

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6887

Zur spezifischen Wärme des Supraleiters
 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bei unterschiedlichen Dotierungen

Ulrich Tutsch

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

Zur spezifischen Wärme des Supraleiters
 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bei unterschiedlichen Dotierungen

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

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Ulrich Tutsch
aus Pforzheim

Tag der mündlichen Prüfung: 30.05.2003

Referent: Prof. Dr. H. Wühl

Korreferent: Prof. Dr. G. Weiß

Zusammenfassung

Gegenstand der Arbeit ist die Untersuchung der spezifischen Wärme des Hochtemperatur-Supraleiters $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bei unterschiedlichen Dotierungen (Calcium, Yttrium, Zink) im Temperaturbereich von 20 K bis 300 K. Zunächst erfolgt die Bestimmung der einzelnen Beiträge zur spezifischen Wärme, deren größter durch die Phononen verursacht wird und denjenigen der Leitungselektronen um das 100fache übertrifft.

Im zweiten Teil wird der Beitrag der Leitungselektronen untersucht und Größen wie Übergangstemperatur T_c , Molekularfeld-Sprung $\Delta C/T_c^{(\text{MF})}$ und Sommerfeld-Parameter γ bestimmt. Der Beitrag kritischer Fluktuationen zur spezifischen Wärme lässt sich gut im Rahmen des anisotropen 3dXY-Modells (berechnet anhand von Spingitter-Modellen) beschreiben. Mit dem 2dXY-Modell gelingt dies nur dann, wenn man lediglich diskrete Spin-Einstellungen zulässt. Bei Dotierungen im Bereich des 60 K-Plateaus wird eine breite Schulter in der spezifischen Wärme beobachtet, deren Maximum bei etwa 100 K liegt. Die Schulter lässt sich als Folge der T_2^* -Pseudoenergielücke interpretieren. Hinweise auf die bei höheren Temperaturen liegende T_1^* -Pseudoenergielücke werden nicht gefunden.

Um die Ladungsträgerverteilung in der Elementarzelle zu bestimmen, wird die Methode der Bindungswalenz-Summen verwendet. Die aus der spezifischen Wärme gewonnenen Messgrößen verhalten sich in Abhängigkeit von der Löcherkonzentration n_{Ebene} der CuO_2 -Ebenen für alle untersuchten Systeme gleich. Die optimale Dotierung liegt bei $n_{\text{Ebene,opt}} = 0.24$.

Abstract

On the specific heat of the superconductor $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ for different dopings

The subject of this thesis is the investigation of the specific heat of the high temperature superconductor $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ for different dopings (calcium, yttrium, zinc) in the temperature range from 20 K to 300 K. In the first part the different contributions to the specific heat are determined. The largest one is caused by the phonons and exceeds the contribution of the conduction electrons by a factor of 100.

In the second part the specific heat of the conduction electrons is investigated and properties like the transition temperature T_c , the mean-field jump $\Delta C/T_c^{(\text{MF})}$, and the linear normal-state term γ are determined. The contribution of critical fluctuations to the specific heat can be well described within a 3dXY model (calculated by means of spin lattice models). The same result is achieved within the 2dXY model only by using discrete orientations of the spins. At oxygen concentrations in the region of the 60 K-Plateau a broad shoulder is observed in the specific heat at about 100 K which can be interpreted as an effect of the T_2^* -pseudogap. Indications to the T_1^* -pseudogap which opens at higher temperatures are not found.

To determine the distribution of the charge carriers in the unit cell, the method of bond-valence sums is used. For all properties, obtained from the specific heat, the dependence on the hole concentration n_{Ebene} in the CuO_2 -planes is independent of the system. The optimum doping is at $n_{\text{Ebene,opt}} = 0.24$.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Die experimentellen Methoden und Randbedingungen	6
2.1. Messverfahren	6
2.2. Test der Messapparatur	11
2.3. Herstellung und Charakterisierung der Proben	12
3. Grundlegende Eigenschaften der Cuprat-Supraleiter	14
3.1. Struktur.	14
3.2. Supraleitung.	15
3.3. Phasendiagramm	16
3.4. Beweise für Supraleitung in den CuO_2 -Ebenen	18
4. Die spezifische Wärme von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	19
4.1. Bestimmung der Beiträge zur spezifischen Wärme.	19
4.1.1. Die Differenzmethode.	19
4.1.2. Der antiferromagnetische Beitrag	22
4.1.3. Bestimmung des Phononenbeitrags	22
4.1.4. Bestimmung der Schottky-ähnlichen Anomalie	25
4.1.5. Bestimmung des Elektronenbeitrags	28
4.1.6. Schlussbemerkungen	36
4.2. Die spezifische Wärme des Elektronensystems	39
4.2.1. Thermische Fluktuationen	39
4.2.2. Konstruktion eines Molekularfeld-Sprungs	47
5. Zum universellen Phasendiagramm der Cuprat-Supraleiter	49
5.1. Die Methode der Bindungsvalenz-Summen.	49
5.2. Abhängigkeit der Messgrößen von der Löcherkonzentration.	59
6. Zusammenfassung	67

Anhang	70
A. Die spezifische Wärme von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$	70
B. Berechnung der Phononenzustandsdichte von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	77
C. Differenzen $\delta C/T$ (nicht in Kapitel 4 gezeigt).	84
 Literaturverzeichnis	 86

1. Einleitung

Im Jahr 1986 beobachteten J. G. Bednorz und K. A. Müller in Proben des Cuprats $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ das Einsetzen von Supraleitung in einem Bereich von 13 K bis 35 K [Bed 86]. Der Entdeckung dieses ersten sogenannten Hochtemperatur-Supraleiters folgten weltweit intensive Bemühungen bei der Herstellung weiterer Cuprat-Supraleiter und der Erforschung dieser Materialklasse. Dabei wurden in den ersten Jahren große Fortschritte bei der Erhöhung der Übergangstemperatur T_c in den supraleitenden Zustand gemacht. Allein innerhalb des ersten Jahres konnte T_c von etwa 30 K bei $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ auf gut 90 K bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [Wu 87] erhöht werden. Damit existierte erstmals ein Material, welches durch flüssigen Stickstoff in den supraleitenden Zustand gekühlt werden konnte. Im Jahr 1994 wurde in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ bei einem Druck von 31 GPa der bislang höchsten T_c -Wert von 164 K erreicht [Gao 94]. Die Tatsache, dass dieses Ereignis bereits mehr als acht Jahre zurück liegt, macht eine weitere deutliche Steigerung von T_c bei den Cuprat-Supraleitern unwahrscheinlich. Eine mikroskopische Theorie der Cuprat-Supraleiter, welche die bisher beobachteten Phänomene zu beschreiben vermag, könnte hier Klarheit verschaffen. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt existiert jedoch keine solche Theorie. Die vergangenen sechzehn Jahre der Forschung an den Cuprat-Supraleitern haben eine große Menge experimenteller Ergebnisse erbracht, die in ihren Zusammenhängen oft nur schwer zu überblicken sind. Es steht jedoch fest, dass das Verhalten der Cuprat-Supraleiter deutlich komplizierter ist als das der klassischen Supraleiter gemäß der BCS-Theorie [Bar 57] und ihren Verfeinerungen. Von diesen Besonderheiten der Cuprat-Supraleiter sollen im Folgenden vier der wichtigsten kurz beschrieben werden.

d-Wellen-Supraleitung: In klassischen Supraleitern weist die Energielücken-Funktion $\Delta(\mathbf{k})$, die man als Ordnungsparameter auffassen kann, s-Wellen-Symmetrie auf. Erste Hinweise auf Abweichungen von dieser Symmetrie bei den Cuprat-Supraleitern lieferten Untersuchungen der Spin-Gitter-Relaxationsraten $(T_1 T)^{-1}$ von ^{63}Cu und ^{17}O in den Kupferoxid-Ebenen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Dabei wurde das Fehlen des für s-Wellen-Supraleiter typischen Hebel-Slichter-Kohärenzmaximums beobachtet [War 89, Ham 89]. Weitere Abweichungen von der s-Wellen-Symmetrie ergaben sich aus Untersuchungen des Cuprat-Supraleiters $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ mit Hilfe der winkelaufgelösten Photoemissionsspektroskopie (ARPES). Dabei wurde eine starke Anisotropie der Energielücke in der ab -Ebene festgestellt, die gut zu einem Ordnungsparameter mit $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie passt [She 93]. Etwa zur gleichen Zeit fanden Hardy und Mitarbeiter, dass sich die magnetische Eindringtiefe von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ im Bereich von 3 K bis 25 K linear mit der Temperatur ändert [Har 93]. Ein solches Verhalten wird für d-Wellen-Supraleiter erwartet, da ihre Energielücke Knotenlinien aufweist. Den bisher vielleicht besten Hinweis auf eine $\cos(2\theta)$ -Symmetrie, d.h. d-Wellen-Supraleitung, lieferte die Beobachtung eines spontanen magnetischen Flusses von $\Phi_0/2$ (Φ_0 : magnetisches Flussquant) in epitaktischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Ringern ($x \approx 1$) mit drei Korngrenzen-Josephson-Kontakten [Tsu 94]. Damit ist praktisch bewiesen, dass der Ordnungsparameter der Cuprat-Supraleiter einen starken Anteil mit d-Wellen-Symmetrie enthält, was jedoch nicht ausschließt, dass ihm auch ein Anteil mit s-Wellen-Symmetrie beigemischt ist.

Thermische Fluktuationen: Die geringe Dichte der mobilen Ladungsträger von $n \sim 10^{-21} \text{ cm}^{-3}$ sowie die kleine Kohärenzlänge $\xi \sim 10 \text{ \AA}$ im supraleitenden Zustand sorgen dafür, dass kritische thermische Fluktuationen in den Cuprat-Supraleitern eine wichtige Rolle spielen. In klassischen Supraleitern ist der Temperaturbereich um T_c herum, in dem sich thermische Fluktuationen auswirken (d.h. zu merklichen Abweichungen vom Molekularfeld-Verhalten z.B. in der spezifischen Wärme führen) von der Größenordnung $\Delta T/T_c \sim 10^{-11} \div 10^{-16}$, was zu klein ist, als dass man es mit den gegenwärtigen Messapparaturen nachweisen könnte. Für die Cuprat-Supraleiter hingegen erwartet man, dass dieser Bereich von der Größenordnung $\Delta T/T_c \sim 10^{-1} \div 10^{-2}$ ist, d.h. thermische Fluktuationen sollten nachweisbar sein. Tatsächlich konnten sie auch im angegebenen Temperaturbereich bei vielen Größen wie der spezifischen Wärme C [Ind 88, Schn 93], der thermischen Ausdehnung β [Mei 91, Pas 98] oder der Suszeptibilität χ und der Magnetisierung M [Schn 93] beobachtet werden. Die durch thermische Fluktuationen hervorgerufene „Verbreiterung“ eines Phasenübergangs ist keineswegs nur hinderlich für die Auswertung, sondern ermöglicht auch Aussagen über die Zahl der Komponenten des Ordnungsparameters sowie die Dimensionalität des Bereiches, in dem er auftritt.

Pseudoenergielücke: Erste Hinweise darauf, dass sich Cuprat-Supraleiter auch bei Temperaturen deutlich oberhalb von T_c ungewöhnlich verhalten, kamen aus Untersuchungen der Spin-Gitter-Relaxationsraten $(T_1 T)^{-1}$ von ^{17}O und ^{63}Cu in den Kupferoxid-Ebenen der Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x \approx 0.6 \div 0.7$) [War 89, Tak 91]. Die dabei beobachtete Absenkung der Relaxationsraten unter die zu erwartenden Werte konnte teilweise bis hinauf zu $T^* \approx 300 \text{ K}$ verfolgt werden. Auch bei den ^{17}O - und der ^{63}Cu -Knight-Verschiebungen wurde eine ähnliche Absenkung festgestellt [Wal 90, Tak 91]. Etwa zur selben Zeit gelang es Rossat-Mignod und Mitarbeitern durch Untersuchungen mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung eine Energielücke im Spinanregungsspektrum $\text{Im}\chi(\mathbf{q}, \omega)$ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.69}$ auszumachen, die oberhalb von T_c in Form einer starken Unterdrückung dieses Spektrums noch bis hinauf zu 250 K existiert [Ros 91]. Weil es sich dabei oberhalb von T_c nicht mehr um eine echte Energielücke handelt, sondern $\text{Im}\chi(\mathbf{q}, \omega)$ lediglich mit der Energie etwa linear gegen null geht (unterhalb von ca. 15 meV), wurde dieses Phänomen mit dem Begriff der Pseudoenergielücke gekennzeichnet. Dass sich Letztere nicht nur auf die Spinfreiheitsgrade beschränkt, sondern auch ganz allgemein die Freiheitsgrade der mobilen Ladungsträger betrifft, wird anhand der nächsten drei Effekte klar. So fanden Loram und Mitarbeiter bei der Untersuchung der spezifischen Wärme von unterdotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Proben eine Abnahme des Sommerfeld-Koeffizienten γ unterhalb von Temperaturen T^* , die bei niedrigen Sauerstoffdotierungen Werte von bis zu 250 K erreichten [Lor 93]. Auch in den Messdaten der Tunnelleitfähigkeit von leicht unterdotiertem $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ konnte das Vorhandensein einer Pseudoenergielücke bis hinauf zu etwa 300 K nachgewiesen werden [Tao 97, Ren 98]. Das Gleiche gilt für ARPES-Messungen an diesem Material [Din 96, Loe 96]. Dabei wurde von den Autoren der zweiten Referenz festgestellt, dass die Pseudoenergielücke eine Richtungsabhängigkeit aufweist, die derjenigen, wie sie bei d-Wellen-Symmetrie auftritt, sehr ähnlich ist. Es ließen sich noch weitere Beweise für die Existenz der Pseudoenergielücke aufführen, worauf hier jedoch verzichtet wird. Über ihre Entstehung, die trotz der Fülle an Messergebnissen bislang nicht geklärt ist, existieren unterschiedliche Theorien. Dabei spielt vor allem eine Rolle, ob die Pseudoenergielücke

den Übergang in einen Vorläuferzustand der Supraleitung darstellt, d.h. diese unterstützt, oder ob sie in Konkurrenz zu ihr tritt.

