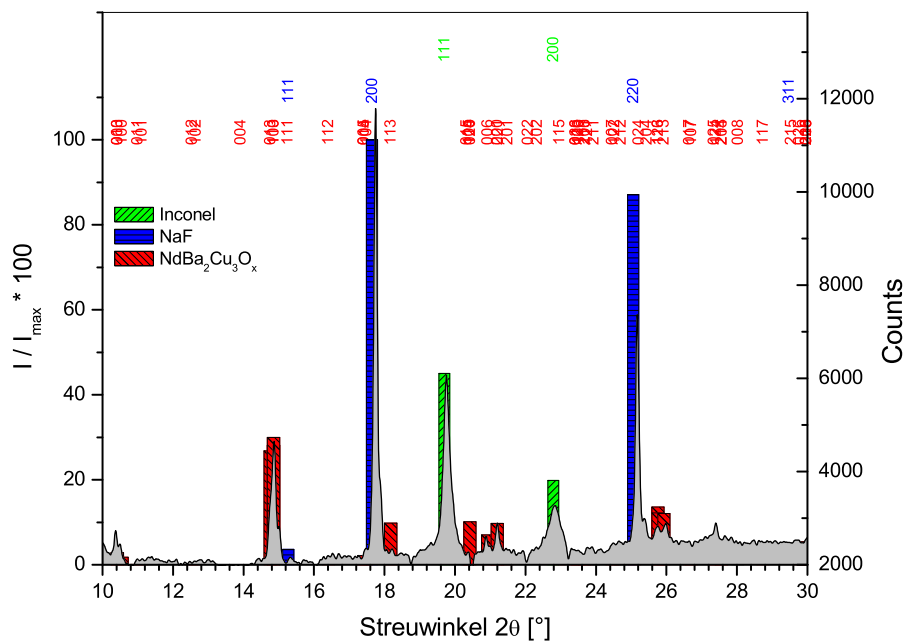


Abbildung 4.4: Vergleich von Reflexlagen, die für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, NaF und Inconel bei $T = 300$ K berechnet wurden, mit einem bei 95 K aufgenommenen Röntgen-Spektrum.

ratur bestimmt wurden, während das Spektrums bei einer Temperatur von 95 K aufgenommen wurde. Durch die geringere Temperatur kommt es zu einer Verringerung der Gitterparameter, wodurch sich die Reflexe zu höheren Winkeln verschieben. Trotz dieser kleinen Differenz zwischen berechneten und gemessenen Reflexlagen ist die Zuordnung der Millerschen Indizes auf diese Weise sehr einfach.

Für die Berechnung der Gitterparameter einer orthorhombischen Substanz mit ($a \neq b \neq c$) benötigt man die Winkellagen und damit nach Gleichung 4.1 die Ebenenabstände $d_{h_i k_i l_i}$ von drei Reflexen, die von nicht parallelen Ebenen stammen. Für die drei Reflexe erhält man mit

$$d_{h_i k_i l_i} = \left(\frac{h_i^2}{a^2} + \frac{k_i^2}{b^2} + \frac{l_i^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

ein System aus drei linear unabhängigen Gleichungen, aus dem man nun die Gitterparameter a , b und c berechnen kann. Für tetragonale Systeme ($a = b \neq c$) verringert sich die Zahl der zur Auswertung benötigten Reflexe auf zwei, bei kubischen Systemen ($a = b = c$) können die Gitterparameter aus der Lage eines einzigen Reflexes berechnet werden.

4.2 Druckbestimmung

Im Folgenden werden die beiden Methoden beschrieben, die in dieser Arbeit genutzt wurden, um den im Probenraum herrschenden Druck zu bestimmen. In Abschnitt 4.2.3 werden die beiden Methoden verglichen und Vor- und Nachteile erläutert.

4.2.1 Röntgenmethode

Von D. L. Decker wurde 1971 eine Zustandgleichung für NaCl, KCl und CsCl angegeben, und mit deren Hilfe die Verringerung des Kristallvolumens unter hydrostatischem Druck oberhalb von 0°C berechnet [48]. Im Jahr 1984 wurden diese Berechnungen von C. S. Menoni *et al.* [49] für NaCl und CsCl zu tiefen Temperaturen hin erweitert. Seither wurde insbesondere NaCl für Druckbestimmungen bis ca. 30 GPa bei verschiedenen Temperaturen als Druckstandard verwendet. Die Verringerung des Gittervolumens wird dabei mit Hilfe von Röntgen-Strukturuntersuchungen bestimmt.

Anhand der NaCl-Druckskala wurden auch andere Druckstandards kalibriert, wie z.B. die Verschiebung von Rubinfluoreszenzlinien, die bei der in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Rubinmethode zur Druckbestimmung genutzt wird.

J. Ecke untersuchte in seiner Diplomarbeit [50] bei verschiedenen Temperaturen die Verringerung des Gittervolumens von NaF unter Druck und ermittelte den Bulk-

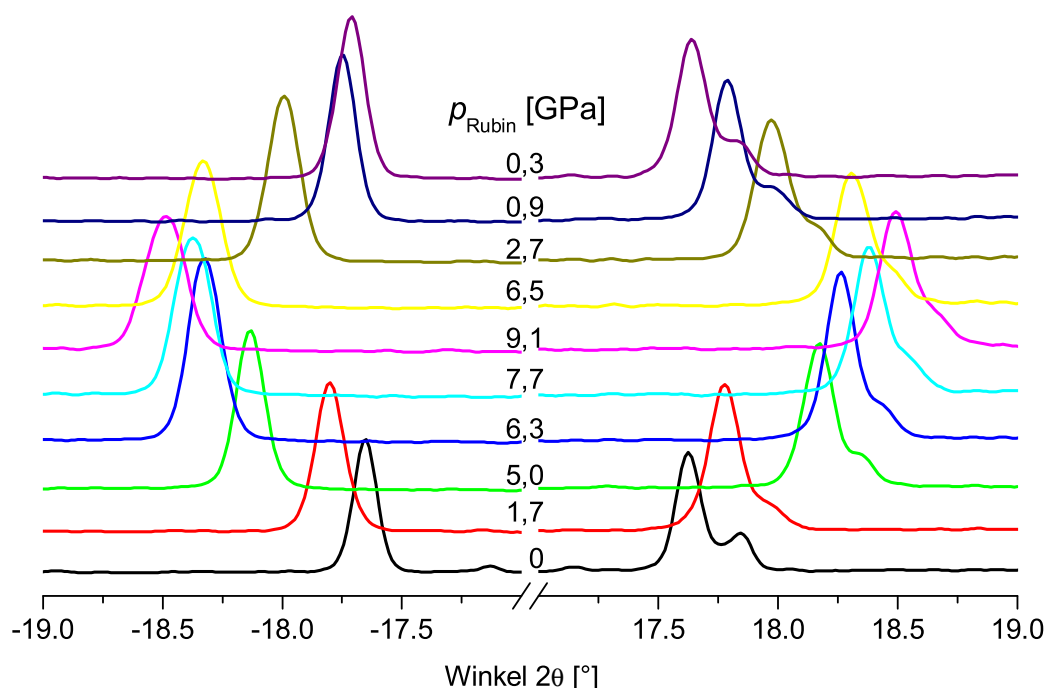


Abbildung 4.5: Verschiebung des NaF (200)-Reflexes unter Druck.

modul $B(p, T)$ ³ mit Hilfe der Birch-Gleichung, einer empirischen Zustandsgleichung, die den $p(V/V_0)$ -Zusammenhang beschreibt⁴.

Mit diesen Ergebnissen ist eine Verwendung von NaF als Druckübertragungsmedium und Druckstandard möglich. Dies bietet sich bei Strukturuntersuchungen an $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ an, da die zur Auswertung nutzbaren Röntgenreflexe des $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bei Verwendung des weicheren NaCl als Druckmedium schon bei geringen Drücken von den NaCl-Reflexen überdeckt werden. In Abb. 4.5 ist die Verschiebung der NaF (200)-Reflexe bei verschiedenen Drücken dargestellt, wobei der Druck in der Druckzelle zunächst erhöht und dann wieder erniedrigt wurde.⁵ Die Schulter, die bei den bei positiven Winkeln auftretenden Reflexen sichtbar ist, wird durch Mo- K_{α_2} Strahlung verursacht, deren Wellenlänge etwas höher ist als die der Mo- K_{α_1} -Strahlung.

³Der Bulkmodul ist definiert als $B(p) = -V(p) \frac{\partial p}{\partial V}$, wobei für die Zunahme des Bulkmoduls unter Druck in erster Näherung ein linearer Ansatz gemacht werden kann: $B(p) = B_0 + B'p$.

⁴Die Birch-Gleichung [51] gilt in einem Druckbereich, in dem $1 \geq V(p)/V(p=0) \geq 0.7$:

$$p(V) = \frac{3}{2}B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \cdot \left\{ 1 - \frac{3}{4}(4 - B') \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (4.6)$$

⁵Der Druck wurde hierbei mit der in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Rubinmethode bestimmt.

Bei negativen Winkeln ist die Winkeldifferenz der durch Mo- K_{α_1} und Mo- K_{α_2} verursachten Reflexe dagegen so klein, dass die beiden Reflexe nicht voneinander zu unterscheiden sind. Die Tatsache, dass die Winkeldifferenzen zwischen Reflexen der beiden Strahlungsarten bei positiven und bei negativen Winkeln unterschiedlich sind rührt daher, dass schon die aus dem Monochromator austretenden Strahlen aufgrund der unterschiedlichen Wellenlängen leicht divergierend auf die Probe auftreffen. Da der Nullwinkel bei der Eichung jedoch mit Hilfe der intensiveren Mo- K_{α_1} -Strahlung ermittelt wird, sind die Spektren der beiden Strahlungsarten gegeneinander verschoben.

4.2.2 Rubinmethode

Neben der Röntgenmethode wurde in der hier vorliegenden Arbeit auch die in Abschnitt 4.2.1 bereits erwähnte Rubinfluoreszenzmethode zur Druckbestimmung genutzt. Der rote Rubin besteht aus Al_2O_3 mit geringen Cr^{3+} -Verunreinigungen (typ. 0.05-0.5%), die einen Teil der Al^{3+} -Plätze besetzen. Aufgrund des größeren Ionenradius ist das Cr^{3+} -Ion jedoch leicht in c -Richtung verschoben, was eine Änderung der Kristallsymmetrie verursacht. Durch diese Symmetrieänderung kommt es zu einer Aufspaltung des angeregten ${}^2\text{E}$ -Niveaus (siehe Abb. 4.6). Beim Übergang von den beiden angeregten Niveaus in den Grundzustand wird Fluoreszenzlicht mit den Wellenlängen λ_{R_1} und λ_{R_2} abgestrahlt. Bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck betragen die Wellenlängen [53]

$$\lambda_{R_1} = 694.2 \text{ nm}, \quad (4.7)$$

$$\lambda_{R_2} = 692.8 \text{ nm}. \quad (4.8)$$

Unter Druck verschieben sich nun die Rubinlinien zu größeren Wellenlängen λ . Um

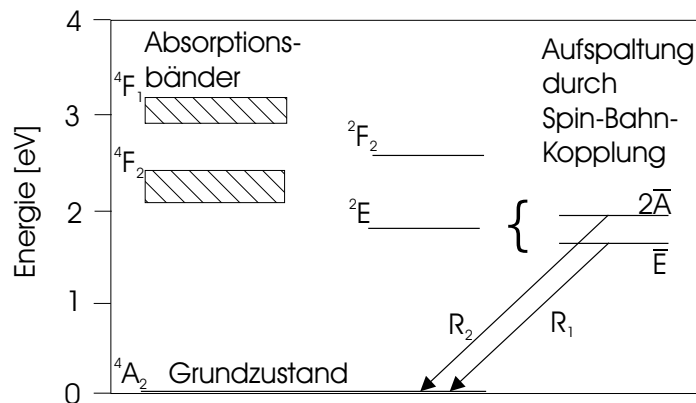


Abbildung 4.6: Termschema von Rubin nach [52]

den Zusammenhang zwischen Wellenlänge λ und Druck p bei 300 K zu bestimmen, wurde eine Messung mit NaF und Rubin durchgeführt, bei der sowohl die Rubinlinienverschiebungen analysiert, als auch der Druck mit Hilfe der Röntgenmethode aus der Reflexverschiebung des NaF bestimmt wurde. In Abbildung 4.7 ist diese Linienverschiebung unter Druck graphisch dargestellt. Für die Verschiebung der R_1 -Linie unter Druck ergab sich dabei folgende Abhängigkeit:

$$\lambda_{R_1}(p) = 694.2 \text{ nm} + 0.36 \text{ nm/GPa} \cdot p \quad (4.9)$$

Diese Abhängigkeit stimmt sehr gut mit den in [53] gegebenen Daten überein. Da in der hier vorliegenden Arbeit der Druck vorwiegend bei tiefen Temperaturen, genauer gesagt bei den T_c 's der zu untersuchenden Supraleiter, bestimmt werden sollte, musste auch die Temperaturabhängigkeit $\lambda(T)$ bei der Berechnung des Druckes ein-

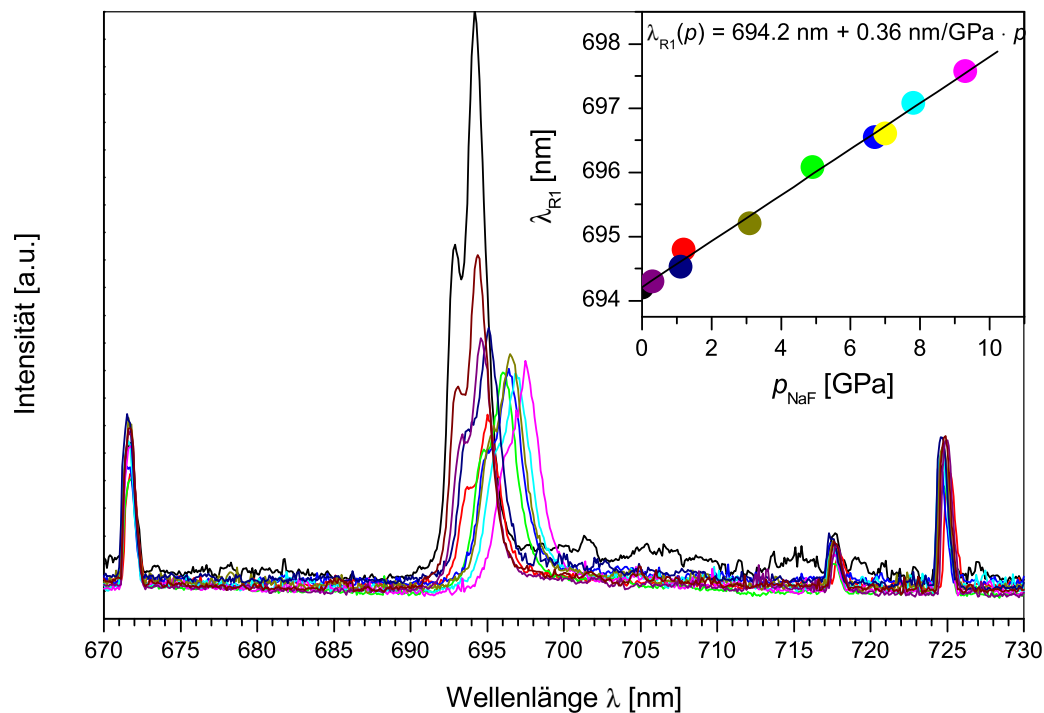


Abbildung 4.7: Rubinspektren bei verschiedenen Drücken ($T=300 \text{ K}$). Zusätzlich zu den Rubinlinien R_1 und R_2 sind Linien einer Neon-Eichlampe ($\lambda = 671.7 \text{ nm}$, $\lambda = 717.5 \text{ nm}$ und $\lambda = 724.5 \text{ nm}$) zu sehen, mit deren Hilfe das Spektrometer kalibriert wird. Im Nebenbild ist die Wellenlänge λ_{R_1} als Funktion des Druckes zu sehen.

bezogen werden. Dazu wurden Rubinspektren im Temperaturbereich von 25–300 K aufgenommen (siehe Abbildung 4.8). Es ist deutlich zu erkennen, dass die beiden Rubinlinien R_1 und R_2 mit abnehmender Temperatur nicht nur zu kleineren Wellenlängen verschieben, sondern aufgrund der schwächer werdenden thermischen Verschmierung immer schärfer werden. Im Nebenbild von Abbildung 4.8 sind die temperaturabhängigen Verschiebungen der R_1 - und der R_2 -Linie zusammen mit Literaturdaten [54, 55, 56] dargestellt. Die in dieser Arbeit bestimmten Daten stimmen recht gut mit den Literaturwerten überein. Zu tiefen Temperaturen hin liegen die Daten von Adams *et al.* ca. 0.1 nm höher als die in dieser Arbeit gefundenen Werte. Dies könnte eventuell mit lokalen Aufheizeffekten an deren Probe erklärt werden.

An dieser Stelle sollten die Satellitenpeaks bei ungefähr 701 nm und 704 nm, die in Abbildung 4.8 insbesondere bei tiefen Temperaturen auftreten, nicht unerwähnt bleiben. Sie werden in [57] durch die Anregung von Schwingungszuständen

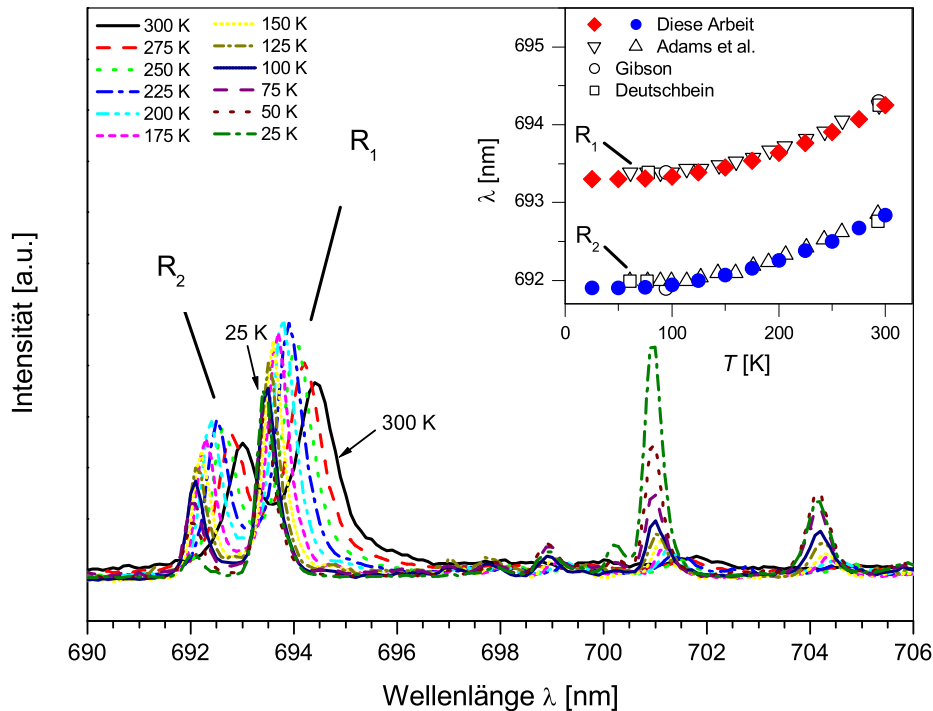


Abbildung 4.8: Temperaturabhängige Verschiebung der Rubinlinien bei Atmosphärendruck. Im Nebenbild sind λ_{R_1} und λ_{R_2} aus der hier vorliegenden Arbeit und aus Arbeiten von Adams *et al.* [54], Deutschbein *et al.* [55] und Gibson *et al.* [56] als Funktion der Temperatur aufgetragen.

benachbarter Cr^{3+} -Ionen erklärt.

Um nun sowohl der Druck- als auch der Temperaturabhängigkeit der Rubinlinienlage Rechnung zu tragen, wurde eine von J. Ecke nach aufwendigeren Untersuchungen erhaltene Abhängigkeit zur Druckbestimmung genutzt [50]:

$$p = \left(2.641 \frac{\text{GPa}}{\text{nm}} + 3.5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{GPa}}{\text{nm} \cdot \text{K}} \cdot T \right) \cdot (\lambda(p) - \lambda(p = 0)) \quad (4.10)$$

Obwohl die Rubinmethode zur Druckbestimmung bereits von J. Ecke in die hier verwendete Hochdruckapparatur integriert worden war, mussten in dieser Arbeit zunächst einige Komponenten erneuert und das Messprogramm erweitert werden. Insbesondere wurde der bisher genutzte, wassergekühlte Argon-Ionenlaser durch einen frequenzverdoppelten Nd-YAG-Laser ersetzt. Dieser ist nicht nur einfacher handhabbar und im Betrieb wesentlich kostengünstiger als der Argon-Ionenlaser, sondern auch besser an das Absorptionsspektrum des Rubins angepasst. Abbildung 4.9 zeigt die Lagen von verschiedenen Laserlinien im Absorptionsspektrum des Rubins. Sowohl die 488 nm als auch die 514 nm-Linie des früher verwendeten Argon-Ionenlasers lie-

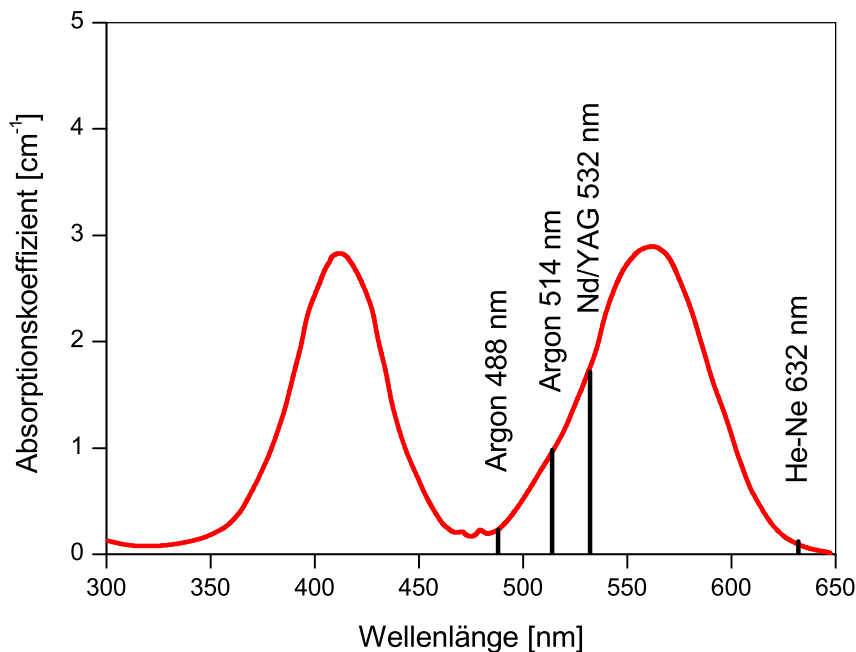


Abbildung 4.9: Absorptionsspektrum von Rubin nach [52]. Zusätzlich sind die Linien von gebräuchlichen Lasern in diesem Wellenlängenbereich eingetragen.

gen deutlich schlechter als die Linie des frequenzverdoppelten Nd/YAG-Lasers, der grünes Licht mit einer Wellenlänge von 532 nm liefert. Bei gleicher Intensität der Fluoreszenzlinien kann mit dem Nd/YAG-Laser durch die bessere Lage im Absorptionsspektrum weniger Laserlicht eingestrahlt werden. Dadurch wird nicht nur der Lichtleiter geschont, mit dem das Laserlicht aufgrund des fehlenden direkten optischen Zuganges in den Kryostaten eingekoppelt wird, sondern auch die Erwärmung des gesamten Proberaumes durch die eingestrahlte Leistung verringert.

Für die Aufnahme des Rubinpektrums wird das Laserlicht des Nd/YAG-Lasers über einen Kunststofflichtleiter (Firma Schöly, Typ 1020 top) in den Kryostaten und die Druckzelle eingekoppelt. Durch einen der Druckdiamanten wird der Probenraum, in dem sich die Probe, das Druckmedium und einige kleine Rubinstückchen befinden, bestrahlt und die Rubinfluoreszenz angeregt. Das Rubinfluoreszenzlicht wird über einen zweiten Lichtleiter des selben Typs aus dem Kryostaten ausgekoppelt und über eine optische Bank auf ein Gitterspektrometer (Jobin-Yvon, H20 VIS; Strichgitter: 1200 Striche/nm) abgebildet. Neben einer Sammellinse enthält die optische Bank ein Filter (Schott RG 630), welche das intensive grüne Laserlicht herausfiltert, das zusammen mit dem Fluoreszenzlicht aus dem Kryostaten ausgekoppelt wird. Mit Hilfe eines Schrittmotors kann das Gitter nun so gedreht werden, dass der gewünschte Spektralbereich in 0.1 nm-Schritten untersucht werden kann. Dabei wird bei jedem Schritt die der Intensität des Fluoreszenzlichtes proportionale Ausgangsspannung eines an das Spektrometer angeschlossenen Photomultipliers (Hamamatsu R928) zunächst verstärkt, gemessen und dann zum PC transferiert.

Da mit dem Schrittmotor, der das Gitter des Spektrometers dreht, nur relative Wellenlängenänderungen erfasst werden können (in 0.1 nm Schritten), werden bei jeder Aufnahme eines Rubinpektrums zwei Eichlinien einer Neon-Eichlampe in das Spektrum eingeblendet (siehe auch Abbildung 4.7). Die Eichlampen befinden sich bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck außerhalb des Kryostaten, so dass die Emission immer bei denselben Wellenlängen stattfindet. Bei der Auswertung eines Rubinpektrums kann nun zur Bestimmung der Wellenlängen der Rubinfluoreszenzlinien sehr einfach zwischen den beiden Neon-Eichlinien interpoliert werden.

Mit der Rubinfluoreszenzmethode ist neben der Röntgenmethode eine zweite Methode zur Druckbestimmung vorhanden. In Abschnitt 4.2.3 sollen nun die beiden Methoden verglichen und Vorteile der Rubinmethode geschildert werden.

4.2.3 Vergleich von Röntgen- und Rubinmethode

Sowohl die Röntgen- als auch die Rubinmethode zur Druckbestimmung basieren auf der von D. L. Decker [48] veröffentlichten Zustandsgleichung für NaCl und sind daher zunächst einmal von der Richtigkeit dieser Zustandsgleichung abhängig. Die größten Unsicherheiten, die mit der Deckerschen Zustandsgleichung einhergehen, kommen

durch die Fehler bei der experimentellen Bestimmung verschiedener benötigter Parameter. Bis zu Drücken von 20 GPa ist der dadurch entstehende Fehler maximal 2.4 % [48]. Die weiteren Kalibrierungen, die nötig sind, um andere Materialien wie Rubin und NaF als Druckstandard verwenden zu können, führen zu weiteren systematischen Fehlern bei der Bestimmung des exakten Druckes. Der Gesamtfehler bei der Druckbestimmung liegt also bei beiden Methoden in der Größenordnung von einigen Prozent. In Abbildung 4.10 ist ein direkter Vergleich von Druckwerten zu sehen, die mit der Röntgen- bzw. Rubinmethode bestimmt wurden.

Die Rubinmethode bietet gegenüber der Röntgenmethode mehrere Vorteile, insbesondere dann, wenn auf Strukturuntersuchungen komplett verzichtet werden kann. So liegen typische Zeiten für die Detektoreichung und Aufnahme eines Röntgenspektrums bei ca. 20 Stunden, während ein Rubinspektrum in wenigen Minuten aufgenommen werden kann. Bei der Röntgenmethode besteht außerdem das Problem, dass sich die Reflexe des Druckstandards häufig mit Reflexen der eigentlichen Probe überlagern, was nicht nur die Druckbestimmung sondern auch die Auswertung der Probenreflexe erheblich erschwert.

Prinzipiell ist mit der Rubinmethode zur Druckbestimmung auch der Einsatz eines flüssigen Druckmediums möglich, worauf in der vorliegenden Arbeit aber aufgrund der ungünstigen Geometrie der Druckzelle verzichtet werden musste.

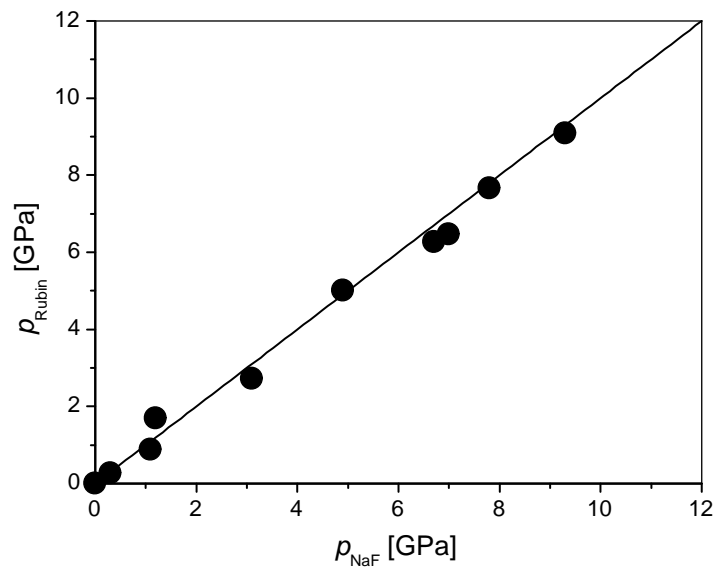


Abbildung 4.10: Vergleich der Drücke, die mit der Röntgenmethode p_{NaF} und Rubinmethode p_{Rubin} bestimmt wurden.

4.3 T_c -Bestimmung

In der Literatur findet man vorwiegend zwei Methoden, mit deren Hilfe in einer Diamantdruckzelle die Übergangstemperatur einer Probe zur Supraleitung bestimmt werden kann, nämlich Widerstands- und ac-Suszeptibilitätsmessungen. Die resistive Methode hat eine sehr hohe Ausfallrate, da die verwendeten Zuleitungen zwischen den Diamanten geführt werden müssen und unter Druck massiv gequetscht und verformt werden. Abrisse und Kurzschlüsse sind in der Regel die Folge. Die induktive Methode bietet den großen Vorteil, dass auf die direkte Kontaktierung der Probe verzichtet werden kann, was z. B. bei Messungen an Pulverproben zwingend ist (siehe Abbildung 4.11).

Die für ac-Suszeptibilitätsmessungen nötigen Komponenten wurden bereits von F. Hornung [58] in die Apparatur integriert, insbesondere wurde von ihm ein Spulensystem entwickelt, das an die engen Platzverhältnisse in der Druckzelle angepasst und deshalb entsprechend klein ist.

Nicht nur die unzureichenden Platzverhältnisse stellen hohe Anforderungen an das Spulensystem, sondern auch die geringen Probenmengen, die bei Messungen in Diamantdruckzellen verwendet werden können, und der durch die Geometrie bedingte geringe Füllgrad des Spulensystems (siehe Abb. 4.12). Vor dem Anlegen des Druckes, d. h. solange das Gasket noch nicht deformiert ist, hat der Probenraum einen Durchmesser von ca. 0,5 mm und eine Höhe von 0,2 mm. In diesem Probenraum befindet sich nun der zu untersuchende Supraleiter ($m \leq 100 \mu\text{g}$),

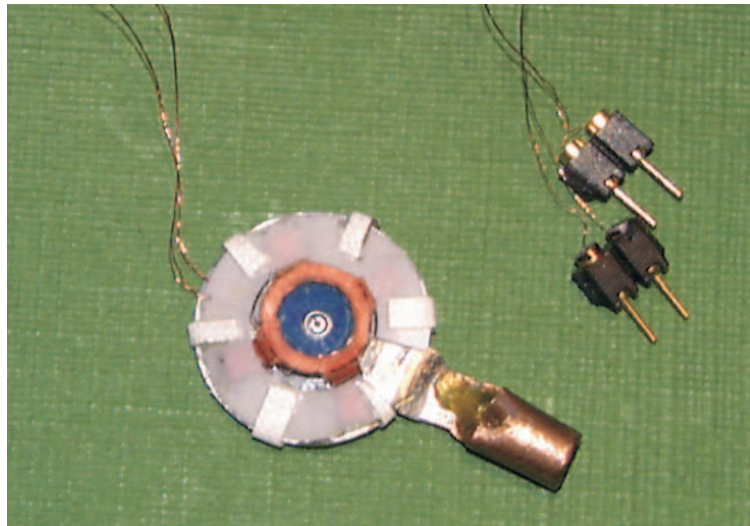


Abbildung 4.11: Auf einem Gasket montiertes Spulensystem (vgl. dazu auch die schematische Darstellung in Abb. 4.12). Das am Gasket angelötete Kupferröhrchen dient als Halterung für den Temperatur-Sensor.

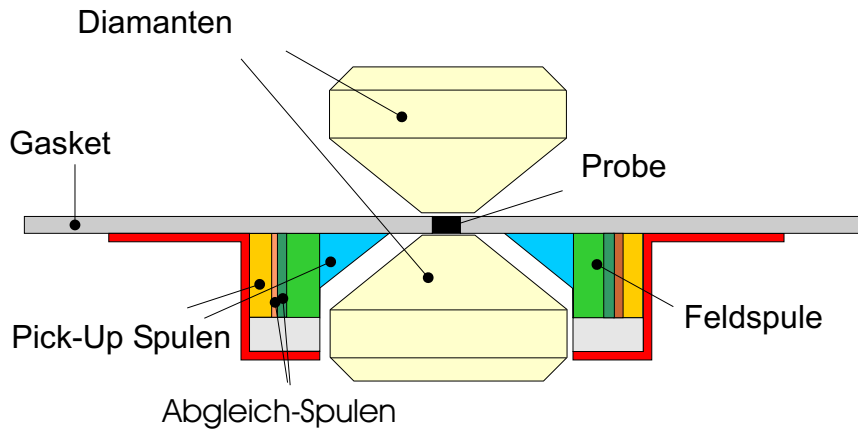


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung des Spulensystems mit Gasket und Probe, sowie der Positionierung auf dem Diamanten.

das Druckmedium und eventuell einige Rubinstückchen zur Druckbestimmung. Um bei solch einer geringen Probenmenge noch ein akzeptables Signal:Untergrund-Verhältnis zu erhalten, muss das Pickup-Spulensystem gut abgeglichen und die Probe möglichst nah an einer der Pickup-Spulen sein. Da das gesamte Spulensystem freitragend ist, d. h. die Wicklungen direkt während der Herstellung verklebt werden, ist ein nachträglicher Abgleich der gegeneinander geschalteten Pickup-Spulen nicht möglich. Daher wurde mit einem von K. Grube geschriebenen Programm bei vorgegebener äußerer Geometrie und Drahtstärke zunächst einmal die optimale Spulenkongfiguration (Windungszahlen, Anordnung von Feld- und Pickup-Spulen) zur Erzielung eines möglichst großen Signal:Untergrund-Verhältnisses berechnet und das Spulensystem dementsprechend gewickelt.

Im Gegensatz zu der von F. Hornung gewählten Spulenanordnung, bei der sich die Feldspule außerhalb der beiden Pickup-Spulen befindet (Abb. 4.14 a), wurde in dieser Arbeit eine Geometrie gewählt, bei der die Feldspule zwischen den beiden Pickup-Spulen plaziert ist (Abb. 4.14 b). In Abbildung 4.13a und 4.13b sind die Originaldaten von T_c -Messungen abgebildet, die mit einem solchen Spulensystem detektiert wurden. Die Position des Überganges ist bereits ohne aufwendige Bearbeitung der Rohdaten gut zu erkennen. Zur Endauswertung der Daten wurde hier lediglich eine Phasenkorrektur um 8° durchgeführt und ein linearer Untergrund abgezogen (Abb. 4.13c und 4.13d). Die Phasenkorrektur ist nötig, da es durch „parasitäre“ Kapazitäten und Induktivitäten im Pickup-Spulenkreis zu einer Phasenverschiebung zwischen Erregersignal und induziertem Signal kommen kann. Der Korrekturwinkel wird mit Hilfe des Imaginärteils $U_1''(T)$ des Messsignals ermittelt.

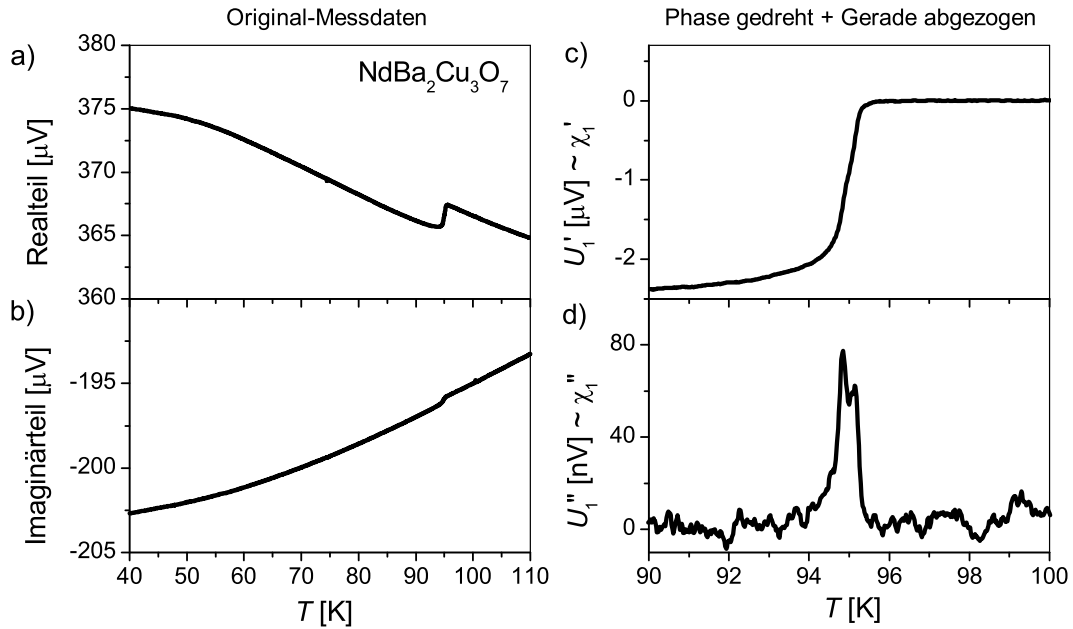


Abbildung 4.13: T_c -Messung, die an der gleichen Pulverprobe wie in Abbildung 3.4 jedoch mit einem Bruchteil der Probenmenge durchgeführt wurde.

a, b) Original-Messdaten.

c, d) Bearbeitete Daten nach Phasendrehung um 8° und Abzug einer Geraden.

Dabei wird die Phase so lange gedreht, bis das Signal ober- und unterhalb des Verlustpeaks im Imaginärteil den gleichen Wert hat (siehe dazu auch [42]).

Trotz neuer Spulenanordnung beträgt die Sprunghöhe im Realteil von χ_1' weniger als 1 % des gesamten gemessenen Signals, wobei der Untergrund nicht nur temperaturabhängig ist, sondern sich durch die Verformung des Gaskets von Druck zu Druck zusätzlich ändert. Dadurch ist man gezwungen, den Lock-In Verstärker in einem sehr großen Messbereich zu betreiben, was die Auflösung natürlich verschlechtert.

Für eine bessere Kompensation bei gleicher Spulengeometrie, wurde ein weiteres Spulensystem konstruiert. Dieses enthält zusätzlich zur Feldspule mit 610 Windungen und den beiden Pickup-Spulen (P_1 : 155 Windungen, P_2 : 295 Windungen) zwei Kompensationsspulen mit 5 bzw. 15 Windungen (Abb. 4.14 c), die beliebig mit den anderen Spulen in Reihe geschaltet werden können. Nach dem Wickeln und Verkleben des Spulensystems wurden einige Tests mit verschiedenen Spulen-Konfigurationen, d. h. unterschiedlich geschalteten Spulen durchgeführt.

Hierzu wurde das Spulensystem zusammen mit einem Gasket, dem Diamantsitz und einer einkristallinen Probe in flüssigem Stickstoff zunächst auf 77 K abgekühlt

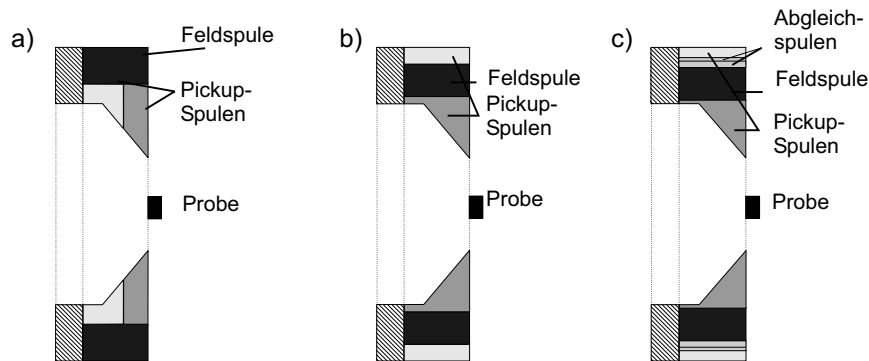


Abbildung 4.14:

- a) Konfiguration des in [58] benutzten Spulensystems, bei dem die Feldspule ausserhalb der beiden Pickup-Spulen lag.
- b) Spulensystem, bei dem die Feldspule zwischen den beiden Pickup-Spulen liegt. Mit dieser Konfiguration wurden die in Abb. 4.13 gezeigten Daten aufgenommen.
- c) Spulensystem, mit dem ein Abgleich der beiden Pickup-Spulen zur Minimierung des Untergrundes möglich ist.

und eine Suszeptibilitätsmessung durchgeführt. Die Sprunghöhe des Realteils am T_c -Übergang betrug bei allen Spulenkongfigurationen ca. $5 \mu V$.

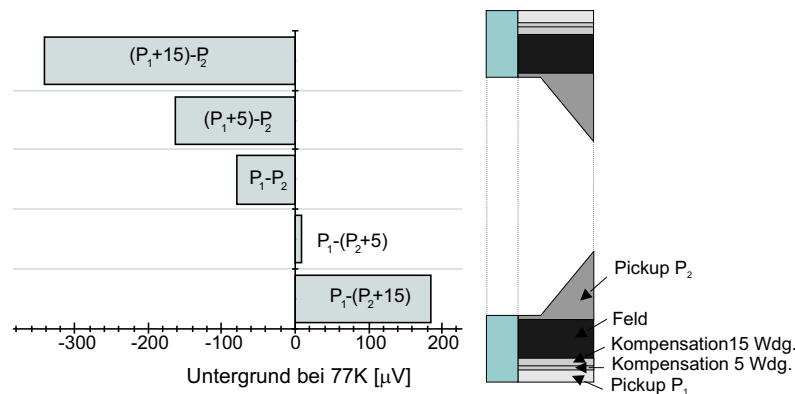


Abbildung 4.15: Untergrundsignale, die in Spulentests mit verschiedenen Spulenkongfigurationen bei 77 K ermittelt wurden. In den Darstellungen der einzelnen Konfigurationen geben die Vorzeichen jeweils die Stromrichtung in der betreffenden Spule an. So bedeutet z. B. $P_1 - (P_2 + 5)$, dass die Pickup-Spulen P_1 und P_2 mit der Kompensationsspule mit 5 Windungen in Reihe geschaltet werden, wobei die Stromrichtung in P_1 entgegengesetzt zur Stromrichtung in den beiden anderen Spulen ist.

In Abbildung 4.15 ist der Untergrund bei 77 K von fünf verschiedenen Spulenkonfigurationen dargestellt, bei denen jeweils eine oder keine der beiden Kompensationsspulen verwendet wurde. Ohne Kompensationsspule beträgt der Untergrund $-78,5 \mu\text{V}$. Wird eine der Abgleichspulen mit 5 oder 15 Windungen dazugeschaltet, so ändert sich der Untergrund je nach Stromrichtung um ca. $\pm 17 \mu\text{V}/\text{Windung}$. Beim Hinzuschalten der kleinen Abgleichspule mit 5 Windungen zur Pickup-Spule P_2 konnte das Untergrundsignal auf $8,5 \mu\text{V}$ reduziert werden. Nun war es möglich, den Lock-In-Verstärker in einer hohen Auflösung zu betreiben.

5 Die Proben

5.1 Herstellung

Die in dieser Arbeit untersuchten $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ - und $RBa_2(Cu_{1-z}Zn_z)O_x$ -Einkristalle mit ($R=Y,Nd$) wurden von M. Kläser an der Universität Karlsruhe, bzw. von Th. Wolf am Forschungszentrum Karlsruhe hergestellt.

Die zur Herstellung der Einkristalle verwendeten Ausgangs- und Tiegelmateriale sowie die Züchtungsbedingungen müssen für jede gewünschte Zusammensetzung separat gewählt werden, um Fehlbesetzungen oder die Entstehung von Phasen mit falscher Stöchiometrie zu vermeiden.

Gewöhnlich wurden für die Herstellung der $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ -Proben Ausgangsmaterialien wie Y_2O_3 (bzw. Nd_2O_3), BaO ($BaCO_3$), CuO und CaO ($CaCO_3$) verwendet. Unterschiedliche Kalzium-Dotierungen (y) wurden durch Variation der Einwaage der Ausgangsmaterialien erzielt, wobei sich zeigte, dass es bei großen Ca-Gehalten $y \geq 0.2$ sehr leicht zu einer Besetzung des Bariumplatzes durch Kalzium kommen kann. Weitgehend vermieden werden kann eine solche Fehlbesetzung durch Züchtung der Proben bei geeigneten Sauerstoffpartialdrücken.

Im Vergleich zur Herstellung von $YBa_2Cu_3O_x$ -Einkristallen mit 1:2:3-Stöchiometrie ist die Herstellung von reinen $NdBa_2Cu_3O_x$ -Einkristallen schwierig. Für die Züchtung können zum Beispiel nicht die für die $YBa_2Cu_3O_x$ -Herstellung gebräuchlichen Tiegel aus Yttrium stabilisiertem ZrO_2 (YSZ) verwendet werden, da diese Tiegel während der Züchtung sehr leicht korrodieren und dabei Yttrium freisetzen. Das so in die Schmelze gelangte Yttrium wird während des Wachstums in die $NdBa_2Cu_3O_x$ -Kristalle eingebaut, so dass $Nd_{1-m}Y_mBa_2Cu_3O_x$ -Proben mit Nd/Y-Fehlbesetzungen im Prozentbereich entstehen können. Die T_c - und Druckeffektwerte dT_c/dp einer Kristallcharge mit einer Nd/Y-Fehlbesetzung von ca. 7 % (W133), die in der Diplomarbeit von K. - P. Weiss systematisch untersucht wurde [45], zeigten im Vergleich zu Y-freien $NdBa_2Cu_3O_x$ -Proben geringe Verschiebungen in Richtung der Werte von $YBa_2Cu_3O_x$ -Proben (siehe auch Kapitel 6). Die in der hier vorliegenden Arbeit untersuchten, undotierten $NdBa_2Cu_3O_x$ -Einkristalle der Charge W155 wurden in $BaZrO_3$ -Tiegeln gezogen, die den großen Vorteil haben, dass sie nicht korrodieren und daher auch nicht zur Verunreinigungen der Kristalle führen. Da die im Handel erhältlichen $BaZrO_3$ -Tiegel jedoch nicht sehr dicht gesintert sind und die Schmelze nach einiger Zeit durch den Tiegel sickert, ist die Züchtungsdauer begrenzt, was zur Folge hat, dass die Kristalle dieser Charge sehr klein sind (typischerweise $a \cdot b \cdot c \leq 1 \text{ mm}^3$). Die in dieser Arbeit untersuchten $Nd_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ - und $NdBa_2(Cu_{1-z}Zn_z)_3O_x$ -Einkristalle wurden in YSZ-Tiegeln gezogen, so dass eine leichte Verunreinigung mit Yttrium nicht ausgeschlossen werden kann. Da jedoch der Einfluss der Kalzium bzw. Zinkdotierung auf T_c und dT_c/dp sehr viel größer ist als der Einfluss der Nd/Y-Fehlbesetzung, wird diese im Folgenden nicht mehr erwähnt werden.

Ein weiteres Problem bei der Herstellung von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen entsteht durch den vergleichsweise großen Radius des Nd^{3+} -Ions. Während in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ üblicherweise keine Fehlbesetzungen des Yttrium- bzw. Bariumplatzes auftreten, kann es bei $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sehr leicht dazu kommen, dass Neodym-Ionen den Bariumplatz besetzen, so dass Kristalle der Zusammensetzung $\text{Nd}_{1+n}\text{Ba}_{2-n}\text{Cu}_3\text{O}_x$ wachsen. Eine solche Nd/Ba-Fehlbesetzung hat einen entscheidenden Einfluss auf die Übergangstemperatur zur Supraleitung, da durch das Ersetzen des Ba^{2+} durch Nd^{3+} die Lochkonzentration in der Einheitszelle verringert wird [59, 60, 61]. Werden $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalle, wie die in dieser Arbeit verwendeten, unter reduziertem Sauerstoffpartialdruck gezüchtet, kann eine Nd/Ba-Fehlbesetzung jedoch weitgehend vermieden werden.

5.2 Charakterisierung

Um den Einfluss von Fremdphasen oder Verunreinigungen der Proben auf die Messergebnisse einschätzen zu können, ist eine Charakterisierung der Proben sehr wichtig. Die Analyse der in unserer Arbeitsgruppe untersuchten Proben wurde von B. Obst mit hochauflösender EDX (Energiedispersive Röntgenanalyse) und von P. Schweiss mit Hilfe von Strukturanalysen mit Einkristall Neutronenbeugung am Vierkreisdiffraktometer 5C₂ am Reaktor Orphée, CEA-Saclay [62] vorgenommen. Während die EDX-Analyse eher eine punktuelle Analysemethode ist, mit deren Hilfe kleine Proben oder auch nur Teilbereiche einer Probe untersucht werden können, liefert die Neutronenstreuung integrale Ergebnisse. Aufgrund der unterschiedlichen Sensitivität beider Analysemethoden für verschiedene Fragestellungen ergänzen sich die beiden Methoden sehr gut, so dass z.B. quantitative Aussagen über Stöchiometrie, Dotierungsgrad (z. B. Zink oder Kalziumgehalt), die Menge an Verunreinigungen oder den Besetzungsgrad verschiedener Plätze in der Einheitszelle gemacht werden können. Des Weiteren können mit Hilfe der Neutronenstreudaten Gitterparameter und Atompositionen bestimmt werden, so dass ein Vergleich des Einflusses von Strukturänderungen durch chemische Dotierung und hydrostatischen Druck auf die supraleitenden Eigenschaften möglich ist.

5.3 Sauerstoffbeladung

Eine einfache Möglichkeit, die Ladungsträgerkonzentration in einzelnen $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben zu verändern, ist die Variation des Sauerstoffgehaltes x . Dazu wurden die Proben bei unterschiedlichen Temperaturen und Sauerstoffatmosphären in Rohröfen getempert. In Abbildung 5.1 sind Beladungsisobaren für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ dargestellt, mit deren Hilfe die für einen bestimmten Beladungszustand nötigen Drücke und Temperaturen ermittelt werden können. Dabei ist sehr deutlich

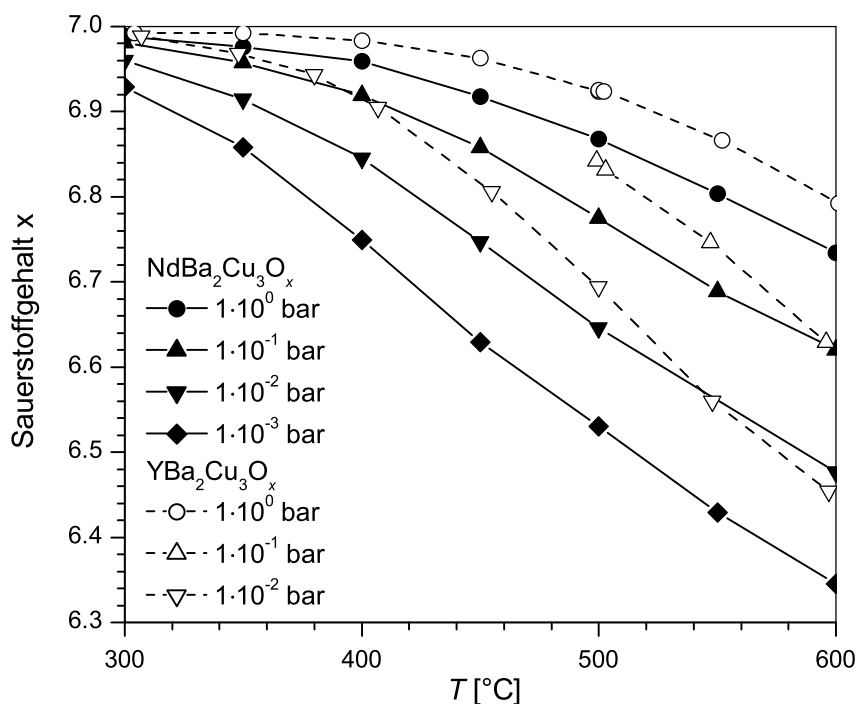


Abbildung 5.1: Beladungsisobaren für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nach Arbeiten von Lindemer et al. [63, 64].

zu erkennen, dass die Beladungstemperaturen für identische Sauerstoffgehalte für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ meist deutlich höher liegen, als die für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Eine Erklärung dafür könnten die unterschiedlichen Gitterparameter sein, die die Wechselwirkung zwischen einzelnen Sauerstoffionen in der CuO -Ebene drastisch verändern. Ähnliche Beladungsisobaren findet man auch für $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [65, 66]. Ein Vergleich der Isobaren von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zeigt, dass die kalziumdotierten Systeme bei gleichen Temperbedingungen weniger Sauerstoff aufnehmen als die kalziumfreien Proben, wobei in etwa die folgende Beziehung gilt:

$$x(y) \approx x(y=0) - \frac{y}{2}. \quad (5.1)$$

Die Ursache hierfür liegt in der unterschiedlichen Wertigkeit von Ca^{2+} und Y^{3+} und den dadurch entstehenden Unterschieden im Ladungshaushalt der Einheitszelle.

Die Sauerstoffgehalte der in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden weitgehend mit Hilfe der oben angesprochenen Isobaren eingestellt. Zur Kontrolle wurden die Sauerstoffgehalte einzelner Proben mit Hilfe der Neutronenbeugung überprüft, wobei sich bei den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ recht gute Übereinstimmungen mit

den Sauerstoffgehalten ergab, die über die Temperbedingungen eingestellt wurden.

An den in dieser Arbeit untersuchten Y-freien $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben der Charge „W155“ konnte aufgrund ihrer geringen Größe keine Neutronenbeugung durchgeführt werden, so dass die genauen Sauerstoffgehalte nicht ermittelt werden konnten. Um dennoch ein Gefühl für die Genauigkeit der Bestimmung der Sauerstoffgehalte zu bekommen, sind in Abbildung 5.2 die mit Hilfe von Neutronenbeugung ermittelten Sauerstoffgehalte von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben (Charge „W133“) und $\text{Nd}_{0.992}\text{Ca}_{0.008}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ -Proben (Charge „W092“) mit leichten Y-Verunreinigungen dargestellt. Bei den $\text{Nd}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben wurde zur Ermittlung von x Temperbedingungen davon ausgegangen, dass Gleichung 5.1 auch für diese Proben zum Ausgleich des Ladungshaushaltes gültig ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass die mit Hilfe der Neutronenbeugung ermittelten Sauerstoffgehalte nur bei hohen Sauerstoffgehalten mit den anhand der Temperbedingungen ermittelten Werten übereinstimmen, während sie bei niedrigeren Sauerstoffgehalten deutlich darunter liegen.

Obwohl nicht ausgeschlossen werden kann, dass der tatsächliche Sauerstoffge-

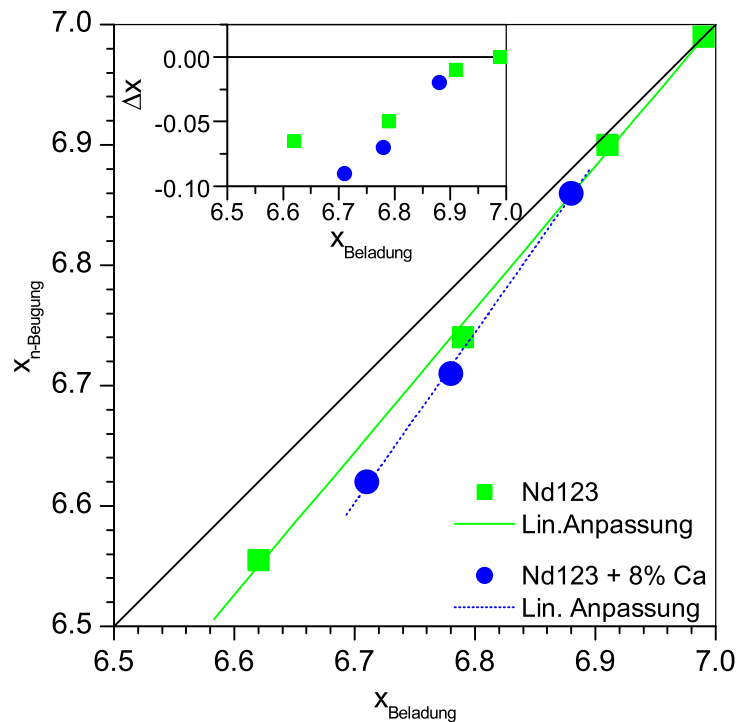


Abbildung 5.2: Mit Hilfe von Neutronenstreuxperimenten ermittelte Sauerstoffgehalte von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ - und $\text{Nd}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben mit leichten Yttrium-Verunreinigungen als Funktion der Sauerstoffgehalte, die man anhand der Beladungsisobaren nach Lindemer et al. [64] und mit Hilfe von $x(y) = x(y=0) - \frac{y}{2}$ erhalten würde.

halt bei Yttrium-freien Proben aufgrund von geringeren Gitterverzerrungen besser mit dem über die Temperbedingungen eingestellten Sauerstoffgehalt übereinstimmt, wurden die Sauerstoffgehalte der dotierten und undotierten $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben korrigiert. Für die Korrektur wurde dabei jeweils eine lineare Anpassung an die Daten in Abbildung 5.2 vorgenommen und die Sauerstoffgehalte der nicht mit Neutronenstreuung untersuchten Proben entsprechend korrigiert. Obwohl der Fehler bei der Abschätzung der Sauerstoffgehalte sicherlich im Rahmen der in Abbildung 5.2 dargestellten Abweichungen liegt, ist der Einfluss auf die qualitativen Aussagen dieser Arbeit vernachlässigbar.

6 Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur zur Supraleitung

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der He-Gasdruckapparatur und der Diamantdruckzelle durchgeführten Messungen an unterschiedlichen $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ -Proben vorgestellt. Insbesondere werden hier die T_c -Werte und druckinduzierten T_c -Änderungen der verschiedenen Systeme bei gleichen Sauerstoffgehalten verglichen, um den Einfluss der R -Ionen auf T_c und den Druckeffekt dT_c/dp bei ansonsten "gleicher Chemie" abschätzen zu können.

6.1 $T_c(p)$ bei hohen Drücken ($p \leq 12$ GPa)

Abbildung 6.1 zeigt die druckinduzierte Verschiebung des Übergangs von der Normalleitung zur Supraleitung am Beispiel einer $NdBa_2Cu_3O_{6.86}$ -Pulverprobe bei verschiedenen Drücken. Als T_c -Kriterium wurde das 50 %-Kriterium verwendet. In der Literatur findet man außerdem häufig Auswertungen nach dem 10 %- oder 90 %-Kriterium, weshalb die in verschiedenen Arbeiten angegebenen T_c -Werte auch bei der gleichen Messmethode häufig große Differenzen aufweisen.

Bei genauer Betrachtung von Abbildung 6.1 stellt man mit zunehmendem Druck eine leichte Verbreiterung der Übergänge fest. Eine solche Verbreiterung kann sowohl durch Druckgradienten hervorgerufen werden als auch durch nicht völlig hydrostatische Druckbedingungen, da die uniaxialen Druckabhängigkeiten von T_c im $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ -System stark anisotrop sind [67, 68, 69, 70, 71, 72]. In Hochdruckexperimenten sind uniaxiale Druckkomponenten bei tiefen Temperaturen nicht vermeidbar, da bei diesen Extrembedingungen jedes Druckmedium in einen festen Zustand übergeht. Um dennoch möglichst nahe an hydrostatische Bedingungen heranzukommen, ist es daher wichtig, ein Druckübertragungsmedium zu benutzen, das erheblich weicher ist als das zu untersuchende Material. Dabei erwies sich NaF als das geeignetste Material, da es einerseits zur Druckbestimmung verwendet werden kann und andererseits bei den Röntgenstrukturuntersuchungen nur wenig stört. Des Weiteren führt NaF nur zu geringen Übergangsverbreiterungen und sorgt damit für recht gute, quasihydrostatische Druckbedingungen. Neben NaF wurde in dieser Arbeit ein Test mit C_{60} als Druckübertragungsmedium durchgeführt, da dieses Fulleren mit seiner fußballartigen Struktur und den schwachen Bindungen zwischen den C_{60} -Molekülen auch bei tiefen Temperaturen sehr weich sein sollte. Es zeigte sich jedoch nicht nur, dass die Hydrostatizität eher weniger gewährleistet war als bei Verwendung von NaF, sondern auch, dass die Reflexe, die in den Röntgenspektren durch C_{60} auftraten, sich so massiv mit den Reflexen der $NdBa_2Cu_3O_x$ -Probe überlagerten, dass eine Auswertung nicht mehr möglich war. Die Verwendung von Druckmedien wie Gemischen aus n-Pentan/Isopentan oder Methanol/Ethanol, die zumindest bei

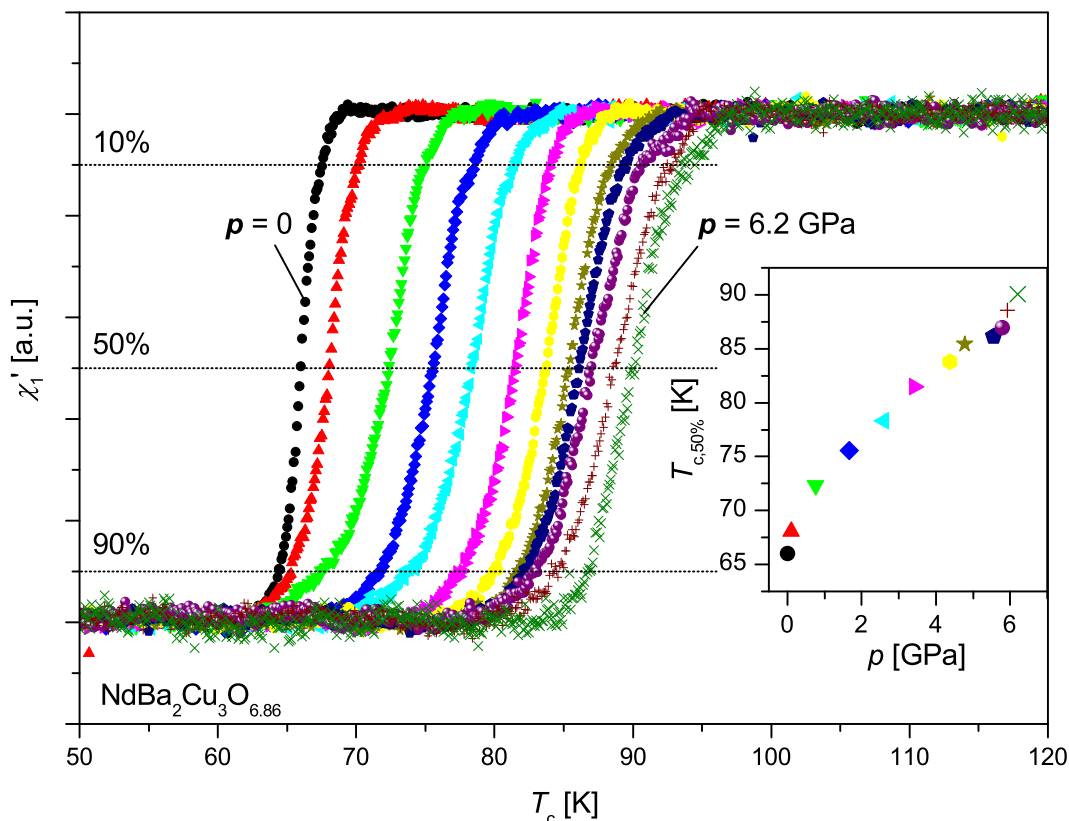
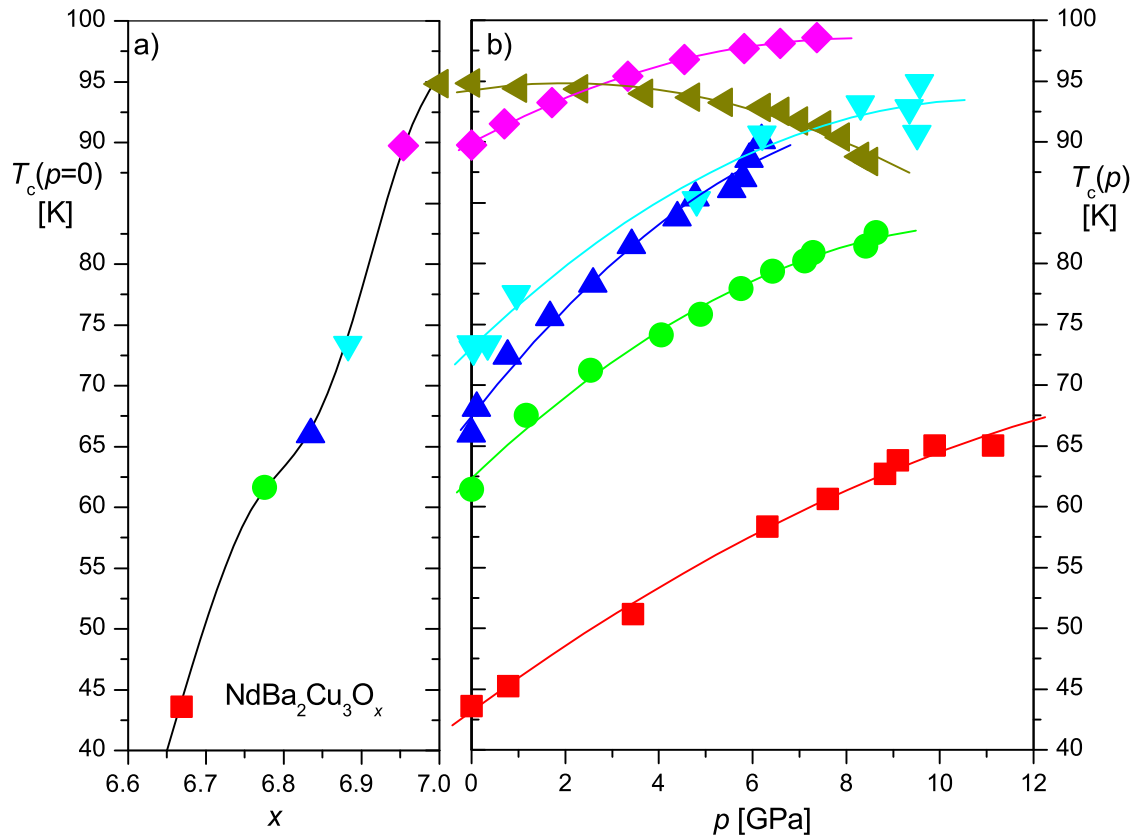


Abbildung 6.1: Verschiebung des Realteils der ac-Suszeptibilität von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.86}$ bei verschiedenen Drücken. Die im kleinen Bild dargestellten $T_c(p)$ -Werte wurden mit Hilfe des 50 %-Kriteriums bestimmt.

Raumtemperatur bis zu hohen Drücken hydrostatische Bedingungen garantieren, ist bei der Verwendung von Pulverproben in der vorhandenen Diamantdruckzelle aus präparationstechnischen Gründen nicht praktikabel.