Spin-Ladungsstreifen: Schon kurze Zeit nach der Entdeckung der Cuprat-Supraleiter wurde die Vermutung geäußert, es könnten sich in den Kupferoxid-Ebenen sogenannte Spin-Ladungsstreifen ausbilden [Zan 89]. Darunter versteht man Strukturen, in denen zwei Sorten streifenförmiger Bereiche abwechselnd aufeinander folgen, wobei in der einen die Konzentration dotierter Ladungen erhöht ist, während die andere eine erhöhte Ordnung der Spins aufweist. Die Entdeckung von magnetischen Überstrukturreflexen und Ladungsüberstrukturreflexen bei Untersuchungen von $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ mit elastischer Neutronenstreuung [Tra 95] wurde dann in diesem Sinne statischen Spin-Ladungsstreifen zugeschrieben. Da viele Cuprat-Supraleiter bei einer Ladungsträgerkonzentration n_{Ebene} der Kupferoxid-Ebenen, die derjenigen von $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ entspricht, eine Mulde im $T_c(n_{\text{Ebene}})$ -Verlauf aufweisen [Tal 95], liegt eine Verknüpfung dieser Mulde mit den Überstrukturphänomenen nahe. Für die $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen (R = Element der Seltenerdmetalle) wäre ein derartiger Zusammenhang von besonderer Bedeutung, da er die Vorstellung einer ausschließlich durch Änderung der Sauerstoffordnung in den Kupferoxid-Ketten hervorgerufenen Mulde im $T_c(x)$ -Verlauf (60 K-Plateau genannt), in Frage stellt. Leider ist es bis heute nicht gelungen Spin-Ladungsstreifen außerhalb des La_2CuO_4 -Systems eindeutig nachzuweisen. Da das Modell der Spin-Ladungsstreifen gewisse Eigenschaften der Pseudoenergielücke zu erklären vermag, wird von einigen Leuten vermutet, dass beide Phänomene miteinander verknüpft sind. Dagegen spricht allerdings, dass die bei ARPES-Untersuchungen beobachtete Richtungsabhängigkeit der Pseudoenergielücke nicht zu derjenigen der Spin-Ladungsstreifen passt.

Mit den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen der spezifischen Wärme von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ wurden zwei Ziele verfolgt. Zum einen sollten sie der Vervollständigung des Wissens über die $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Systeme dienen, zum anderen sollten sie es ermöglichen, einigen Eigenschaften der Cuprat-Supraleiter nachzugehen, von denen man glaubt, dass sie diesen ganz allgemein anhaften. Zu diesen Eigenschaften gehören das Fluktuationsverhalten um T_c herum (Dimensionen von Definitions- und Wertebereich des Ordnungsparameters), das Verhalten unterhalb von T_c (Kopplungsstärke der Supraleitung) und oberhalb davon (Pseudoenergielücke, Zustandsdichte der Leitungselektronen), sowie die Mulde im $T_c(n_{\text{Ebene}})$ -Verlauf. Dabei eignet sich $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ aufgrund seiner geringen Tendenz zur Sauerstoffordnung [Kre 92, Lüt 96] wesentlich besser zur Untersuchung der Pseudoenergielücke und der T_c -Mulde, als das weitaus intensiver untersuchte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Auch ist der Sauerstoffbereich, in dem T_c von null auf seinen Maximalwert ansteigt, in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ deutlich kleiner, was bedeutet, dass die Änderung des Phononenbeitrags zur spezifischen Wärme in diesem Bereich geringer ausfällt. Dadurch kann der Beitrag der Leitungselektronen, der nur etwa 1/100 so groß ist, mit weniger Unsicherheit bestimmt werden, was im Hinblick auf die Feststellung von Effekten der Pseudoenergielücke von Vorteil ist.

2. Die experimentellen Methoden und Randbedingungen

2.1. Messverfahren

Abbildung 1 zeigt schematisch den Aufbau der Messapparatur. Die Vakuumkammer, in der sich die zu messende Probe befindet, taucht in das flüssige ^4He eines Badkryostaten ein, d.h. die Probe muss gegen dieses Kältereservoir mit einer Temperatur von ca. 4 K auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt werden. Dazu befinden sich in der Vakuumkammer zwei ineinander liegende und vergoldete zylinderförmige Kupferschilde, sowie der von ihnen umgebene Probenhalter, auf dem die Probe festgeklebt wird. Alle drei sind beheizbar, wobei die Temperatur des inneren Schildes genau auf die Proben temperatur eingeregelt wird, während der äußere Schild eine um 1 K geringere Temperatur hat. Letzteres dient zum Kühlen des inneren Schildes, falls dessen Temperatur einmal über diejenige der Probe hinausgeht. Im Idealfall, d.h. bei Gleichheit der Temperaturen von Probe und innerem Schild, findet bei diesem Verfahren keinerlei Netto-Wärmeaustausch zwischen der Probe und ihrer Umgebung statt (adiabatische Methode). Das Heizen der Probe geschieht über den Probenhalter, mit dem sie durch eine Schicht Apiezon N-Fett thermisch gut verbunden ist. Der Probenhalter besteht aus mehreren Teilen, von denen das wichtigste ein Platin-Schichtwiderstand ($R(0) \approx 10 \Omega$, $R(300 \text{ K}) \approx 1 \text{ k}\Omega$) ist, dessen Keramikplättchen möglichst weit abgeschliffen wurde. Er ist an drei Stellen mit GE-Varnish auf ein Nylonfadendreieck geklebt, welches wiederum über Nylonfäden ($\varnothing = 80 \mu\text{m}$) an drei Haltestäben des inneren Schildes hängt. Drei Manganindrähte ($\varnothing = 100 \mu\text{m}$ bzw. $30 \mu\text{m}$), die vom Platin-Schichtwiderstand zu den Kontaktstellen im oberen Teil des inneren Schildes führen, werden zur Strom-Spannungsmessung gemäß der Drei-Punkt-Methode verwendet.

Die Wärmekapazität C_{Probe} der Probe wird bestimmt, indem man die Wärmekapazität C_{ges} des Gebildes aus Probenhalter (genauer gesagt desjenigen Teils davon, der durch den Platin-Schichtwiderstand erwärmt wird), Fett und Probe misst und anschließend die Anteile der ersten beiden abzieht. Den Anteil C_{Addenda} des Probenhalters erhält man durch eine Leermessung, den Anteil $C_{\text{Fett},0}$ einer bestimmten Fettmasse $m_{\text{Fett},0}$, indem man die Wärmekapazität des Gebildes aus Probenhalter und dieser Fettmasse misst und anschließend C_{Addenda} subtrahiert. Eine beliebige Fettmasse m_{Fett} trägt dann mit $(m_{\text{Fett}}/m_{\text{Fett},0}) \cdot C_{\text{Fett},0}$ zur gesamten Wärmekapazität bei. Dem Differentialquotienten aus zugeführter Wärme dQ und dadurch verursachter Temperaturerhöhung dT , welcher die Wärmekapazität darstellt, nähert man sich bei der experimentellen Bestimmung durch endliche Größen an. Dem Heizerwiderstand R wird ein konstanter Strom I eingeprägt und die an ihm abfallende Spannung U in Zeitintervallen Δt von 10 s ausgelesen. Da der $R(T)$ -Zusammenhang durch Kalibrierung mit einem Cernox-Widerstandsthermometer bekannt ist, können Wärmeeintrag ΔQ und Temperaturänderung ΔT und damit auch die Wärmekapazität C_{ges} bestimmt werden:

$$C_{\text{ges}}(T) = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{U(t) \cdot I(t) \cdot 2\Delta t}{T(t + \Delta t) - T(t - \Delta t)}, \quad T(t) = T(R(t)) = T(U(t) / I(t)). \quad (1)$$

Die Spannung U wird dabei zwischen den Endpunkten des Gebildes aus Platin-Widerstand und einem der stromführenden Manganindrähte abgegriffen. Dadurch wird, da

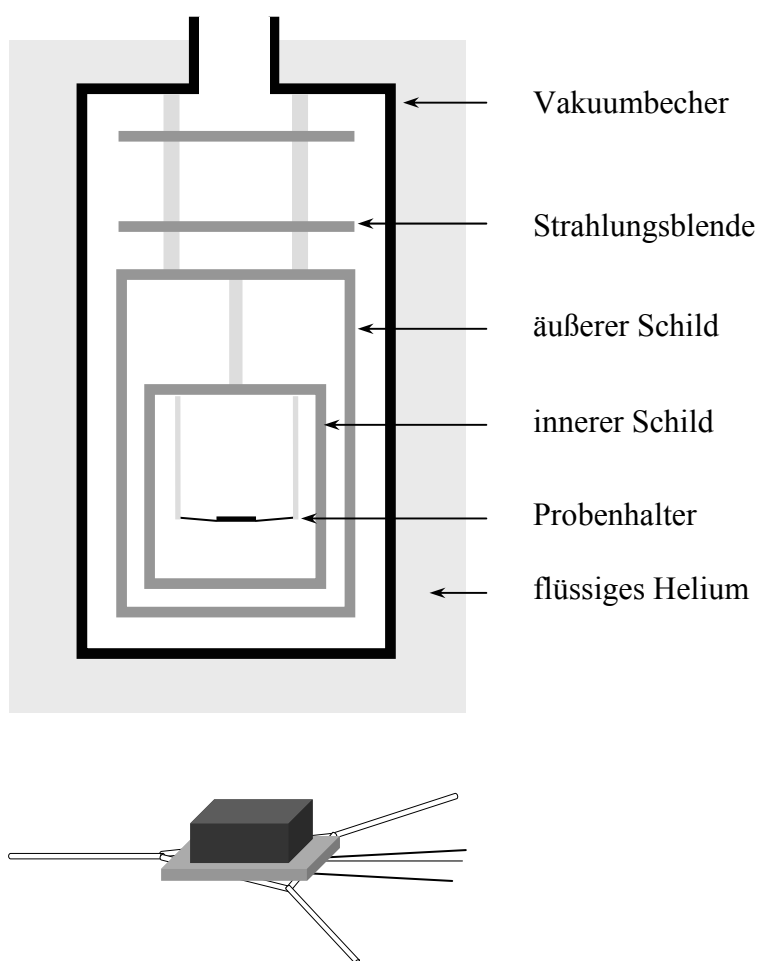


Abbildung 1: Skizze der Vakuumkammer und des Probenhalters

beide stromführenden Manganindrähte praktisch denselben Widerstand haben, die Hälfte der in ihnen erzeugten Jouleschen Wärme der Energie zugerechnet, die das Aufheizen von Probenhalter*, Fett und Probe bewirkt. Dies ist sinnvoll, da die Temperaturen an den Endpunkten eines Manganindrahtes mit denjenigen von innerem Schild und Platin-Schichtwiderstand übereinstimmen und deshalb gleich sein sollten, so dass (aus Symmetriegründen) kein Netto-Wärmetransport aus der einen Hälfte des Manganindrahtes in die andere stattfindet. Die Berücksichtigung der in den Manganindrähten erzeugten Heizleistung ist besonders im Temperaturbereich unterhalb von 40 K wichtig, da hier der nahezu temperaturunabhängige Manganinwiderstand 10 % ÷ 50 % der Größe des Platin-Schichtwiderstandes erreicht. Der Heizstrom I wurde immer so gewählt, dass die Aufwärmrate bei 100 K im Bereich von 0.3 K/min bis 1.0 K/min lag, was für Proben von ca. 40 mg Ströme von etwa 1 mA (1.0 K/min) bedeutete. Bei Messungen mit konstantem Heizstrom ändert sich die Aufwärmrate mit der Temperatur. Allerdings ist die Temperaturabhängigkeit des Heizerwiderstandes so günstig, dass die Aufwärmrate

* Die auf der Seite des Platin-Schichtwiderstandes liegenden Hälften der Manganindrähte werden als Bestandteil des Probenhalters betrachtet.

zwischen 40 K und 300 K um nicht mehr als ca. 60 % zunimmt. Dafür wächst sie von 40 K nach 20 K um etwa 100 %, was jedoch die Temperaturintervalle ΔT , über welche die Wärmekapazität gemittelt wird, nicht größer als 0.5 K macht. Meistens liegen sie im Bereich von 0.25 K \div 0.35 K (bei Heizströmen für Aufwärmraten von 1.0 K/min bei 100 K), d.h. sie kommen dem Ideal einer differentiell kleinen Temperaturänderung dT hinreichend nahe. Diese Aussagen gelten natürlich nur für die hier verwendeten Proben, die sich in ihrer Wärmekapazität pro Masse nur wenig voneinander unterscheiden und auch in den Massen, abgesehen von wenigen Ausnahmen, sehr ähnlich sind. Die Verwendung eines konstanten Heizstroms an Stelle eines variablen, wie er für konstante Aufwärmraten gebraucht würde, liegt daran, dass sich so die Temperatur des inneren Schildes einfacher auf die Proben temperatur einregeln lässt. Das ist vor allem bei hohen Temperaturen (> 200 K) von Bedeutung, wo die Wärmestrahlung entsprechend stark wird. So verursacht z.B. eine Temperaturdifferenz von 1 mK zwischen Probe und innerem Schild bei 300 K und einer Probenmasse von 40 mg einen durch Wärmestrahlung bedingten Fehler in der Wärmekapazität, der typischerweise bei 10 % der Wärmekapazität der Leitungselektronen liegt. Der durch eine Temperaturdifferenz bewirkte Unterschied zwischen dem Energiestrom der Wärmestrahlung, welcher vom inneren Schild zum Gebilde aus Probe und Probenhalter fließt und demjenigen in umgekehrter Richtung, stellt oberhalb von 100 K sogar die hauptsächliche Fehlerquelle bei der Bestimmung der spezifischen Wärme dar. Die Temperaturmessung von innerem und äußerem Schild erfolgt jeweils durch ein Platin-Widerstandsthermometer von der gleichen Art wie dasjenige des Probenhalters. In Anbetracht der Größe der Schilde stellt dies eine äußerst punktuelle Bestimmung der Temperatur dar. Dies sollte jedoch keine Rolle spielen, wenn die Temperatur über den ganzen Schild hin konstant ist. Um das zu gewährleisten, ist der Manganin-Heizdraht so über die Außenseite des Schildes verteilt, dass der elektrische Widerstand zur Masse, die er aufgrund seiner Lage im stromdurchflossenen Zustand aufheizt, immer etwa das gleiche Verhältnis hat.