In Abbildung 6.2a sind die Übergangstemperaturen von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben mit verschiedenen Sauerstoffgehalten x bei Atmosphärendruck dargestellt. $T_c(p = 0)$ steigt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt monoton an und erreicht bei $x = 7.0$ einen Wert von 95 K. Unter Druck ist die T_c -Änderung der einzelnen Proben sehr unterschiedlich (Abb. 6.2 b). Während T_c bei allen untersuchten Proben mit $x < 7.0$ unter Druck ansteigt, bleibt T_c bei $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ zunächst nahezu konstant und beginnt bei $p > 4$ GPa abzufallen. Die sauerstoffdefizitäre Probe mit $x = 6.67$ zeigt einen eher moderaten Anstieg der Übergangstemperatur. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt wird die Anfangssteigung der $T_c(p)$ -Verläufe zunächst größer und nimmt hin zu

**Abbildung 6.2:** T_c von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

- a) bei Atmosphärendruck als Funktion des Sauerstoffgehaltes x und
 b) unter hohem Druck.

$x = 7.0$ wieder stark ab. Abbildung 6.3 zeigt die Anfangssteigung der durchgezogenen Linien aus Abbildung 6.2b, die aus einer quadratischen Anpassung an die Messdaten gewonnen wurden und die sich daraus ergebenden Standardabweichungen als Fehlerbalken. Die quadratische Anpassung wurde gewählt, weil sie die Daten im Rahmen des Messfehlers recht gut beschreibt. Lediglich die Anfangssteigung der Probe mit $x = 7$ erscheint durch die einfache Anpassung positiv, während die Messpunkte eine leichte T_c -Abnahme zeigen.

Zur Klärung der Ursachen der unterschiedlichen $T_c(p)$ -Verläufe von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt x werden in den nächsten Abschnitten die T_c -Werte von Proben mit anderem Seltenen Erdion R bzw. zusätzlicher Kalzium-Dotierung y betrachtet.

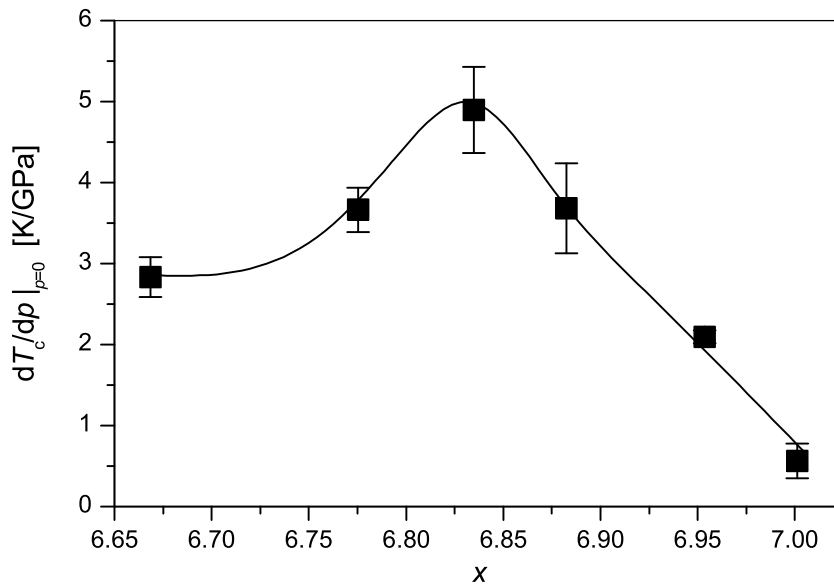


Abbildung 6.3: Anfangssteigungen der $T_c(p)$ -Kurven von $NdBa_2Cu_3O_x$.

6.2 T_c von $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ -Proben mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt

In Abbildung 6.4a ist die Übergangstemperatur zur Supraleitung verschiedener $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ -Proben als Funktion des Sauerstoffgehalts x dargestellt. Mit Ausnahme von $NdBa_2Cu_3O_x$ ist allen Systemen gemeinsam, dass T_c mit zunehmendem Sauerstoffgehalt zunächst ansteigt, ein Maximum überschreitet und dann wieder abfällt. Das T_c von $NdBa_2Cu_3O_x$ steigt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt, wie bereits in Abbildung 6.2a gezeigt, bis zu $x = 7.0$ monoton an und scheint sein Maximum gerade bei diesem Sauerstoffgehalt zu erreichen. Obwohl die $T_c(x)$ -Verläufe der unterschiedlichen Systeme gewisse Ähnlichkeiten aufweisen, sind sie nicht nur erheblich horizontal gegeneinander verschoben, sondern unterscheiden sich auch in den maximal erreichten T_c -Werten. Diese sind in Abbildung 6.4c dargestellt, während die optimalen Sauerstoffgehalte, bei denen $T_{c,max}$ erreicht wird, in Abbildung 6.4b zu sehen sind. Mit zunehmendem Kalziumgehalt ist sowohl im Yttrium- als auch im Neodymsystem eine deutliche Absenkung der maximalen Übergangstemperatur zu erkennen, wobei die $T_{c,max}$ -Absenkung im Neodymsystem, das bei $y = 0$ ein höheres $T_{c,max}$ zeigt, deutlich stärker ausgeprägt ist.

Die Tatsache, dass die maximalen Übergangstemperaturen $T_{c,max}$ bei unterschiedlichen Sauerstoffgehalten erreicht werden, ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, dass die supraleitenden Eigenschaften der Kupratsupraleiter, wie in Kapitel 2.3 be-

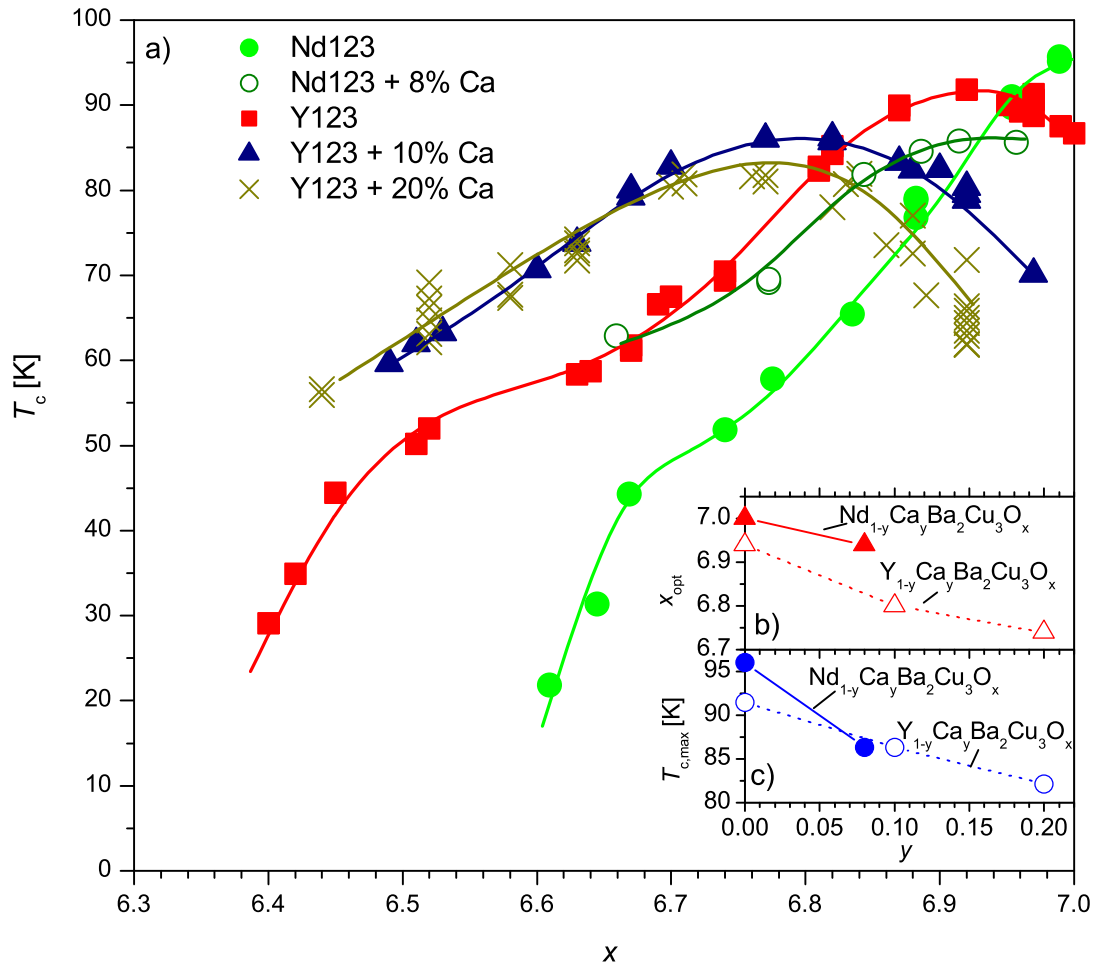


Abbildung 6.4: a) T_c von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{Nd}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit $y=0.1$ und 0.2 .

b) Sauerstoffgehalt x_{opt} , bei dem die maximale Übergangstemperatur zur Supraleitung erreicht wird als Funktion des Kalziumgehaltes.

c) Die maximale Übergangstemperatur zur Supraleitung, $T_{c,max}$, als Funktion des Kalziumgehaltes.

reits beschrieben, weitgehend durch die Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen bestimmt werden. So spiegelt die horizontale Verschiebung der $T_c(x)$ -Kurven lediglich die unterschiedliche Dotierung der CuO_2 -Ebenen in $\text{R}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit unterschiedlichem Kalziumgehalt y , bzw. unterschiedlichem R -Ionenradius wider, worauf jedoch erst in Kapitel 7 näher eingegangen werden soll.

6.3 T_c unter moderatem Druck ($p \leq 0.6$ GPa)

Aufgrund des großen Zeitaufwandes bei Messungen in der Diamantdruckzelle wurden systematische Untersuchungen von T_c -Änderungen bis zu Drücken von 11 GPa nur an $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ durchgeführt. Ergebnisse für einige $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben stehen aus einer Arbeit von F. Hornung [58] zur Verfügung. Ein umfassender Einblick in das Verhalten von T_c unter Druck wurde mit Hilfe der Gas-Druckapparatur für alle im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten $\text{R}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Systeme gewonnen.

In Abbildung 6.5 ist zunächst die Verschiebung des Realteiles χ'_1 und des Imaginärteiles χ''_1 der ac-Suszeptibilität einer $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.78}$ -Probe unter Druck dargestellt. Anders als bei den Messungen in der Diamantdruckzelle erkennt man keinerlei Anzeichen einer Druckverbreiterung der Übergänge, was den völlig hydrostatischen Bedingungen in diesem Temperatur- und Druckbereich bei Verwendung von Helium als Druckmedium zu verdanken ist. Eine lineare Anpassung an die in Abbildung 6.5c dargestellten $T_c(p)$ -Werte ergibt einen Druckeffekt $dT_c/dp = 3.9$ K/GPa.

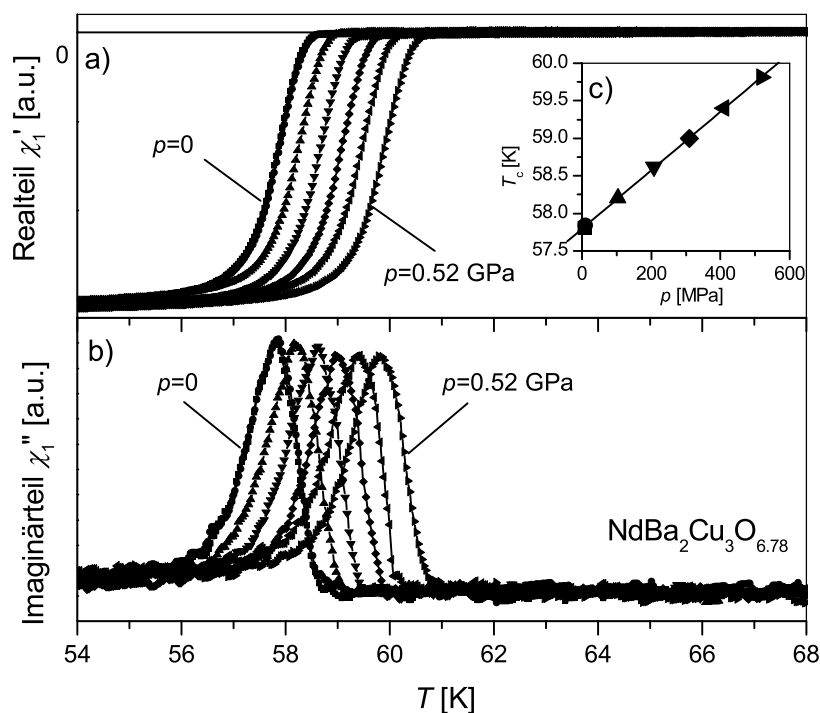


Abbildung 6.5:

Verschiebung von a) $\chi'_1(T)$ und b) $\chi''_1(T)$ einer $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.78}$ -Probe unter Druck. c) T_c als Funktion des angelegten Druckes in der Gasdruckapparatur

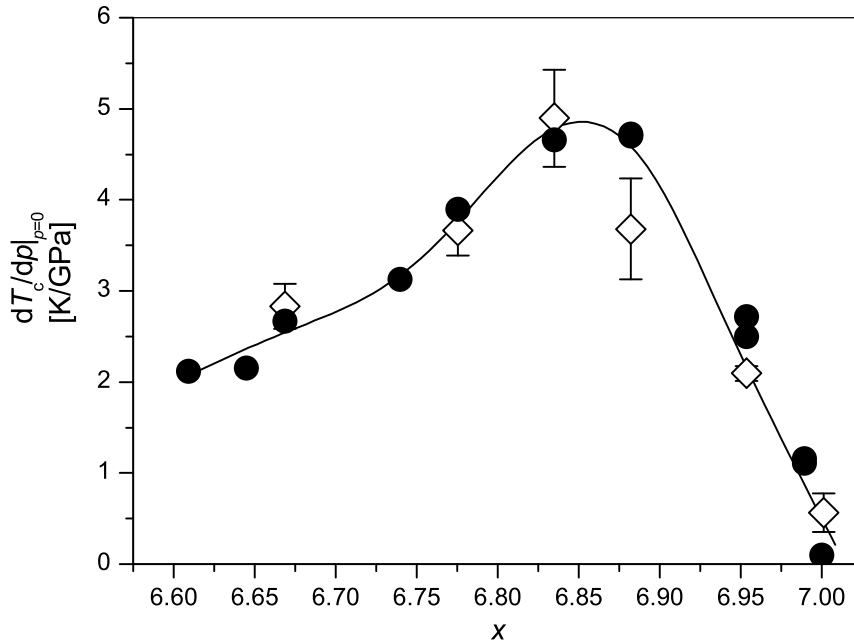


Abbildung 6.6: Druckeffekte dT_c/dp von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, die mit Hilfe der Diamantdruckzelle (◇) bzw. mit Hilfe der Helium-Gasdruckapparatur (●) bestimmt wurden.

Die mit Hilfe der Gas-Druckapparatur bestimmten Druckeffekte auf T_c von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sind in Abbildung 6.6 bei verschiedenen Sauerstoffgehalten zusammen mit den mit Hilfe der Diamantdruckzelle ermittelten Daten dargestellt, wobei mit Ausnahme der Werte für die $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.88}$ -Probe eine recht gute Übereinstimmung zu finden ist. Die große Abweichung bei $x = 6.88$ ist auf nicht ganz hydrostatische Bedingungen während der Messung zurückzuführen, bei der nicht NaF sondern C_{60} als Druckmedium verwendet wurde. Solche systematischen Fehler sind in den Fehlerbalken, die bei den Ergebnissen der in der Diamantdruckzelle durchgeführten Messungen eingezeichnet sind, nicht berücksichtigt. Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen lediglich der Standardabweichung aus der quadratischen Anpassung an die $T_c(p)$ -Daten.

In Abbildung 6.7 sind alle Druckeffekte der in dieser Arbeit untersuchten $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben zusammengestellt. Es wird deutlich, dass die $dT_c/dp(x)$ -Verläufe von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und den Ca-dotierten Systemen im Vergleich zu $dT_c/dp(x)$ von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ähnlich wie die in Abbildung 6.4 dargestellten $T_c(x)$ -Verläufe zu kleineren Sauerstoffgehalten hin verschoben sind.

Allen $dT_c/dp(x)$ -Verläufen gemeinsam ist die Tatsache, dass die Druckeffekte von kleinen Sauerstoffgehalten kommend positive Werte zeigen und zu hohen Sauerstoff-

gehalten hin stark abfallen. Die Yttrium-Systeme zeigen bei hohen Sauerstoffgehalten sogar negative dT_c/dp -Werte. Extrapoliert man den $dT_c/dp(x)$ -Verlauf von $\text{Nd}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zu höheren Sauerstoffgehalten, so findet man einen Nulldurchgang etwas unterhalb von $x = 7.0$. Für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ scheint der Nulldurchgang knapp jenseits der maximalen Sauerstoffdotierung $x = 7.0$ zu liegen.

Stark unterschiedlich sind die maximalen dT_c/dp -Werte, wobei für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit etwa 7 K/GPa ein mehr als doppelt so hoher Wert gefunden wurde wie für $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

In den folgenden Kapiteln soll nun ergründet werden, welche Faktoren zum einen T_c und zum anderen die Änderung von T_c unter Druck bestimmen. Da die supraleitenden Eigenschaften der Kuprate, wie in Kapitel 2 bereits angedeutet, stark von der Lochkonzentration n_h in den CuO_2 -Ebenen abhängen, wird in Kapitel 7 zunächst untersucht, welchen Einfluss Druck, Struktur und chemische Dotierung auf n_h haben.

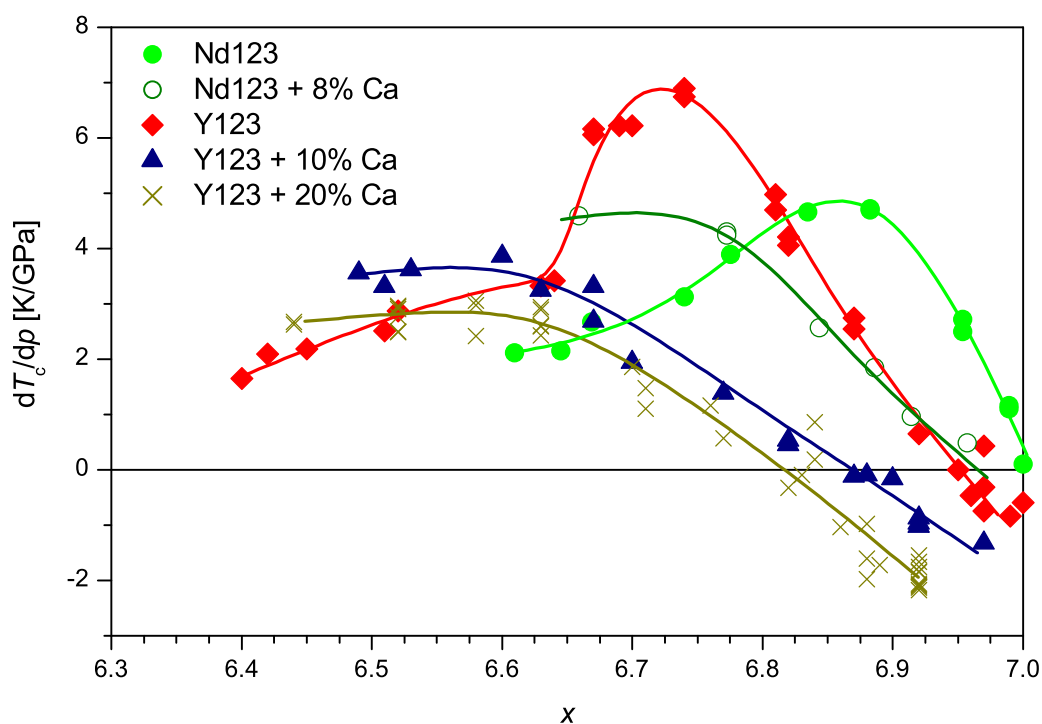


Abbildung 6.7: dT_c/dp verschiedener $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Proben in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt.

7 Einfluss von Struktur und Dotierung auf die Ladungsträgerkonzentration

Die supraleitenden Eigenschaften der HTSL hängen stark von der Zahl der Ladungsträger in den CuO_2 -Ebenen ab. Während sich jedoch z. B. in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ alle durch die Strontium-Dotierung entstandenen freien Ladungsträger in den CuO_2 -Ebenen befinden, sind in $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ die durch Sauerstoffdotierung entstehenden Löcher über die gesamte Einheitszelle verteilt. Welche Faktoren diese Verteilung im einzelnen bestimmen, wird in den nächsten Abschnitten diskutiert.

7.1 Einfluss von Kalziumdotierung und unterschiedlichen R -Ionenradien

Wie in Kapitel 2 bereits beschrieben, lässt sich die Lochkonzentration n_h in den CuO_2 -Ebenen vieler Kupratsupraleiter sehr einfach mit Hilfe von gemessenen Werten für T_c , $T_{c,\max}$ und Gleichung 2.4 (Seite 15) bestimmen. Abbildung 7.1 zeigt die auf diese Weise bestimmten $n_h(x)$ -Abhängigkeiten der verschiedenen $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben. Bei festem Sauerstoffgehalt x weist $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ die höchste Zahl an Löchern in den CuO_2 -Ebenen auf. Mit abnehmender Kalzium-Konzentration sinkt n_h in allen Systemen, wobei der Unterschied zwischen den $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Systemen mit hohen Kalziumkonzentrationen gering ist. Die höheren Lochkonzentra-

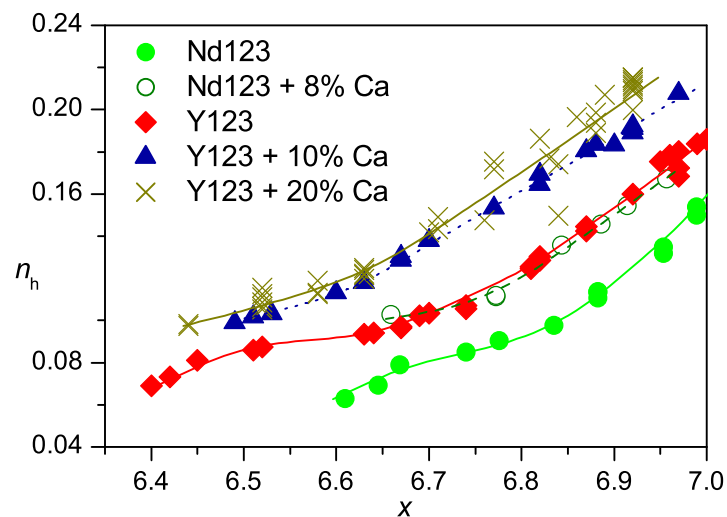


Abbildung 7.1: Mit Hilfe von Gleichung 2.4 bestimmte Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen als Funktion des Sauerstoffgehaltes x .

tionen der Ca-dotierten Systeme sind nicht verwunderlich, da hier durch das Ersetzen von Y^{3+} durch Ca^{2+} jeweils ein zusätzliches Loch in die Einheitszelle gebracht wurde.

Wirklich erstaunlich dagegen ist die Tatsache, dass die beiden Kalzium-freien Systeme bei gleichem Sauerstoffgehalt so unterschiedliche Lochkonzentrationen aufweisen. Ursache dieser Differenz ist die unterschiedliche Größe von Yttrium- und Neodymionen. Das größere Neodymion sorgt einerseits für eine Aufweitung der Einheitszelle und andererseits für eine Änderung der relativen Atomabstände untereinander [73, 74, 75].

Durch die Aufweitung der Einheitszelle wird die Sauerstoffordnung sehr stark beeinflusst, was wiederum erhebliche Auswirkungen auf die Zahl der Ladungsträger in der Einheitszelle hat (siehe dazu auch Kapitel 2.2.1). In einer Arbeit von Buchgeister *et al.* [73] wurde zum Beispiel gezeigt, dass der Übergang von der tetragonalen in die orthorhombische Phase, d. h. die Bildung von CuO-Ketten, mit zunehmendem R -Ionenradius bei immer höheren Sauerstoffgehalten stattfindet. Lütgemeier *et al.* [76, 77] zeigten weiterhin, dass die mittlere CuO-Kettenlänge als Funktion des Sauerstoffgehaltes mit abnehmendem R -Ionenradius zunimmt, wodurch die Entstehung von Löchern in der Einheitszelle begünstigt wird.

In einer Arbeit von de Fontaine *et al.* [78] wurde die Entstehung von Ketten in der CuO-Ebene im Rahmen des empirischen ASYNNNI Modells (**ASY**mmetric **N**ext-**N**earest-**N**eighbour **I**sing Modell) beschrieben. Die bei gleichem Sauerstoffgehalt unterschiedlich stark ausgeprägte Sauerstoffordnung verschiedener $RBa_2Cu_3O_x$ -Systeme lässt sich dadurch erklären, dass Wechselwirkungen zwischen einzelnen Sauerstoffatomen von ihrem Abstand zueinander, d. h. von den Gitterparametern, abhängen. Während z. B. die Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten O(1)-Kettensauerstoffatomen in Systemen mit kleinen R -Ionenradien ($R = Y, Yb$, etc.) anziehenden Charakter hat, wird sie mit zunehmendem R -Ionenradius, d. h. mit zunehmenden b -Achsenparameter immer schwächer oder sogar abstoßend [77]. Dies führt im Rahmen des ASYNNNI-Modells dazu, dass Systeme mit kleinen R -Ionenradien eine gute Sauerstoffordnung mit langen CuO-Ketten aufweisen, während in Systemen mit großen R -Ionenradien je nach Sauerstoffgehalt nur verhältnismäßig kurze Kettenstücke oder gar eine Fischgrätenstruktur zu finden ist (siehe dazu auch Referenz [79]).

Im Rahmen des ASYNNNI-Modells nicht zu erklären ist die Tatsache, dass sich bei $x = 7.0$ die Lochkonzentrationen in den CuO_2 -Ebenen von $YBa_2Cu_3O_x$ und $NdBa_2Cu_3O_x$ erheblich unterscheiden. Da in Neutronenbeugungsexperimenten niemals eine Besetzung der O(5)-Plätze gefunden wurde, müssen bei diesem Sauerstoffgehalt in beiden Systemen zwangsläufig alle O(1)-Plätze besetzt sein. Dies jedoch ist gleichbedeutend mit der Tatsache, dass in den Einheitszellen identische Ladungsträgerkonzentrationen vorhanden sein müssen. Die unterschiedlichen Lochkonzentrationen in den CuO_2 -Ebenen lassen sich also nur durch eine unterschiedliche Verteilung

der Löcher innerhalb der Einheitszelle erklären. Wie bereits in Kapitel 2.3 erläutert, wurde in [23] mit Hilfe von BVS-Rechnungen tatsächlich gezeigt, dass sich die Löcher in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ insbesondere bei hohen Sauerstoffgehalten eher in der Kette oder am Apexsauerstoff aufhalten als in den CuO_2 -Ebenen (Abbildung 2.5), was durch die Änderung der relativen Atompositionen beim Übergang von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zu $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ erklärt werden kann.

7.2 Druckabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration

Wie bereits in Kapitel 2.2.4 angesprochen, kann die Ladungsträgerkonzentration in den CuO_2 -Ebenen nicht nur durch chemische Dotierung, sondern auch durch Druck geändert werden. Die Gesamtzahl der Löcher in der Einheitszelle bleibt dabei konstant, geändert wird lediglich die Verteilung der Löcher auf CuO -, BaO - und CuO_2 -Ebene. Wie in der Dissertation von F. Hornung [58] gezeigt wurde, ist die Änderung der Lochkonzentration in der CuO_2 -Ebene dn_h/dp jedoch entgegen weitläufiger Annahmen nicht linear im Druck. Setzt man einen Festkörper nämlich wachsenden Drücken aus, wird das Material härter, was sich in einer Zunahme des Bulkmoduls unter Druck äußert. Der Bulkmodul B ist definiert als

$$B(p) = -V(p) \frac{\delta p}{\delta V}, \quad (7.1)$$

wobei für die Zunahme des Bulkmoduls unter Druck in erster Näherung ein linearer Ansatz gemacht werden kann:

$$B(p) = B_0 + B'p. \quad (7.2)$$

B_0 beschreibt also die Härte des Materials bei $p = 0$, während B' ein Maß für die Härtezunahme ist. Da für den Ladungstransfer in $\text{RBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in erster Linie die Änderungen von Atomabständen durch die Kompression des Materials verantwortlich sind (relative Bewegung von Apex- O^{2-} in Richtung der CuO_2 -Ebenen, bzw. von Ba^{2+} in Richtung der CuO -Ketten), ist es nicht verwunderlich, dass der Ladungstransfer dn_h/dp mit zunehmendem Druck, d.h. mit zunehmender Härte des Materials abnimmt. F. Hornung zeigte in seiner Dissertation sehr schön, dass anstelle des weit verbreiteten, in p linearen Ladungstransfermodells mit

$$n_h(p) = n_h(p = 0) + \alpha \cdot p, \quad (7.3)$$

besser ein Modell geeignet ist, bei dem von einem in $V(p)$, oder genauer gesagt in $(1 - V(p)/V(0))$ linearen Ladungstransfer ausgegangen wird:

$$n_h(p) = n_h(V = V_0) + \tilde{\alpha} \cdot \left(1 - \frac{V(p)}{V_0}\right) \quad (7.4)$$

Bei Kenntnis von α und B_0 lässt sich der neue Ladungsträgerkoeffizient einfach berechnen gemäß

$$\tilde{\alpha} = \alpha \cdot B_0. \quad (7.5)$$

Der Bulkmodul B_0 von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ergibt sich aus den Strukturdaten, die bei Messungen in der Diamantdruckzelle ermittelt wurden. Abbildung 7.2a zeigt die für Volumen und Druck ermittelten Daten in der für eine Birch-Anpassung geeigneten Darstellung $p(V_0/V)$ (siehe auch Seite 33), während in Abbildung 7.2b die Volumenabnahme als Funktion des Druckes dargestellt ist. Hier ist sehr schön zu erkennen, dass das Material unter Druck immer härter wird, d.h. die Volumenabnahme immer geringer wird. Um einen Vergleich mit den in der Dissertation von F. Hornung ermittelt $p(V)$ -Daten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zu ermöglichen, wurde eine Birch-Anpassung mit

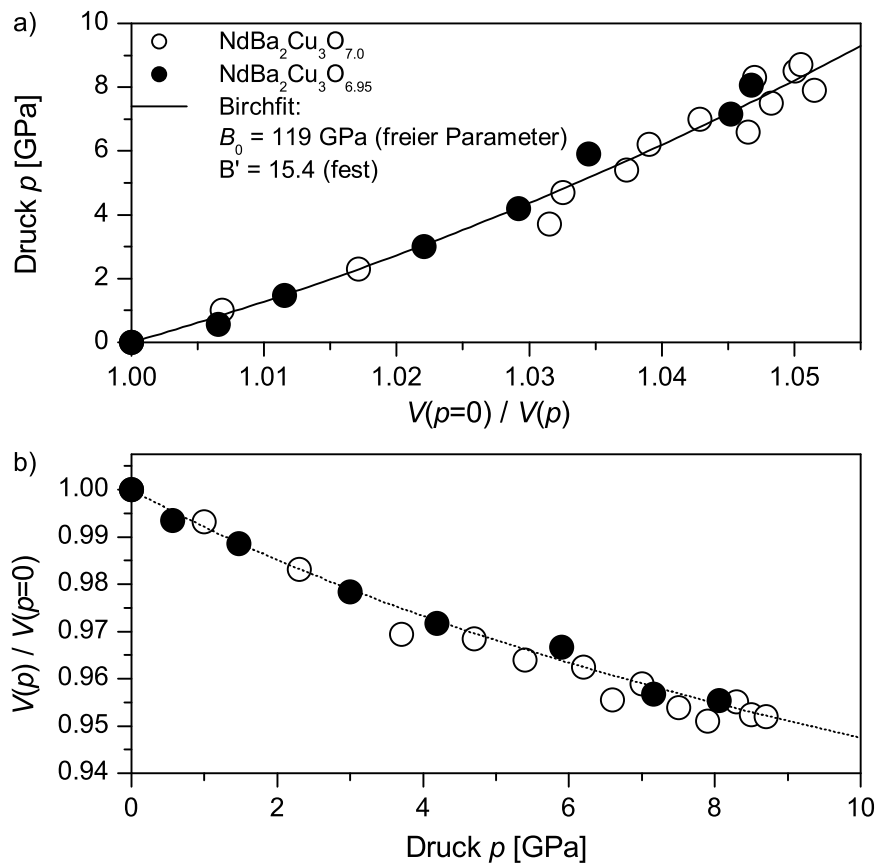


Abbildung 7.2:

- a) Birch-Anpassung an die $p(V_0/V)$ Daten von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit $x = 6.96$ und 7.0 .
 b) Normiertes Volumen als Funktion des Druckes.

einem festen Wert für B' erstellt ($B' = 15.4$). Für den Bulkmodul von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ergab sich dabei ein Wert von $B_0 = 119$ GPa. $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist damit etwas weicher als $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, dessen Bulkmodul $B_0 = 130.3$ GPa beträgt [58].

Der Ladungstransferkoeffizient α wurde in mehreren Arbeiten auf unterschiedliche Weise bestimmt. Mit Hilfe von Messungen der thermischen Ausdehnung ergaben sich für α Werte von $6 \cdot 10^{-3} \text{GPa}^{-1}$ [69] bzw. $5 \cdot 10^{-3} \text{GPa}^{-1}$ [70], während mit Hilfe von T_c -Messungen unter hydrostatischem Druck Werte von $3.7 \cdot 10^{-3} \text{GPa}^{-1}$ [80] und $4 \cdot 10^{-3} \text{GPa}^{-1}$ [82] ermittelt wurden. Ludwig [81] bestimmte α anhand von T_c -Messungen unter uniaxialem Druck in Richtung der c -Achse und erhielt damit einen Wert von $\alpha = 3.1 \cdot 10^{-3} \text{GPa}^{-1}$.

Im Folgenden wird wie in der Dissertation von F. Hornung der von Ludwig ermittelte Wert für α zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration unter Druck verwendet. Auf diese Weise ist ein Vergleich der $T_c(n_h)$ -Daten für $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, die in der Arbeit von F. Hornung bzw. in der hier vorliegenden Arbeit gewonnen wurden, besonders einfach.

8 Dotierungsabhängigkeit von T_c und Druckeffekt dT_c/dp

Wie in den vorangegangenen Kapiteln bereits angedeutet, ändert sich unter Druck die Ladungsträgerkonzentration in den CuO_2 -Ebenen durch einen Transfer von Ladungen von den CuO -Ketten in die Ebenen. In den folgenden Abschnitten soll nun der Zusammenhang zwischen T_c -Änderungen unter Druck und der „universellen“ $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit geklärt werden. In Abbildung 8.1a ist die normierte Übergangstemperatur $T_c/T_{c,\text{max}}$ von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion der Ladungsträgerkonzentration in den CuO_2 -Ebenen dargestellt. Die Zunahme der Ladungsträgerkonzentration unter Druck wurde dabei, wie in Kapitel 7.2 beschrieben, mit Hilfe des im Volumen, oder besser in $(1-V(p)/V_0)$ linearen Ladungstransfermodells nach F. Hornung [58] berechnet (siehe Gleichung 7.4). Abbildung 8.1b zeigt die im Rahmen der Dissertation von F. Hornung ermittelten Daten von $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in der gleichen Darstellung zum Vergleich. Auf den ersten Blick fällt in dieser Darstellung auf, dass der druckin-

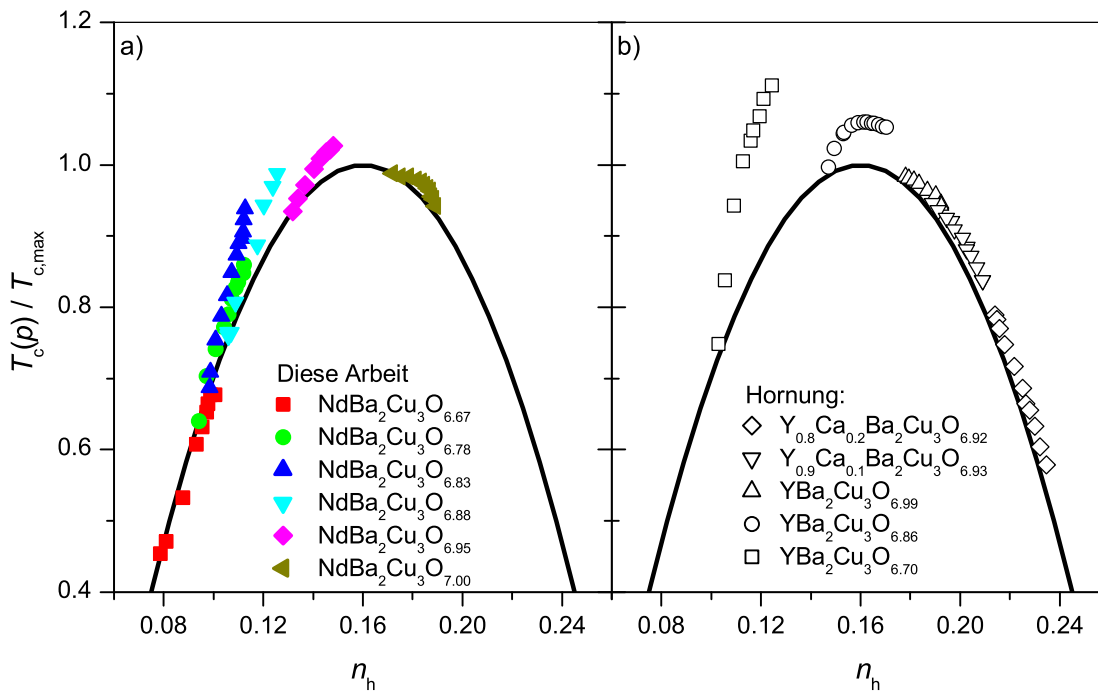


Abbildung 8.1: T_c unter Druck als Funktion der Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen.

a) Werte für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ aus dieser Arbeit

b) Werte für $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ aus der Dissertation von F. Hornung [58]

duzierte Ladungstransfer nicht die einzige Ursache von T_c -Änderungen unter Druck sein kann, da bei einem reinen Ladungstransfereffekt alle Daten der Parabel folgen müssten. Nun könnte man zunächst annehmen, dass das Ladungstransfermodell die n_h -Zunahme unter Druck nicht richtig beschreibt, aber selbst bei einer Modifizierung dieses Modells könnte man mit reinem Ladungstransfer nicht erklären, warum unter Druck T_c -Werte beobachtet werden, die höher sind als das Maximum der Parabel. Im Folgenden werden druckinduzierte T_c -Änderungen, die nicht durch Ladungstransfer (LT) erklärt werden können, als „Nicht-Ladungstransfereffekte“ (NLT-Effekte) bezeichnet. Die von F. Hornung durchgeführten Messungen an $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ legten den Schluss nahe, dass die NLT-Effekte im unterdotierten Bereich stärker ausgeprägt sind als jenseits der optimalen Dotierung, wo das normierte T_c im wesentlichen der Parabel folgt. Die Messungen an $NdBa_2Cu_3O_x$ zeigen jedoch im unterdotierten Bereich deutlich geringere Abweichungen vom Parabelverlauf. Die Übergangstemperatur der Probe mit dem niedrigsten Sauerstoffgehalt $x = 6.67$ scheint der Parabel sogar nahezu perfekt zu folgen. Abbildung 8.2 zeigt die Anfangssteigung der in der Diamantdruckzelle und in der Gas-Druckapparatur bestimmten $T_c(n_h)$ -Verläufe von $NdBa_2Cu_3O_x$, die sich aus dem Druckeffekt auf T_c mit Hilfe des linearen Ladungstransferkoeffizienten α berechnen lassen, als Funktion von $n_h|_{p=0}$:

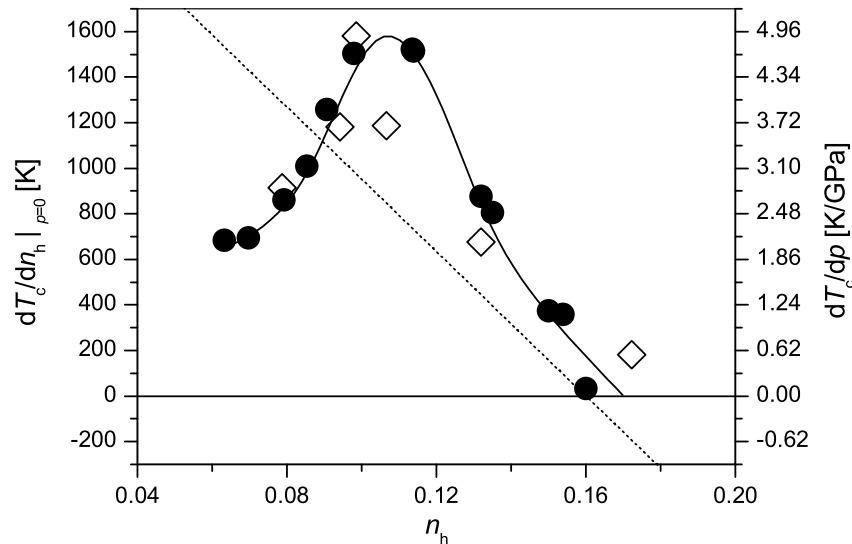


Abbildung 8.2: Werte für $dT_c/dn_h|_{p=0}$ (linke Abszisse) und dT_c/dp von $NdBa_2Cu_3O_x$, die mit Hilfe der Diamantdruckzelle (\diamond) und der Helium-Gasdruckapparatur (\bullet) bestimmt wurden, als Funktion von n_h . Die gestrichelte Linie entspricht dem reinen Ladungstransfereffekt.

$$\left. \frac{dT_c}{dn_h} \right|_{p=0} = \left(\frac{dT_c}{dp} \cdot \frac{dp}{dn_h} \right) \Big|_{p=0} = \left. \frac{dT_c}{dp} \right|_{p=0} \cdot \frac{1}{\alpha} \quad (8.1)$$

Die gestrichelte Linie in Abb. 8.2 entspricht dem reinen Ladungstransfereffekt, d. h. den auf der Parabel liegenden $T_c(n_h(p))$ -Verläufen. Bei kleinen Lochkonzentrationen ($n_h \leq 0.09$) liegen die $dT_c/dn_h|_{p=0}$ -Werte unterhalb der gestrichelten Linie in Abb. 8.2, was gleichbedeutend ist mit $T_c(n_h(p))$ -Werten, die unterhalb der Parabel liegen. Bei höheren Lochkonzentrationen steigt T_c schneller an, als man vom parabelförmigen $T_c(n_h)$ -Verlauf erwarten würde. Besonders groß ist der Anstieg bei Lochkonzentrationen um $n_h \approx 0.11$. Zum Vergleich zeigt die rechte Abszisse die dT_c/dp -Skala, die bis auf einen konstanten Faktor den $dT_c/dn_h|_{p=0}$ -Werten entspricht. In Abb. 8.3 sind auch die Druckeffekte der anderen, im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten, $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ -Proben zu sehen. Seltsamerweise zeigen alle Systeme bei $n_h \approx 0.11$ ihren maximalen Druckeffekt, wengleich sich dieser von System zu System stark unterscheidet. Etwa ab der optimalen Dotierung ($n_{h,opt} = 0.16$) liegen die dT_c/dp -Werte der verschiedenen Systeme im Rahmen der Messgenauigkeit auf einer einzigen Geraden. Bei $n_h \approx 0.175$ verschwindet der Druckeffekt der verschiedenen $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ -Systeme. Dieses sehr ähnliche $dT_c/dp(n_h)$ -Verhalten der einzelnen Systeme lässt darauf schließen, dass T_c -Änderungen unter Druck sehr stark durch die Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen bestimmt werden. Im folgenden Kapitel werden nun die möglichen Ursachen für T_c -Änderungen unter Druck und für deren Dotierungsabhängigkeit diskutiert.

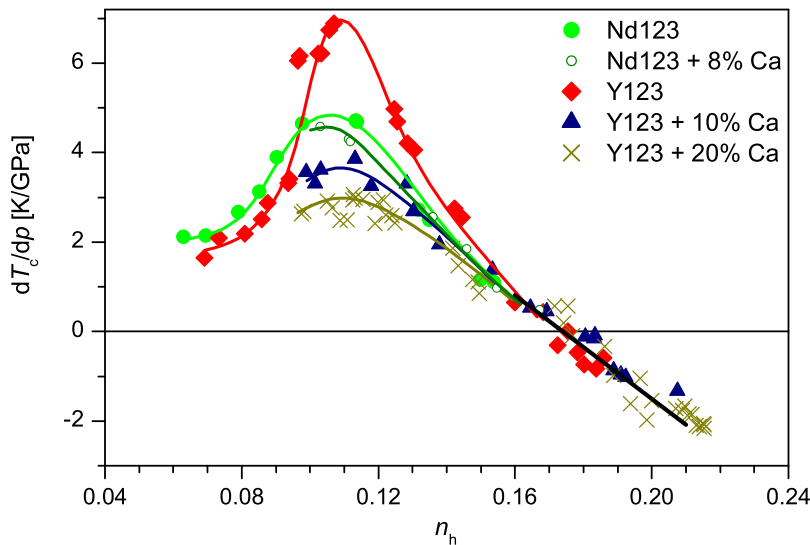


Abbildung 8.3: dT_c/dp als Funktion der Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen.

9 Die Ursachen des hydrostatischen Druckeffektes

In diesem Kapitel werden die Ursachen des hydrostatischen Druckeffektes näher untersucht. In den Abschnitten 9.1 und 9.2 wird versucht, Ladungstransfereffekte von solchen Effekten zu trennen, die eine T_c -Änderung auch ohne die Änderung der Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen bewirken.

9.1 T_c -Änderungen durch Ladungstransfer

9.1.1 Phänomenologische Überlegungen

Wie bereits in den Kapiteln 2.2.4 und 7.2 ausführlich diskutiert, kann es im $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System durch Anlegen eines äußeren Druckes zu einer Umverteilung der Löcher in der Einheitszelle kommen. Wie sieht nun die Dotierungsabhängigkeit des Druckeffektes auf T_c für reinen Ladungstransfer aus, also unter Vernachlässigung aller anderen möglichen Ursachen?

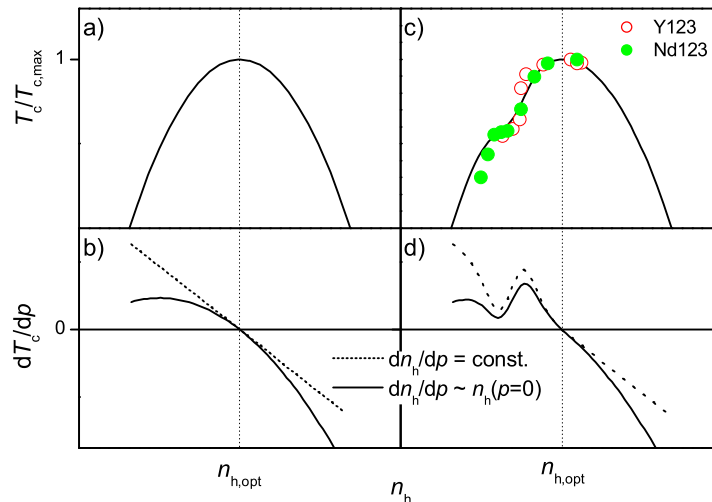


Abbildung 9.1:

- Parabelförmiger $T_c(n_h)$ -Verlauf,
- Druckeffekte durch Ladungstransfer, die sich mit $dn_h/dp = \text{const}$ (gestrichelte Linie) bzw. $dn_h/dp \propto n_h(p=0)$ (durchgezogene Linie) aus a) ergeben.
- $T_c(n_h)$ -Verlauf mit T_c -Einbruch im unterdotierten Bereich mit Daten für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Die T_c -Werte wurden dabei mit Hilfe von Messungen der spezifischen Wärme ermittelt [83], n_h -Werte wurden mit Hilfe von BVS-Rechnungen aus Strukturdaten gewonnen, die ihrerseits mittels Neutronenstreuung ermittelt wurden [84].
- Druckeffekte durch Ladungstransfer, die sich mit $dn_h/dp = \text{const}$ (gestrichelte Linie) bzw. $dn_h/dp \propto n_h(p=0)$ (durchgezogene Linie) aus c) ergeben.

Ausgehend vom parabelförmigen $T_c(n_h)$ -Verlauf nach Gleichung 2.4 (Abbildung 9.1a) erhält man für reinen Ladungstransfer die folgende Dotierungsabhängigkeit des Druckeffektes:

$$\frac{dT_c}{dp} = -2c \cdot T_{c,\max} \cdot (n_h - n_{h,\text{opt}}) \cdot \frac{dn_h}{dp} \quad (9.1)$$

Ist der Ladungstransferkoeffizient $\alpha = dn_h/dp$ dotierungsunabhängig, so erhält man ein lineares $dT_c/dp(n_h)$ -Verhalten mit positiven Druckeffekten im unterdotierten Bereich ($n_h < n_{h,\text{opt}}$), $dT_c/dp = 0$ bei optimaler Dotierung und negativen Druckeffekten im überdotierten Bereich (gestrichelte Linie in Abbildung 9.1b).

Da jedoch beim druckinduzierten Ladungstransfer von den CuO-Ketten in die CuO₂-Ebenen keine neuen Löcher in der Einheitszelle entstehen, sondern lediglich die Verteilung geändert wird, liegt es nahe, dass die absolute Zahl der transferierten Löcher von der Gesamtzahl der in der Einheitszelle vorhandenen Löcher abhängt. So kann z. B. bei $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ -Proben die Zahl der Löcher in den CuO₂-Ebenen durch Druck nicht erhöht werden, da bei diesem Sauerstoffgehalt in der gesamten Einheitszelle keine Löcher vorhanden sind, d. h. $dn_h/dp|_{x=6.0} = 0$. Unter der Annahme, dass weder das Verhältnis von Löchern in der CuO-Kette und CuO₂-Ebene noch die Verschiebungen von Apex-Sauerstoff- und Bariumatom unter Druck von der Dotierung abhängen, ergibt sich ein zu $n_h(p = 0)$ proportionaler Ladungstransfer $dn_h/dp \propto n_h(p = 0)$. Die Dotierungsabhängigkeit des Druckeffektes, die man damit erhält, ist in der durchgezogenen Kurve in Abbildung 9.1b zu sehen.

Vergleicht man nun die aus dem parabelförmigen $T_c(n_h)$ -Verlauf resultierenden und durch reinen Ladungstransfer verursachten T_c -Änderungen (Abbildung 9.1b) mit der in Abbildung 8.3 dargestellten Dotierungsabhängigkeit der hydrostatischen Druckeffekte, so erkennt man, dass die Druckeffekte weder mit $dn_h/dp = \text{const.}$ noch mit $dn_h/dp \propto n_h(p = 0)$ durch Ladungstransfer zu erklären sind. Andererseits haben sich in der Vergangenheit auch Hinweise ergeben, dass es bei Kupraten der $\text{La}_{2-x}(\text{Ba},\text{Sr})_x\text{CuO}_4$ -Familie insbesondere im unterdotierten Bereich Abweichungen vom parabelförmigen $T_c(n_h)$ -Verlauf gibt. So findet man z. B. in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [85], $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [86] und $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [32] bei einer Dotierung von $n_h \approx 0.125$ zum Teil starke T_c -Absenkungen. Selbst in $R123$ -Verbindungen wurden Abweichungen vom parabelförmigen $T_c(n_h)$ -Verlauf entdeckt [37]. So zeigt insbesondere $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ein „Plateau“ in der $T_c(x)$ -Abhängigkeit, von dem man ursprünglich annahm, dass es durch Sauerstoffordnungseffekte bedingt ist (siehe auch Abschnitt 2.2.1). Während dieses „Plateau“ in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ gerade mit der Ortho II-Phase zusammenfällt und daher gut durch Sauerstoffordnungseffekte erklärt werden könnte, zeigen andere $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Systeme „Plateaus“ bei Sauerstoffgehalten, bei denen Ordnungseffekte als Ursache nahezu ausscheiden. So liegt das „Plateau“ bei $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bei Sauerstoffgehalten um $x = 6.75$, wo die Sauerstoffordnung nur schwach ausgeprägt und daher keine Ortho II-Phase mehr zu erwarten ist. Ändert

man die Zusammensetzung in $\text{Nd}_{1+z}\text{Ba}_{2-z}\text{Cu}_3\text{O}_x$, indem man einen Teil des Ba^{2+} durch Nd^{3+} ersetzt, so findet man in der $T_c(z)$ -Abhängigkeit bei $z \approx 0.35$ ebenfalls ein „Plateau“ [61]. In Abbildung 9.1c ist ein $T_c(n_h)$ -Verlauf mit einer T_c -Absenkung im unterdotierten Bereich zusammen mit $T_c(n_h)$ -Werten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ dargestellt, die mit Hilfe von Messungen der spezifischen Wärme [83] und BVS-Rechnungen [84] bestimmt wurden. Die durchgezogene Linie dient dabei der Führung des Auges und wurde in Anpassung an die Daten durch Abzug einer Gauss-Verteilung vom parabelförmigen $T_c(n_h)$ -Verlauf ermittelt:

$$\frac{T_c}{T_{c,\max}} = 1 - c \cdot (n_h - n_{h,\text{opt}})^2 - \frac{A}{w \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot e^{-2\left(\frac{n_h - n_c}{w}\right)^2} \quad (9.2)$$

Das Zentrum der Gauss-Verteilung liegt bei $n_c \approx 0.11$. Als weitere Parameter ergeben sich $w \approx 0.03$ und $A \approx 0.006$.

Ausgehend von einem solchen $T_c(n_h)$ -Verlauf erhält man für dotierungsunabhängigen Ladungstransfer $dn_h/dp = \text{const.}$ bzw. für $dn_h/dp \propto n_h(p=0)$ die in Abbildung 9.1d dargestellten $dT_c/dp(n_h)$ -Abhängigkeiten, wobei:

$$\frac{dT_c}{dp} = \left(-2c \cdot (n_h - n_{h,\text{opt}}) + \frac{4A}{w^3 \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot (n_h - n_c) \cdot e^{-2\left(\frac{n_h - n_c}{w}\right)^2} \right) \cdot T_{c,\max} \cdot \frac{dn_h}{dp} \quad (9.3)$$

Qualitativ haben die reinen LT-Druckeffekte nach diesem Modell eine sehr ähnliche Dotierungsabhängigkeit wie die in Abbildung 8.3 dargestellten hydrostatischen Druckeffekte. Unabhängig davon, ob man nun von konstantem Ladungstransfer oder von $dn_h/dp \propto n_h(p=0)$ ausgeht, erhält man in jedem Fall im unterdotierten Bereich ein lokales Maximum, ähnlich wie bei den in Abbildung 8.3 dargestellten Gesamtdruckeffekten. Bei sehr niederen Dotierungen scheint die Annahme eines der Dotierung proportionalen Ladungstransfers $dn_h/dp \propto n_h(p=0)$ qualitativ besser zu den gemessenen Werten zu passen, da hier die Druckeffekte eher klein bleiben.

Für eine quantitative Auswertung sind jedoch mehr Informationen zum druckinduzierten Ladungstransfer nötig. Daher werden in den nächsten Abschnitten einige Experimente vorgestellt, mit deren Hilfe eine Abschätzung von dn_h/dp und dessen Dotierungsabhängigkeit gemacht werden kann.

9.1.2 Experimente zur Bestimmung von dn_h/dp in der Literatur

9.1.2.1 T_c -Änderung unter uniaxialen Druck in c -Richtung

An dieser Stelle soll die Dotierungsabhängigkeit der durch Kompression der c -Achse verursachten T_c -Änderungen näher betrachtet werden. Wie in der Arbeit von Ludwig *et al.* [13] gezeigt wurde, verursacht die Kompression der c -Achse entgegengesetzte Verschiebungen von Apexsauerstoff- und Bariumion, die zu einem effektiven Transfer

von Ladungen von den CuO-Ketten in die CuO₂-Ebenen führen. Wird dagegen die a - oder b -Achse komprimiert, so werden Apex- und Bariumion in die gleiche Richtung verschoben, was zur Folge hat, dass ein Ladungstransfer weitgehend ausbleibt. Abbildung 9.2 zeigt T_c von verschiedenen $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ -Proben bei Atmosphärendruck und die Änderungen, die durch Druck in c -Achsenrichtung verursacht werden, aus $T_c(p)$ -Messungen von Welp *et al.* [67, 68] und Ludwig [81] (geschlossene Symbole) und aus Messungen der thermischen Ausdehnung und spezifischen Wärme nach Kraut *et al.* [69], Meingast *et al.* [70] und Pasler [72]. Im überdotierten Bereich zeigen die c -Achsen-Druckeffekte ausnahmslos negative Werte, wohingegen die Werte im unterdotierten Bereich positiv sind und stark streuen. Bei optimaler Dotierung verschwinden die uniaxialen c -Achsen-Druckeffekte nahezu. Qualitativ entspricht die-

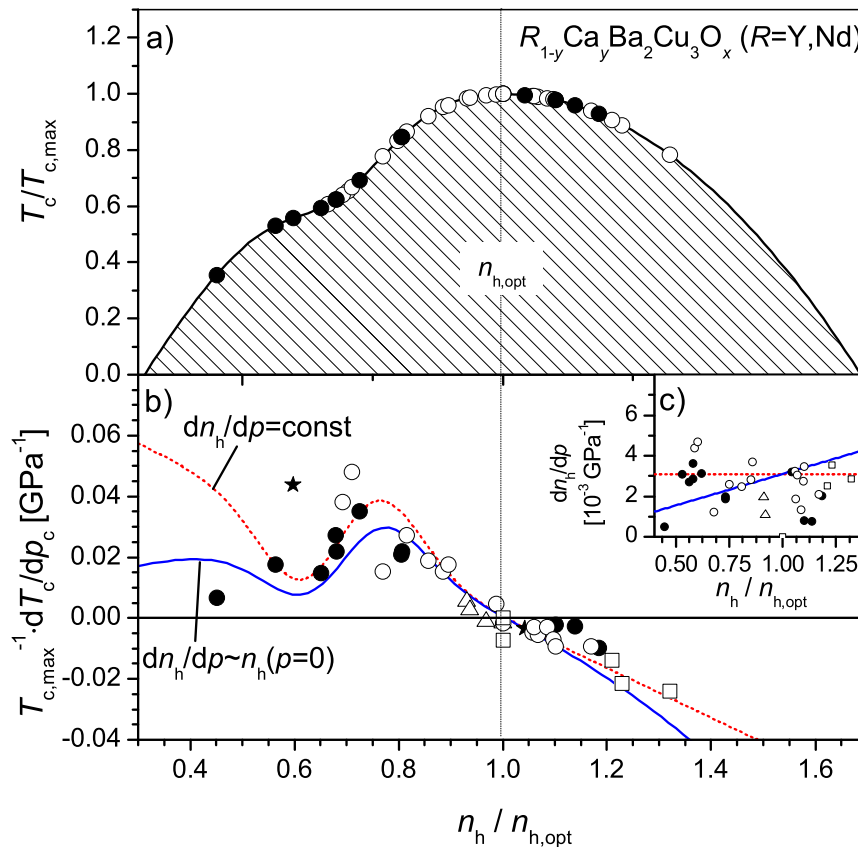


Abbildung 9.2:

a) $T_c / T_{c,max}$, b) $T_{c,max}^{-1} \cdot dT_c / dp_c$ und c) dn_h / dp aus $T_c(p)$ -Messungen von Welp *et al.* [67, 68] (★) und Ludwig [81] (●) und aus Messungen der thermischen Ausdehnung und spezifischen Wärme von Kraut *et al.* [69] (○), Meingast *et al.* [70] (□) und Pasler [72] (△).

ses Verhalten genau dem, was man von reinem Ladungstransfer erwarten würde. Die gestrichelte und durchgezogene Kurve zeigen wieder den mit $dn_h/dp = \text{const}$ bzw. $dn_h/dp \propto n_h(p=0)$ und Gleichung 9.3 zu erwartenden Druckeffekt. Unter der Annahme, dass die c -Achsen Druckeffekte ausschließlich durch Ladungstransfer verursacht werden, kann man umgekehrt auch den Ladungstransfer unter Druck (dn_h/dp) mit Hilfe von Gleichung 9.3 (Seite 68) berechnen. Die so erhaltenen Werte für dn_h/dp sind im Nebenbild von Abbildung 9.2 als Funktion der normierten Lochkonzentration dargestellt. Aufgrund der starken Streuung der Daten ist eine Aussage über die Dotierungsabhängigkeit des Ladungstransfers jedoch nur schwer zu treffen, sowohl $dn_h/dp = \text{const}$ als auch $dn_h/dp \propto n_h(p=0)$ liegen nach diesem Bild im Bereich des Möglichen.

Da die hier vorgestellte Methode zur Bestimmung des druckinduzierten Ladungstransfers einerseits stark vom verwendeten $T_c(n_h)$ -Modell abhängig ist und andererseits von der Richtigkeit der Annahme, dass c -Achsendruckeffekte allein durch Ladungstransfer verursacht werden, ist es sinnvoll, nach einer von diesen Modellen unabhängigen Methode der Bestimmung von dn_h/dp zu suchen.

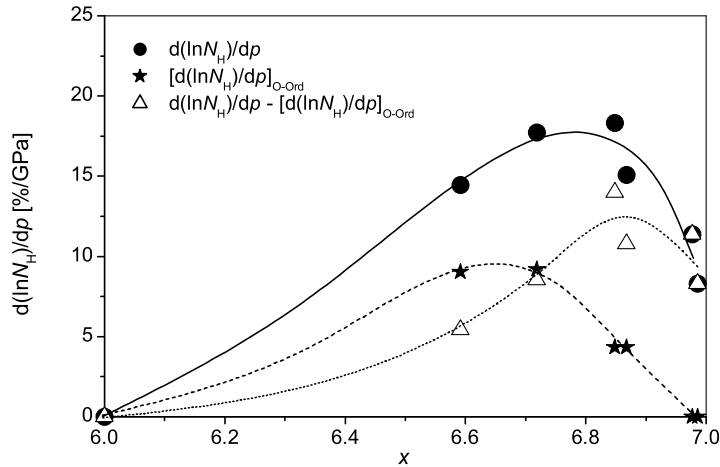
9.1.2.2 Hall-Messungen unter Druck Von Honma *et al.* [14, 15, 16, 17] wurden beispielsweise Halleffektmessungen unter hydrostatischem Druck an $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_x$ durchgeführt. Der Hallkoeffizient R_H , ist umgekehrt proportional zur Hallzahl N_H , die die Ladungsträgerdichte (in Ladungsträgern pro cm^3) widerspiegelt:

$$R_H = \frac{1}{e \cdot N_H} \quad (9.4)$$

Im $RBa_2Cu_3O_x$ -System entspricht N_H der Ladungsträgerkonzentration in den CuO_2 -Ebenen. In einem eindimensionalen System, wie den CuO -Ketten, können die Ladungsträger nicht durch die Lorentzkraft abgelenkt werden und tragen daher auch nicht zur Hallspannung bei.

Die Messungen von Honma *et al.* zeigen unter Druck eine Änderung von R_H , d. h. eine Änderung der Ladungsträgerdichte. In Abbildung 9.3 ist die relative Änderung der Ladungsträgerdichte, $d(\ln N_H)/dp = -d(\ln R_H)/dp$, als Funktion des Sauerstoffgehaltes dargestellt. Bei einem Sauerstoffgehalt von $x = 6.0$ ändert sich die relative Ladungsträgerdichte wie erwartet nicht. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt steigt $d(\ln N_H)/dp$ zunächst an, überschreitet bei $x \approx 6.8$ ein Maximum und fällt zu $x = 7$ hin wieder rapide ab.

Die absolute Ladungsträgerdichte N_H bei $T = 110$ K ist in Abbildung 9.4 als Funktion des Druckes für $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_x$ mit $x = 6.59, 6.72, 6.87$ und 6.99 dargestellt [17]. Auch hier ist eine deutliche Dotierungsabhängigkeit der druckinduzierten N_H -Änderung zu erkennen. Nun stellt sich jedoch die Frage, in wie weit die

**Abbildung 9.3:**

Änderung der relativen Ladungsträgerdichte $d(\ln N_H)/dp$ (●) von $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_x$, die mit Hilfe von Daten von Honma *et al.* [17] berechnet wurden, als Funktion des Sauerstoffgehaltes x . Außerdem ist eine Abschätzung für die durch druckinduzierte Sauerstoffordnung erzeugte Änderung der Ladungsträgerdichte $[d(\ln N_H)/dp]_{O-Ord}$ (★) und für den sich aus der Differenz ergebenden reinen Ladungstransferereffekt (△) zu sehen.

beobachteten Änderungen der Ladungsträgerdichte tatsächlich einem Ladungstransfer von den CuO -Ketten in die CuO_2 -Ebenen entsprechen. Die Hallmessungen von Honma *et al.* wurden bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Drücken durchgeführt. Obwohl der genaue Messablauf nicht beschrieben ist, ist davon auszugehen, dass jeweils bei konstantem Druck temperaturabhängige Messungen durchgeführt wurden. Da sich der untersuchte Temperaturbereich von unter 100 K bis hin zu 280 K erstreckt, ist nicht auszuschließen, dass neben dem Ladungstransfer von den CuO -Ketten in die CuO_2 -Ebenen auch andere Ursachen für eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte N_H verantwortlich sind.

So wurden z. B. schon 1991 von Sieburger und Schilling [87] Sauerstoffordnungseffekte unter Druck am System $Tl_2Ba_2CuO_{6+y}$ beobachtet. Durch druckinduzierte Sauerstoffordnung kann es zur Erzeugung zusätzlicher Ladungsträger kommen, was wiederum zu T_c -Änderungen führen kann. Ähnliche Ordnungseffekte wurden später auch bei 123-Materialien wie $YBa_2Cu_3O_x$ [88, 89, 90, 91, 92, 93], $GdBa_{2-y}Sr_yCu_3O_x$ [94] und $NdBa_2Cu_3O_x$ [95, 96, 97, 98, 99, 100] beobachtet. Es zeigte sich jedoch, dass Sauerstoffordnungseffekte in $RBa_2Cu_3O_x$ im Gegensatz zum Tl-System, wo sie auch bei Temperaturen unterhalb von 100 K beobachtet wurden [101], erst bei Temperaturen oberhalb von ca. 200 K auftreten.¹

¹Aus diesem Grund wurden zum Beispiel die in der hier vorliegenden Arbeit untersuchten Proben unter Druck niemals Temperaturen oberhalb von 200 K ausgesetzt.