Betrachtet man Probenhalter, Probe und inneren Schild als schwarze Körper, so lässt sich der Beitrag C_{str} , den die unterschiedlich großen Energieströme der Wärmestrahlung zur gemessenen Wärmekapazität liefern, wie folgt abschätzen:

$$C_{\text{str}} = 4 \sigma A T^3 \Delta T \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1}. \quad (2)$$

Dabei ist $\sigma \approx 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ die Stefan-Boltzmann-Konstante, A die Oberfläche des Gebildes aus Probe und Probenhalter und $\Delta T = T - T_{\text{IS}}$ die Temperaturdifferenz zwischen Probe und innerem Schild. Zwar verhalten sich die hier betrachteten Substanzen nicht wie schwarze Körper, jedoch ändert sich dadurch die rechte Seite von Gleichung (2) nur um einen Faktor $\varepsilon < 1$, d.h. die Proportionalität von C_{str} zu den anderen Termen bleibt erhalten. Damit ist klar, dass sich C_{str} bestimmen lässt, wenn man C_{ges} bei zwei verschiedenen Aufwärmraten (hier meist 0.5 K/min und 1.0 K/min) misst:

$$C_{\text{str}}(1.0, 0.5) = \frac{C_{\text{ges}}(1.0) - C_{\text{ges}}(0.5)}{\frac{dT}{dt}(0.5) - \frac{dT}{dt}(1.0)} \frac{dT}{dt}(0.5, 1.0). \quad (3)$$

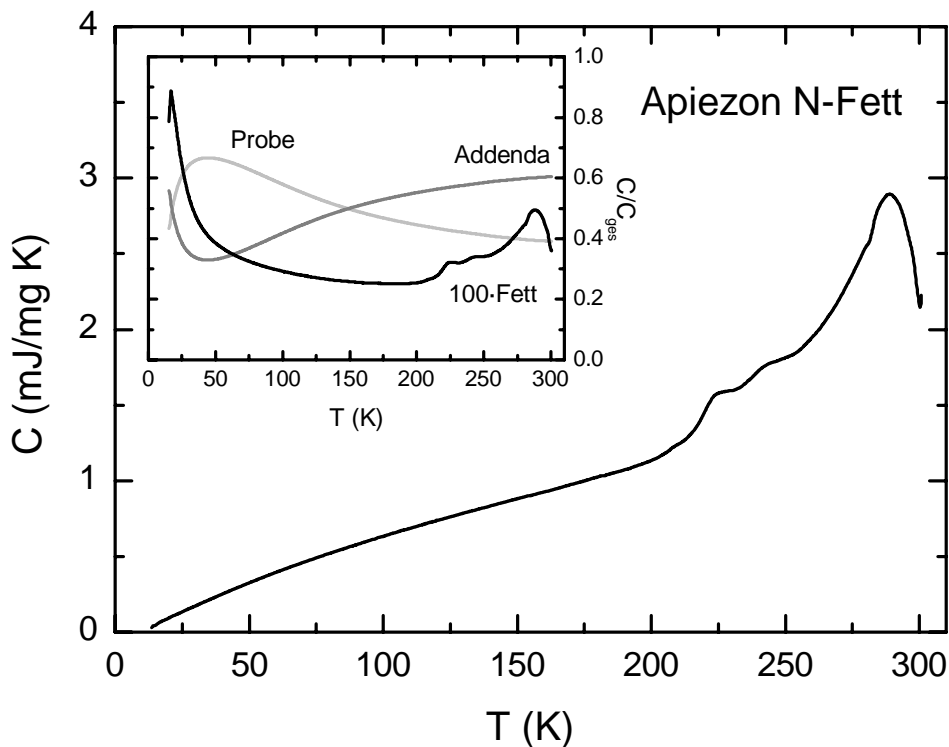


Abbildung 2: spezifische Wärme von Apiezon N-Fett; das kleine Bild zeigt die Anteile der Wärmekapazitäten von Fett (100fach vergrößert), Addenda und Probe (ca. 40 mg) an der gesamten Wärmekapazität

Dabei wurde ausgenutzt, dass eine Differenz $T - T_{\text{is}}$ aufgrund der guten nominellen Übereinstimmung von T und T_{is} (≤ 1 mK) praktisch nur durch Kalibrierungsfehler der Thermometer zustande kommt, d.h. sie ist unabhängig von der Aufwärmrate. Die Differentialquotienten werden im Experiment wieder durch entsprechende Quotienten endlicher Differenzen angenähert. Bei den hiesigen Messungen wurde kein nennenswerter Beitrag von C_{str} gefunden. Nicht erfasst wird auf diese Weise der Strahlungsbeitrag, der aufgrund des mit dem Wärmetransport in die Probe einhergehenden Temperaturgradienten entsteht. Dies liegt daran, dass eine Änderung der Aufwärmrate den Temperaturgradienten im gleichen Maße ändert, so dass nach Formel (2) C_{str} konstant bleibt. Man könnte den Beitrag jedoch bestimmen, indem man z.B. zwei Proben gleicher Zusammensetzung und gleicher Grundfläche aber unterschiedlicher Höhe misst. Bei denjenigen Proben einer Züchtung, die stark unterschiedliche Abmessungen hatten, war dieser Effekt zumindest so klein, dass er nicht nachgewiesen werden konnte.

Der Messbereich der Apparatur ist nach unten durch den Platin-Schichtwiderstand auf 20 K beschränkt, da hier dessen $R(T)$ -Verlauf stark abflacht. Dadurch erhöht sich die Unsicherheit in der Wärmekapazität entsprechend, wie an einem Beispiel für die Temperatur $T = 20$ K gezeigt werden soll. Zum einen bedingt eine Unsicherheit δU in der Spannung eine Unsicherheit in der Temperatur gemäß $\delta T = (dR/dT)^{-1}(\delta U/I)$, die durchaus 1 mK betragen kann. Da sie in den Term ΔT aus Gleichung (1) eingeht, ergibt sich eine Unsicherheit in der Wärmekapazität von etwa 0.4 %. Zum anderen kann sich mit der Zeit der Restwiderstand des Thermometers ändern, vor allem dadurch, dass eine Lötstelle

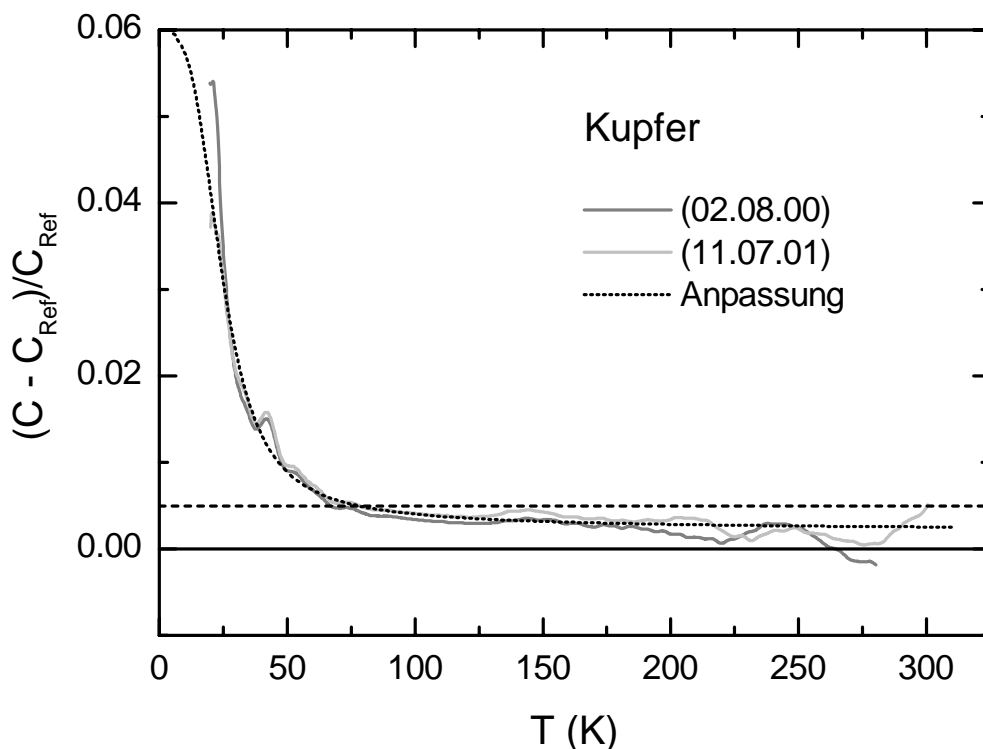


Abbildung 3: Differenz zwischen der in dieser Arbeit bestimmten spezifischen Wärme von Kupfer und derjenigen aus Referenz [Mar 87], dividiert durch Letztere; in Klammern steht das Datum der jeweiligen Messung; die gepunktete Linie entspricht der Anpassung mit $R(T)/(R(T) - 0.6 \Omega) + 0.002$ ($R(T)$ = Widerstand des Heizers)

brüchig wird. Beträgt diese Änderung 0.1Ω , so ergibt sich ein um 0.1 K anderer Temperaturwert, wodurch die Wärmekapazität gemäß $\delta C/C = (dC/dT)\delta T/C$ um etwa 2% verfälscht wird. Offensichtlich ist der zweite Effekte der deutlich größere und stellt somit die eigentliche Ursache für die Beschränkung des Messbereiches auf Temperaturen oberhalb von 20 K dar. Bei keiner der Messungen wurde die Temperatur von 310 K überschritten, obwohl höhere Temperaturen möglich gewesen wären. Dies hat zwei Gründe. Einerseits strapazieren höhere Temperaturen den Klebstoff GE-Varnish (verwendet bei Probenhalter und Schilden) stark, andererseits steht bei diesen Temperaturen für den äußeren Schild nicht mehr genügend Heizleistung zur Verfügung, um die gewünschten Aufwärmraten zu erzielen.

Vor jeder Messung wurden Proben- und Fettmasse mit einer Feinwaage (Auflösung $\delta m = 0.01 \text{ mg}$) bestimmt. Die verwendeten Proben hatten Massen zwischen 20 mg und 250 mg , jedoch wurden fast alle Messungen an Proben vorgenommen, deren Masse in dem wesentlich kleineren Bereich von 30 mg bis 40 mg lagen. Da die Wärmekapazität von Apiezon N-Fett kleine Anomalien bei 225 K und 242 K und eine große Anomalie bei 289 K aufweist (Abb. 2), wurde versucht die Fettmasse stets kleiner als $1/400$ der Probenmasse zu halten. Dies ist fast immer gelungen, und nie wurde ein Massenverhältnis von $m_{\text{Fett}}/m_{\text{Probe}} \approx 1/100$ überschritten. Aus der Probenmasse und der Formeleinheit der Substanz, welche aufgrund des Verfahrens der Probenherstellung sowie von

Neutronenstreu- und REM-EDX-Untersuchungen her bekannt ist, kann die Stoffmenge ν der Probe (gemessen in Mol) bestimmt werden. Dabei wird zunächst offen gelassen, ob der Begriff der Stoffmenge die Zahl der Formeleinheiten oder die Zahl der atomaren Teilchen bezeichnet (bei $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ z.B. wäre Letztere 13 mal größer als Erstere). Jedoch ist es üblich bei Verwendung der Zahl atomarer Teilchen das Symbol mol durch das Symbol gat (Grammatom) zu ersetzen, so dass schon hieraus ersichtlich wird, um welche Zahl es sich handelt. Unter der spezifischen Wärme der Probensubstanz wird im Folgenden die Wärmekapazität der Probe, dividiert durch ihre Stoffmenge verstanden*:

$$C = \frac{1}{\nu} \left(C_{\text{ges}} - m_{\text{Fett}} \frac{C_{\text{Fett},0}}{m_{0,\text{Fett}}} - C_{\text{Addenda}} \right). \quad (4)$$

Da bei den Messungen dieser Arbeit immer Vakuumdrücke von $p \leq 10^{-6}$ mbar und Schweredrucke in der Probe von $p \leq 1$ mbar vorlagen, symbolisiert C in diesen Fällen stets die spezifische Wärme bei konstantem Druck (Nulldruck).

2.2. Test der Messapparatur

Abbildung 3 zeigt die relative Abweichung zwischen der spezifischen Wärme von Kupfer, bestimmt mit der hier verwendeten Apparatur (27 mg Probenmasse), und derjenigen aus einer Präzisionsmessung von D. L. Martin [Mar 87]. Die Abweichungen sind nie größer als 5 % und bleiben im größten Teil des Temperaturbereiches (70 K ÷ 290 K) sogar kleiner als 0.5 %. Sie setzen sich aus zwei Beiträgen zusammen, deren einer dadurch zustande kommen könnte, dass der Widerstand der Manganindraht-Stromzuführung, deren Spannung abgegriffen wird, gegenüber der unabgegriffenen einen um 0.6Ω größeren Wert hat. Dies führt zu einem relativen Fehler $R/(R - 0.6 \Omega)$, der zusammen mit einer konstanten Abweichung von 0.2 % die beobachteten Abweichungen ausgezeichnet beschreibt. Dieser zweite konstante Beitrag könnte durch eine falsch bestimmte Probenmasse verursacht werden. Berücksichtigt man, dass Letztere in den zwei fast ein Jahr auseinanderliegenden Messungen jeweils zu 27.06 mg bestimmt wurde, so scheint ein systematischer Fehler der Feinwaage die wahrscheinlichste Ursache zu sein. Ebenfalls denkbar wäre, dass die Abweichung von 0.2 % in beiden Fällen durch einen um 0.01 mg zu geringen Wert der gemessenen Fettmasse verursacht wird. Dass die Apparatur auch über einen Zeitraum von einem Jahr hinweg Messdaten gut zu reproduzieren vermag, wird durch die Übereinstimmung der beiden Messungen der spezifischen Wärme von Kupfer deutlich. Signifikante Fehler, wie sie durch eine zeitliche Drift der Eigenschaften der Apparatur in den Messergebnissen dieser Arbeit auftreten könnten, werden dadurch sehr unwahrscheinlich. Um statistische Schwankungen in den Messdaten herauszumitteln, wurden diese über Punkteintervalle geglättet, deren Größe mit der Temperatur von 20 bis 80 Punkten anwuchs. Das entspricht bei der üblichen Aufwärmrate von 1.0 K/min (bei 100 K) Temperaturintervallen von 5 K bis 18 K. Lediglich in den Bereichen sehr ausgeprägter Anomalien in der spezifischen Wärme wurden, um diese Phänome möglichst unverbreitert darzustellen, Intervalle von 5 bis 10 Punkten verwendet.

*Manchmal wird die spezifische Wärme auch mit c symbolisiert, um sie von der Wärmekapazität zu unterscheiden und statt der Stoffmenge auf das Probenvolumen oder die Probenmasse normiert.

2.3. Herstellung und Charakterisierung der Proben

Die in dieser Arbeit untersuchten Einkristalle wurden von Th. Wolf (Forschungszentrum Karlsruhe, IFP) nach dem Flussmittelverfahren aus einfachen Ausgangsmaterialien hergestellt und haben folgende Zusammensetzungen (in Klammern steht der Name der Züchtung):

$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	(WAX 191, WAX 155)
$\text{Nd}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	(WAX 133)
$\text{Nd}_{0.94}\text{Y}_{0.06}(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_{6+x}$, $z = 0.015 \div 0.04$	(WAX 194)
$\text{Nd}_{0.85}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.08}\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	(WAX 92)
$\text{Nd}_{0.86}\text{Y}_{0.02}\text{Ca}_{0.12}\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	(WAX 195).

Die Proben der meisten Züchtungen enthalten Yttrium, da sie in Yttrium-stabilisierten ZrO_2 -Tiegeln hergestellt wurden, so dass dieses Element bei der Herstellung in die Schmelze diffundieren konnte. Die Proben der Yttrium-freien Züchtungen stammen entweder aus einem SnO_2 -Tiegel (WAX 191) oder aus einem BaZrO_3 -Tiegel (WAX 155), die beide kein Yttrium enthielten. Von jeder Züchtung wurde, abgesehen vom Sauerstoffgehalt, die Zusammensetzung mindestens einer Probe durch B. Obst (Forschungszentrum Karlsruhe, ITP) mittels REM-EDX bestimmt. In noch größerem Umfang erfolgten Untersuchungen der Proben mit der Methode der elastischen Neutronenstreuung. Diese wurden von P. Schweiß (Forschungszentrum Karlsruhe, IFP) am Vierkreisdiffraktometer 5C2 am Orphée-Reaktor in Saclay [CEA] durchgeführt und lieferten für zahlreiche Proben mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten die genauen Atompositionen in der Elementarzelle sowie deren Besetzung. Um die Proben auf die gewünschten Sauerstoffgehalte zu bringen, wurden sie in Öfen bei Temperaturen zwischen 280 °C und 625 °C für typischerweise 15 bis 20 Tage Sauerstoffgasdrücken von 1 mbar, 30 mbar oder 1 bar (in den ersten beiden Fällen Argon-Sauerstoff-Gemische von 1 bar Gesamtdruck) ausgesetzt. Eine gute Abschätzung des Sauerstoffgehaltes, der sich bei einer solchen Prozedur (Beladung) einstellt, liefern die $x(T_{\text{temper}})$ -Isobaren nach Lindemer und Mitarbeitern [Lin 95], wobei für die Calcium-dotierten Proben die Formel $x = x_{\text{Lindemer}} - y/2$ (y = Calciumgehalt) zu verwenden ist. Die Korrektur von $y/2$ geht auf entsprechende Beobachtungen von Fisher und Mitarbeitern an $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ zurück [Fis 93], und wird hier auf den Fall von $\text{Nd}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ übertragen. Will man nur die durch eine Beladung hervorgerufene Änderung des Sauerstoffgehaltes bestimmen, so genügt es, die Probenmasse vor und nach der Beladung zu messen, woraus sich die Änderung gemäß

$$\delta x = \frac{m_e - m_a}{M_{\text{mol,O}}} \frac{M_{\text{mol,a}}}{m_a} \quad (5)$$

ergibt. Dabei sind m_a und m_e die Massen der Probe vor bzw. nach der Beladung, $M_{\text{mol,O}}$ die Molmasse von Sauerstoff und $M_{\text{mol,a}}$ die Molmasse der Probe vor der Beladung. Es ist klar, dass damit die Sauerstoffgehalte aller Zustände einer Probe bestimmt sind, sobald einer der Sauerstoffgehalte aufgrund der Ergebnisse der Neutronenstreuung bekannt ist. Auf diese Weise wurden die Sauerstoffgehalte für Proben der Züchtungen WAX 92, WAX 133, WAX 194 und WAX 195 bestimmt, wobei mit Ausnahme von WAX 195 für

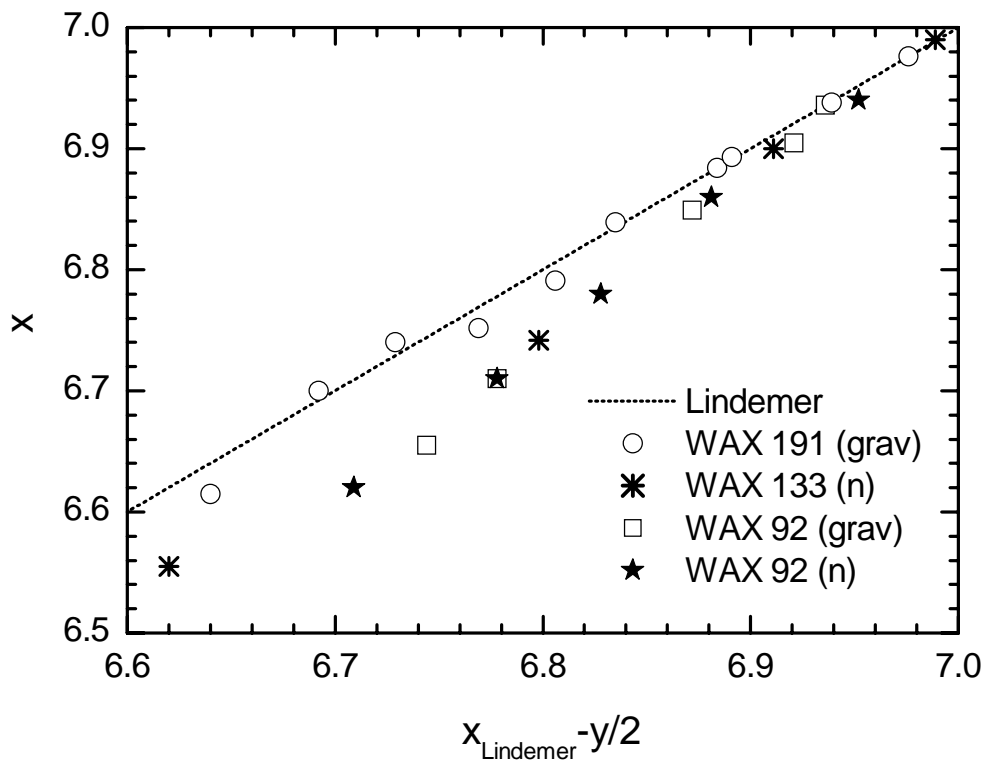


Abbildung 4: durch Gravimetrie oder elastische Neutronenstreuung ermittelter Sauerstoffgehalt x , aufgetragen über dem Sauerstoffgehalt x_{Lindemer} gemäß den $x(T_{\text{anneal}})$ -Isobaren von Lindemer und Mitarbeitern [Lin 95]; für die Calcium-dotierten Proben wird $x_{\text{Lindemer}} - y/2$ verwendet ($y = \text{Calciumgehalt}$); die gepunktete Linie gibt die durch $x = x_{\text{Lindemer}} - y/2$ definierte Gerade an

jede dieser Züchtungen aufgrund der Neutronenstreuergebnisse mehrere Kontrollpunkte vorlagen. Dabei ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung der gravimetrisch gewonnenen Ergebnisse mit denen der Neutronenstreuung (Abb. 4), die jedoch von den Werten, die sich aus den Lindemer-Isobaren ergeben, abweichen. Im Folgenden werden, so vorhanden, stets die aus der Neutronenstreuung gewonnenen Werte für den Sauerstoffgehalt verwendet und ansonsten die gravimetrisch ermittelten. Für die Proben der Züchtungen WAX 155 und WAX 191 liegen keine Neutronenstreuergebnisse vor, jedoch stimmen hier die gravimetrisch ermittelten δx -Werte sehr gut mit denen der Lindemer-Isobaren überein. Deshalb wurde für den Probenzustand mit dem höchsten Sauerstoffgehalt der x -Wert gemäß den Lindemer-Isobaren als Fixpunkt verwendet ($x = 0.98$) und die Sauerstoffgehalte aller anderen Probenzustände davon ausgehend mittels der gemessenen δx -Werte bestimmt. Es liegt nahe, als Ursache der bei den Yttrium-dotierten Proben beobachteten Abweichung der Sauerstoffgehalte von den nach [Lin 95] erwarteten Werten, das Yttrium zu vermuten. Deshalb zwischen den $x(T_{\text{temper}})$ -Isobaren von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [Lin 89] und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ zu interpolieren, erweist sich jedoch als nicht sinnvoll, da die hieraus resultierenden Sauerstoffgehalte größer sind als die von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, d.h. noch weniger mit den tatsächlich beobachteten Werten übereinstimmen. Eine Erklärung der Abweichungen steht somit noch aus.

3. Grundlegende Eigenschaften der Cuprat-Supraleiter

3.1. Struktur

Cuprat-Supraleiter sind kristalline Verbindungen, deren jede Elementarzelle von mindestens einer CuO_2 -Ebene (Kupferoxid-Ebene) durchsetzt wird. Eine solche CuO_2 -Ebene stellt eine zweidimensionale periodische Anordnung mit rechteckiger Elementarzelle dar, an deren Eckpunkten Kupferionen und in deren Seitenmitten Sauerstoffionen sitzen (Abb. 5 rechts). Dabei ist eine leichte Verschiebung der Sauerstoffionen senkrecht zur Ebene der Kupferionen typisch für diese Struktur und gibt ihr ein etwas welliges Aussehen (sogenanntes „buckling“, siehe auch Abb. 5 links). Die Zahl der Sauerstoffionen unter den nächsten Nachbarn eines Kupferions ist nicht nur auf die vier in der CuO_2 -Ebene beschränkt, da das Kupferion auch in c -Richtung auf einer oder beiden Seiten mit einem Sauerstoffion (Apex-Sauerstoff) benachbart sein kann. Durch die CuO_2 -Ebenen haben die Cuprat-Supraleiter einen schichtartigen Aufbau. Dabei lassen sich im Wesentlichen zwei Arten von Schichten unterscheiden, nämlich Leitungsschichten und Bindungsschichten.

Eine Leitungsschicht besteht entweder aus mehreren CuO_2 -Ebenen, die so dicht aufeinander folgen, dass jede von ihnen von der nächsten lediglich durch eine Monolage aus Ionen Q getrennt ist, wobei eine solche Monolage ebenfalls zur Leitungsschicht gerechnet wird, oder sie besteht aus nur einer CuO_2 -Ebene. Die chemische Summenformel einer Leitungsschicht lautet damit $Q_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n}$, wobei Q für Calcium oder ein Seltenerdmetall steht und n bei den bisher erforschten Materialien die Werte 1 bis 6 oder unendlich einnehmen kann. Allerdings sind Verbindungen mit $n > 3$ sehr selten. Es gilt heutzutage als erwiesen, dass in den CuO_2 -Ebenen die Ursache für das Vorhandensein von Supraleitung in den Cupraten liegt. Durch Substitution von Q -Ionen mit solchen anderer Valenz kann die Ladungsträgerkonzentration der CuO_2 -Ebenen variiert werden.

Die Bindungsschichten setzen sich aus zwei Sorten von Lagen zusammen. Die erste Sorte hat die chemische Formel AO ($A = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Seltenerdmetall}$), wobei das Sauerstoffion in der Mitte der rechteckigen Elementarzelle sitzt, während sich die A -Ionen in den Eckpunkten befinden (siehe auch $\text{BaO}(4)$ -Schicht in Abb. 5 links). Diese Lagen sind elektrisch isolierend und dienen im Wesentlichen der Stabilisierung der Kristallstruktur. Sie können jedoch auch zur Änderung der Ladungsträgerzahl in den CuO_2 -Ebenen verwendet werden, indem zusätzliche Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätze gebracht werden oder A -Ionen partiell durch solche anderer Valenz ersetzt werden. Die zweite Sorte von Lagen wird oft als Ladungsreservoir bezeichnet und ist nicht in jedem Cuprat-Supraleiter vorhanden. Sie hat die chemische Formel $M_n\text{O}_{n(1 \pm \delta)}$, wobei die Metallionen M (meist Bi, Pb, Tl, Hg oder Cu) an den Eckpunkten der rechteckigen Elementarzelle sitzen und die Sauerstoffionen in deren Mitte oder deren Seitenmitten einer Richtung (a oder b). Durch Änderung des Sauerstoffgehalts dieser Lagen kann ebenfalls die Ladungsträgerkonzentration der CuO_2 -Ebenen geändert werden. Dabei bleiben jedoch auch zahlreiche Ladungsträger in der Schicht selber zurück, so dass diese elektrisch leitend werden kann, wie dies z.B. bei $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($R = \text{Seltenerdmetall}$) mit $\delta \approx 0$ der Fall ist. Hier bilden die $\text{Cu}(1)$ - und $\text{O}(4)$ -Ionen die $M_n\text{O}_{n(1 \pm \delta)}$ -Lage (Abb. 5 links), welche auch als Bereich der CuO -Ketten (Kupferoxid-Ketten) bezeichnet wird.

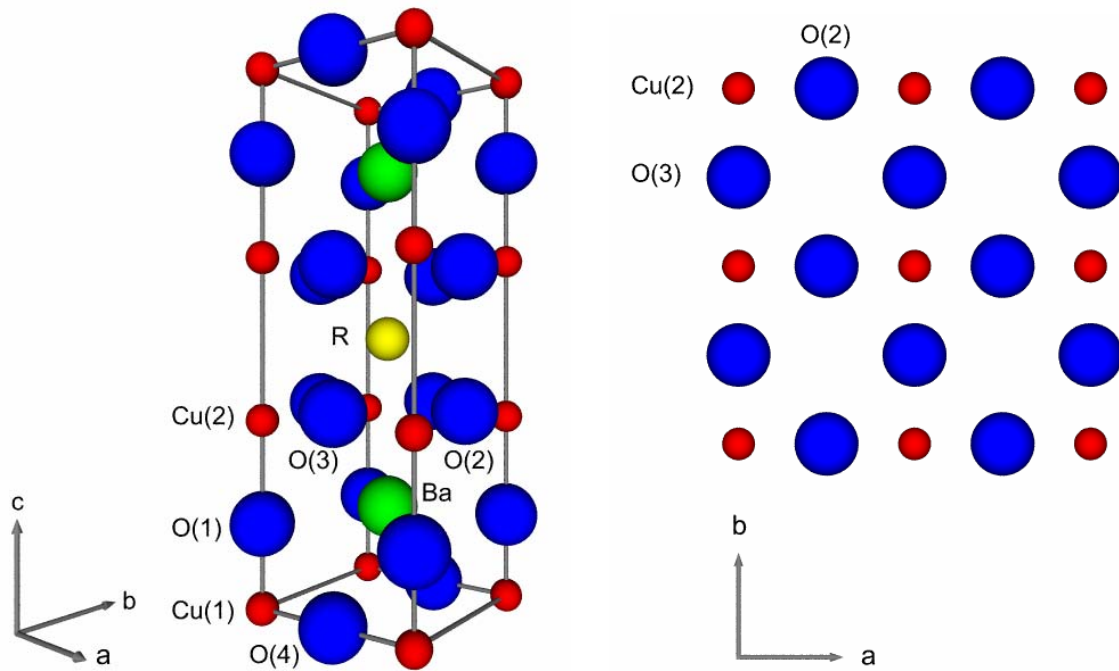


Abbildung 5: die linke Seite zeigt die Elementarzelle von $RBa_2Cu_3O_{6+x}$ (R = Seltenerdmetall); auf der rechten Seite ist ein Ausschnitt einer CuO_2 -Ebene dargestellt

3.2. Supraleitung

Die Grenze zwischen Hochtemperatur- und Tieftemperatur-Supraleitern ist nicht eindeutig festgelegt, sondern schwankt je nach Betrachtungsweise zwischen Übergangstemperaturen von 20 K und 40 K. Der obere Wert gründet sich auf eine Arbeit von McMillan [McM 68], in der für Supraleitung, die durch Austausch virtueller Phononen zustande kommt, genau dieser maximale T_c -Wert berechnet wurde. Da jedoch die von ihm betrachtete Materialklasse, zu der V_3Si gehört, eine Gitterinstabilität aufweist, wurde dieser Maximalwert bei den klassischen Supraleitern (BCS-Verhalten, metallische Bindung, einfache Struktur) bisher nicht erreicht. Der bislang höchste T_c -Wert dieser Materialklasse wurde vor fast 30 Jahren an Nb_3Ge gemessen und beträgt 23.2 K [Gav 73, Tes 74]. Diese Aussage wird möglicherweise durch die kürzlich erfolgte Entdeckung von Supraleitung in MgB_2 ($T_c = 39$ K) [Nag 01^a] eingeschränkt. Die Verbindung MgB_2 ist auch Beispiel eines Hochtemperatur-Supraleiters, der nicht zur Materialklasse der Cuprate gehört. Als weiteres Beispiel dieser Art sei hier noch der Fulleren-Supraleiter Rb_2CsC_{60} ($T_c = 32.5$ K) [Bae 94] genannt.