Da in den Arbeiten von Honma *et al.* gezielt Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit von R_H bis ca. 280 K unter Druck durchgeführt wurden, muss neben der Änderung von R_H bzw. N_H durch Ladungstransfer von den CuO-Ketten in die CuO₂-Ebenen auch die Änderung durch Sauerstoffordnungseffekte mit in Betracht gezogen werden. Honma *et al.* haben selbst versucht, den Einfluß von Sauerstoffordnungseffekten auf $d(\ln R_H)/dp$ abzuschätzen [17]. Die durch Sauerstoffordnung verursachte relative R_H -Änderung $[d(\ln R_H)/dp]_{O-Ord}$ lässt sich mit Hilfe der durch Sauerstoffordnungseffekte verursachten T_c -Änderung unter Druck $[dT_c/dp]_{O-Ord}$ und der durch die Änderung von R_H verursachte T_c -Änderung $[dT_c/dR_H]_{O-Ord}$ berechnen:

$$\left[\frac{d(\ln R_H)}{dp} \right]_{O-Ord} = R_H^{-1}(0) \cdot \left[\frac{dT_c}{dp} \right]_{O-Ord} \cdot \left[\frac{dT_c}{dR_H} \right]_{O-Ord}^{-1} \quad (9.5)$$

Den zweiten Term in Gleichung 9.5 bestimmten Honma *et al.* mit Hilfe einer Arbeit von Fietz *et al.* [91], in der der Einfluss der Sauerstoffordnung auf T_c von YBa₂Cu₃O_x unter Druck untersucht wurde, während sich eine Abschätzung für $[dT_c/dR_H]_{O-Ord}$ für YBa₂Cu₃O_x aus dem in Arbeiten von Cooper *et al.* [102] und Ito *et al.* [103] ermittelten $T_c(R_H)$ -Verlauf ergab. Unter der Voraussetzung, dass

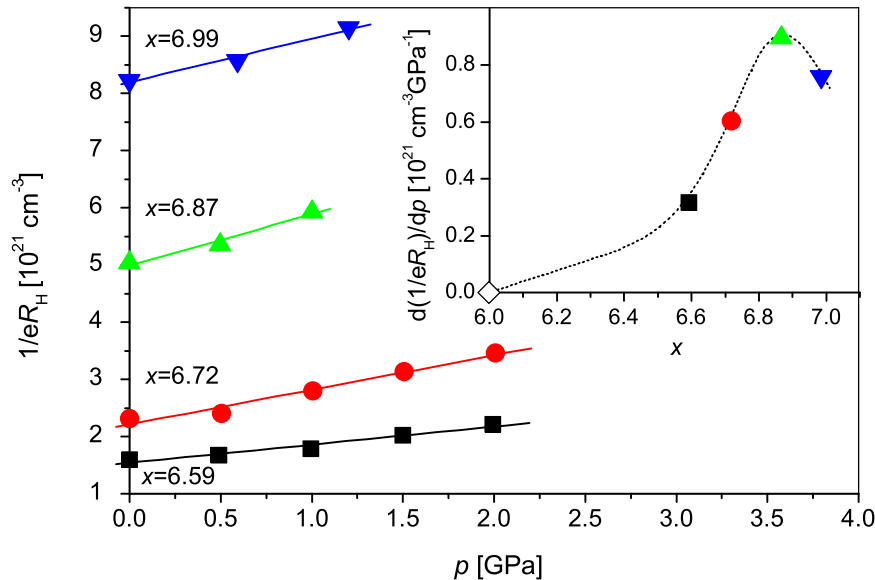


Abbildung 9.4:

Ladungsträgerdichte $N_H = 1/eR_H$ als Funktion des Druckes für verschiedene Sauerstoffgehalte nach einer Arbeit von Honma *et al.* [17]. Im Nebenbild ist die N_H -Änderung unter Druck als Funktion des Sauerstoffgehaltes dargestellt. Bei $x = 6.0$ wurde keine Änderung der Ladungsträgerdichte beobachtet.

die so bestimmten Terme für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ identisch sind, lässt sich nun sehr einfach die durch Ladungstransfer verursachte relative Änderung $d(\ln N_{\text{H}})/dp$ (Δ in Abbildung 9.3) aus der Differenz zwischen $d(\ln R_{\text{H}})/dp = -d(\ln N_{\text{H}})/dp$ (\bullet in Abbildung 9.3) und $[d(\ln R_{\text{H}})/dp]_{\text{O-Ord}} = -[d(\ln N_{\text{H}})/dp]_{\text{O-Ord}}$ (\star in Abbildung 9.3) berechnen. Sie steigt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt zunächst leicht an, erreicht bei $x \approx 6.85$ ihren Maximalwert und fällt dann wieder leicht ab. Die absolute Änderung der Ladungsträgerdichte dN_{H}/dp erhält man durch Multiplikation mit der Ladungsträgerdichte bei Atmosphärendruck (siehe Abbildung 9.5). Als Funktion des Sauerstoffgehaltes x zeigt dN_{H}/dp einen stetigen Anstieg.

Bisher sind in der Literatur noch keine Messungen von $[dT_c/dp]_{\text{O-Ord}}$ an $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zu finden, weshalb sich nicht sagen lässt, ob $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sich im Bezug auf die druckinduzierte Sauerstoffordnung wirklich ähnlich verhalten. Vergleicht man jedoch zum Beispiel die durch druckinduzierte Sauerstoffordnung verursachten T_c -Änderungen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [91] und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [100] so findet man als Funktion der nach Gleichung 2.4 berechneten Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen n_{h} ein verblüffend ähnliches Verhalten. Sollte diese Abhängigkeit auch auf $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zutreffen, so ändert sich der in Abbildung 9.3 dargestellte $[d(\ln R_{\text{H}})/dp]_{\text{O-Ord}}$ -Verlauf nur dahingehend,

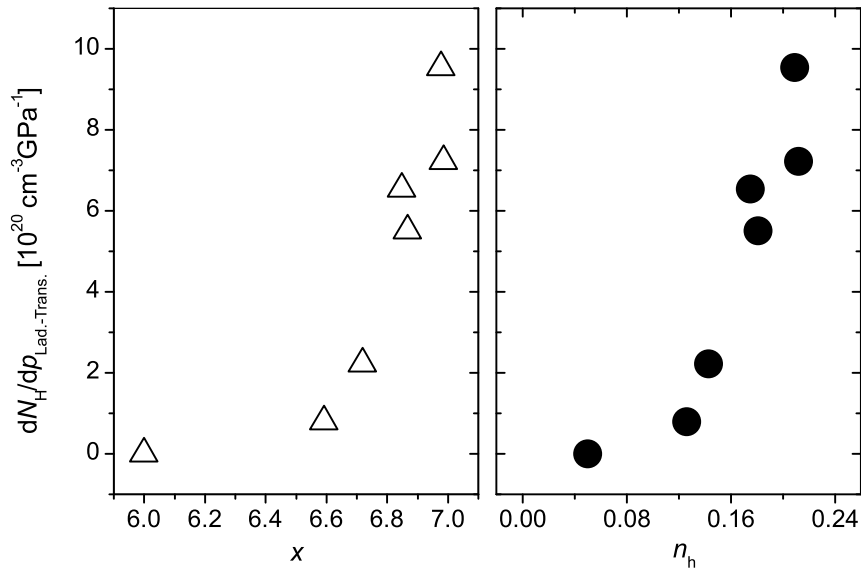


Abbildung 9.5:

Änderung der Ladungsträgerdichte von $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ unter Druck als Funktion des Sauerstoffgehaltes x (Δ) und der Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen n_{h} (\bullet). Durch Sauerstoffordnungseffekte hervorgerufene N_{H} -Änderungen wurden, wie im Text beschrieben, entsprechend den Arbeiten von Honma *et al.* [15, 17] abgezogen.

dass sich das Maximum etwas zu kleineren Sauerstoffgehalten hin verschiebt. Am prinzipiellen dN_{H}/dp -Verlauf würde sich dadurch jedoch nur wenig ändern. Alles in allem weisen die Messungen von Honma *et al.* doch deutlich darauf hin, dass der Ladungstransfer unter Druck als Funktion der Dotierung keineswegs konstant ist, sondern mit zunehmender Dotierung ebenfalls zunimmt.

9.1.2.3 BVS-Rechnungen mit Hilfe von Strukturdaten aus Neutronenstreuexperimenten Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, führten Jorgensen *et al.* [12] BVS-Rechnungen anhand von Strukturdaten durch, die mit Hilfe von Neutronenstreuexperimenten unter hydrostatischem Druck gewonnen wurden. Hiermit konnten sie Werte für den Ladungstransfer unter Druck für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.60}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ abschätzen. Sie fanden eine Änderung der Cu(2)-Valenz $dQ/dp = 0.0080 \text{ GPa}^{-1}$ für $x = 6.60$ und $dQ/dp = 0.0065 \text{ GPa}^{-1}$ für $x = 6.93$. In Anbetracht der erheblichen Streuung der Daten bezeichneten die Autoren die beiden so gewonnenen Werte für den Ladungstransfer aber als „im wesentlichen“ identisch. Da die Messungen von Jorgensen *et al.* bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, ist nicht auszuschließen, dass auch Sauerstoffordnung einen Beitrag zu den ermittelten Werten für dQ/dp lieferte.

9.1.2.4 Andere Methoden Neben den Arbeiten von Honma *et al.* und Jorgensen *et al.* liegen in der Literatur keine direkten Messungen zur Dotierungsabhängigkeit des Ladungstransfers unter Druck in $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ vor. Die in mehreren Arbeiten angegebenen Zahlenwerte für dn_{h}/dp wurden meist aus der Änderung von T_{c} unter Druck in Verbindung mit auf Modellen basierenden $T_{\text{c}}(n_{\text{h}})$ -Abhängigkeiten abgeschätzt und hängen daher stark von der Richtigkeit dieser Modelle ab.

9.1.3 Anteil des Ladungstransfers am hydrostatischen Druckeffekt auf T_{c}

Die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Überlegungen und Experimente lassen zwar keine eindeutige Klärung der Dotierungsabhängigkeit des druckinduzierten Ladungstransfers dn_{h}/dp zu, jedoch deuten insbesondere die Messungen von Honma *et al.* und die Tatsache, dass bei $x = 6.0$ überhaupt keine Ladungsträger in den CuO-Ketten vorhanden sind, die in die CuO_2 -Ebenen transferiert werden können, darauf hin, dass der Ladungstransfer nicht konstant ist. Vielmehr scheinen mit zunehmender Dotierung immer mehr Ladungsträger in die CuO_2 -Ebenen transferiert zu werden. Daher wird für die weiteren Überlegungen in erster Näherung von einer zur **Dotierung bei $p = 0$ proportionalen Ladungstransferrate** dn_{h}/dp ausgegangen:

$$\frac{dn_{\text{h}}}{dp} = \frac{3.1 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}}{0.16} \cdot n_{\text{h}} \quad (9.6)$$

Der Vorfaktor sorgt dafür, dass bei optimaler Dotierung die bisher angenommene Ladungstransferrate von $dn_h/dp = 3.1 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ vorliegt.

Die Dotierungsabhängigkeit der uniaxialen dT_c/dp_c -Werte kann mit dem Modell einer Parabel mit Einbruch und einer zur Dotierung proportionalen Ladungstransferrate einigermaßen befriedigend beschrieben werden (Abbildung 9.2). Inwieweit sind jedoch die hydrostatischen Gesamtdruckeffekte quantitativ mit diesen Annahmen zu beschreiben?

Abbildung 9.6a zeigt T_c von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion der aus Gleichung 9.2 berechneten Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen, während in Abbildung 9.6b die dazugehörigen hydrostatischen Gesamtdruckeffekte zusammen mit den aus reinem

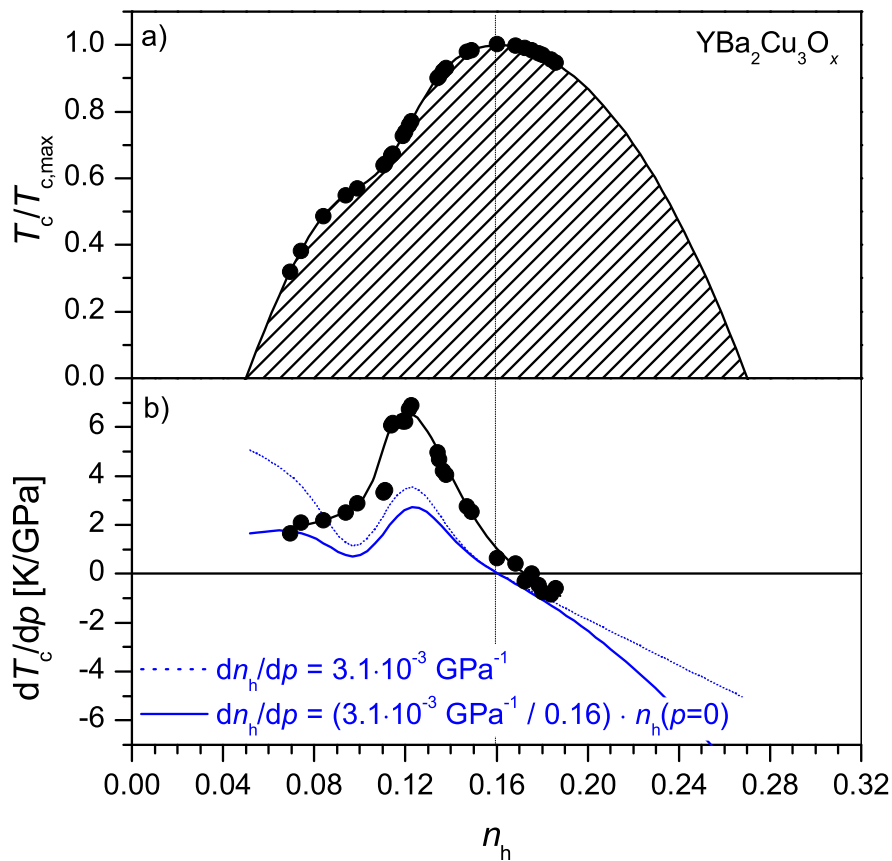


Abbildung 9.6:

- a) $T_c(n_h)$ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, wobei die Lochkonzentration mit Gleichung 9.2 berechnet wurde.
 b) dT_c/dp von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion der Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen. Im Vergleich dazu die durch Ladungstransfer verursachten T_c -Änderungen, die sich mit gedelltem $T_c(n_h)$ -Verlauf und $dn_h/dp = \text{const}$ bzw. $dn_h/dp \propto n_h(p=0)$ ergeben (siehe auch Abbildung 9.1).

Ladungstransfer $dn_h/dp = \text{const}$ und $dn_h/dp \propto n_h(p=0)$ erwarteten Abhängigkeiten dargestellt sind. Bei starker Unterdotierung ($n_h < 0.08$) fallen die hydrostatischen Druckeffekte nahezu mit den reinen Ladungstransfereffekten zusammen. Mit zunehmender Lochkonzentration steigt dT_c/dp stark an und zeigt ein Maximum. Das Maximum liegt etwa bei derselben Lochkonzentration wie das Maximum des nach Gleichung 9.3 berechneten Ladungstransfer-Druckeffektes. Zu beachten ist jedoch, dass die hydrostatischen Druckeffekte auf T_c für $0.08 < n_h < 0.16$ sehr viel größer sind als der Ladungstransfereffekt. Selbst im überdotierten Bereich ist ein Offset zwischen dem Ladungstransfer-Druckeffekt und dem hydrostatischen Druckeffekt zu beobachten, wengleich dieser mit ca. 1 K/GPa nicht sehr groß ist.

9.2 T_c -Änderungen durch Nicht-Ladungstransfer-Effekte

Nachdem in Abschnitt 9.1 versucht wurde, den Anteil des druckinduzierten Ladungstransfers am hydrostatischen Druckeffekt abzuschätzen, werden im Folgenden die sogenannten Nicht-Ladungstransfereffekte (NLT-Effekte) und deren Ursachen diskutiert. In Abbildung 9.7a ist für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ noch einmal die Abhängigkeit der Übergangstemperatur zur Supraleitung als Funktion der Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen unter Druck dargestellt. Im Gegensatz zu Abbildung 8.1, in der die $T_c(n_h(p))$ -Abhängigkeit auf der Basis eines parabelförmigen $T_c(n_h(p=0))$ -Verlaufs und einer dotierungsunabhängigen Ladungstransferrate $dn_h/dp = \text{const}$ dargestellt ist, wurden hier jedoch der im unterdotierten Bereiches nicht parabelförmige $T_c(n_h)$ -Verlaufes (Gl. 9.2) und der dotierungsabhängige Ladungstransfer $dn_h/dp \propto n_h(p=0)$ (Gl. 9.6) zur Berechnung von $n_h(p)$ einbezogen. In dieser Darstellung ist sehr gut zu erkennen, wie die Übergangstemperaturen unter Druck insbesondere im unterdotierten Bereich vom $T_c(n_h, p=0)$ -Verlauf (durchgezogene Linie) abheben. Das T_c der Probe mit $x = 6.95$ übersteigt bei einem Druck von 7.4 GPa den bei Atmosphärendruck erreichbaren Maximalwert um ca. 2.5 K. Dies ist ein eindeutiger Hinweis für die Existenz von NLT-Druckeffekten. Das Abheben von der gedellten Parabel unter Druck, d. h. die nicht durch Ladungstransfer verursachten T_c -Änderungen, sind in Abbildung 9.7b dargestellt. Da die Experimente bis zu unterschiedlichen Maximaldrücken durchgeführt wurden, zeigt Abb. 9.7c außerdem die auf den jeweiligen Druck normierten T_c -Änderungen durch NLT-Druckeffekte. Sie sind bei einer Dotierung von $n_h \approx 0.12$ besonders stark ausgeprägt. Erstaunlicherweise scheinen die NLT-Druckeffekte vom Anfangszustand der Probe abzuhängen. Bei der Probe mit $x = 6.78$ nehmen sie mit zunehmendem Druck und steigender Lochkonzentration stark ab. Bei gleichen Lochkonzentrationen jedoch mit etwas höherem Sauerstoffgehalt ($x = 6.83$) sind die NLT-Druckeffekte deutlich stärker ausgeprägt. Abbildung 9.7c legt daher nahe, dass nicht nur die Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen eine Rolle bei den NLT-Druckeffekten spielt, sondern auch der Sauerstoffgehalt oder die Sauerstoffordnung.

In Abbildung 9.8 sind die NLT-Druckeffekte der untersuchten $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ -Proben als Funktion der mit Hilfe von Gleichung 9.2 ($T_c(n_h)$ -Abhängigkeit mit Ein-

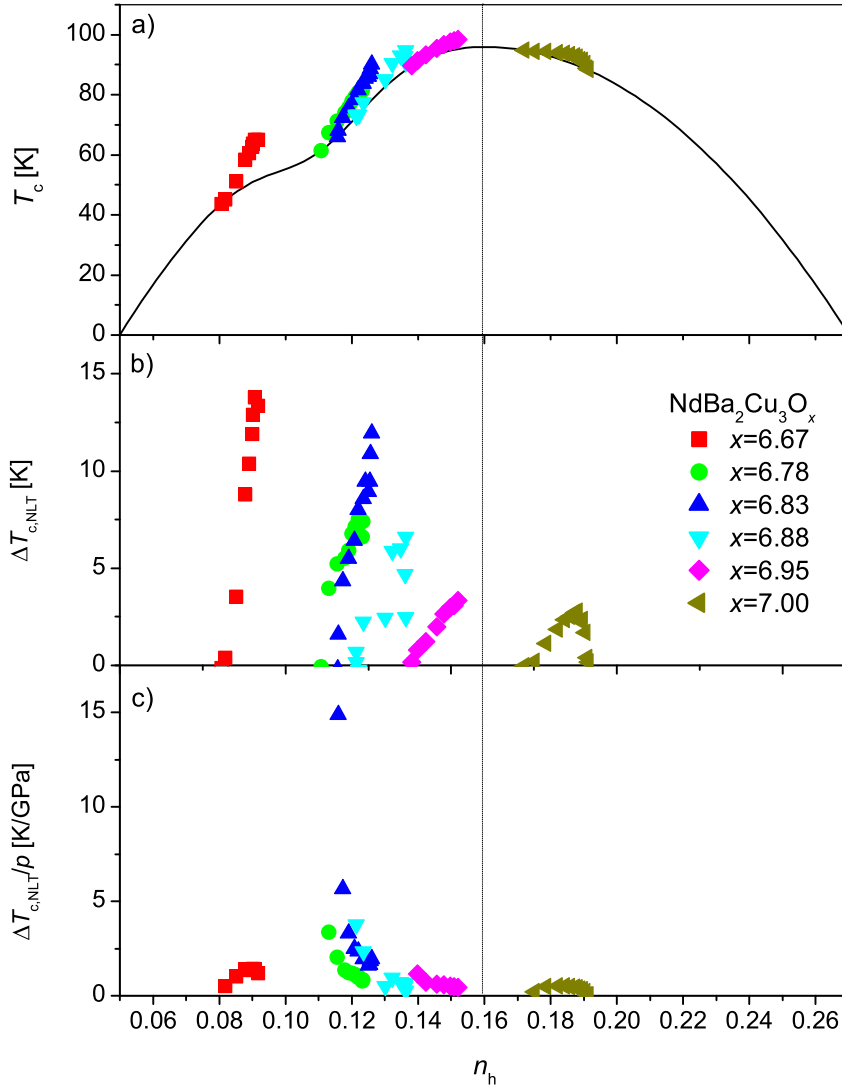


Abbildung 9.7:

a) T_c von $NdBa_2Cu_3O_x$ unter Druck als Funktion der Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen, verglichen mit der $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit bei Atmosphärendruck (Gl. 9.2). Für die Berechnung der Lochkonzentration unter Druck wurde von zur Dotierung bei $p = 0$ proportionalem Ladungstransfer dn_h/dp ausgegangen.

b) T_c -Änderung $\Delta T_{c,NLT} = T_c(n_h(p)) - T_{c,LT}(n_h(p))$ unter Druck durch NLT-Effekte.

c) NLT-Druckeffekt $\Delta T_{c,NLT}/p$.

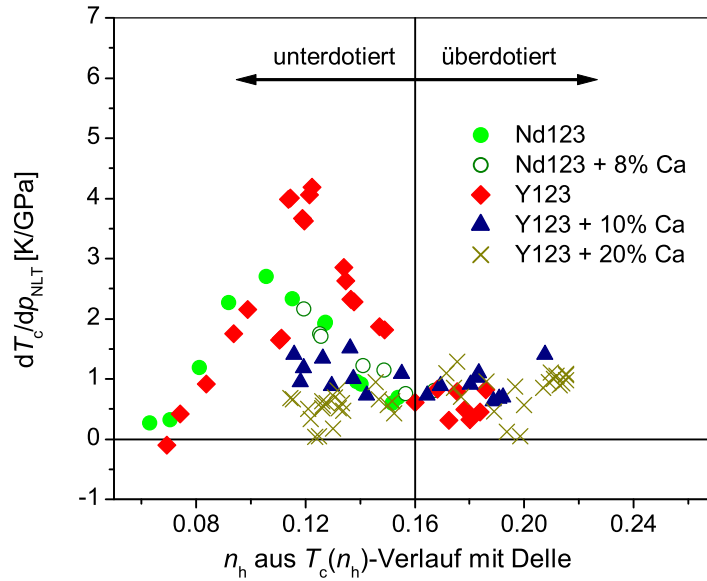


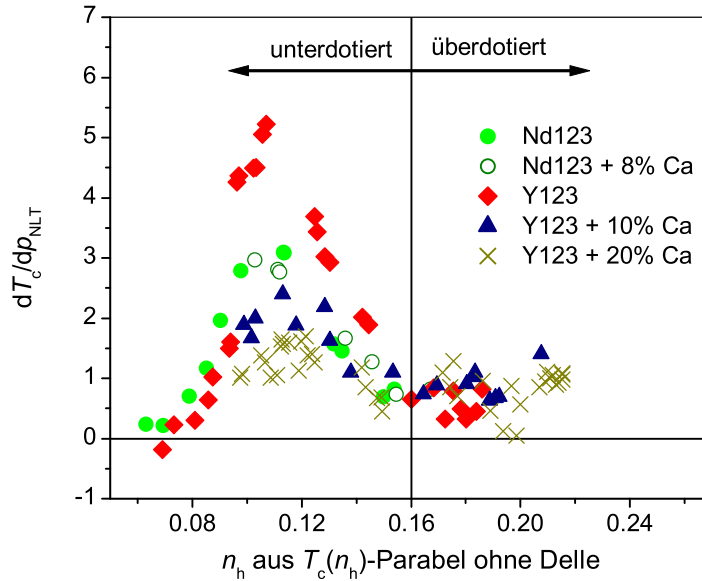
Abbildung 9.8:

dT_c/dp_{NLT} von $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ als Funktion der nach Gleichung 9.2 ($T_c(n_h)$ -Abhängigkeit mit Delle) bestimmten Lochkonzentration n_h in den CuO_2 -Ebenen. Bestimmt wurde der NLT-Effekt durch Abzug des Ladungstransfereffektes, der sich aus dieser $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit mit $dn_h/dp \propto n_h(p=0)$ ergibt (Gl. 9.3 und 9.6) vom hydrostatischen Druckeffekt.

bruch) bestimmten Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen zu sehen. Bestimmt wurden diese NLT-Druckeffekte aus der Differenz der hydrostatischen Druckeffekte und des mit Hilfe der Gleichungen 9.3 (dT_c/dp_{LT} aus $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit mit Einbruch) und 9.6 ($dn_h/dp \propto n_h(p=0)$) berechneten Ladungstransfer-Anteils. Im überdotierten Bereich sind die NLT-Druckeffekte mit $dT_c/dp_{NLT} \approx 1$ K/GPa nahezu konstant, während im unterdotierten Bereich bei $YBa_2Cu_3O_x$, $NdBa_2Cu_3O_x$ und $Nd_{0.92}Ca_{0.08}Ba_2Cu_3O_x$ recht große Effekte zu erkennen sind. Wie in Abbildung 9.7 werden die maximalen Werte in der Nähe von $n_h \approx 0.12$ erreicht. Die $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ -Proben mit $y = 0.1$ und 0.2 zeigen im gesamten Dotierungsbereich im Rahmen der Streuung nahezu konstante NLT-Druckeffekte, wenngleich dT_c/dp_{NLT} der Proben mit dem geringeren Kalziumgehalt im unteren Bereich auch etwas höher ist.

Um abschätzen zu können, wie stark sich die Einführung der verformten Parabel auf die Berechnung der NLT-Druckeffekte auswirkt, sind die Daten in Abb. 9.9 nochmals unter Verwendung der Parabel nach Gl. 2.4 aufgetragen. Am prinzipiellen Verhalten von $dT_c/dp_{NLT}(n_h)$ ändert sich auch in diesem Fall nur wenig, lediglich die Maxima sind etwas höher und zu $n_h = 0.11$ verschoben.

Nun stellt sich natürlich die Frage, welche Ursache die NLT-Druckeffekte haben und weshalb sie gerade im unterdotierten Bereich bei einigen Systemen stär-

**Abbildung 9.9:**

NLT-Druckeffekt dT_c/dp_{NLT} von $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion der aus dem parabelförmigen $T_c(n_h)$ -Verlauf (Gl. 2.4) bestimmten Lochkonzentration n_h in den CuO_2 -Ebenen. Bestimmt wurde dT_c/dp_{NLT} durch Abzug des Ladungstransfer-Druckeffektes dT_c/dp_{LT} nach Gleichung 9.1 und 9.6 vom hydrostatischen Gesamtdruckeffekt.

ker und bei anderen Systemen schwächer ausgeprägt sind. Im folgenden Abschnitt wird zunächst versucht, durch einen Vergleich von strukturellen Eigenschaften verschiedener Kuprate und deren Übergangstemperaturen zur Supraleitung auf Effekte zu schließen, die die zu T_c -Änderungen unter Druck führen könnten. Ein möglicher Zusammenhang zwischen den großen NLT-Druckeffekten und dem T_c -Einbruch im unterdotierten Bereich wird in den darauf folgenden Abschnitten diskutiert.

9.2.1 Strukturelle Eigenschaften

Kupratsupraleiter zeichnen sich, wie bereits in Kapitel 2 ausführlich beschrieben, durch ihre charakteristischen CuO_2 -Ebenen aus, die Träger der Supraleitung sind. Neben einer oder mehrerer dieser CuO_2 -Ebenen verfügen die Kupratsupraleiter über eine oder mehrere Zwischenschichten, die eine Dotierung der CuO_2 -Ebenen ermöglichen. Im $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System, zum Beispiel, sind dies die BaO- und CuO-Ebenen. Trotz vieler Gemeinsamkeiten unterscheiden sich die supraleitenden Eigenschaften der einzelnen Kuprate zum Teil erheblich. Daher wurde in den letzten Jahren, insbesondere im Hinblick auf technische Anwendungen, immer wieder versucht, strukturelle Eigenschaften der Kuprate zu finden, die die Supraleitung begünstigen (d. h.

hohe kritische Temperatur, hohe kritische Ströme und hohe Irreversibilitätsfelder).

Innerhalb eines Systems können die supraleitenden Eigenschaften natürlich sehr einfach durch die Variation der Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen beeinflusst werden. Es stellt sich jedoch die Frage, welche Faktoren dazu beitragen könnten, die supraleitenden Eigenschaften, wie z. B. die maximale Übergangstemperatur $T_{c,\text{max}}$, zu optimieren.

Anhand eines Vergleichs der Strukturparameter von Kupraten mit unterschiedlichen Übergangstemperaturen gaben Jorgensen *et al.* in [104] einige Hinweise, wie Kuprate beschaffen sein sollten, um eine möglichst hohe Übergangstemperatur aufzuweisen:

- die Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen sollte durch Kationen-Substitution so optimiert sein, dass die maximale Übergangstemperatur erreicht wird,
- die Zahl der CuO_2 -Ebenen sollte möglichst hoch sein,
- Defekte sollten möglichst weit von den CuO_2 -Ebenen entfernt sein, und
- die CuO_2 -Ebenen sollten möglichst flach sein, da sich das sogenannte „Buckling“ der Ebenen negativ auf T_c auswirkt.

Daneben wirkt es sich offenbar positiv auf die Supraleitung aus, wenn die Anisotropie möglichst gering, d. h. die Supraleitung möglichst 3-dimensional (3D) ist. Vergleicht man zum Beispiel die Irreversibilitätsfelder H_{irr} verschiedener optimal dotierter Hochtemperatursupraleiter, so zeigt es sich, dass H_{irr} mit zunehmendem Abstand der CuO_2 -Ebenen über die Zwischenschichten, d. h. mit abnehmender Kopplung der Ebenen, stark abnimmt [105].

Nun stellt sich natürlich die Frage, ob Änderungen der Gitterparameter und Atompositionen innerhalb der Einheitszelle unter Druck für T_c -Änderungen verantwortlich gemacht werden können, die nicht mit Ladungstransfer in Zusammenhang stehen.

Abbildung 9.10 zeigt die Änderung der relativen Gitterparameter von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.60}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$, die mittlere Änderung des Bucklingwinkels α_{Buckling} der CuO_2 -Ebenen, sowie den Abstand der CuO_2 -Ebenen d_i als Funktion des Druckes nach Jorgensen *et al.* [12]. Wie im oberen Teil der Abbildung deutlich zu erkennen ist, ändert sich die c -Achse unter Druck am stärksten, gefolgt von a - und b -Achse. Die Änderungen der Achsenparameter sind dabei für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.60}$ etwas stärker ausgeprägt als für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$. Der mittlere Bucklingwinkel $\alpha_{\text{Buckling}} = 1/2 \cdot \{\angle(\text{Cu}(2), \text{O}(2), \text{Cu}(2)) + \angle(\text{Cu}(2), \text{O}(3), \text{Cu}(2))\}$ der CuO_2 -Ebenen ändert sich bei beiden Proben unter Druck nur wenig. Während α_{Buckling} bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.60}$ leicht zunimmt, d. h. die Ebenen werden flacher², ist bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ eine Abnahme des

²Die CuO_2 -Ebenen sind bei einem Bucklingwinkel von $\alpha_{\text{Buckling}} = 180^\circ$ ideal flach

Bucklingwinkels zu erkennen. Nach den oben aufgelisteten Hinweisen, welche Strukturellen Parameter zu einer T_c -Erhöhung führen sollen, würde dies bedeuten, dass T_c bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.60}$ unter Druck leicht zunehmen sollte, während bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ eine Abnahme der Übergangstemperatur zur Supraleitung zu erwarten wäre. Die Abnahme des Abstandes der CuO_2 -Ebenen über die Zwischenschichten ist bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.60}$ stärker ausgeprägt, als bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$, was bedeutet, dass die Kopplung der Ebenen über die Zwischenschichten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.60}$ durch die Kompression der Einheitszelle etwas mehr verbessert wird, als in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$.

Allein aus der Änderung des Bucklingwinkels und des Ebenenabstandes wäre also zu erwarten, dass sich T_c für die unterdotierte Probe mit $x = 6.60$ eher zu positiven Werten hin ändern sollte als für die in etwa optimal dotierte Probe mit $x = 6.93$. Dieses Ergebnis wäre also in voller Übereinstimmung mit den beobachteten NLT-

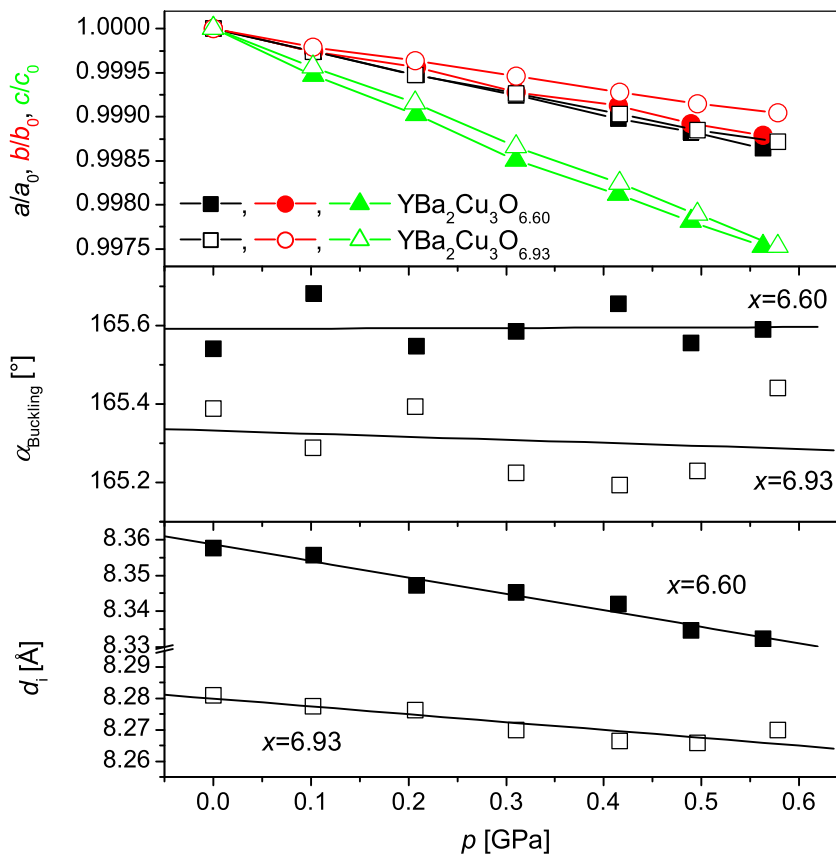


Abbildung 9.10: Relative Gitterparameter, mittlerer „Bucklingwinkel“ α_{Buckling} und Abstand der CuO_2 -Ebenen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.60}$ (geschlossene Symbole) und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ (offene Symbole) unter Druck, nach Jorgensen *et al.* [12].

Druckeffekten, die insbesondere bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ im unterdotierten Bereich deutlich höher sind als bei optimal oder überdotierten Proben (siehe Abbildung 9.8).

Für eine allgemeinere Aussage müssten nun allerdings auch die strukturellen Parameter von $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit anderen R -Ionenradien, Sauerstoffgehalten oder auch mit anderen Dotierungen unter Druck untersucht werden, oder gar die von völlig anderen Kupratsupraleitern, wie den Wismut-, Quecksilber- oder Thallium-Verbindungen. Leider stehen in der Literatur jedoch nur sehr wenige Arbeiten zur Verfügung, in denen Gitterparameter und insbesondere Atompositionen unter Druck bestimmt wurden, was eine genauere Auswertung sehr schwierig macht.