Bei den Cuprat-Supraleitern unterscheidet man zwischen elektronendotierten und löcherdotierten Substanzen. Beide haben zwar sehr ähnliche (T, n) -Phasendiagramme (n = Ladungsträgerzahl in den CuO_2 -Ebenen, dividiert durch die Zahl der Elementarzellen und die Zahl der CuO_2 -Ebenen, die eine Elementarzelle durchsetzen), jedoch unterscheiden sie sich quantitativ deutlich. So ist der supraleitende Bereich auf der n -Achse bei den löcherdotierten Materialien gut doppelt so breit (siehe z.B. [Tak 89, Pen 97]) und die erreichbaren T_c -Werte (bei Umgebungsdruck) mehr als dreimal so hoch

wie in den elektronendotierten Materialien (vergleiche $T_c = 133.5$ K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ [Schi 93] mit $T_c = 44$ K in $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$ [Ike 93]). Im Folgenden wird nur auf die löcherdotierten Cuprate näher eingegangen, da diese Gruppe zum einen das hier untersuchte $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ enthält, und zum anderen deutlich besser untersucht ist, als die Gruppe der elektronendotierten Cuprate. Deshalb wird unter dem Begriff des Cuprat-Supraleiters im Folgenden stets nur ein löcherdotiertes Material verstanden.

3.3. Phasendiagramm

Abbildung 6 zeigt das für Cuprat-Supraleiter typische Phasendiagramm mit Temperatur und Löcherkonzentration n_{Ebene} in den CuO_2 -Ebenen als Variablen. Im Bereich $n_{\text{Ebene}} = 0 \div 0.03$ liegt die antiferromagnetische Phase, in der das Material elektrisch isolierend ist. Der Antiferromagnetismus wird durch die Spins der Cu-Ionen in den CuO_2 -Ebenen verursacht und hat stark zweidimensionalen Charakter, da die Spin-Kopplung in den CuO_2 -Ebenen deutlich stärker ist als senkrecht dazu. Die Ausrichtung der Spins erfolgt parallel zu den CuO_2 -Ebenen mit eventuell geringer Komponente senkrecht dazu. Ob sie sich diagonal zu den CuO-Bindungen einstellen (z.B. in La_2CuO_4 [Vak 87]) oder parallel zu den CuO-Bindungen einer Richtung (z.B. in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [Bur 98]), hängt vom Material ab. Die Néel-Temperatur beträgt bei $n_{\text{Ebene}} = 0$ typischerweise 320 K bis 420 K. Anfangs ändert sie sich mit wachsender Löcherkonzentration nur wenig, um gegen Ende des antiferromagnetischen Bereichs hin rasch abzufallen. Zu höheren n_{Ebene} -Werten hin liegt die supraleitende Phase, deren Grenze in etwa die Form einer Parabel hat. Der maximale T_c -Wert wird bei $n_{\text{Ebene,opt}} \approx 0.16$ erreicht, während sich die Punkte mit verschwindendem T_c bei $n_{\text{Ebene}} \approx 0.05$ und $n_{\text{Ebene}} \approx 0.3$ befinden. Für viele Cuprat-Supraleiter wird der $T_c(n_{\text{Ebene}})$ -Verlauf in guter Näherung durch die Formel

$$\frac{T_c}{T_{c,\text{max}}} = 1 - 82.6(n_{\text{Ebene}} - 0.16)^2 \quad (6)$$

beschrieben [Pre 91, Tal 95]. Allerdings ist die Bestimmung der n_{Ebene} -Werte nicht immer einfach. So wird zwar für $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$) aus chemischen Gründen die einfache Beziehung $n_{\text{Ebene}} = x$ als gültig betrachtet, für die $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen existiert jedoch keine vergleichbare Formel, da sich hier die durch Sauerstoffdotierung erzeugten Löcher auf CuO_2 -Ebenen und CuO-Ketten verteilen. In diesem Fall versucht man sich meist durch Berechnungen der Bindungswalenz-Summen (BVS) zu behelfen, was aber je nach Verfahren zu stark unterschiedlichen Ergebnissen führt. Es ist also durchaus denkbar, dass die in obiger Näherung auftretenden Parameterwerte je nach System durch etwas andere ersetzt werden müssen. Den Bereich mit Löcherkonzentrationen kleiner als $n_{\text{Ebene,opt}}$ bezeichnet man als unterdotiert, denjenige mit Löcherkonzentrationen größer als $n_{\text{Ebene,opt}}$ als überdotiert. Wie bereits in der Einleitung erwähnt gibt es bei vielen Cuprat-Supraleitern um $n_{\text{Ebene}} \approx 0.12$ herum eine Absenkung der T_c -Werte gegenüber dem erwarteten parabelförmigen $T_c(n_{\text{Ebene}})$ -Verlauf (sogenannte 1/8-Anomalie). Meist hat sie die Form einer Mulde, kann jedoch wie im Fall von $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ auch so ausgeprägt sein, dass sie zum Verschwinden der Supraleitung führt [Moo 88]. Bemerkenswert ist auch das Auftreten einer Spinglas-Phase bei tiefen Temperaturen, die sich sowohl in den antiferromagnetischen als auch supraleitenden

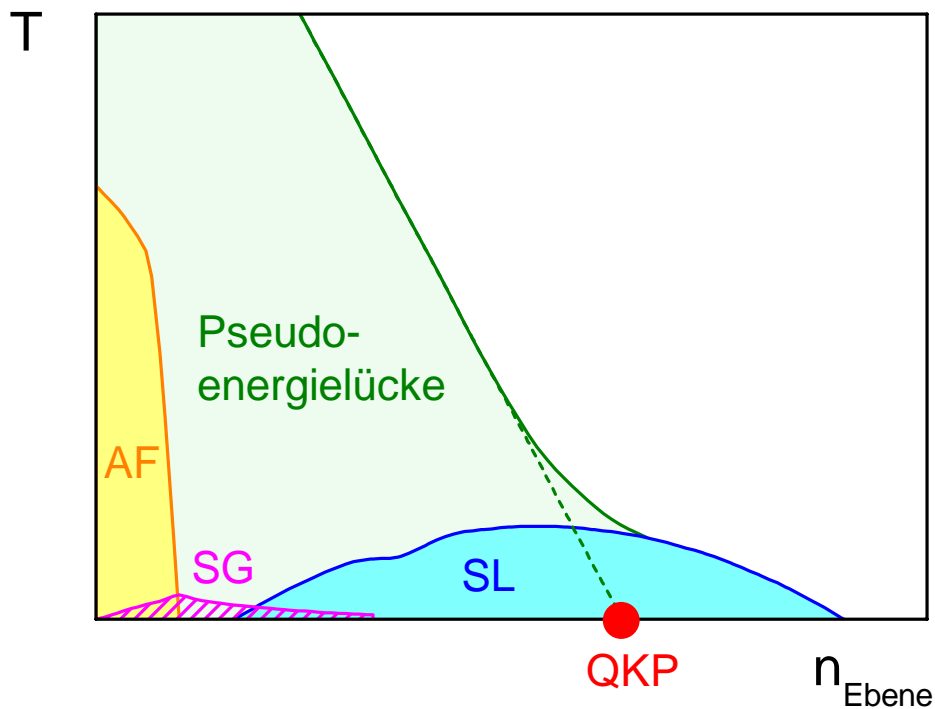


Abbildung 6: (T, n_{Ebene}) -Phasendiagramm lochdotierter Cuprat-Supraleiter; AF = Antiferromagnetismus, SG = Spinglas, SL = Supraleitung, QKP = quantenkritischer Punkt

Bereich hinein erstreckt. Bisher konnte sie in einem Dotierungsbereich nachgewiesen werden, der mindestens die n_{Ebene} -Werte von 0.01 bis 0.11 umfasst (für einen Überblick siehe [Tal 97^a]). Wegen ihrer geringen Übergangstemperatur T_g (≤ 10 K im supraleitenden Bereich und exponentiell mit n_{Ebene} abfallend) spielt sie allerdings bei der Analyse von Messdaten aus dem supraleitenden Bereich meist keine Rolle. Über dem antiferromagnetischen und supraleitenden Bereich verläuft die „Phasengrenze“ der Pseudoenergielücke (siehe auch Kapitel 1). Bei ihr handelt es sich um keine echte Phasengrenze, sondern um einen Bereich, in dem ein gleitender Übergang stattfindet, verursacht durch eine temperaturunabhängige Energielücke $\Delta_p = k_B T^*$ (siehe z.B. [Tal 97^b]). Die Temperatur T^* erreicht in der Nähe von $n_{\text{Ebene}} = 0$ Werte in der Größenordnung von 1000 K und nimmt mit wachsender Löcherkonzentration etwa linear ab. Dabei ist unklar, ob sie sich im überdotierten Bereich asymptotisch an den $T_c(n_{\text{Ebene}})$ -Verlauf anschmiegt oder diesen nahe der optimalen Dotierung schneidet und bei $n_{\text{Ebene}} \approx 0.19$ in einem quantenkritischen Punkt (QKP) verschwindet (für eine Übersicht siehe z.B. [Tal 01]). Diese Unsicherheit im Verlauf von T^* ist nicht verwunderlich, da der zugrundeliegende Übergang selber eine Breite von der Größe T^* hat. Die Auswirkungen der Pseudoenergielücke werden in vielen Messgrößen beobachtet (siehe Kapitel 1) und sind denen beim Auftreten einer supraleitenden Energielücke ähnlich.

3.4. Beweise für Supraleitung in den CuO₂-Ebenen

Zum Schluss soll noch kurz auf die Gründe eingegangen werden, die dafür sprechen, dass die Supraleitung in den CuO₂-Ebenen stattfindet oder zumindest dort ihren Ursprung hat. Die Aufzählung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, versucht aber die wichtigsten Tatsachen zu nennen. An sich ist schon der Umstand, dass CuO₂-Ebenen die einzigen Schichten sind, die jeder Cuprat-Supraleiter enthält, ein starkes Indiz, zumal fast alle anderen Schichten Isolatoreigenschaften zeigen. Einen wichtigen Hinweis darauf, wo sich in der Struktur der supraleitende Bereich befindet, erhielt man aus der Dotierung von YBa₂Cu₃O_{6+x} mit Zink, da dieses Element auf die Cu(2)-Plätze in den CuO₂-Ebenen geht (siehe z.B. [Mae 89]). Weil Zn²⁺ isovalent zu den Cu(2)-Ionen ist und praktisch den gleichen Ionenradius hat, sollten durch Dotierung mit Zink keine nennenswerten Änderungen von n_{Ebene} auftreten. Trotzdem beobachtet man eine drastische Absenkung von T_c um 10 K bis 20 K pro Prozent Zink auf den Cu(2)-Plätzen (siehe z.B. [Lia 90]). Dies lässt sich nur durch unitäre Streuung der Cooper-Paare an den Zink-Ionen verstehen, was darauf hindeutet, dass sich das supraleitende Kondensat in den CuO₂-Ebenen befindet. Einen vergleichbaren Einfluss von Zink auf T_c stellt man auch in anderen Systemen wie La_{2-x}Sr_xCu_{1-z}Zn_zO₄ oder Bi₂Sr₂Ca(Cu_{1-z}Zn_z)₂O_{8+δ} fest [Xia 90, Klu 95]. Als letzter Hinweis sei noch der Einfluss der Calcium-Dotierung auf den $T_c(x)$ -Verlauf in R_{1-y}Ca_yBa₂Cu₃O_{6+x} (R = Y, Nd) genannt. Dieser wird mit wachsendem Calciumgehalt zu niedrigeren Sauerstoffgehalten verschoben (siehe [Ako 98] und Kapitel 4.2), was offensichtlich bedeutet, dass man bei konstantem Sauerstoffgehalt aufgrund der Calcium-Dotierung im Prinzip die verschiedenen T_c -Werte des $T_c(x)$ -Verlaufs ohne Calcium-Dotierung durchläuft. So kann man z.B. Y_{1-y}Ca_yBa₂Cu₃O_{6+x} mit x nahe null durch reine Variation des Calciumgehalts aus dem nicht-supraleitenden in den supraleitenden Zustand mit $T_c \approx 60$ K bringen [Tal 95]. Da aber Calcium wegen seiner Lage auf dem R-Platz zwischen den CuO₂-Ebenen praktisch nur die Ladungsträgerkonzentration in den CuO₂-Ebenen zu verändern vermag, muss n_{Ebene} die entscheidende Größe für den Verlauf von T_c sein und in den CuO₂-Ebenen der Ursprung der Supraleitung liegen.

4. Die spezifische Wärme von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

4.1. Bestimmung der Beiträge zur spezifischen Wärme

In Kapitel 4.1 wird die Bestimmung der nicht-elektronischen Beiträge zur spezifischen Wärme beschrieben, nach deren Subtraktion von der gesamten spezifischen Wärme sich der Beitrag der Leitungselektronen ergibt. Dieser ist für die verschiedenen Verbindungen in den Abbildungen 17 und 18 sowie 20 bis 22 dargestellt. Für den Leser, der nur am Beitrag der Leitungselektronen zur spezifischen Wärme interessiert ist, empfiehlt es sich, Kapitel 4.1 bis auf die genannten Abbildungen, zu überspringen.

4.1.1. Die Differenzmethode

Die spezifische Wärme der Cuprate setzt sich aus den Beiträgen des Ionengitters, des Spingitters und der Leitungselektronen zusammen. Ersterer wird im Wesentlichen durch die Phononen bestimmt, jedoch kommt in den $\text{RBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen noch ein weiterer wichtiger Beitrag hinzu, der durch eine temperaturbedingte Umordnung der Sauerstoffionen in den CuO-Ketten verursacht wird. Dieses Phänomen wurde bisher für die Fälle $R = \text{Nd}, \text{Y}$ untersucht, und tritt hier erst oberhalb von ca. 220 K auf [Lei 03, Nag 01^b]. Wie in dieser Arbeit noch gezeigt wird, kann der Beitrag dieser Umordnung zur spezifischen Wärme so groß wie derjenige der Leitungselektronen werden. Beiträge des Spingitters scheinen zunächst von untergeordneter Bedeutung zu sein, da fast alle Messungen an Proben ohne antiferromagnetische Phase gemacht wurden. Da jedoch Proben mit $x \approx 0$ dazu verwendet wurden, um durch Subtraktion ihrer spezifischen Wärme einen Großteil des Phononenbeitrags einer höher dotierten Probe zu eliminieren, ist die Kenntnis der Wärmekapazität ihres Spingitters von großem Interesse. Insbesondere hat sich gezeigt, dass dieser Beitrag oberhalb von etwa 150 K nicht mehr zu vernachlässigen ist. Dominiert wird die spezifische Wärme jedoch von den Phononen, deren Beitrag C_{ph} etwa das 100-fache des Beitrags der Leitungselektronen C_e ausmacht (Abb. 7). Da es im Hinblick auf Effekte der Pseudoenergielücke wünschenswert ist, C_e mindestens auf 10^{-1} genau zu bestimmen, darf dann der Fehler in C_{ph} nicht größer als 10^{-3} sein. Um dies zu erreichen, wurde bei der Auswertung der Messdaten eine Differenzmethode angewandt, deren Prinzip auf Loram und Mitarbeiter zurückgeht [Lor 93]. Sie nutzt den Umstand, dass sich in einem System wie z.B. $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ die Zusammensetzung nur wenig ändert, wenn man die Löcherkonzentration durch Variation des Sauerstoffgehaltes verändert. Dann wird sich auch der Phononenbeitrag der spezifischen Wärme nur wenig ändern. Besonders günstig wird es, wenn der Dotierungszustand mit dem niedrigsten untersuchten Sauerstoffgehalt x_{min} bereits elektrisch isolierend ist, da seine spezifische Wärme $C(x_{\text{min}}, T)$ dann keinen Beitrag durch Leitungselektronen mehr enthält. Zwar kommt statt dessen ein antiferromagnetischer Beitrag C_{af} hinzu, jedoch eignet sich $C(x_{\text{min}}, T)$ immer noch gut als erste Näherung für den Phononenbeitrag der anderen Dotierungszustände des Systems. Die unterschiedliche Teilchenzahl in den Elementarzellen verschiedener Dotierungen wird dadurch berücksichtigt, dass man statt der spezifischen Wärme pro Mol Formeleinheit die spezifische Wärme pro Mol Teilchen (Ionen) verwendet. Um den Beitrag der Leitungselektronen zu erhalten wird also zunächst die folgende Differenz betrachtet:

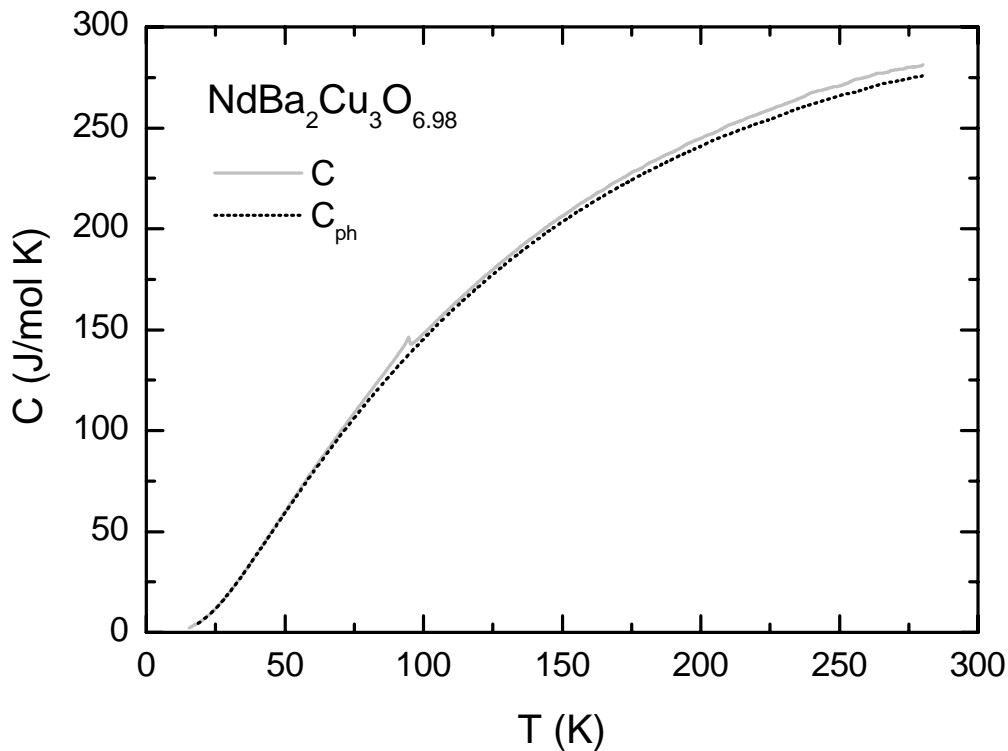


Abbildung 7: spezifische Wärme von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$ (durchgezogene Linie); die gepunktete Linie gibt den Phononenbeitrag an

$$\delta C_{\text{gat}} = \frac{C_{\text{mol}}(x, T)}{12 + x} - \frac{C_{\text{mol}}(x_{\text{min}}, T)}{12 + x_{\text{min}}} \quad (7)$$

Die Indizes gat und mol werden ab sofort weggelassen, da im Folgenden nur noch die spezifische Wärme pro Mol Teilchen (pro Grammatom) betrachtet wird. Bei der Differenzbildung in (7) verschwindet nicht nur der größte Teil des Phononenbeitrags (oberhalb von 50 K mehr als 80 %), sondern auch systematische Messfehler kürzen sich weitgehend heraus. Besonders günstig liegen die Verhältnisse, wenn bei dem untersuchten System alle Messungen an derselben Probe (in verschiedenen Dotierungszuständen) gemacht wurden. Dann heben sich auch probenspezifische Fehler, wie sie z.B. durch die Beimengung einer Fremdphase verursacht werden, praktisch vollständig weg. Allerdings steigt in diesem Fall die Untersuchungsdauer, da eine Probe, die auf ihre spezifische Wärme hin untersucht wird nicht gleichzeitig in einem Ofen auf den neuen Sauerstoffgehalt gebracht werden kann. Deshalb wurde diese Vorgehensweise nur einmal im Falle von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (WAX 191) angewandt, während die übrigen Verbindungen stets anhand mehrerer Proben (meistens drei) untersucht wurden. Abbildung 8 zeigt die Differenzen $\delta C/T$ in Abhängigkeit von der Temperatur für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ mit den Sauerstoffgehalten $x = 0.98$ und 0.62 , bezogen auf $x_{\text{min}} = 0.12$. Das Minimum bei etwa 40 K ist eine Folge der mit wachsendem Sauerstoffgehalt einhergehenden Verhärtung des Ionengitters, wodurch Phononenzustände zu höheren Energien verlagert werden, was wiederum den mit der Temperatur erfolgenden Anstieg in der spezifischen Wärme zu

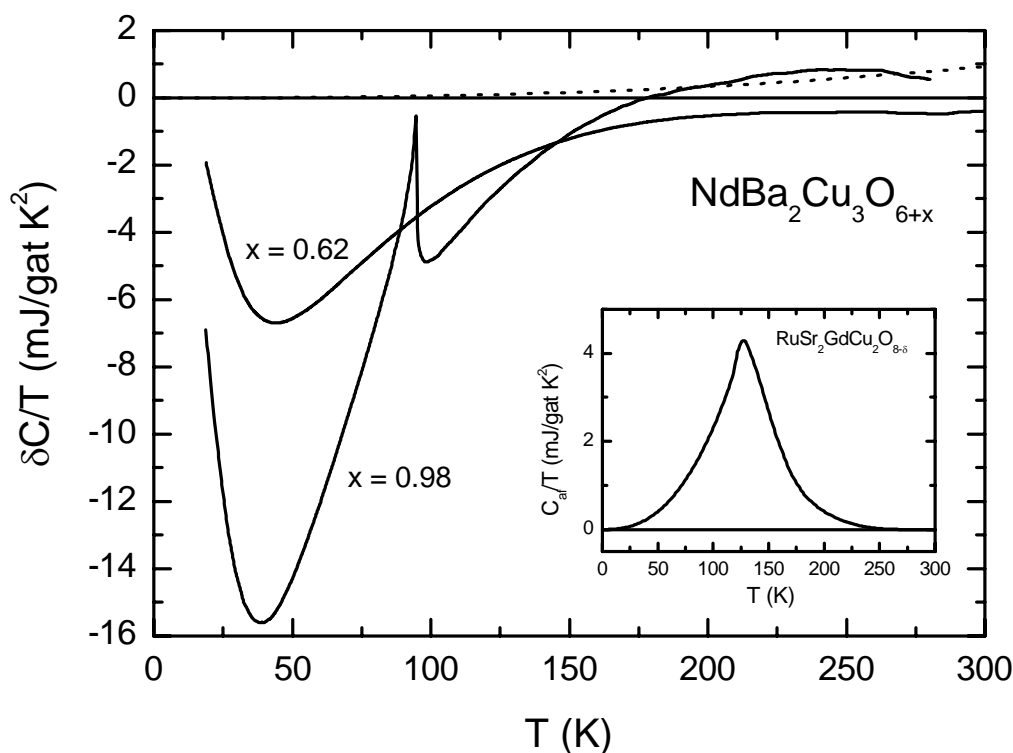


Abbildung 8: Differenz der spezifischen Wärme $\delta C/T$ für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ mit $x = 0.98$ und 0.62 jeweils bezogen auf $x_{\min} = 0.12$ ohne Korrektur des antiferromagnetischen Beitrags; Letzterer ist als gestrichelte Linie eingezeichnet; das eingesetzte Bild zeigt den antiferromagnetischen Beitrag von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$

höheren Temperaturen verschiebt. Der in $\delta C/T$ enthaltene Phononenbeitrag $\delta C_{\text{ph}}/T$ muss mit zunehmender Temperatur verschwinden, während man für einen Dotierungszustand im Temperaturbereich, in dem er normalleitend ist, einen in erster Näherung konstanten Wert des Beitrags C_e/T der Leitungselektronen annimmt. Damit sollte sich bei hohen Temperaturen die Differenz $\delta C/T$ dem konstanten Wert von C_e/T annähern. Dem scheint jedoch Abb. 8 zu widersprechen, da der Verlauf von $\delta C(T)/T$ für den Fall $x = 0.62$ den Eindruck erweckt, bei hohen Temperaturen einem negativen Grenzwert entgegenzustreben. Bei genauerer Betrachtung nimmt $\delta C/T$ oberhalb von 240 K sogar wieder ab, während der erneute Anstieg bei 290 K durch die am Anfang erwähnte Sauerstoffumordnung erklärt werden kann. Der negative Grenzwert lässt sich verstehen, wenn der antiferromagnetische Beitrag zu $C(x_{\min}, T)$ nicht mehr vernachlässigbar gering ist. Dann müsste statt $C(x_{\min}, T)$ die korrigierte spezifische Wärme $C(x_{\min}, T) - C_{\text{af}} = C_{\text{ph}}(x_{\min}, T)$ verwendet werden.

4.1.2. Der antiferromagnetische Beitrag

Zur Abschätzung von C_{af} wird die in Anhang A bestimmte spezifische Wärme C_{af}^* des antiferromagnetischen Spinsystems von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ verwendet. Dieses Spinsystem liegt in den RuO_2 -Ebenen, und ist demjenigen der CuO_2 -Ebenen von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ sehr verwandt. So sind beide tetragonal, haben fast die gleichen Gitterparameter und bestehen aus Spins vom Wert $\frac{1}{2}$ an den Positionen der Metall-Ionen, wobei sich zwischen zwei nächst-benachbarten Spins stets ein Sauerstoffion befindet. Allerdings beträgt die Néel-Temperatur von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ nur 127 K, während diejenige von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ einen Wert von $T_{\text{N}} \approx 385$ K hat [Mou 88]. Um für die hier verwendete Verbindung $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.12}$ die spezifische Wärme des Spinsystems abzuschätzen, wird deshalb die Funktion $C_{\text{af}}^*(T)$ längs der Temperaturskala gestreckt. Damit gilt für den Grenzwert der Entropie bei hohen Temperaturen weiterhin der klassische Wert $S_{\infty} = R/a \ln 2$ (a = Anzahl der Ionen in einer Elementarzelle), was sinnvoll ist, da ja beide Spinsysteme vom Standpunkt der klassischen Physik aus dieselbe Zahl an Freiheitsgraden besitzen. Jedoch ist in den antiferromagnetischen Cupraten aufgrund von Quantenfluktuationen das magnetische Moment μ des Cu^{2+} -Ions gegenüber dem Wert von $\mu_0 \approx 1.1 \mu_{\text{B}}$ [Abr 70], den es im fluktuationsfreien Fall aufweist, meist stark verringert. Interpretiert man dies als eine entsprechende Abnahme der Freiheitsgrade des Spinsystems, so muss die bisherige Näherung für die spezifische Wärme der Spins in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.12}$ noch mit einem Faktor μ/μ_0 gewichtet werden. Geht man davon aus, dass $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ das gleiche magnetische Moment wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ besitzt, nämlich $\mu \approx 0.61 \mu_{\text{B}}$ [Bur 88], und dieses sich proportional zu T_{N} verändert, so erhält man unter Verwendung des $T_{\text{N}}(x)$ -Verlaufes aus Referenz [Lüt 96] für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.12}$ den Wert $\mu \approx 0.60 \mu_{\text{B}}$. Berücksichtigt man noch, dass $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.12}$ zwei Kupfer-Spins in jeder Elementarzelle hat und sich in der Teilchenzahl pro Formeleinheit etwas von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ unterscheidet, so ergibt sich für $C_{\text{af}}(T)$:

$$C_{\text{af}}(T) = 2 \cdot \frac{14}{12.12} \cdot \frac{0.6}{1.1} \cdot C_{\text{af}}^*\left(\frac{127}{385}T\right). \quad (8)$$

In Abb. 9 ist $\delta C(x,T)/T$ von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ für alle untersuchten Sauerstoffgehalte dargestellt*, wobei jetzt $\delta C(x,T) = C(x,T) - C(x_{\text{min}},T) + C_{\text{af}}(T)$ ist. Offensichtlich streben jetzt alle Kurven bei hohen Temperaturen gegen positive Werte**.

4.1.3. Bestimmung des Phononenbeitrags

Im zweiten Teil des Verfahrens wird die Differenz $\delta C_{\text{ph}}(1,T)$ der Phononenbeiträge zwischen den Zustände mit $x_{\text{max}} = 1$ und $x_{\text{min}} = 0.12$ ermittelt. Das gelingt, wenn die spezifische Wärme $C_{\text{e}}(1,T)$ der Leitungselektronen des höher dotierten Zustandes bekannt ist, was leider nicht zutrifft. Sie lässt sich jedoch abschätzen, indem man eine Substanz

* Die Kurve für $x = 0.92$ wurde nicht mit einer Probe der Züchtung WAX 191 gewonnen, sondern mit einer Probe der Züchtung WAX 155.