Nichtsdestotrotz ist natürlich zu erwarten, dass es durch die Änderung von Gitterparametern und Atompositionen zu einer Beeinflussung der Supraleitung kommt, sei es durch Verbiegung von Energiebändern und Änderungen von Zustandsdichte oder durch Beeinflussung der Wechselwirkung, die zur Paarbildung führt.

9.2.2 Modell des druckinduzierten Entpinnens von Streifen

Eine mögliche Erklärung für NLT-Druckeffekte und deren Dotierungsabhängigkeit, die in engem Zusammenhang mit dem universellen Phasendiagramm der Kupratsupraleiter steht, wird in den nächsten Abschnitten vorgestellt.

9.2.2.1 Vergleich mit $\text{La}_{2-x}(\text{Ba},\text{Sr})_x\text{CuO}_4$ In diesem Abschnitt wird zunächst ein Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten NLT-Druckeffekte von $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit der Literatur entnommenen Daten durchgeführt in der Hoffnung, Gemeinsamkeiten zu finden, die einen Rückschluss auf die möglichen Ursachen der NLT-Druckeffekte zulassen.

Abbildung 9.11 zeigt einen Vergleich der NLT-Druckeffekte dT_c/dp_{NLT} von $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit den hydrostatischen Druckeffekten von $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [106]. Im Gegensatz zum $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System enthält der hydrostatische Druckeffekt von $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ keine Ladungstransferanteile, da in diesem System kein Reservoir vorhanden ist, von dem aus Ladungsträger in die Ebene transferiert werden könnten. Daher ist der hydrostatische Druckeffekt mit dem reinen NLT-Druckeffekt gleichzusetzen. Obwohl die Struktur der Systeme recht unterschiedlich ist, zeigen die in Abbildung 9.11 dargestellten NLT-Druckeffekte von $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ähnlich wie die von $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sehr große Werte in der Nähe von $n_h = 0.12$. Die Übergangstemperatur zur Supraleitung von $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ zeigt bei dieser Dotierung einen starken Einbruch. Wie in Kapitel 2.4.1 bereits näher erläutert, wird die T_c -Absenkung, die auch in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ beobachtet wird, häufig mit dem Auftreten von statischen Spin-Ladungsstreifen in Zusammenhang gebracht. Daher stellt sich nun die Frage, wie der bei dieser Dotierung recht große NLT-Druckeffekt mit der Spin-Ladungsordnung zusammen hängt. In einer

Arbeit von Arumugam *et al.* [108] wurde an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ -Proben der Einfluss hydrostatischen Druckes auf T_c und die Übergangstemperatur T_s von der HTT- (High Temperature Tetragonal) in die LTO- (Low Temperature Orthorhombic) Phase untersucht. Es zeigte sich, dass T_c unter hydrostatischem Druck ansteigt, während die strukturelle Übergangstemperatur T_s aufgrund einer Verringerung der Verkippung der CuO_6 -Oktaeder drastisch abnimmt. Da jedoch die Verankerung von Streifen in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ gerade durch die Verkippung der CuO_6 -Oktaeder hervorgerufen wird, ist die Verringerung der Verkippung gleichbedeutend mit einem Entpinnen der Streifen. Dies würde die starke T_c -Erhöhung unter Druck erklären. Sato *et al.* [109] beobachteten, dass der durch statische Streifen verursachte T_c -

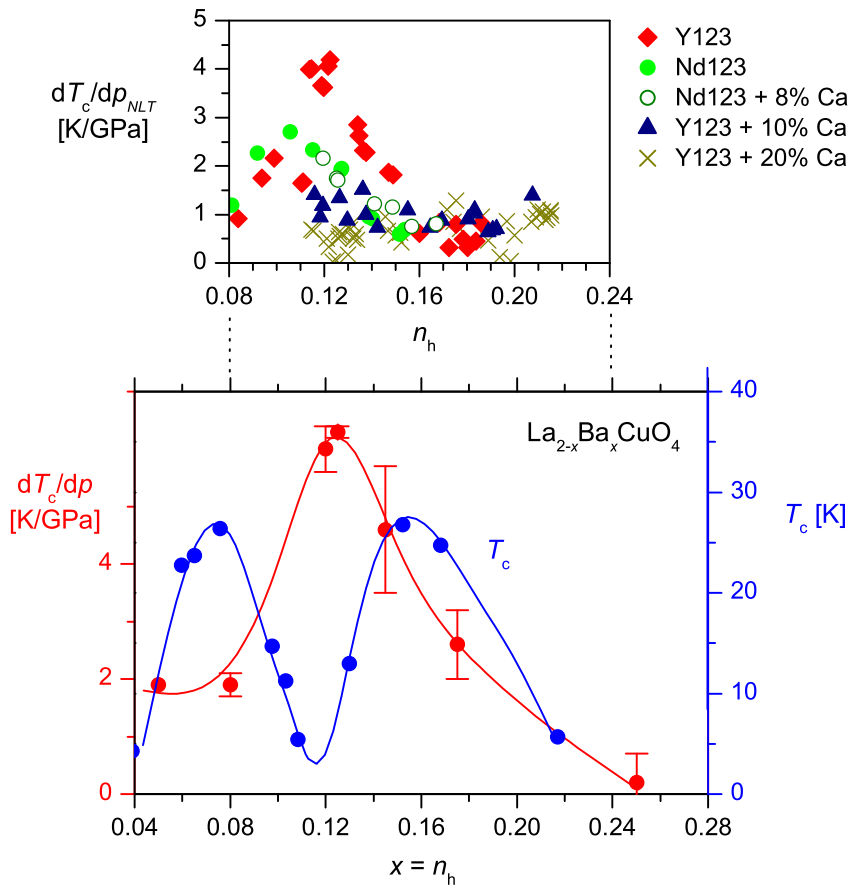


Abbildung 9.11: Der Vergleich der NLT-Druckeffekte dT_c/dp_{NLT} von $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit den hydrostatischen Druckeffekten von $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [106], wo kein Ladungstransfer auftritt, zeigt eine ganz ähnliche Dotierungsabhängigkeit. Die maximalen Werte werden dabei in etwa bei der Dotierung erreicht, bei der es bei $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ durch das Auftreten von statischen Spin-Ladungstreifen zu einer starken Absenkung der Übergangstemperatur zur Supraleitung [107] kommt.

Einbruch bei $n_h \approx 0.12$, die sogenannte 1/8-Anomalie, bei dünnen $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ -Filmen nahezu völlig verschwindet, wenn diese auf LaSrAlO_4 aufgebracht werden. LaSrAlO_4 hat im Vergleich zu $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ eine zu kleine Gitterkonstante, wodurch die CuO_2 -Ebenen des Supraleiters komprimiert werden. Dies entspricht den bei $n_h = 0.12$ auftretenden großen dT_c/dp -Werten von $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ in Abb. 9.11. Bringt man $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ dagegen auf einem Substrat mit zu großer Gitterkonstante (SrTiO_3) auf, werden die CuO_2 Ebenen gedehnt und T_c im gesamten Dotierungsbereich stark unterdrückt.

Während bei $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ und $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ der Zusammenhang zwischen Struktur und Verankerung der Streifen recht offensichtlich und daher auch die Vorstellung von einem druckinduzierten Entpinnen der Streifen naheliegend ist, fehlen im $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System bisher eindeutige Hinweise für einen solchen Zusammenhang. Zwar wurden in der Vergangenheit Hinweise auf die Existenz von Spin- [110, 111] und Ladungsfluktuationen [112, 113] gefunden, jedoch ist derzeit noch nicht eindeutig geklärt, inwieweit es auch bei $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zu einer Verankerung oder auch nur zu einer Verlangsamung der Fluktuationen kommen kann. Daher ist die Ähnlichkeit in der Dotierungsabhängigkeit der NLT-Druckeffekte in $\text{La}_{2-x}(\text{Sr}/\text{Ba})_x\text{CuO}_4$ und $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ auffällig. Die Tatsache, dass die $T_c(n_h)$ -Abhängigkeiten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ wie in Abschnitt 9.1.1 diskutiert, im unterdotierten Bereich ebenfalls einen starken Einbruch zeigen, erhärtet die Annahme auf eine gemeinsame Ursache des NLT-Druckeffektes.

9.2.2.2 Einfluss der Sauerstoffordnung in den CuO-Ketten Auf der Suche nach einem Mechanismus, der in $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für eine Verankerung von Spin-Ladungsstreifen sorgen könnte, ist es sinnvoll, zunächst noch einmal die Struktur dieser Systeme näher zu betrachten. Eine Besonderheit der R123-Systeme sind, wie bereits mehrfach erwähnt, die je nach Sauerstoffgehalt der Proben mehr oder weniger gefüllten CuO-Ketten. Die Ausprägung der Sauerstoffordnung sowie die Zahl der erzeugten Ladungsträger in den Ketten hängt stark von der Größe der Einheitszelle ab, die durch den R-Ionenradius gegeben ist (siehe auch Kapitel 7). Während Systeme mit großem R-Ionenradius ($R=\text{Nd}, \text{La}$) nur über eine schwach ausgeprägte Sauerstoffordnung mit eher kurzen Kettenstückchen verfügen, sind die CuO-Ketten in Systemen mit kleineren R-Ionenradien wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ eher lang und wohlgeordnet. Bei Sauerstoffgehalten von $6.5 \leq x \leq 6.75$ findet man in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ die Ortho-II-Phase, in der abwechselnd volle und leere Ketten auftreten, wodurch es zu einer Verdoppelung der Einheitszelle kommt. Durch Coulombkräfte werden Barium- und Neodymiumatom in a -Achsenrichtung ausgelenkt, während die Kupfer- und Sauerstoffatome der CuO_2 -Ebenen und die Apex-Sauerstoffatome längs der c -Achse ausgelenkt werden [114, 115]. Die Kupfer und Sauerstoffatome, die sich ober- bzw. unterhalb der gefüllten Cu-O-Cu-Ketten befinden, entfernen sich von

den Ketten, wohingegen sich die ober- bzw. unterhalb der leeren Cu-Cu-Ketten befindlichen Kupfer und Sauerstoffatome auf diese zu bewegen. Dadurch kommt es zu einer Welligkeit der CuO_2 -Ebenen mit der Wellenlänge $2a$. In Arbeiten von Oyanagi *et al.* [116] und Gutmann *et al.* [117] wurden in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ebenfalls lokale Gitterverzerrungen in den CuO_2 -Ebenen beobachtet, die direkt mit dem Auftreten von Ladungsinhomogenitäten interpretiert wurden.

Bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ entspricht der Einbruch in der $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit exakt dem sogenannten „60 K-Plateau“, das mit der Ortho-II Phase zusammenfällt [118, 119]. Sollte der T_c -Einbruch ähnlich wie bei $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ und $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ durch die Verankerung von Spin-Ladungsstreifen hervorgerufen sein, ist es naheliegend, die Sauerstoffordnung und die dadurch hervorgerufenen strukturellen Verzerrungen als Ursache der Verankerung in Betracht zu ziehen.

Abbildung 9.12 zeigt im oberen Teil die Basalebene einer $R123$ -Modellsubstanz mit $x = 6.5$ und $n_h = 1/8$, einmal mit idealer Ortho II-Ordnung und einmal völlig ungeordnet. In der unteren Hälfte ist die CuO_2 -Ebene einmal mit ideal geordneten, verankerten Streifen (links) und einmal mit fluktuierenden Streifen dargestellt (rechts).

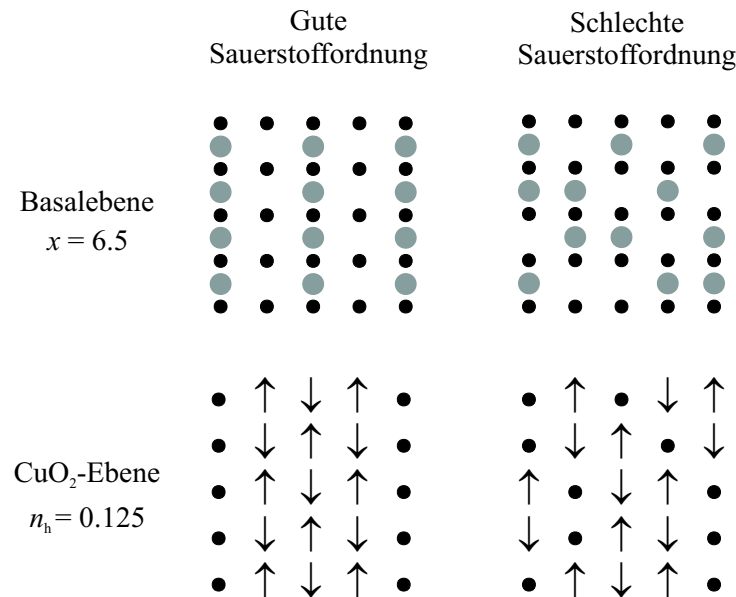


Abbildung 9.12: $R123$ -Modellsubstanz mit $x = 6.5$ und $n_h = 0.125$ oben links mit idealer Ortho II Ordnung und rechts oben völlig ungeordnet. In der unteren Hälfte ist die CuO_2 -Ebene einmal mit ideal geordneten, verankerten Streifen (links) und einmal mit fluktuierenden Streifen dargestellt (rechts).

ten, verankerten Streifen (links) und einmal mit fluktuierenden Streifen dargestellt (rechts). Sollten Gitterverzerrungen, die durch die Sauerstoffordnung auftreten, tatsächlich zu einer Streifenverankerung führen, würde bei der bei $n_h = 1/8$ erwarteten Streifenordnung der Abstand der Ladungsstreifen gerade dem doppelten Abstand der gefüllten CuO-Ketten entsprechen, d. h. Streifen- und Sauerstoffordnung wären kommensurabel. In einem Modellsystem mit völlig ungeordneter Basalebene und daher bestenfalls zufällig auftretenden Gitterverzerrungen wäre dementsprechend keine Streifenverankerung zu erwarten.

Erstaunlicherweise wird der Einbruch in der $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit in den $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ -Systemen ähnlich wie auch bei $La_{2-x}(Ba,Sr)_xCuO_4$ immer bei einer Dotierung von $n_h \approx 0.12$ beobachtet, obwohl sich die Sauerstoffgehalte der einzelnen Systeme bei dieser Dotierung sehr stark unterscheiden (siehe Abbildung 9.13). Während der Sauerstoffgehalt bei $YBa_2Cu_3O_x$ im Bereich des mit einem grauen Balken angedeuteten T_c -Einbruchs gerade noch in den Ortho II-Bereich fällt, ist der Sauerstoffgehalt bei $NdBa_2Cu_3O_x$ bei dieser Dotierung so hoch, dass die CuO-Ketten bis auf kleine Lücken nahezu vollständig gefüllt sein sollten, d. h. dass sich das System bei dieser Dotierung eindeutig in der Ortho I-Phase befindet. Bei den $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ -Proben fällt der T_c -Einbruch genau in den Bereich, bei dem eine Ortho II-Ordnung zu erwarten wäre. Daraus könnte man nun folgern, dass die Verankerung von Streifen bei $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ am stärksten ausgeprägt sein sollte, gefolgt von Kalzium-freiem $YBa_2Cu_3O_x$, $Nd_{0.92}Ca_{0.08}Ba_2Cu_3O_x$ und $NdBa_2Cu_3O_x$. Andererseits

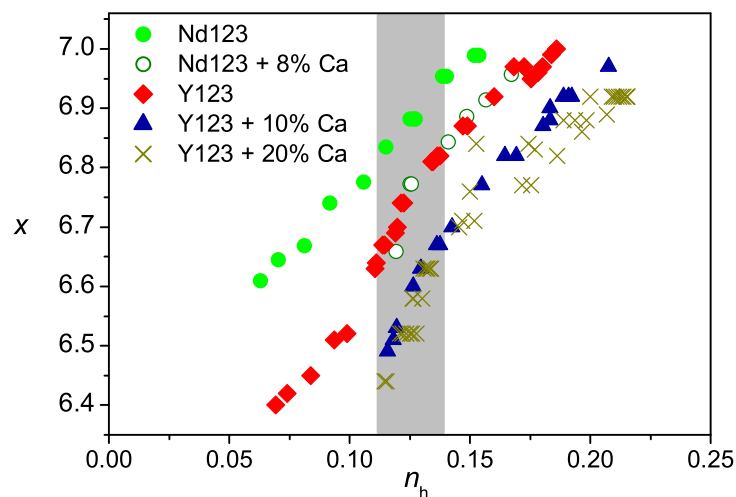


Abbildung 9.13: Sauerstoffgehalt x von $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ als Funktion der Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen, die im Gegensatz zu Abbildung 7.1 aus Gleichung 9.2, d. h. aus der „gedellten“ $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit, berechnet wurde.

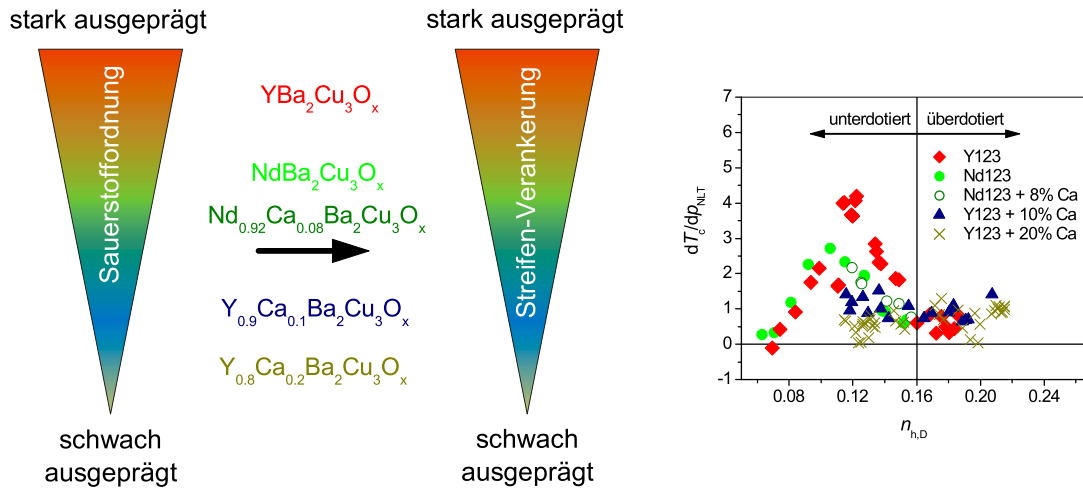


Abbildung 9.14: Modell des druckinduzierten Entpinnens von Streifen. Eine ausgeprägte Sauerstoffordnung hat eine gute Verankerung von Spin-Ladungs-Streifen zur Folge, wodurch T_c stark unterdrückt ist. Unter Druck erholt sich die Übergangstemperatur zur Supraleitung durch das Entpinnen der Streifen, d.h. es werden große Druckeffekte beobachtet.

ist die Sauerstoffordnung in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und den Kalzium-dotierten Systemen deutlich schwächer ausgeprägt als in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [120, 121], was zur Folge hat, dass auch die Welligkeit der CuO_2 -Ebenen nur wenig ausgeprägt ist und dass daher auch nur ein geringes Verankerungspotenzial für Streifen zu erwarten ist.

Sollte also einerseits tatsächlich die Sauerstoffordnung in $R123$ -Materialien für eine Verankerung von Streifen verantwortlich sein, und sollte es andererseits möglich sein, die Streifen durch Druck zu entpinnen, so ließe sich sehr leicht erklären, warum die NLT-Druckeffekte in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ stärker ausgeprägt sind, als in $R123$ -Systemen mit größeren Ionenradien oder in Kalzium-dotierten Systemen (Abbildung 9.14).

Da in der Literatur Untersuchungen, die ein druckinduziertes Entpinnen von Spin-Ladungs-Streifen zumindest indirekt nachweisen könnten, nicht zu finden sind, wird im nächsten Abschnitt auf die Druckeffekte in Zink-dotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ eingegangen, Systeme, bei denen ein völlig anderer Mechanismus zur Streifenverankerung führt. Auch in diesen Systemen wurden sehr große Druckeffekte beobachtet, die mit einem Entpinnen von Streifen erklärt werden könnten.

9.2.2.3 Einfluss von Zn-Dotierung In Kupratsupraleitern führt die Substitution von Cu^{2+} -Ionen der CuO_2 -Ebene durch unmagnetische Zn^{2+} -Ionen insbesondere

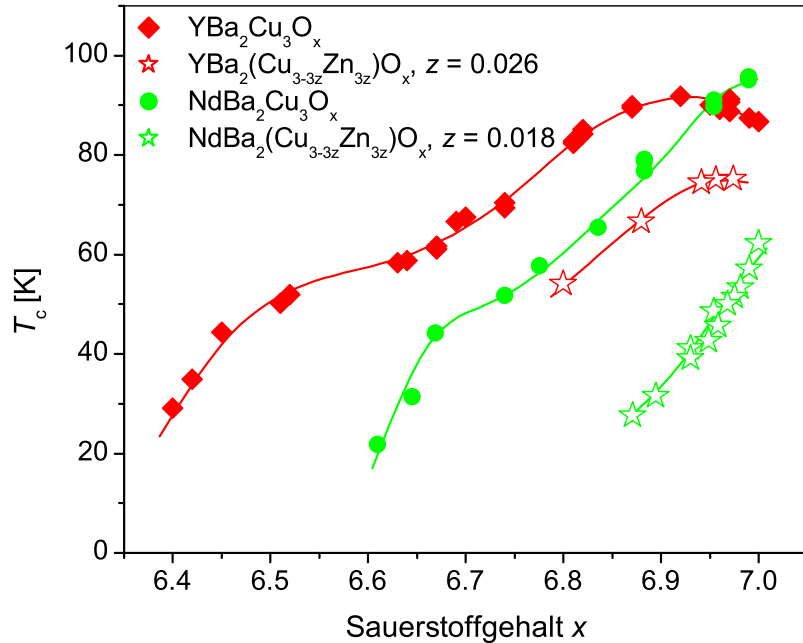


Abbildung 9.15: T_c von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_x$ ($z = 0.018$), $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{NdBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_x$ ($z = 0.026$) als Funktion des Sauerstoffgehaltes x .

im unterdotierten Bereich zu einer starken T_c -Absenkung. Zn-Ionen wirken als starke Streuzentren und sind in der Lage Cooperpaare aufzubrechen. In einer Arbeit von Koike *et al.* [122] wurde mit Hilfe von Myon-Spin-Relaxationsmessungen bei $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_x$ und $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y(\text{Cu}_{1-z}\text{M}_z)_2\text{O}_{8+\delta}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}$) mit einer Lochkonzentration von $n_h = 1/8$ eine Verlangsamung der Cu-Spin-Fluktuationen beobachtet, woraus die Autoren schlossen, dass durch Zink möglicherweise dynamische Streifen-Korrelationen verankert werden. Damit stünde also neben geordneten CuO-Ketten ein weiterer, gegebenenfalls vom Sauerstoffgehalt und der Sauerstoffordnung unabhängiger Verankerungsmechanismus für Streifen zur Verfügung.

Sollte es nun möglich sein, die durch Zink hervorgerufene Verankerung von Streifen durch eine Kompression der Einheitszelle zu lösen, so wäre zu erwarten, dass auch in $\text{R}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Systemen mit schlechter Sauerstoffordnung im unterdotierten Bereich sehr hohe Druckeffekte auftreten.

Zur Überprüfung dieser Überlegung wurden im Rahmen dieser Arbeit die Druckeffekte von $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_x$ mit $z \approx 0.018$ und von $\text{NdBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_x$ mit $z \approx 0.026$ untersucht. In Abbildung 9.15 sind die Übergangstemperaturen dieser Proben im Vergleich zu den Übergangstemperaturen der entsprechenden Zink-

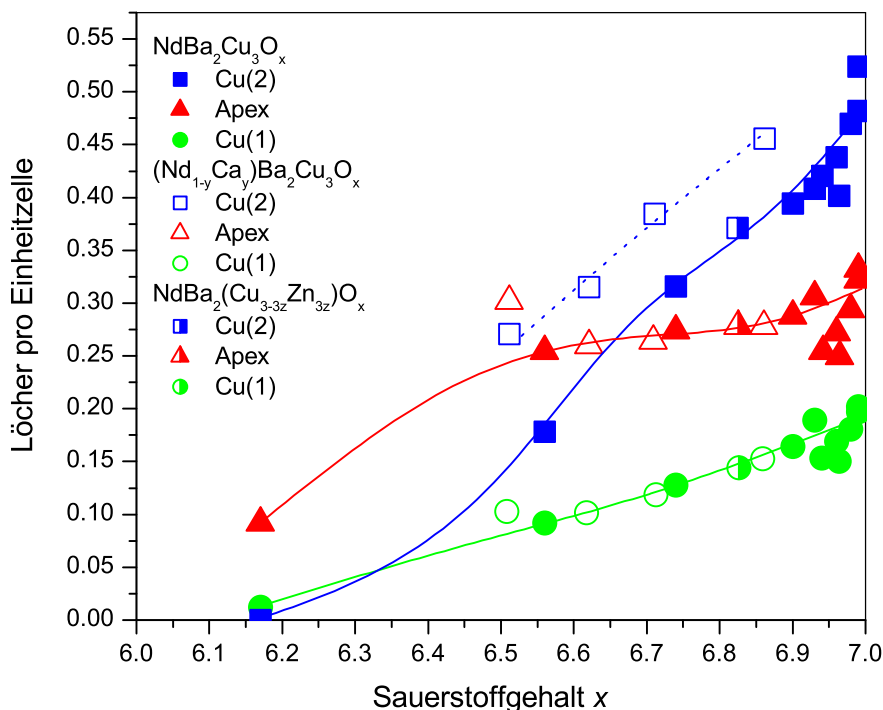


Abbildung 9.16: Verteilung der Löcher innerhalb der Einheitszelle in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{Nd}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{NdBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_x$ [124].

freien Systeme als Funktion des Sauerstoffgehaltes dargestellt.³ In beiden Systemen bewirkt die Zink-Dotierung eine starke T_c -Absenkung. Bei $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_x$ mit $z = 0.018$ ist $T_{c,\text{max}}$ um nahezu 20 K abgesenkt und liegt bei einem höheren Sauerstoffgehalt als im Zink-freien System. In $\text{NdBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_x$ mit $z = 0.026$ ist der Anstieg bei $x = 7.0$ noch nicht abgeschlossen.

Die Verschiebung der maximalen Übergangstemperatur zu höheren Sauerstoffgehalten ist eine Folge der stärkeren T_c -Absenkung im unterdotierten Bereich [125]. An dieser Stelle ist zu bemerken, dass durch die Zink-Dotierung zwar die Cooperpaardichte n_s abgesenkt wird, die Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen n_h jedoch konstant bleibt [125]. Dies hat zur Folge, dass Zink-dotierte Proben nicht mehr dem

³Nach einer Arbeit von Tallon *et al.* [123] ist bei $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_x$ der Sauerstoffgehalt, der sich bei bestimmten Temperbedingungen einstellt, unabhängig vom Zinkgehalt z . Von Peter Schweiß [124] wurde ein solches Verhalten mit Hilfe von BVS-Rechnungen nachgewiesen, die auf Strukturanalysen mit Einkristall Neutronenbeugung am Vierkreisdiffraktometer 5C₂ am Reaktor Orphée, CEA-Saclay [62] basieren, auch für $\text{NdBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_x$, weshalb der Sauerstoffgehalt der Zink-dotierten Proben genau wie der der Zink-freien Proben bestimmt wurde (siehe Kapitel 5).

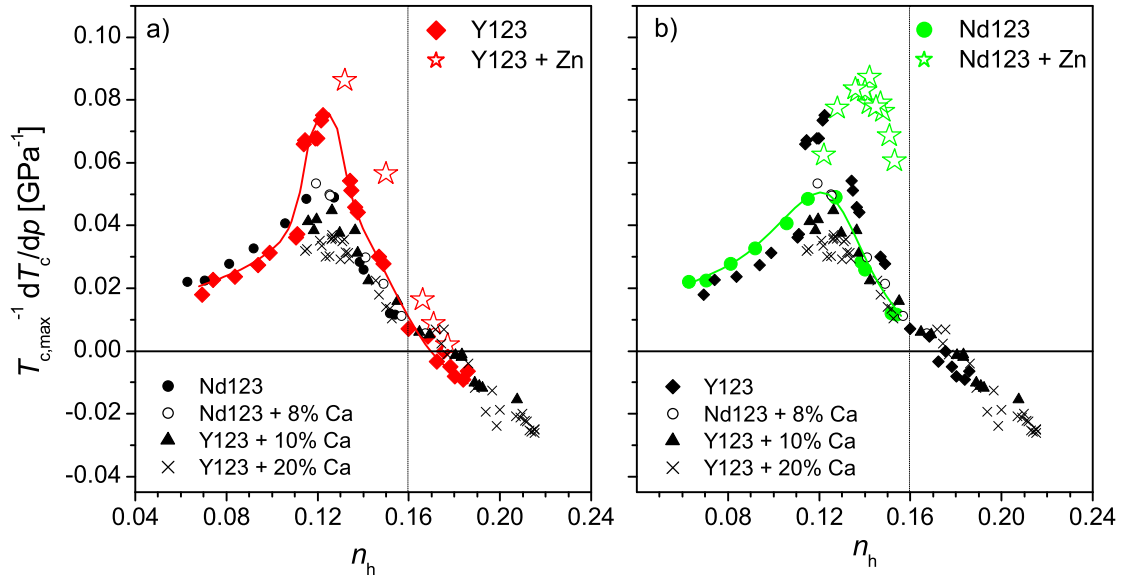


Abbildung 9.17: Auf $T_{c,\max}$ normierte Druckeffekte von Zink-dotierten und Zink-freien $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben im Vergleich.

„universellen“ $T_c(n_h)$ -Verlauf gehorchen. Doch welche Möglichkeit besteht nun für eine Bestimmung der Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen? Da die Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen, wie BVS-Rechnungen zeigten, durch die Zink-Dotierung nicht beeinflusst wird (Abbildung 9.16), setzt man die Lochkonzentration einfach gleich der Lochkonzentration von Zink-freien Proben mit gleichem Sauerstoffgehalt.

Die auf $T_{c,\max}$ normierten Druckeffekte $T_{c,\max}^{-1} \cdot dT_c/dp$ von $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_x$ und $\text{NdBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_x$ sind in den Abbildungen 9.17 a und b zusammen mit den auf $T_{c,\max}$ normierten Druckeffekten der anderen in dieser Arbeit untersuchten $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben dargestellt. Wie erwartet zeigen die Zink-dotierten Proben im unterdotierten Bereich weit höhere hydrostatische Druckeffekte als die Zink-freien Proben, was auf den Effekt des stärkeren druckinduzierten Entpinnens von Streifen zurückgeführt werden kann.⁴

Leider sind in der Literatur keine Experimente zu finden, die das Entpinnen von Streifen unter Druck direkt zeigen könnten (z. B. Neutronenbeugungsexperimente unter Druck). Daher ist das vorgestellte Bild des druckinduzierten Entpinnens von Streifen eher spekulativ und beruht weitgehend auf der Tatsache, dass in Kuprat-

⁴An dieser Stelle ist zu bemerken, dass der LT-Anteil der Zink-dotierten Proben am hydrostatischen Druckeffekt aufgrund des abgesenkten $T_c(n_h)$ -Verlaufs ebenfalls etwas höher ist als bei Zink-freien Proben. Die wesentlich höheren hydrostatischen Druckeffekte der Zink-dotierten Proben sind dadurch aber nicht zu erklären!

supraleitern mit unterschiedlichen Strukturen und physikalischen Eigenschaften bei bestimmten Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen auffällige Gemeinsamkeiten in den physikalischen Eigenschaften gefunden wurden, die die Übertragung verschiedener Erkenntnisse von einem System auf ein anderes nahe legen.

10 Schlussbemerkungen

Zum Schluss sollte noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zu einem großen Teil auf rein phänomenologischen Erkenntnissen und Modellen beruhen.

Eine zentrale Rolle spielt in dieser Arbeit beispielsweise die Abhängigkeit der Übergangstemperatur zur Supraleitung von der Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen, welche bei vielen Kupratsystemen nur sehr schwer zu bestimmen ist. Seit der Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter vor 16 Jahren, wurden zahlreiche Arbeiten veröffentlicht, die sich mit dem $T_c(n_h)$ -Verlauf verschiedener Kuprate beschäftigen. Vergleicht man die Ergebnisse dieser Arbeiten, so findet man sehr unterschiedliche Aussagen über $T_c(n_h)$ -Verläufe von identischen Systemen. Häufig wurde n_h mit, auf den ersten Blick, identischen Methoden wie BVS-Rechnungen oder direkt aus der chemischen Zusammensetzung bestimmt. Da die erhaltenen n_h -Werte jedoch beispielsweise sehr empfindlich von Spannungskorrekturen oder gemischten Valenzen bzw. der exakten Stöchiometrie der Proben abhängen, findet man in der Literatur sehr unterschiedliche Aussagen über den $T_c(n_h)$ -Verlauf. So findet man parabelförmige Verläufe, Parabeln mit einem Einbruch im unterdotierten Bereich oder auch Glockenkurven, wobei auch häufig die optimalen Lochkonzentrationen, bei denen das T_c -Maximum erreicht wird, verschieden sind. Eine ausführliche Diskussion der $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit verschiedener Kuprate wird in der Dissertation von Ulrich Tutsch [126] zu finden sein.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Lochkonzentrationen in den CuO_2 -Ebenen mit Hilfe des parabelförmigen $T_c(n_h)$ -Verlaufs nach Gl. 2.4 oder einer aus dieser Gleichung abgeleiteten Funktion berechnet. Dies erleichterte den Vergleich mit Literaturdaten erheblich, da viele Gruppen n_h nach derselben Methode bestimmen. Obwohl die quantitativen Aussagen natürlich stark von dem zur n_h -Berechnung verwendeten $T_c(n_h)$ -Verlauf abhängen, ist es doch erstaunlich, dass der hydrostatische Druckeffekt und andere physikalische Eigenschaften der Kuprate trotz sehr unterschiedlicher Sauerstoffgehalte so gut mit diesem n_h skalieren. Dadurch, dass in die n_h -Berechnung nach Gl. 2.4 und Gl. 9.2 in erster Linie T_c und $T_{c,\text{max}}$ eingehen, ist n_h keine willkürliche Skalierungsgröße, sondern hat einen direkt mit der Supraleitung verknüpften physikalischen Hintergrund.