** In diesem Zusammenhang ist es erstaunlich, dass die Autoren von Referenz [Lor 93] im Falle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ zu einem vergleichbaren Ergebnis gelangen, obwohl sie keinen antiferromagnetischen Beitrag berücksichtigt haben.

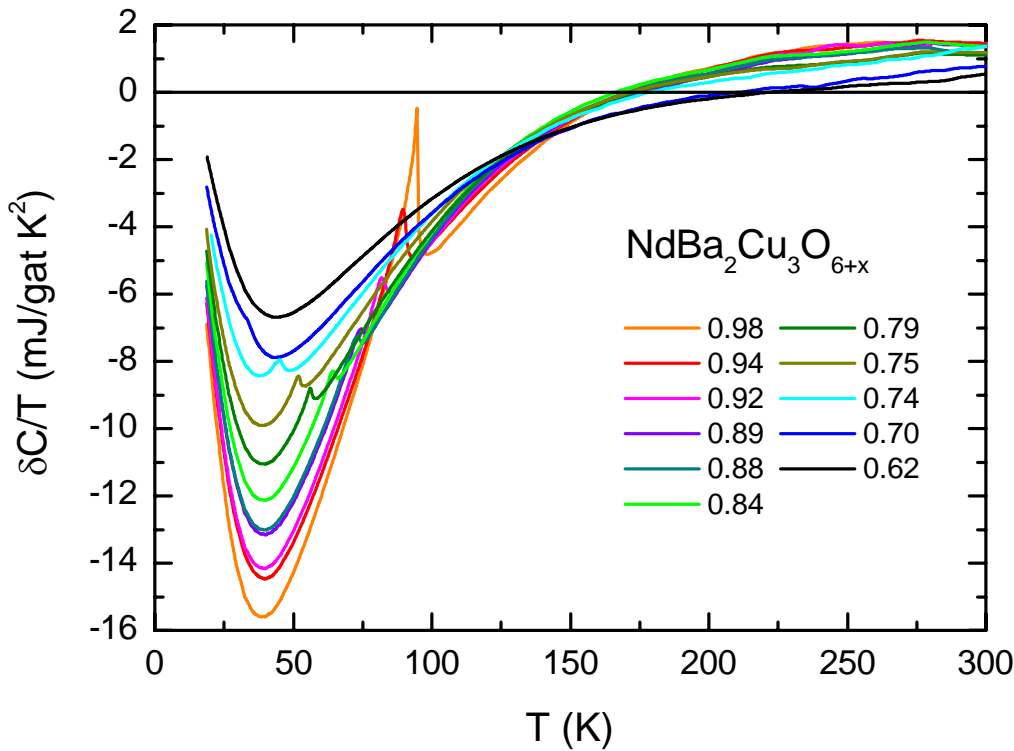


Abbildung 9: Differenz der spezifischen Wärme $\delta C/T$ für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bezogen auf $x_{\min} = 0.12$ nach Berücksichtigung der antiferromagnetischen Korrektur

gleichen Sauerstoffgehaltes verwendet, bei der aufgrund partieller Substitution des Kupfers durch Zink die Supraleitung unterdrückt ist. Dann erwartet man einen temperaturunabhängigen Beitrag C_e/T , der für niedrige und hohe Temperaturen wegen des verschwindenden Phononenbeitrags anhand des Verlaufs von $\delta C(0.97, T)/T$ des Systems $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bereits nachgewiesen werden konnte [Lor 93]. Da zur Unterdrückung der Supraleitung weniger als 10 % des Kupfers durch Zink ersetzt werden müssen, und ferner Cu^{2+} und Zn^{2+} in Masse und Ionenradius um weniger als 3 % differieren, ist eine signifikante Änderung von $\delta C_{\text{ph}}(1, T)$ aufgrund der Zink-Dotierung unwahrscheinlich. Diese Vermutung wird durch Untersuchungen der spezifischen Wärme von $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_3\text{O}_7$ bestätigt [Lor 90]. Zur Beschreibung der Differenz $\delta C_{\text{ph}}(x, T)$ eines beliebigen Sauerstoffgehaltes bietet sich der folgende einfache Ansatz an:

$$\delta C_{\text{ph}}(x, T) = \alpha(x) \delta C_{\text{ph}}(1, T), \quad (9)$$

wobei man für $\alpha(x)$ die lineare Näherung $\alpha(x) = (x - x_{\min}) / (1 - x_{\min})$ verwenden kann. Dieses Verfahren scheint im Falle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ gut zu funktionieren [Lor 93], während es, wie noch gezeigt wird, für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ zu ungenau ist. Deshalb wird hier ein etwas allgemeinerer Ansatz gewählt, bei dem $\delta C_{\text{ph}}(x, T)$ durch Interpolation zwischen den beiden Grenzfällen $\delta C_{\text{ph}}(1, T)$ und $\delta C_{\text{ph}}(x_0, T)$ beschrieben wird, wobei x_0 der Sauerstoffgehalt eines beliebigen Dotierungszustandes mit $x_0 < x_{\max}$ ist und der Parameter $\alpha(x)$ variiert wieder zwischen 0 und 1 variiert:

$$\delta C_{\text{ph}}(x, T) = \alpha(x) \delta C_{\text{ph}}(1, T) + (1 - \alpha(x)) \delta C_{\text{ph}}(x_0, T). \quad (10)$$

Gleichung (10) geht in Gleichung (9) über, wenn man $x_0 = x_{\text{min}}$ wählt. Da hier nur solche untersuchten Dotierungszustände interessieren, die nicht antiferromagnetisch sind, wählt man aus dieser Gruppe denjenigen mit dem niedrigsten Sauerstoffgehalt aus, und legt dadurch x_0 fest. Im Falle der hier untersuchten Verbindung $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ist $x_0 = 0.62$.

Zunächst soll die Bestimmung von $\delta C_{\text{ph}}(x_0, T)$ beschrieben werden und dann diejenige von $\delta C_{\text{ph}}(1, T)$. Da die spezifische Wärme erst ab 19 K gemessen wurde, kann der Beitrag C_{el}/T der Leitungselektronen nur für hohe Temperaturen bestimmt werden. Im Folgenden wird angenommen, dass er auch für den Sauerstoffgehalt x_0 unabhängig von der Temperatur ist. Um $C_{\text{el}}/T = \gamma$ zu erhalten, extrapoliert man $\delta C(x_0, T)/T$ zu unendlich hohen Temperaturen. Dazu wird zunächst die Ableitung dieser Größe nach der Temperatur betrachtet, da sie wegen der Temperaturunabhängigkeit von C_{el}/T keine Anteile der Leitungselektronen mehr enthält. Die Ableitung lässt sich zwischen 140 K und 240 K gut durch eine Exponentialfunktion $A_0 \exp(-T/T_0)$ beschreiben ($A_0 = 0.56 \text{ mJ/gat K}^3$, $T_0 = 49.43 \text{ K}$), deren Integral dann $\delta C(x_0, T)/T$ für Temperaturen oberhalb von 140 K ergibt:

$$\frac{\delta C(x_0, T)}{T} = \left. \frac{\delta C(x_0, T)}{T} \right|_{140 \text{ K}} + A_0 T_0 \left(\exp\left(-\frac{140 \text{ K}}{T_0}\right) - \exp\left(-\frac{T}{T_0}\right) \right). \quad (11)$$

Die Beschränkung der Anpassung auf 240 K kommt daher, dass oberhalb dieser Temperatur, wie Messungen der thermischen Ausdehnung zeigen [Lei 03], mit einem nicht mehr vernachlässigbaren Beitrag aufgrund der Sauerstoffumordnung in den CuO-Ketten zu rechnen ist. Für γ ergibt sich aus (11) im Falle von $T = \infty$ der Wert 0.29 mJ/gat K^2 . Zieht man diesen von $\delta C(x_0, T)/T$ ab, so erhält man $\delta C_{\text{ph}}(x_0, T)/T$, wobei natürlich für $T \geq 140 \text{ K}$ die um den Wert γ verringerte Anpassung gemäß (11) verwendet wird.

Zur Bestimmung von $\delta C_{\text{ph}}(1, T)$ wurde zunächst die Differenzfunktion $\delta C(x, T)$ einer Zink-dotierten Probe mit $x = 0.92$ verwendet, wobei als Abzug die spezifische Wärme $C(x_{\text{min}}, T) - C_{\text{af}}(T)$ der Zink-freien Substanz diente. Bei den Zink-dotierte Proben wurde zwar auch ein Zustand mit dem höheren Sauerstoffgehalt von $x = 0.95$ untersucht*, jedoch erwies er sich als inhomogen, was sich durch das Vorhandensein zweier Supraleiter/Normalleiter-Übergänge (kurz: S/N-Übergänge) bei tiefen Temperaturen bemerkbar machte. Deshalb wurde nicht die spezifische Wärme zu diesem Zustand, sondern diejenige zu dem Zustand mit $x = 0.92$, für die Bestimmung von $\delta C_{\text{ph}}(1, T)$ verwendet. Aus der spezifischen Wärme der Zink-dotierten Probe mit $x = 0.92$ wird die Funktion $\delta C_{\text{ph}}(0.92, T)$ bestimmt, was auf die gleiche Weise geschieht wie die

* Ganz allgemein ließen sich die Zink-dotierten Proben schlechter mit Sauerstoff beladen, als diejenigen ohne Zink. Während bei den Zink-dotierten Proben nur ein maximaler Sauerstoffgehalt von $x = 0.95$ erreicht wurde, ergab sich für die Zink-freien Proben der Züchtung WAX 133 unter praktisch gleichen Beladungsbedingungen ein maximaler Sauerstoffgehalt von $x = 0.99$.

Bestimmung von $\delta C_{\text{ph}}(x_0, T)$. Aus diesen beiden Funktionen lässt sich dann gemäß Gleichung (10) die gesuchte Funktion $\delta C_{\text{ph}}(1, T)$ berechnen*.

4.1.4. Bestimmung der Schottky-ähnlichen Anomalie

Bei der Bestimmung von $\delta C_{\text{ph}}(0.92, T)$ muss noch ein zusätzliches Problem gelöst werden, welches durch die Zink-Dotierung hervorgerufen wird und sich im Auftreten einer Schottky-ähnlichen Anomalie in der spezifischen Wärme dieser Proben knapp oberhalb von 20 K äußert. Ihr Ursprung liegt vermutlich in der Ausbildung lokalisierter magnetischer Momente [Jee 88] auf den Cu(2)-Plätzen um die Zink-Ionen herum [Wal 93], weshalb sie im Folgenden als magnetischer Beitrag $C_{\text{mag}}(T)$ bezeichnet wird. Um ihn zu bestimmen, lässt sich nutzen, dass der Zinkgehalt z der untersuchten Proben, wie Ergebnisse von Untersuchungen mit elastischer Neutronenstreuung und mit REM-EDX zeigen, zwischen 1.5 % und 4 % (bezogen auf die Zahl der Kupferplätze) variiert. Bildet man die Differenz der spezifischen Wärmen zweier Proben mit unterschiedlichem Zinkgehalt aber ähnlichem Sauerstoffgehalt, so ist die verbleibende Größe im Wesentlichen durch die Differenz $\delta C_{\text{mag}}(T)$ der magnetischen Beiträge bestimmt. Da die vorliegenden Zinkgehalte gering sind, so dass die Zink-Ionen sich und die Gitterparameter nur wenig beeinflussen, sollte $C_{\text{mag}}(T)$ bis auf einen dem Zinkgehalt proportionalen Faktor bei allen Proben gleich sein. Insbesondere gilt dann $\delta C_{\text{mag}}(T) \propto C_{\text{mag}}(T)$. Abbildung 10 zeigt die Differenzen $\delta C(T)/T$ zwischen Zink-dotierten Proben ähnlichen Sauerstoffgehaltes und Anpassungen daran von der Form $(\delta C_{\text{mag}}(T) + \delta C_{\text{ph},v}(T) + \delta \gamma)/T$, wobei $\delta C_{\text{ph},v}(T)$ eine von der Differenz δx im Sauerstoffgehalt abhängende Abschätzung der Differenz der Phononenbeiträge darstellt, worauf der Index v als Abkürzung für „vorläufig“ hinweisen soll. Zu dieser Abschätzung gelangt man durch Verwendung der Funktion $\delta C_{\text{ph}}(0.92, T)$, wie sie sich bisher ergibt, d.h. ohne Korrektur des von den Zink-Ionen verursachten magnetischen Beitrags. Sie soll im Folgenden mit $\delta C_{\text{ph},v}(0.92, T)$ bezeichnet werden. Da ihre Differenz im Sauerstoffgehalt mit $\delta x = 0.8$ jedoch fast zwei Größenordnungen höher liegt als die entsprechenden δx -Werte der $\delta C(T)/T$ -Kurven in Abb. 10, muss sie in jedem der drei betrachteten Fälle noch mit einem Faktor $\alpha^*(\delta x) \sim 0.01$ multipliziert werden, um brauchbare Funktionen $\delta C_{\text{ph},v}(T)$ zu erhalten. Aufgrund der kleinen Werte von $\alpha^*(\delta x)$ spielt die bei $\delta C_{\text{ph},v}(T)$ fehlende magnetische Korrektur bei der Anpassung der $\delta C(T)/T$ -Kurven praktisch keine Rolle. Der Beitrag $\delta C_{\text{mag}}(T)$ lässt sich gut durch denjenigen einer Schottky-Anomalie beschreiben:

$$\delta C_{\text{mag}}(T) = \delta N_{\text{mag}} \frac{R}{a(x)} \left(\frac{T_{\text{mag}}}{2T} \right)^2 \left(\cosh \left(\frac{T_{\text{mag}}}{2T} \right) \right)^{-2}, \quad (12)$$

* Für $\alpha(x)$ wird dabei die lineare Näherung $(x - x_0)/(1 - x_0)$ verwendet. Es sei noch angemerkt, dass bei den Zink-dotierten Proben etwa 6 % der Neodym-Plätze mit Yttrium besetzt sind. In wieweit dies zu einem signifikanten Fehler bei der Bestimmung von $\delta C_{\text{ph}}(0.92, T)$ führt, da diese Funktion für eine Verbindung ohne Yttriumgehalt gelten soll, muss letztlich durch den Erfolg des angewandten Verfahrens entschieden werden. Jedoch hat Y^{3+} nicht nur eine 40 % geringere Masse als Nd^{3+} , sondern auch einen etwa 10 % kleineren Ionenradius, was zu einer weniger harten Bindung führen sollte. Beide Unterschiede wirken im Hinblick auf eine Verfälschung von $\delta C_{\text{ph}}(0.92, T)$ einander entgegen.