Der vieldiskutierte Einbruch in der $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit, der nicht nur im $\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$ -System, sondern auch in $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ beobachtet wurde, hat, wie in Kapitel 9.1 ausführlich diskutiert, einen entscheidenden Einfluss auf die Dotierungsabhängigkeit der Ladungstransfer (LT)-Druckeffekte. Da die Nicht-Ladungstransfer (NLT)-Druckeffekte in der vorliegenden Arbeit wiederum mit Hilfe der LT-Druckeffekte berechnet wurden, ist natürlich auch deren Dotierungsabhängigkeit eng mit dem $T_c(n_h)$ -Verlauf verknüpft. Aufgrund der Vermutung, dass der Ein-

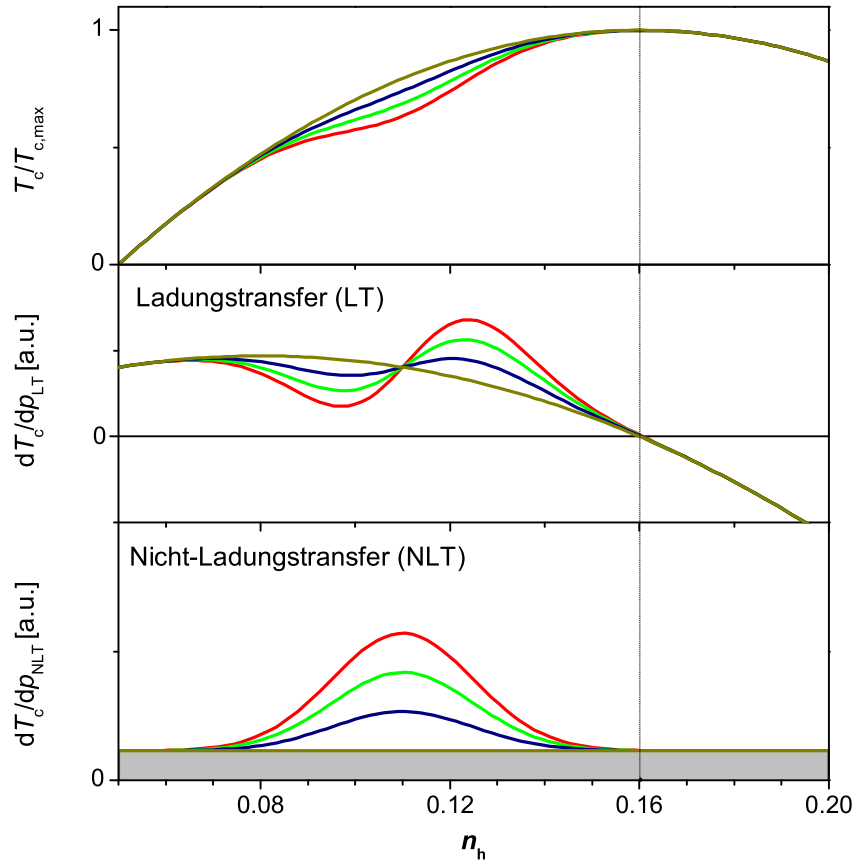


Abbildung 10.1:

- $T_c(n_h)$ -Verläufe von Proben mit unterschiedlich stark ausgeprägter Streifenverankerung.
- LT-Druckeffekte, die sich daraus mit $dn_h/dp \propto n_h(p=0)$ ergeben.
- NLT-Druckeffekte durch druckinduziertes Entpinnen von Streifen und durch einen zusätzlichen, dotierungsunabhängigen Effekt.

bruch in der $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit durch die Verankerung von Spin-Ladungsstreifen verursacht wird, die Stärke der Verankerung in $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ aber systemabhängig ist, müsste wohl für jedes System mit einer separaten $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit gerechnet werden. Dies würde natürlich auch systemabhängige LT-Druckeffekte mit sich bringen. Die NLT-Druckeffekte durch druckinduziertes Entpinnen von Streifen sollten natürlich trotzdem bei dem System am größten sein, bei dem eine starke Streifenverankerung vorliegt. Dies ist in Abb. 10.1 schematisch dargestellt. Die Linien mit unterschiedlichen Farben sollen dabei eine unterschiedlich starke Streifenverankerung symbolisieren, wobei rot für ein relativ stark verankerndes System wie $YBa_2Cu_3O_x$ steht und die Verankerungsstärke (grün, blau und dunkelgelb)

entsprechend $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ abnimmt. Die Ursache des grauen, dotierungsunabhängigen Anteils am NLT-Druckeffekt ist von der Streifenverankerung unabhängig und wird möglicherweise durch Effekte wie die Verbiegung von Energiebändern, die Änderung von Zustandsdichten oder durch Beeinflussung der zur Paarbildung führenden Wechselwirkung verursacht.

Geht man davon aus, dass der Einbruch tatsächlich aufgrund der schwächer werdenden Streifen-Verankerung für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{Nd}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit $y = 0.1$ und 0.2 zunehmend schwächer ausgeprägt ist, ergeben sich Dotierungsabhängigkeiten der NLT-Druckeffekte, die für jedes System etwa im Bereich zwischen den in den Abbildungen 9.8 und 9.9 dargestellten Abhängigkeiten liegen. Da die Unterschiede jedoch nur sehr gering sind, ändert sich an den qualitativen Aussagen dieser Arbeit nichts.

11 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden systematische Untersuchungen der Dotierungs- und Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur zur Supraleitung von $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ -Einkristallen ($R=Y, Nd$) durchgeführt. Für die Messungen stand eine Gas-Druckapparatur zur Verfügung, mit deren Hilfe T_c bis zu Drücken von 1 GPa unter völlig hydrostatischen Bedingungen bestimmte werden kann, sowie eine Diamantdruckzelle, die sowohl T_c -Messungen als auch Strukturuntersuchungen unter quasi-hydrostatischen Bedingungen bis 12 GPa ermöglicht.

Es zeigte sich, dass, wie die Übergangstemperatur, auch der hydrostatische Druckeffekt dT_c/dp von $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ sehr stark durch die Lochkonzentration n_h in den CuO_2 -Ebenen bestimmt wird, wobei $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ -Proben mit unterschiedlichen R -Ionen und Ca-Gehalten bei gleichen n_h -Werten sehr unterschiedliche Sauerstoffgehalte x sowie strukturelle Unterschiede aufweisen. Es ist zwar seit langem bekannt, dass bei $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ nicht nur der Transfer von Löchern von den CuO -Ketten in die CuO_2 -Ebenen zu T_c -Änderungen unter Druck führt (Ladungstransfer (LT) Druckeffekte), sondern auch andere, Nicht-Ladungstransfereffekte (NLT-Druckeffekte), jedoch liegen deren Ursachen bisher weitgehend im Dunkeln.

In der vorliegenden Arbeit wurden daher zunächst die Anteile von LT- und NLT-Beiträgen zum hydrostatischen Druckeffekt von $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ abgeschätzt und versucht, aus der Dotierungsabhängigkeit der NLT-Druckeffekte auf deren Ursachen zu schließen.

Es wurde gezeigt, dass nicht nur die Dotierungsabhängigkeit der Ladungstransferrate dn_h/dp sondern auch der Verlauf der $T_c(n_h)$ -Abhängigkeit die Berechnung des Anteils der durch Ladungstransfer verursachten T_c -Änderungen stark beeinflusst. Während in der Literatur häufig mit einer von der Dotierung unabhängigen Ladungstransferrate dn_h/dp und einem parabelförmigen $T_c(n_h)$ -Verlauf gerechnet wird, wurden die Berechnungen der Ladungstransfereffekte in der vorliegenden Arbeit, nach einer ausführlichen Diskussion verschiedener Experimente zur Bestimmung von dn_h/dp , mit einer zur Lochkonzentration bei $p = 0$ proportionalen Ladungstransferrate durchgeführt. Auch ein modifizierter $T_c(n_h)$ -Verlauf wurde für die Berechnungen verwendet, da sich die Hinweise mehrten, dass der $T_c(n_h)$ -Verlauf von $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$, ähnlich wie der von $La_{2-x}(Sr,Ba)_xCuO_4$, nicht parabelförmig ist, sondern im unterdotierten Bereich eine Absenkung aufweist, die von Spin-Ladungsseparation verursacht wird.

Die NLT-Druckeffekte konnten nun sehr einfach aus der Differenz von hydrostatischem Druckeffekt und LT-Druckeffekt berechnet werden. Während im unterdotierten Bereich insbesondere bei $YBa_2Cu_3O_x$ und $NdBa_2Cu_3O_x$ sehr große NLT-Druckeffekte auftreten, beobachtet man im überdotierten Bereich bei allen untersuchten Systemen kleine konstante NLT-Druckeffekte. Ein Vergleich der Dotie-

rungsabhängigkeit der NLT-Druckeffekte mit den hydrostatischen Druckeffekten von $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, bei denen kein Ladungstransfer auftritt, führte zu der Hypothese, dass die großen NLT-Druckeffekte im unterdotierten Bereich durch druckinduziertes Entpinnen von Spin- und Ladungsstreifen verursacht werden. In Anbetracht der sehr unterschiedlichen Sauerstoffordnung, die dazu führt, dass die Streifenverankerung bei den unterschiedlichen $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Systemen bei Atmosphärendruck sehr unterschiedlich ist, konnte mit diesem Modell auch erklärt werden, warum die maximalen Druckeffekte der einzelnen Systeme im unterdotierten Bereich unterschiedlich groß sind und warum Zn-dotierte Proben, die einen zusätzlichen Verankerungsmechanismus für Streifen bieten, noch größere Druckeffekte aufweisen als Zink-freie Proben.

A Anhang: T_c und Gitterparameter von MgB_2 unter hohem Druck

Die Entdeckung der Supraleitung in Magnesiumdiborid (MgB_2) [6, 7] hat weltweit viel Aufmerksamkeit erregt, obwohl die Übergangstemperatur ($T_c=39$ K) eher niedrig ist, verglichen mit den T_c -Werten der Hochtemperatursupraleiter. Im Vergleich zu den Übergangstemperaturen der klassischen Supraleiter, bei denen die zur Paarbildung führende Wechselwirkung phononischer Natur ist, ist T_c von MgB_2 jedoch ungewöhnlich hoch. Theoretische Vorhersagen lieferten für die klassischen Supraleiter Maximalwerte, die deutlich unter der Übergangstemperatur von MgB_2 liegen [127]. Tatsächlich wurde in Nb_3Ge als bisher höchste Übergangstemperatur ein Wert von $T_c = 23.2$ K gefunden [128]. So stellte sich sehr bald die Frage, ob der Paarungsmechanismus in den Boriden klassischer (Paarung durch Elektron-Phononkopplung) oder exotischer Natur ist.

S. Bud'ko *et al.* [129] lieferten mit der Bestimmung des Isotopeneffektes auf T_c ($\alpha_{\text{B}} = -\Delta \ln T_c / \Delta \ln M_{\text{B}} \approx 0.26$) jedoch schon sehr bald einen Hinweis dafür, dass Phononen bei der Paarung eine nicht unerhebliche Rolle spielen. Tatsächlich würden die hohen Phononenfrequenzen, die mit der geringen Masse der Boratome verbunden sind, im Rahmen der BCS-Theorie ein relativ hohes T_c begünstigen. Nach einer auf Bandstrukturechnungen basierenden Arbeit von Kortus *et al.* [130], sollte eine Aufweitung des Gitters sogar noch zu einer T_c -Erhöhung führen.

Hirsch *et al.* [131, 132, 133] sagten hingegen auf der Basis ihrer Theorie der Loch-

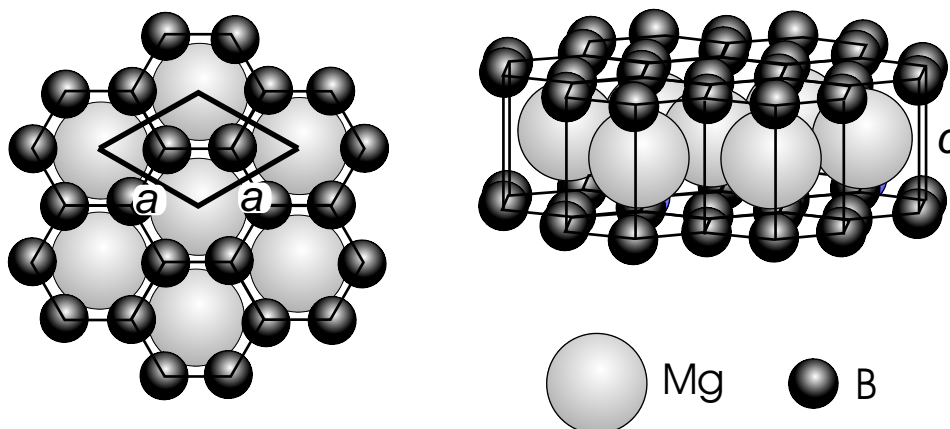


Abbildung A.1: Struktur von MgB_2 mit honigwabenförmigen Borebenen, die durch Magnesiumebenen separiert werden (AlB_2 -Typ).

Supraleitung eine T_c -Erhöhung für eine Kompression des Gitters voraus.

Um zu klären, welche der beiden Theorien die richtigen Vorhersagen liefert, entschloss ich mich, den Einfluss hohen Druckes auf das T_c von MgB_2 mit den in den Kapiteln 3 und 4 vorgestellten Apparaturen zu untersuchen.

Da die in Abbildung A.1 dargestellte hexagonale Struktur von MgB_2 (AlB_2 -Typ) mit honigwabeförmigen Borebenen und dazwischen liegenden Magnesiumebenen sehr anisotrop ist, wäre es darüber hinaus wünschenswert, nicht nur die hydrostatischen, sondern auch die möglicherweise anisotropen uniaxialen Druckeffekte dT_c/dp_i ($i = a, c$) zu ermitteln. Aufgrund der Tatsache, dass bisher weltweit noch keine Einkristalle mit der für solche Experimente nötigen Geometrie vorhanden sind, wurden zusätzlich zu den T_c -Änderungen unter hydrostatischem Druck die Druckabhängigkeit der Gitterparameter a und c untersucht. So erhält man wenigstens ein Gefühl dafür, welche Achse durch Druck stärker komprimiert werden kann.

Durchgeführt wurden die im Folgenden vorgestellten Experimente an kommerziell erhältlichem MgB_2 -Pulver der Firma „Chempur“, Karlsruhe.

A.1 Druckabhängigkeit der Gitterparameter

Die Röntgen-Strukturuntersuchungen wurden bei 300 K in der Hochdruckapparatur durchgeführt. Da aufgrund der geringen Probenmenge in der Diamantdruckzelle keine gleichmäßige Verteilung der Kornorientierungen im Probenraum zu erwarten war,

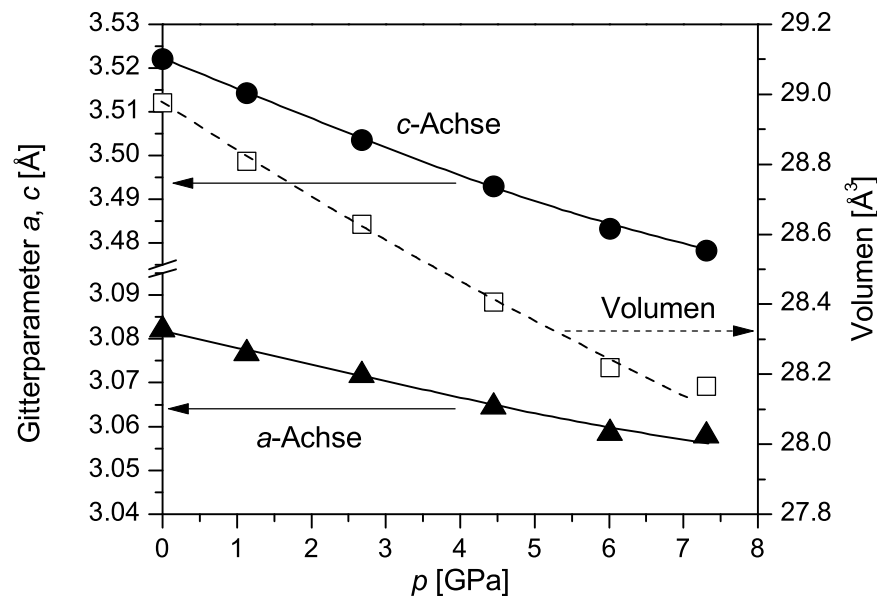


Abbildung A.2: Druckabhängigkeit der Gitterparametern und des Volumens von MgB_2 .

wurden bei jedem Druck sechs Röntgenspektren aufgenommen, wobei Röntgenröhre und Detektor jeweils um einen kleinen Winkel um die Diamantdruckzelle gedreht wurden. In Abbildung A.2 sind die Gitterparameter a und c , sowie das Zellvolumen als Funktion des Druckes dargestellt. Bei Atmosphärendruck ergaben sich für die Gitterparameter $a_0 = 3.082 \text{ \AA}$ und $c_0 = 3.522 \text{ \AA}$, in sehr guter Übereinstimmung mit zahlreichen Literaturdaten. Unter Druck wird die c sehr viel schneller kleiner als a , oder anders gesagt, die Bindungen in den Borebenen sind weniger kompressibel als die senkrecht dazu. Für die axialen Kompressibilitäten ergaben sich im Einzelnen $\kappa_a = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ und $\kappa_c = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$. Dieses Ergebnis passt sehr gut zur anisotropen thermischen Ausdehnung, die in c -Richtung ungefähr doppelt so hoch ist wie in a -Richtung [134].

Aus einer Anpassung der $V(p)$ -Daten an die Birchgleichung (Gl. 4.6) ergaben sich die Koeffizienten $B_0 = 196 \text{ GPa}$ und $B' = 10$ für die Druckabhängigkeit des Bulkmoduls ($B(p) = B_0 + B' \cdot p$). Mit diesem B_0 -Wert ist MgB_2 ein recht hartes Material, wobei in der Zwischenzeit auch Ergebnisse aus anderen Gruppen verfügbar sind, die für B_0 etwas geringere Werte fanden [134, 135, 136, 137, 138]. Die Härtezunahme des Materials unter Druck $B' = 10$ ist höher als der für viele Materialien übliche Wert

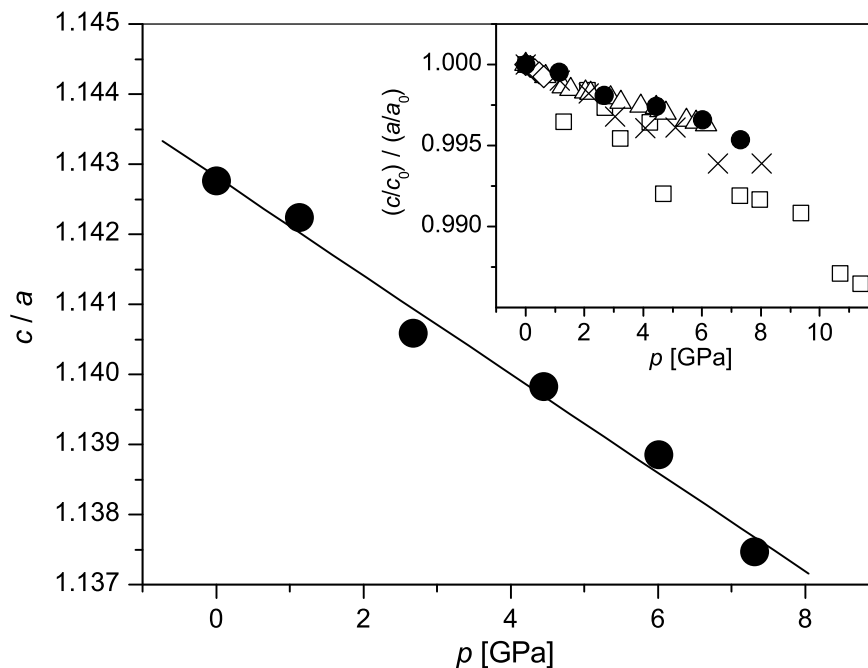


Abbildung A.3: Druckabhängigkeit des c/a -Verhältnis und Vergleich mit Literaturdaten ((\diamond) Jorgensen *et al.* [134], (\triangle) Prassides *et al.* [135], (\times) Vogt *et al.* [136], (\square) Goncharov *et al.* [137], (∇) Bordet *et al.* [138]).

$B' \approx 4$, was an der anisotropen Struktur des Materials mit unterschiedlich harten Bindungen in der Ebene bzw. senkrecht zu den Ebenen liegen kann.

In Abbildung A.3 ist die Druckabhängigkeit des c/a -Verhältnisses dargestellt. Eine linearere Anpassung an die Daten ergibt $d(c/a)/dp = -7 \cdot 10^{-4} \text{ GPa}$. Der im Zusatzbild von Abbildung A.3 dargestellte Vergleich des normierten Achsenverhältnis $(c/c_0)/(a/a_0)$ mit Literaturdaten, zeigt eine gute Übereinstimmung unserer Daten mit den Daten von Prassides *et al.* [135]. Die Daten von Jorgensen *et al.* [134], Vogt *et al.* [136], Goncharov *et al.* [137] und Bordet *et al.* [138] zeigen sogar noch stärkere Abnahmen des normierten Achsenverhältnis unter Druck.

A.2 Einfluss des Druckes auf T_c

In Abbildung A.4 sind die Ergebnisse der in der Diamantdruckzelle durchgeführten T_c -Bestimmung unter Druck dargestellt. Mit zunehmendem Druck verschieben sich die Übergänge in χ'_{ac} dabei nicht nur zu tieferen Temperaturen, sondern zeigen zusätzlich eine starke Verbreiterung. Das in χ''_{ac} bei Atmosphärendruck sichtbare Maximum zeigt bei zunehmendem Druck eine Aufspaltung in zwei Maxima, deren Schwerpunkte unterschiedlich stark (-1.3 K/GPa und -1.9 K/GPa) zu tieferen Temperaturen wandern. Wird der Druck hingegen erniedrigt, so schieben die Übergänge in χ'_{ac} zu höheren Temperaturen, ohne ihre Breite dabei wesentlich zu ändern. Nach dem völligen Ablassen des Druckes bleibt der Übergang in χ'_{ac} stark verbreitert und liegt bei einer tieferen Temperatur als zu Beginn der Messung. Das Nebenbild in Abbildung A.4b zeigt T_c , definiert als die Temperatur, bei der χ'_{ac} auf 50 % des Wertes des supraleitenden Zustandes abgefallen ist, als Funktion des Druckes. Der Unterschied zwischen den Übergangstemperaturen bei Atmosphärendruck vor und nach dem Anlegen des Druckes beträgt ungefähr 4 K.

Um sicher zu gehen, dass die Differenz zwischen den beiden $T_c(p = 0)$ -Werten nicht auf experimentelle Probleme zurückzuführen ist, wurde im Anschluss an die Messung in der Diamantdruckzelle mit dem dort untersuchten Pulver eine Kontrollmessung in der Helium-Gasdruckapparatur durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass der Übergang in χ'_{ac} im Vergleich zu einem Übergang von Pulver, das vorher niemals hohen Drücken ausgesetzt war, tatsächlich deutlich abgesenkt ist (Abbildung A.5). Daraus ist zu schliessen, dass das in der Diamantdruckzelle unter quasihydrostatischen Drücken untersuchte Pulver während der Messung degradiert ist. Als Ursache für eine solche Degradation kommen uniaxiale Druckanteile in Frage, die bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken kaum zu vermeiden sind, da bei diesen Bedingungen jedes Druckmedium fest wird.

Die tatsächliche T_c -Änderung unter Druck wurde in der Gasdruckapparatur an Pulver bestimmt, das zuvor noch nicht hohen Drücken ausgesetzt war. Zunächst wurde eine T_c -Bestimmung bei $p = 0$ durchgeführt, die wie bei der Messung in

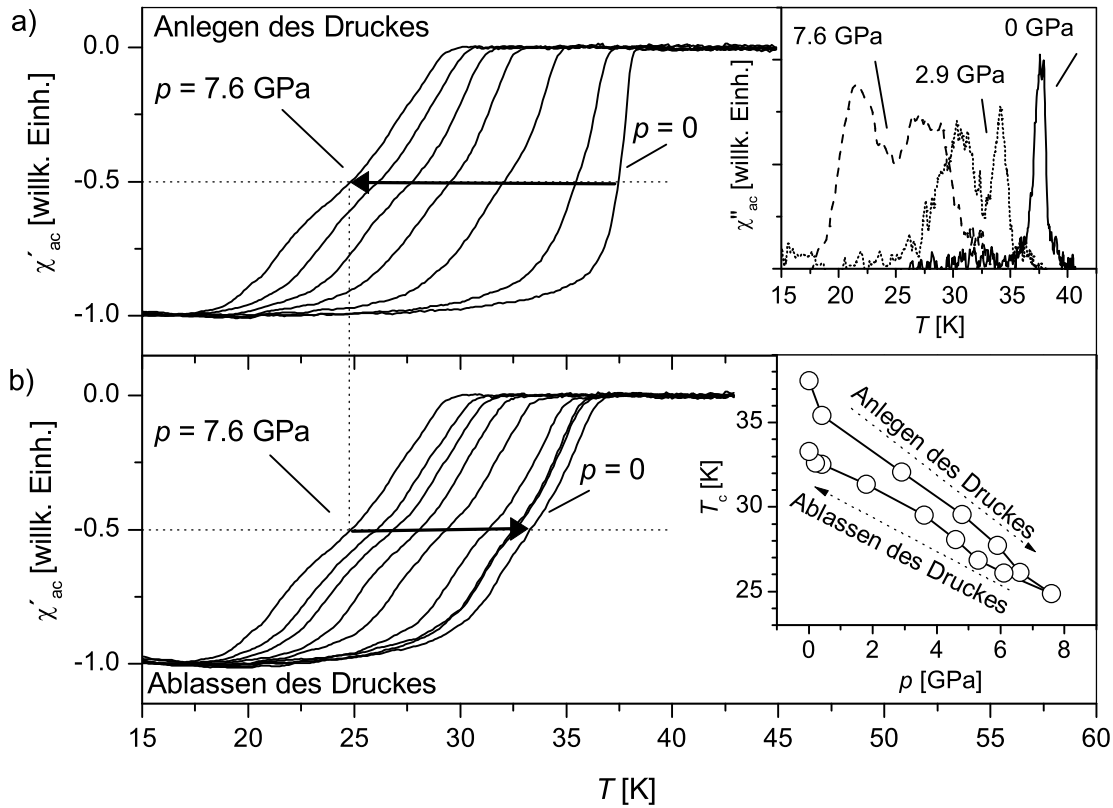


Abbildung A.4:

a) Realteil der ac-Suszeptibilität einer MgB_2 Pulver-Probe als Funktion der Temperatur bei steigenden Drücken. Zusatzbild: Imaginärteil der ac-Suszeptibilität bei $p = 0$ GPa, 2.9 GPa und 7.6 GPa.
 b) Verschiebung des Realteils der ac-Suszeptibilität beim Ablassen des Druckes. Zusatzbild: T_c als Funktion des Druckes beim Anlegen und Ablassen des Druckes.

der Diamantdruckzelle einen Wert von $T_c(p = 0) = 37.5$ K ergab. Danach wurde bei $T = 53$ K der Maximaldruck von 0.42 GPa angelegt, der so gewählt wurde, dass der Schmelzpunkt des Heliums unterhalb von 35 K lag, um bei T_c völlig hydrostatische Bedingungen zu gewährleisten. Anschließend wurde eine Messung der ac-Suszeptibilität in einem Temperaturbereich von 20 K - 53 K durchgeführt. Während des Aufwärmens schmolz das Helium bei einer Temperatur von 32.5 K. Als T_c wurde eine Temperatur von 37.04 K bei einem Druck von 0.41 GPa ermittelt. Danach wurde der Druck in fünf Schritten abgelassen und jedesmal eine T_c -Bestimmung durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung A.6 dargestellt. Anders als bei der Messung in der Diamantdruckzelle zeigen die Übergänge in χ'_{ac} keine Verbreiterung. Auch im hier nicht dargestellten Imaginärteil χ''_{ac} waren keinerlei Anzeichen einer

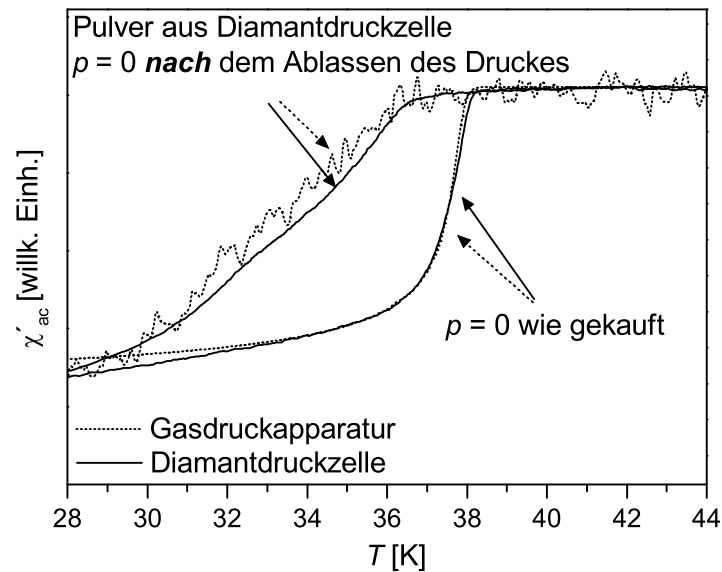


Abbildung A.5: Vergleich der in der Diamantdruckzelle gemessenen Realteile χ'_{ac} aus Abbildung A.4 vor und nach dem Anlegen des Druckes mit den in der Gasdruckzelle bei Atmosphärendruck gemessenen Realteilen von unbehandeltem Pulver („wie gekauft“) und von demselben Pulver, das auch in der Diamantdruckzelle untersucht wurde und nach dem Druckablassen ein stark erniedrigtes T_c gezeigt hat. Das starke Rauschen in der Übergangskurve dieser Pulverprobe ist durch die winzige Probenmenge bedingt, an die die He-Gasdruckapparatur im Vergleich zur Hochdruckapparatur nicht angepasst ist.

Aufspaltung des Maximums zu sehen. Die T_c -Änderung ist völlig reversibel (siehe Zusatzbild in Abbildung A.6). Mit Hilfe einer linearen Anpassung ergibt sich ein Druckeffekt von $dT_c/dp = -1.13$ K/GPa.

Die unterschiedliche Reaktion der Übergangstemperaturen auf Druck in der Diamantdruckzelle und der Helium-Gasdruckapparatur ist in Abbildung A.7 dargestellt. Beim Anlegen des Druckes in der Diamantdruckzelle sinkt die Übergangstemperatur zur Supraleitung erheblich schneller ($dT_c/dp = -1.6$ K/GPa) als in der Gasdruckapparatur, wo unter völlig hydrostatischen Bedingungen ein Druckeffekt von $dT_c/dp = -1.13$ K/GPa ermittelt wurde. Beim Ablassen des Druckes in der Diamantdruckzelle findet man denselben Druckeffekt wie in der Gasdruckapparatur. Die Degradation der Probe, die ein rapides Absinken von T_c zur Folge hat, tritt also tatsächlich nur beim Anlegen des Druckes auf.

Der in Abbildung A.8 dargestellte Vergleich der $T_c(p)$ -Daten aus dieser Arbeit (\diamond) mit inzwischen veröffentlichten oder als Vorabdruck verfügbaren Ergebnissen aus der Literatur [139, 140, 141, 142, 143, 144, 145] zeigt, dass der mit Helium als Druckmedium unter völlig hydrostatischen Bedingungen bestimmte Druckeffekt auf

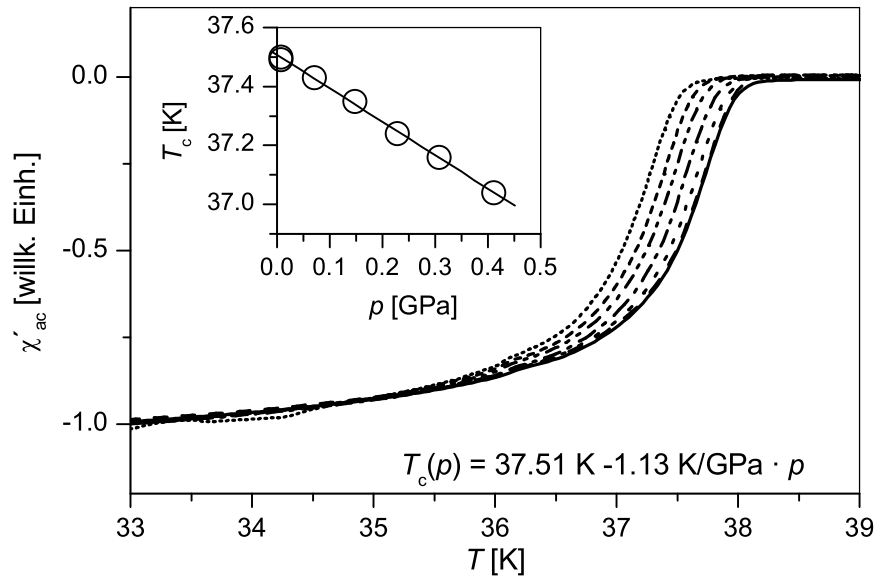


Abbildung A.6: Realteile der ac-Suszeptibilität χ'_{ac} der in der Gasdruckkammer untersuchten MgB_2 Pulver-Probe als Funktion der Temperatur.

T_c (Δ [140], \triangleleft [143], \square [145]) sehr gut durch unseren Wert ($dT_c/dp = -1.13 \text{ K/GPa}$ (\diamond)) beschrieben wird. Messungen, in denen flüssige und feste Druckmedien verwen-

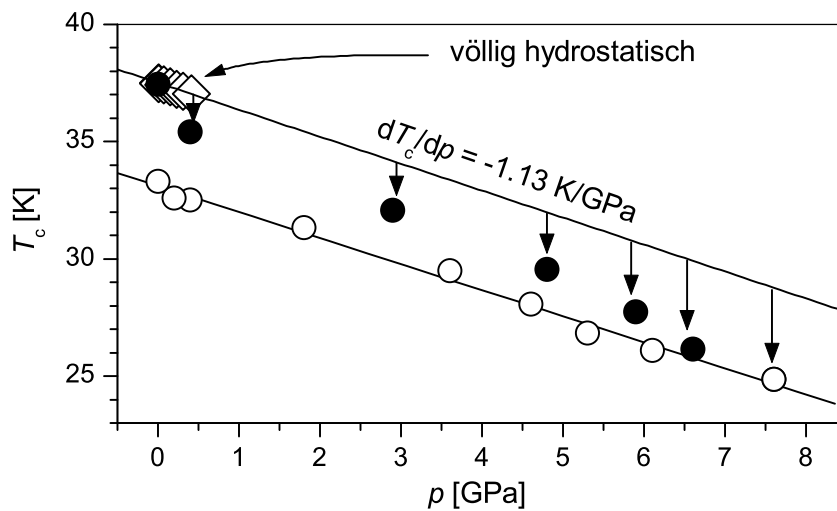


Abbildung A.7: T_c als Funktion des Druckes. (\diamond) Gasdruckzelle, Diamantdruckzelle beim (\bullet) Anlegen und (\circ) Ablassen des Druckes.

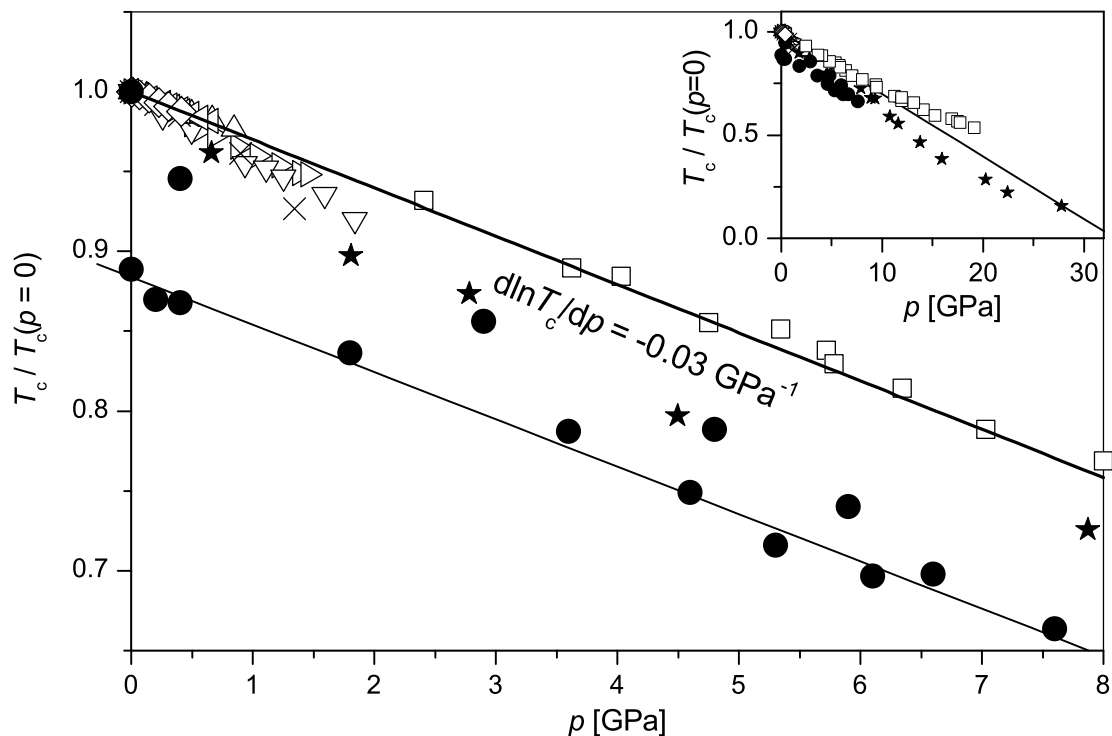


Abbildung A.8: Normiertes T_c als Funktion des Druckes - Ergebnisse aus dieser Arbeit ((\diamond) Gasdruckzelle, (\bullet) Diamantdruckzelle) im Vergleich zu Literaturdaten ((∇) Lorenz *et al.* [139], (Δ) Lorenz *et al.* [140], (\times) Saito *et al.* [141], (\star) Tissen *et al.* [142], (\triangleleft) Tomita *et al.* [143], (\triangleright) Choi *et al.* [144], (\square) Deemyad *et al.* [145]).

det wurden (∇ [139], \times [141], \star [142], \triangleright [144] und \bullet diese Arbeit) ergaben stets größere T_c -Absenkungen unter Druck, die auf Degradationseffekte durch uniaxiale Druckkomponenten in Verbindung mit der anisotropen Struktur hinweisen (siehe auch [147]).¹

Der negative Druckeffekt entspricht der Vorhersage von Kortus *et al.* [130], der im Rahmen der BCS-Theorie eine T_c -Erhöhung für eine Aufweitung des Gitters voraussagte. Loa und Syassen [148] geben als Ursache für die in den Experimenten gefundene T_c -Absenkung unter Druck ein Zusammenspiel von steigender Phononenfrequenz und sinkender elektronischer Zustandsdichte an der Fermikante an.

¹Eine Ausnahme bilden die in Abbildung A.8 nicht dargestellten T_c -Änderungen, die von Monteverde *et al.* [146] und Bordet *et al.* [138] mit einem festen Druckmedium und mit Hilfe von Widerstandsmessungen an vier verschiedenen Proben ermittelt wurden. Die Übergangstemperatur zur Supraleitung wurde in diesen Arbeiten als Beginn des Abfalls des resistiven Überganges definiert, was einen Vergleich mit Suszeptibilitätsmessungen, bei denen T_c nach dem 50 %-Kriterium bestimmt wurde, äußerst schwierig macht.

A.3 Zusammenfassung

Messungen der Gitterparameter von MgB_2 als Funktion des Druckes zeigen, dass die Bindungen senkrecht zu den Mg- und B-Ebenen weicher sind als die Bindungen innerhalb der Ebenen. Ähnliche Ergebnisse werden von Jorgensen et al. [134] berichtet, die die Änderung der Gitterparameter als Funktion der Temperatur mit Hilfe von elastischer Neutronenstreuung untersuchten. Unter völlig hydrostatischen Bedingungen, die bei moderaten Drücken ($p < 0.5$ GPa) mit Helium als Druckmedium erreicht werden, beobachtet man eine T_c -Änderung durch Druck von $dT_c/dp \approx -1.13$ K/GPa. Das spröde, anisotrope Magnesiumdiborid degradiert jedoch unter nicht-hydrostatischen Druckbedingungen sehr stark, was eine Erklärung für die unterschiedlichen, stark vom verwendeten Druckmedium abhängigen Ergebnisse von T_c -Bestimmungen unter Druck sein könnte.

Die Tatsache, dass MgB_2 unter nicht-hydrostatischen Bedingungen stark degradiert, hat direkte Konsequenzen für die Anwendung. So erschien es kurz nach der Entdeckung von Supraleitung in MgB_2 möglich, Hochstromleiter in Form von Bändern und Drähten mit Hilfe der sogenannten Pulver-in-Rohr Technik kostengünstig und ohne aufwändige Glühprozesse herstellen zu können. In einer Arbeit von Suo *et al.* [149] und in eigenen Untersuchungen [150] wurde jedoch nach der Kaltverformung von MgB_2 -Drähten eine (im Vergleich zum Ausgangspulver) starke Absenkung der Übergangstemperatur beobachtet, die vermutlich durch die Degradation des Materials aufgrund der extremen Kräfte bei der Verformung hervorgerufen wurde. Durch Tempern oberhalb der Zersetzungstemperatur und anschließende Rekristallisation konnte sowohl T_c als auch der kritische Strom J_c erheblich erhöht werden.

Literatur

- [1] H. K. Onnes; *Akad. van Wetenschappen* **14**, 113 (1911).
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu; *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [3] J. G. Bednorz, K. A. Müller; *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [4] L. Gao; *Phys. Rev. B* **50**, 4260 (1994).
- [5] J. S. Schilling, S. Klotz; *Physical Properties of High Temperature Superconductors III*, ed. D. M. Ginsberg (1992).
- [6] J. Akimitsu; Symposium on Transition Metal Oxides, 10 January 2001 (Sendai).
- [7] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu; *Nature* **410**, 63 (2001).
- [8] C. C. Tsuei, J. R. Kirtley; *Rev. of Mod. Phys.* **72**, 969 (2000).
- [9] B. W. Veal, A. P. Paulikas; *Physica C* **184**, 321 (1991).
- [10] H. Claus, S. Yang, A. P. Paulikas, J. W. Downey, B. W. Veal; *Physica C* **171**, 205 (1990).
- [11] G. V. M. Williams, J. L. Tallon; *Physica C* **258**, 41 (1996).
- [12] J. D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, D. G. Hinks, B. W. Veal, D. Dabrowski, P. Paulikas, R. Kleb, I. D. Brown; *Physica C* **171**, 93 (1990).
- [13] H. A. Ludwig, W. H. Fietz, H. Wühl; *Physica C* **197**, 113 (1992).
- [14] T. Honma, K. Yamaya, N. Mori, M. Tanimoto; *Physica C* **235-240**, 1457 (1994).
- [15] T. Honma, K. Yamaya, N. Mori, M. Tanimoto; *Solid State Communications* **98**, 395 (1996).
- [16] T. Honma, N. Mori, M. Tanimoto; *Physica C* **282-287**, 791 (1997).
- [17] T. Honma, M. Tanimoto, N. Mori; *Phys. Rev. B* **63**, 212506 (2001).
- [18] D. Altermatt, I. D. Brown; *Acta Crystallogr. B* **41**, 240 (1985).
- [19] I. D. Brown, D. Altermatt; *Acta Crystallogr. B* **41**, 244 (1985).

-
- [20] I. D. Brown; *Acta Crystallogr. B* **44**, 545 (1988).
- [21] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman, J. D. Jorgensen; *Phys. Rev. B* **51**, 12911 (1995).
- [22] M. R. Presland, J. L. Tallon, R. G. Buckley, R. S. Liu, N. E. Flower; *Physica C* **176**, 95 (1991).
- [23] U. Tutsch, P. Schweiss, R. Hauff, B. Obst, Th. Wolf, H. Wühl; *J. of Low Temp. Phys.* **117**, 951 (1999).
- [24] O. Chmaissem, Y. Eckstein, C. G. Kuper; *Phys. Rev. B* **63**, 174510 (2001).
- [25] J. L. Tallon, J. W. Loram; *Physica C* **349**, 53 (2001).
- [26] T. Timusk, B. Statt; *Rep. Prog. Phys* **62**, 61 (1999).
- [27] A. G. Loeser, Z.-X. Shen, D. S. Dessau, D. S. Marshall, C. H. Park, P. Fournier, A. Kapitulnik; *Science* **273**, 325 (1996).
- [28] Ch. Renner, B. Revaz, J.-Y. Genoud, K. Kadowaki, Ø. Fischer; *Phys. Rev. Lett.* **80**, 149 (1998).
- [29] V. J. Emery, S. A. Kivelson, O. Zachar; *Phys. Rev. B* **56**, 6120 (1997).
- [30] J. L. Tallon, J. W. Loram, G. V. M. Williams, J. R. Cooper, I. R. Fisher, J. D. Johnson, M. P. Staines, C. Bernhard; *Phys. Stat. Sol.* **215**, 531 (1999).
- [31] V. J. Emery, S. A. Kivelson, H. Q. Lin; *Phys. Rev. Lett.* **64**, 475 (1990).
- [32] J. M. Tranquada, J. D. Axe, N. Ichikawa, A. R. Moodenbaugh, Y. Nakamura, S. Uchida; *Phys. Rev. Lett.* **78**, 338 (1997).
- [33] J. Zaanen; *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 1769 (1998).
- [34] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, S. Uchida; *Nature* **375**, 561 (1995).
- [35] J. D. Axe, A. H. Moudden, D. Hohlwein, D. E. Cox, K. M. Mohanty, A. R. Moodenbaugh, Youwen Xu; *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2751 (1989).
- [36] N. Ichikawa, S. Uchida, J. M. Tranquada, T. Niemöller, P. M. Gehring, S.-H. Lee, J. R. Schneider; *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1738 (2000).
- [37] J. L. Tallon, G. V. M. Williams, N. E. Flower, C. Bernhard; *Physica C* **282-287**, 236 (1997).

- [38] M. Akoshima, Y. Koike, I. Watanabe, K. Nagamine; *Phys. Rev. B* **62**, 6761 (2000).
- [39] M. Akoshima, T. Noji, Y. Ono, Y. Koike; *Phys. Rev. B* **57**, 7491 (1998).
- [40] R. Benischke; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1992).
- [41] T. Weber; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1994).
- [42] J. Metzger; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1994).
- [43] R. Quenzel; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1995).
- [44] S. Schlachter; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1997).
- [45] K.-P. Weiss; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1999).
- [46] W. B. Holzapfel; persönliche Mitteilung.
- [47] siehe Bücher zur Festkörperphysik, z.B. K. Kopitzki; „Einführung in die Festkörperphysik“; B. G. Teubner Verlag, Stuttgart (1993); ISBN 3-519-23083-6.
- [48] D. L. Decker; *J. of Appl. Phys.* **42**, 3239 (1971).
- [49] C. S. Menoni; *High Temperatures - High Pressures* **16**, 119 (1984).
- [50] J. Ecke; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1988).
- [51] F. Birch; *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
- [52] B. A. Lengyel; *Lasers*, John Wiley & Sons Inc., 2. Auflage (1963).
- [53] J. D. Barnett, S. Block, G. J. Piermarini; *Rev. of Scientific Instruments* **44**, 1 (1973).
- [54] D. M. Adams, R. Appleby, S. K. Sharma; *J. Phys. E* **9**, 1140 (1976).
- [55] O. Deutschbein; *Ann. Phys.* **14**, 712 (1932).
- [56] K. S. Gibson; *Phys. Rev.* **8**, 38 (1916).
- [57] A. L. Schawlow; *Advances in Quantum Electronics*, ed. by J. R. Singer, 50 (1961).
- [58] F. Hornung; Dissertation, Universität Karlsruhe; *Wissenschaftliche Berichte FZKA* **6264**, Forschungszentrum Karlsruhe (1999).

-
- [59] M. J. Kramer, S. I. Yoo, R. W. McCallum, W. B. Yelon, H. Xie, P. Allenspach; *Physica C* **219**, 145 (1994).
- [60] K. K. Singh, D. E. Morris, A. P. B. Sinha; *Physica C* **224**, 231 (1994).
- [61] B. Fisher, J. Genossar, P. Pattlagan, G. M. Reisner, A. Knizhnik; *J. Matter. Res.* **12**, 2907 (1997).
- [62] Laboratoire Commun CEA-CNRS.
- [63] T. B. Lindemer, J. F. Hunley, J. E. Gates, A. L. Sutton Jr., J. Brynstad, C. R. Hubbard; *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1775 (1989).
- [64] T. B. Lindemer, E. D. Specht, P. M. Martin, M. L. Flitcroft; *Physica C* **255**, 65 (1995).
- [65] J. F. Marucco, C. Glédel; *Physica C* **160**, 73 (1989).
- [66] C. Glédel, J. F. Marucco, B. Touzelin; *Physica C* **165**, 437 (1990).
- [67] U. Welp, M. Grimsditch, S. Fleshler, W. Nessler, B. Veal, G. W. Crabtree; *J. of Supercond.* **7**, 159 (1994).
- [68] U. Welp, M. Grimsditch, S. Fleshler, W. Nessler, J. Downey, G. W. Crabtree, J. Guimpel, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2130 (1992).
- [69] O. Kraut, C. Meingast, G. Bräuchle, H. Claus, A. Erb, G. Müller-Vogt, H. Wühl; *Physica C* **205**, 139 (1993).
- [70] C. Meingast; *J. of Low Temp. Phys.* **105**, 1391 (1996).
- [71] H. A. Ludwig; *J. of Low Temp. Phys.* **105**, 1385 (1996).
- [72] V. Pasler; Dissertation, Universität Karlsruhe; *Wissenschaftliche Berichte FZ-KA* **6415**, Forschungszentrum Karlsruhe (1999).
- [73] M. Buchgeister, W. Hiller, S. M. Hosseini, K. Kopitzki, D. Wagener; Proceedings of the ICTPS '90 International Conference on Transport Properties of Superconductors; Editor: R. Nicolsky; Singapore: World Scientific, 1990, p.511-17 of xix+788 pp. Conference: Rio de Janeiro, Brazil, 29 April-4 May 1990 ISBN: 981-02-0211-3.
- [74] M. Guillaume, P. Allenspach, W. Henggeler, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, P. Fischer, A. Furrer; *Journal of Physics* **6**, 7963 (1994).
- [75] G.V.M. Williams, J.L. Tallon; *Physica C* **258**, 41 (1996).

- [76] H. Lütgemeier, S. Schmenn, P. Meuffels, O. Storz, R. Schöllhorn, Ch. Niedermeier, I. Heinmaa, Yu. Baikov; *Physica C* **267**, 191 (1996).
- [77] H. Lütgemeier, S. Schmenn, I. Heinmaa; *J. of Low Temp. Phys.* **105**, 693 (1996).
- [78] D. de Fontaine, M. Asta, G. Ceder; *Europhys. Lett.* **19**, 229 (1992).
- [79] M. von Zimmermann; *DESY-THESIS-1998-013*, ISSN 1435-8085 (1998).
- [80] S. I. Schlachter, W. H. Fietz, K. Grube, Th. Wolf, B. Obst, P. Schweiss, M. Kläser; *Physica C* **328**, 1 (1999).
- [81] H. A. Ludwig; Dissertation, Universität Karlsruhe; *Wissenschaftliche Berichte FZKA 6117*, Forschungszentrum Karlsruhe (1998).
- [82] R. J. Wijngaarden, J. J. Scholtz, E. N. van Eenige, R. Griessen; *Frontiers of High Pressure Research* ed. H.D. Hochheimer and R.D. Eppers, Plenum Press, New York, 399 (1991).
- [83] Ulrich Tutsch, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Physik; persönliche Mitteilung.
- [84] Peter Schweiss, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Festkörperphysik; persönliche Mitteilung.
- [85] K. Yamada, C. H. Lee, K. Kurahashi, J. Wada, S. Wakimoto, S. Ueki, H. Kimura, Y. Endoh, S. Hosoya, G. Shirane, R. J. Birgeneau, M. Greven, M. A. Kastner, Y. J. Kim; *Phys. Rev. B* **57**, 6165 (1998).
- [86] A. R. Moodenbaugh, Y. Xu, M. Suenaga, T. J. Folkerts, R. N. Shelton; *Phys. Rev. B* **38**, 4596 (1988).
- [87] R. Sieburger und J. S. Schilling; *Physica C* **173**, 403 (1991).
- [88] J. Metzger, T. Weber, W. H. Fietz, K. Grube, H. A. Ludwig, T. Wolf, H. Wühl; *Physica C* **214**, 371 (1993).
- [89] W. H. Fietz, J. Metzger, T. Weber, K. Grube, H. A. Ludwig; High pressure science and Technology, Proc. AIRAPT and APS Conf. Colorado Springs, Colorado, June 28- July 2, 1993; ed. S. C. Schmidt, J. W. Shaner, G. A. Samara, M. Ross, *AIP Conference Proceedings* **309**, 703 (1994).
- [90] W. H. Fietz, R. Quenzel, K. Grube, J. Metzger, T. Weber, H. A. Ludwig; *Physica C* **235-240**, 1785 (1994).

-
- [91] W. H. Fietz, R. Quenzel, H. A. Ludwig, K. Grube, S. I. Schlachter, F. W. Hornung, T. Wolf, A. Erb, M. Kläser, G. Müller-Vogt; *Physica C* **270**, 258 (1996).
- [92] S. Sadewasser, Y. Wang, J. S. Schilling, H. Zheng, A. P. Paulikas, B. W. Veal; *Phys. Rev. B* **56**, 14168 (1997).
- [93] P. Nagel, Dissertation, Universität Karlsruhe; *Wissenschaftliche Berichte FZ-KA 6661*, Forschungszentrum Karlsruhe (2000).
- [94] V. P. D'yakonov, I. M. Fita, G. G. Levchenko, V. I. Markovich; *Phys. Solid State* **38**, 458 (1996).
- [95] I. M. Fita, V. P. D'yakonov, M. Baran, G. Szymczak; *Phys. Solid State* **39**, 1178 (1997).
- [96] V. Dyakonov, I. Fita, N. Doroshenko, M. Baran, S. Piechota, H. Szymczak; *Physica C* **276**, 245 (1997).
- [97] I. M. Fita, V. P. D'yakonov, R. Puznyak, G. Szymczak; *Phys. Solid State* **40**, 1783 (1998).
- [98] I. M. Fita, V. P. D'yakonov, V. I. Kamenev, R. Puzniak, G. Szymczak; *Physica C* **317-318**, 532 (1999).
- [99] I. M. Fita, W. Paszkowicz, R. Puzniak, A. Wisniewski, V. N. Varyukhin; *Phys. Rev. B* **62**, 9791 (2000).
- [100] H. Leibrock; Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Physik; persönliche Mitteilung.
- [101] A.-K. Klehe, C. Looney, J. S. Schilling, H. Takahashi, N. Mōri, Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako, S. Doyle, A. M. Hermann; *Physica C* **257**, 105 (1996).
- [102] J. R. Cooper, S. D. Obertelli, A. Carrington, J. W. Loram; *Phys. Rev. B* **44**, 12086 (1991).
- [103] T. Ito, K. Takenaka, S. Uchida; *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3995 (1993).
- [104] J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, O. Chmaissem, D. N. Argyriou, J. F. Mitchell, and B. Dabrowski; (1996) in *Lecture Notes in Physics Proceedings of the first Polish-US Conference on High Temperature Superconductivity*, 11-15 September 1995, Wrocław Duszynski Zdr., Poland, SpringerVerlag.
- [105] J. L. Tallon, G. V. M. Williams, J. W. Loram; *Physica C* **338**, 9 (2000).

- [106] W. J. Liverman, J. G. Huber, A. R. Moodenbaugh, Y. Xu; *Phys. Rev. B* **45**, 4897 (1992).
- [107] M. Ido, T. Kudo, N. Yamada, N. Momono, N. Abe, T. Nakano, C. Manabe, M. Oda; *J. of Low Temp. Phys.* **105**, 311 (1996).
- [108] S. Arumugam, N. Mori, M. Ohashi, N. Takeishita, H. Takashima, T. Noda, H. Eisaki, S. Uchida; *Int. Journal of Mod. Phys. B* **14**, 3328 (2000).
- [109] H. Sato, A. Tsukada, M. Naito, A. Matsuda; *Phys. Rev. B* **62**, R799 (2000).
- [110] P. Dai, H. A. Mook, F. Dogan; *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1738 (1998).
- [111] H. A. Mook, P. Dai, S. M. Hayden, G. Aeppli, T. G. Perring, F. Dogan; *Nature* **395**, 580 (1998).
- [112] H. A. Mook, F. Dogan; *Nature* **401**, 145 (1999).
- [113] Z. Islam, S. K. Sinha, D. Haskel, J. C. Lang, G. Srajer, D. R. Haeffner, B. W. Veal, H. A. Mook; cond-mat/0110390 (2001).
- [114] J. Grybos, D. Hohlwein, Th. Zeiske, R. Sonntag, F. Kubanek, K. Eichhorn, Th. Wolf; *Physica C* **220**, 138 (1994).
- [115] J. Grybos, M. Wabia, F. Kubanek, N. Guskos; *Physica C* **320**, 51 (1999).
- [116] H. Oyanagi, N. L. Saini, A. Bianconi; *Int. Journal of Mod. Phys. B* **14**, 3623 (2000).
- [117] M. Gutmann, S. J. L. Billinge, E. L. Brosha, G. H. Kwei; *Phys. Rev. B* **62**, 11762 (2000).
- [118] G. Ceder, R. McCormack, D. de Fontaine; *Phys. Rev. B* **44**, 2377 (1991).
- [119] G. Ceder, M. Asta, D. de Fontaine; *Physica C* **177**, 106 (1991).
- [120] B. Fisher, J. Genossar, C. G. Kuper, L. Patlagan, G. M. Reisner, A. Knizhnik; *Phys. Rev. B* **47**, 6054 (1993).
- [121] G. Böttger, I. Mangelschots, E. Kaldis, P. Fischer, Ch. Krüger, F. Fauth; *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 8889 (1996).
- [122] Y. Koike, M. Akoshima, M. Aoyama, K. Nishimaki, I. Watanabe, S. Ohira, W. Higemoto, K. Nagamine; proceedings of International Workshop on Superconductivity (ISTEC), Shimane Prefecture, Japan, June 19, 2000, p. 19.

-
- [123] J. L. Tallon, J. R. Cooper, P. S. I. P. N. de Silva, G. V. M. Williams, J. W. Loram; *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4114 (1995).
- [124] Peter Schweiss, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Festkörperphysik; persönliche Mitteilung.
- [125] J. L. Tallon, C. Bernhard, G. V. M. Williams, J. W. Loram; *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5294 (1997).
- [126] U. Tutsch; Dissertation, wird veröffentlicht.
- [127] W. L. McMillan; *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
- [128] J. R. Gavaler; *Appl. Phys. Lett.* **23**, 480 (1973).
- [129] S. L. Bud'ko, G. Lapertot, C. Petrovic, C. E. Cunningham, N. Anderson, P. C. Canfield; *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1877 (2001).
- [130] J. Kortus, I. I. Mazin, K. D. Belashchenko, V. P. Antropov, L. L. Boyer; *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4656 (2001).
- [131] J. E. Hirsch; *Phys. Lett. A* **282**, 392 (2001).
- [132] J. E. Hirsch, F. Marsiglio; *Phys. Rev. B* **64**, 144523 (2001).
- [133] J. E. Hirsch; cond-mat/0106310 (2001).
- [134] J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, S. Short; *Phys. Rev. B* **63**, 224522 (2001).
- [135] K. Prassides, Y. Iwasa, T. Ito, Dam H. Chi, K. Uehara, E. Nishibori, M. Takata, S. Sakata, Y. Ohishi, O. Shimomura, T. Muranaka, J. Akimitsu; *Phys. Rev. B* **64**, 012509 (2001).
- [136] T. Vogt, G. Schneider, J. A. Hriljak, G. Yang, J. S. Abell; *Phys. Rev. B* **63**, 220505 (2001).
- [137] A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, E. Gregoryanz, J. Hu, R. J. Hemley, H.-K. Mao, G. Lapertot, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield; *Phys. Rev. B* **64**, 100509(R) (2001).
- [138] P. Bordet, M. Mezouar, M. Núñez-Regueiro, M. Monteverde, M. D. Núñez-Regueiro, N. Rogado, K. A. Regan, M. A. Hayward, T. He, S. M. Loureiro, R. J. Cava; *Phys. Rev. B* **64**, 172502 (2001).
- [139] B. Lorenz, R. L. Meng, C. W. Chu; *Phys. Rev. B* **64**, 012507 (2001).
- [140] B. Lorenz, R. L. Meng, C. W. Chu; Cond-mat/0104303 (2001).

- [141] E. Saito, T. Taknenobu, I. Ito, Y. Iwasa, K. Prassides, T. Arima; *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, L267 (2001).
- [142] V. G. Tissen, M. V. Nefedova, N. N. Kolesnikov, M. P. Kulakov; *Physica C* **363**, 194 (2001).
- [143] T. Tomita, J. J. Hamlin, J. S. Schilling, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen; *Phys. Rev. B* **64**, 092505 (2001).
- [144] E. S. Choi, W. Kang, J. Y. Kim, M.-S. Park, C. U. Jung, H.-J. Kim, S.-I. Lee; *Cond-mat/0104454* (2001).
- [145] S. Deemyad, J. S. Schilling, J. D. Jorgensen, D. G. Hinks; *Physica C* **361**, 227 (2001).
- [146] M. Monteverde, M. Núñez-Regueiro, N. Rogado, K. A. Regan, M. A. Hayward, T. He, S. M. Loureiro, R. J. Cava; *Science* **292**, 75 (2001).
- [147] J. S. Schilling, J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, S. Deemyad, J. Hamlin, C. W. Looney; *Hydrostatic Pressure Dependence of the superconducting and structural Properties of MgB₂* Vorabdruck (2001).
- [148] I. Loa und K. Syassen; *Solid State Communications* **118**, 279 (2001).
- [149] H.L. Suo, C. Beneduce, M. Dhallé, N. Musolino, J.-Y. Genoud, R. Flükiger; *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3116 (2001).
- [150] S. I. Schlachter, W. Goldacker, J. Reiner, S. Zimmer, B. Liu, B. Obst; wird veröffentlicht in *IEEE Transactions on Appl. Supercond.*

Abbildungsverzeichnis

1.1	T_c -Änderungen verschiedener HTSL unter Druck	6
2.1	Schematische Darstellung von Energielücken mit s - und $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie	8
2.2	Die Einheitszelle des $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Systems	10
2.3	Erzeugung von Ladungsträgern durch Sauerstoffdotierung	12
2.4	Parabelförmiger $T_c(n_h)$ -Verlauf	16
2.5	Verteilung von Löchern innerhalb der Einheitszelle	17
2.6	Phasendiagramm der Kupratsupraleiter	18
2.7	Spin- und Ladungsordnung; schematische Darstellung und Nachweis in Neutronenstreuexperimenten	20
3.1	Schematische Darstellung des Druckerzeugungssystems der Gasdruckapparaturs	22
3.2	Kabeldurchführung der Gasdruckapparaturs	23
3.3	Die Druckzelle der Gasdruckapparaturs mit dem Spulensystem	24
3.4	Real- und Imaginärteil der ac-Suszeptibilität von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	25
4.1	Schnitt durch die Diamantdruckzelle	26
4.2	Schematische Darstellung der Apparatur zur Strukturuntersuchung und T_c -Bestimmung unter Druck	27
4.3	Zur Eichung des Röntgendetektors aufgenommenes Spektrum	30
4.4	Typisches Röntgenspektrum mit Reflexlagen für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, NaF und Inconel	31
4.5	Verschiebung des NaF (200)-Reflexes unter Druck	33
4.6	Termschema von Rubin	34
4.7	Verschiebung der Rubinfluoreszenzlinien unter Druck	35
4.8	Temperaturabhängige Verschiebung der Rubinlinien	36
4.9	Absorptionsspektrum von Rubin	37
4.10	Vergleich von Röntgen- und Rubinmethode	39
4.11	Auf einem Gasket montiertes Spulensystem für ac-Suszeptibilitätsmessungen in der Diamantdruckzelle	40
4.12	Schematische Darstellung des Spulensystems	41
4.13	Real- und Imaginärteil der ac-Suszeptibilität von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, gemessen in der Diamantdruckzelle	42

4.14	Verschiedene Konfigurationen für Spulensysteme	43
4.15	Minimierung des Untergrundes bei ac-Suszeptibilitätsmessungen	43
5.1	Beladungsisobaren für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	47
5.2	Vergleich der Sauerstoffgehalte nach Lindemer und Schweiß	48
6.1	Verschiebung des Realteils der ac-Suszeptibilität von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.86}$ unter Druck	51
6.2	T_c von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion des Sauerstoffgehaltes und unter hohem Druck	52
6.3	Anfangssteigung der $T_c(p)$ -Kurven von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	53
6.4	T_c von $R_x\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion des Sauerstoffgehaltes x	54
6.5	T_c von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.78}$ unter Druck	55
6.6	Vergleich der Druckeffekte von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, die mit Hilfe der Dia- mantdruckzelle bzw. der Helium-Gasdruckapparatur bestimmt wurden	56
6.7	dT_c/dp von $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion von x	57
7.1	Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen als Funktion des Sauerstoff- gehaltes x	58
7.2	Druckabhängigkeit des Volumens	61
8.1	T_c unter Druck als Funktion der Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen	63
8.2	$dT_c/dn_h _{p=0}$ und dT_c/dp von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion von n_h	64
8.3	dT_c/dp von $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion von n_h	65
9.1	Verschiedene $T_c(n_h)$ -Verläufe und daraus abgeleitete Ladungstransfer- Druckeffekte	66
9.2	T_c und dT_c/dp_c als Funktion von n_h	69
9.3	$d(\ln N_H)/dp$ von $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion von x	71
9.4	Ladungsträgerdichte $N_H = 1/eR_H$ als Funktion des Druckes für ver- schiedene Sauerstoffgehalte	72
9.5	Änderung der Ladungsträgerdichte von $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ unter Druck	73
9.6	Ladungstransfer-Druckeffekt als Funktion von n_h	75
9.7	NLT-Effekte unter hohem Druck	77
9.8	NLT-Druckeffekt von $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion von $n_{h,D}$	78
9.9	NLT-Druckeffekt von $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion von $n_{h,T}$	79

9.10	Relative Gitterparameter, mittlerer Bucklingwinkel und Abstand der CuO_2 -Ebenen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.60}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ unter Druck . . .	81
9.11	Vergleich der NLT-Druckeffekte dT_c/dp_{NLT} von $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit den hydrostatischen Druckeffekten von $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	83
9.12	Sauerstoffordnung und Streifen	85
9.13	Sauerstoffgehalt x von $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion von $n_{\text{h,D}}$. . .	86
9.14	Sauerstoffordnung, Streifen und Druckeffekt	87
9.15	T_c von $R\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)\text{O}_x$ als Funktion von x	88
9.16	Verteilung der Löcher auf CuO-Kette, CuO_2 -Ebene und BaO-Ebene in den Einheitszellen von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit Kalzium und Zink als Funktion von x	89
9.17	Vergleich von $T_{c,\text{max}}^{-1} \cdot dT_c/dp(n_{\text{h}})$ von Zink-freien und Zink-dotierten Proben	90
10.1	Schematische Darstellung des Einflusses von Streifen auf T_c , LT- und NLT-Druckeffekte	93
A.1	Struktur von MgB_2	97
A.2	Druckabhängigkeit von Gitterparametern und Volumen von MgB_2 . .	98
A.3	Druckabhängigkeit des c/a -Verhältnis	99
A.4	Die ac -Suszeptibilität von MgB_2 unter hohem Druck	101
A.5	Degradation in der Diamantdruckzelle	102
A.6	χ'_{ac} der in der Gasdruckapparatur untersuchten MgB_2 -Pulver-Probe bei verschiedenen Drücken	103
A.7	Vergleich der T_c -Änderungen in Gas- und Diamantdruckzelle	103
A.8	Vergleich der $T_c(p)$ -Daten mit der Literatur	104