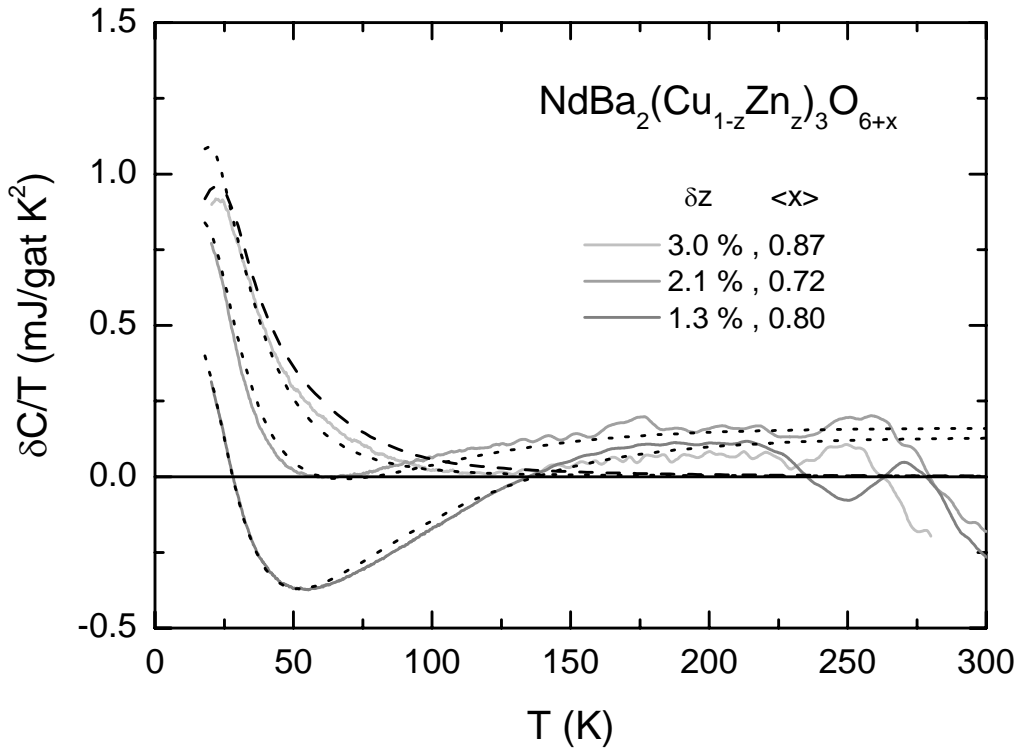


Abbildung 10: Differenzen der spezifischen Wärme von Proben der Verbindung $\text{NdBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_{6+x}$, die einen ähnlichen Sauerstoffgehalt aber einen unterschiedlichen Zinkgehalt aufweisen; dabei bedeutet δz die Differenz im Zinkgehalt pro Kupferplatz und $\langle x \rangle$ den mittleren Sauerstoffgehalt der miteinander verglichenen Proben; die Anpassungen sind durch gepunktete Kurven dargestellt; die gestrichelte Kurve stellt die Funktion $\delta C_{\text{mag}}^{\text{max}}(T)/T$ dar

wobei δN_{mag} die Differenz in der Zahl der Spins pro Formeleinheit bedeutet und T_{mag} den Wert von 64 K hat. Für δN_{mag} ergeben sich Werte von 0.04 bis 0.09, oder bezogen auf die Zahl der Kupferplätze 1.3 % bis 3 %. Um die Beschreibung von $\delta C_{\text{mag}}(T)$ noch etwas zu verbessern, wird im Folgenden nicht die Anpassung nach Formel (12) verwendet, sondern diejenige Funktion genutzt, die sich aus der in Abb. 10 dargestellten Differenz mit dem größten magnetischen Beitrag ergibt, nachdem die entsprechenden Funktionen $\delta C_{\text{ph,v}}(T)$ und $\delta C_{\text{e}}(T)/T = \delta\gamma$ abgezogen wurden. Sie ist ebenfalls in Abb. 10 dargestellt und wird im Folgenden mit $\delta C_{\text{mag}}^{\text{max}}(T)/T$ bezeichnet. Um, wie oben beschrieben, aus Gleichung (10) die Funktion $\delta C_{\text{ph}}(1,T)$ zu erhalten, muss noch derjenige magnetische Beitrag bestimmt werden, der von $\delta C_{\text{ph,v}}(0.92,T)$ abgezogen die Funktion $\delta C_{\text{ph}}(0.92,T)$ liefert. Dieser Beitrag lässt sich in der Form $f_{\text{Zn}}\delta C_{\text{mag}}^{\text{max}}(T)$ schreiben. Verwendet man für $\alpha(0.92)$ noch die lineare Näherung $(0.92 - 0.62)/(1 - 0.62) \approx 0.80$ so ergibt sich mit (10):

$$\delta C_{\text{ph}}(1,T) = (\delta C_{\text{ph,v}}(0.92,T) - f_{\text{Zn}}\delta C_{\text{mag}}^{\text{max}}(T) - 0.2\delta C_{\text{ph}}(x_0,T))/0.8 . \quad (13)$$

Der einzige freie Parameter dieser Gleichung ist f_{Zn} . Sein Wert wird so gewählt, dass sich mit der resultierenden Funktion $\delta C_{\text{ph}}(1,T)$ und bei Verwendung der linearen Näherung für

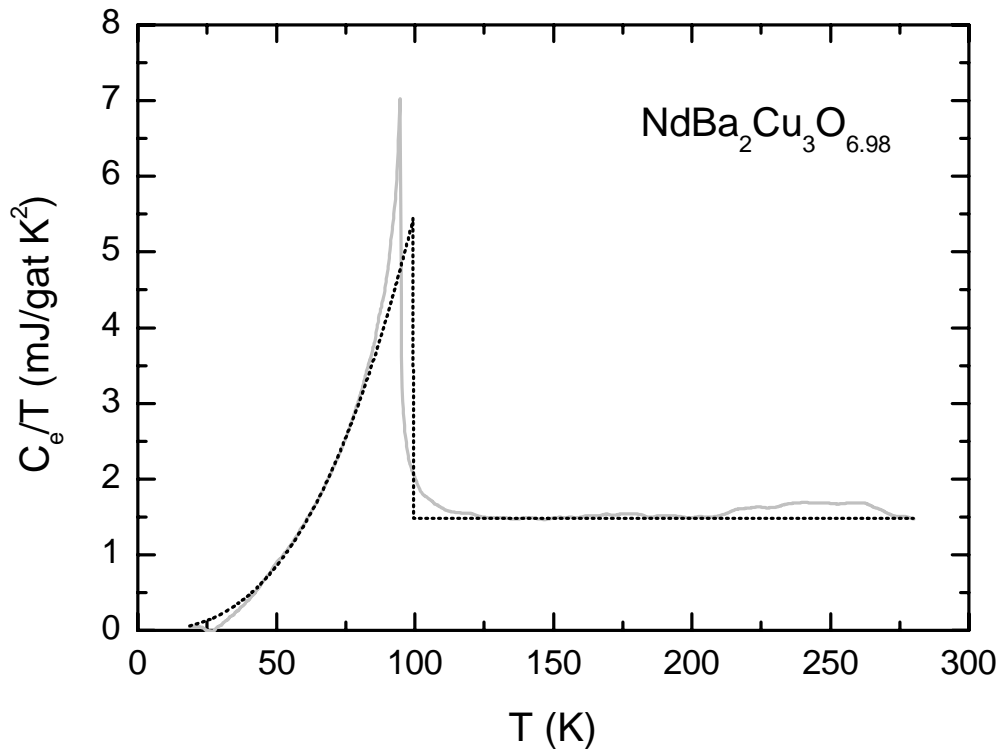


Abbildung 11: Elektronenbeitrag C_e/T der spezifischen Wärme von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$ (durchgezogene Kurve); die gepunktete Linie stellt unterhalb der Sprungtemperatur eine Potenzfunktion aT^n mit $n = 2.7$ dar; die Fläche unter beiden Kurven ist gleich (Entropieerhaltung)

$\alpha(x)$ im Falle des $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Zustandes mit dem höchsten Sauerstoffgehaltes von $x = 0.98$ eine Differenzkurve $\delta C_{\text{ph}}(T)$ ergibt, die von $\delta C(T)$ abgezogen einen entropieerhaltenden Elektronenbeitrag $C_e(T)$ liefert. Um den hier verwendeten Begriff der Entropieerhaltung zu erläutern, denke man sich ein Elektronensystem, welches bei allen Temperaturen normalleitend ist, und dessen Zustand mit dem betrachteten zur Supraleitung fähigen Elektronensystem oberhalb von T_c übereinstimmt (bzw. gegen diesen konvergiert). Für $T > T_c$ sind dann auch die Entropien beider Systeme gleich (bzw. konvergieren gegeneinander). Da bei den bisher betrachteten normalleitenden Proben stets angenommen wurde, dass $C_e(T)/T$ einen konstanten Wert γ hat (Fermiflüssigkeits-Verhalten), ist es vernünftig, dies auch für das normalleitende Referenzsystem anzunehmen. Bei der supraleitenden Verbindung $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$ hat $C_e(T)/T$ aufgrund des S/N-Übergangs und seiner thermischen Fluktuationen (siehe auch Kapitel 1) erst oberhalb von 150 K einen konstanten Wert. Da für die Entropie die Beziehung $S(T) = \int_0^T C_e/T' dT'$ gilt, lässt sich die Bedingung der Entropieerhaltung in diesem Fall auch durch die Formel $\int_0^{150\text{K}} C_e/T' dT' = \gamma \cdot 150\text{K}$ beschreiben. Sie wird erfüllt, wenn man für f_{zn} aus Gleichung (13) den Wert 1.65 verwendet. Das Ergebnis für $C_e(T)/T$ ist in Abb. 11 dargestellt. Der Elektronenbeitrag lässt sich bis zu einer Temperatur von 75 K gut durch ein Potenzgesetz aT^n ($n = 2.7$) beschreiben, welches auch dazu verwendet werden kann, die Messdaten in den Temperaturbereich unterhalb von 20 K zu extrapolieren. Die diesem Verhalten

entsprechende Kurve ist ebenfalls eingezeichnet, wobei sie dem Potenzgesetz bis zur Temperatur $T_c^{(\text{MF})} = 99.5 \text{ K}$ folgt, um dort auf die Kurve der normalleitenden Referenz zu springen, welche durch die horizontale Linie mit $\gamma = 1.48 \text{ mJ/gat K}^2$ gegeben ist. Die Temperatur $T_c^{(\text{MF})}$ wurde dabei so gewählt, dass die Anpassungskurve ebenfalls der Entropieerhaltung genügt. Da nun auch f_{Zn} bekannt ist, lässt sich für jede Probe die Zahl N_{mag} der magnetischen Störstellen pro Formeleinheit berechnen. Es ergeben sich je nach Probe Werte zwischen 2 % und 5 % bezogen auf die Kupferplätze (bzw. 3 % und 7.5 % bezogen auf die Cu(2)-Plätze). Die magnetischen Beiträge zur spezifischen Wärme erhält man einfach über die Verhältnisse der Störstellenzahlen gemäß $C_{\text{mag}} = (N_{\text{mag}} / N_{\text{mag}}^{\text{max}}) f_{\text{Zn}} \delta C_{\text{mag}}^{\text{max}}(T)$. Dabei ist $N_{\text{mag}}^{\text{max}}$ die größte der auftretenden Störstellenzahlen, und der durch sie verursachte Beitrag zur spezifischen Wärme gerade durch $f_{\text{Zn}} \delta C_{\text{mag}}^{\text{max}}(T)$ gegeben. Es sei noch bemerkt, dass die Autoren von Referenz [Lor 93] keine vergleichbare magnetische Anomalie in $\text{YBa}_2(\text{Cu,Zn})_3\text{O}_7$ beobachten konnten. Dies ist erstaunlich, da gerade bei $\text{YBa}_2(\text{Cu,Zn})_3\text{O}_7$ die Ausbildung antiferromagnetischer Bereiche um die Zink-Ionen beobachtet wurde, so dass man auch hier eine magnetische Anomalie ähnlich derjenigen von $\text{NdBa}_2(\text{Cu,Zn})_3\text{O}_{6+x}$ erwarten würde.

4.1.5. Bestimmung des Elektronenbeitrags

Im Folgenden wird anhand des Beispiels von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ der Phononenbeitrag $\delta C_{\text{ph}}(x,T)/T$ für vier verschiedene Varianten des oben beschriebenen Verfahrens ermittelt. Die unterschiedlichen Ergebnisse für $C_e(T)/T$ sind dann ein Maß für die Unsicherheit, die sich bei dem hier verwendeten Verfahren für diese Größe ergibt. Als erste Variante wird diejenige betrachtet, die gemäß Gleichung (9) für den Interpolationskoeffizienten α die lineare Näherung $\alpha(x) = (x - x_{\text{min}})/(1 - x_{\text{min}})$ verwendet, wodurch $\delta C_{\text{ph}}(x,T)$ bereits vollständig festgelegt ist. Das Ergebnis hierfür zeigt Abb. 12. Wie man erkennt, bildet sich mit abnehmendem Sauerstoffgehalt bei etwa 32 K ein Maximum heraus, welches in seiner Form demjenigen von $\delta C_{\text{ph}}(1,T)/T$ sehr ähnlich ist. Es liegt nahe, dies so zu interpretieren, dass die lineare Näherung für $\alpha(x)$ mit abnehmendem Sauerstoffgehalt immer mehr zu einem zu geringen Phononenbeitrag $\delta C_{\text{ph}}(x,T)$ führt.

In der zweiten Variante wird deshalb der Parameter $\alpha(x)$ so gewählt, dass sich für den Elektronenbeitrag $C_e(T)$ nach Möglichkeit Entropieerhaltung ergibt. Das dazu verwendete gedachte Referenzsystem hat wieder einen temperaturunabhängigen Elektronenbeitrag $C_{e,n}(T)/T = \gamma$, der mit demjenigen des untersuchten Systems bei Temperaturen, die oberhalb des Temperaturbereichs liegen, in dem thermische Fluktuationen des S/N-Übergangs von Bedeutung sind, identisch ist. Abbildung 13 zeigt das Ergebnis dieses Verfahrens. Das Maximum bei tiefen Temperaturen ist jetzt deutlich geringer, aber immer noch vorhanden. Außerdem tritt für $x \leq 0.79$ zusätzlich ein Minimum bei etwa 95 K auf, welches im Falle der beiden niedrigsten Sauerstoffgehalte sogar zu verschwindenden Werten des Elektronenbeitrags führt. Dieses Ergebnis lässt sich verstehen, wenn die Form der Differenzkurve $\delta C_{\text{ph}}(x,T)$, anders als angenommen, vom Sauerstoffgehalt abhängig ist. Das kann man sich z.B. folgendermaßen veranschaulichen: Es sei $\delta C_{\text{ph}}(x,T)/T$ die nach obigem Verfahren benutzte Kurve, während die tatsächlich benötigte Kurve $\delta C_{\text{ph}}^*(x,T)/T$ sich aus ersterer ergeben möge, indem man diese um einen Faktor $a > 1$ längs der

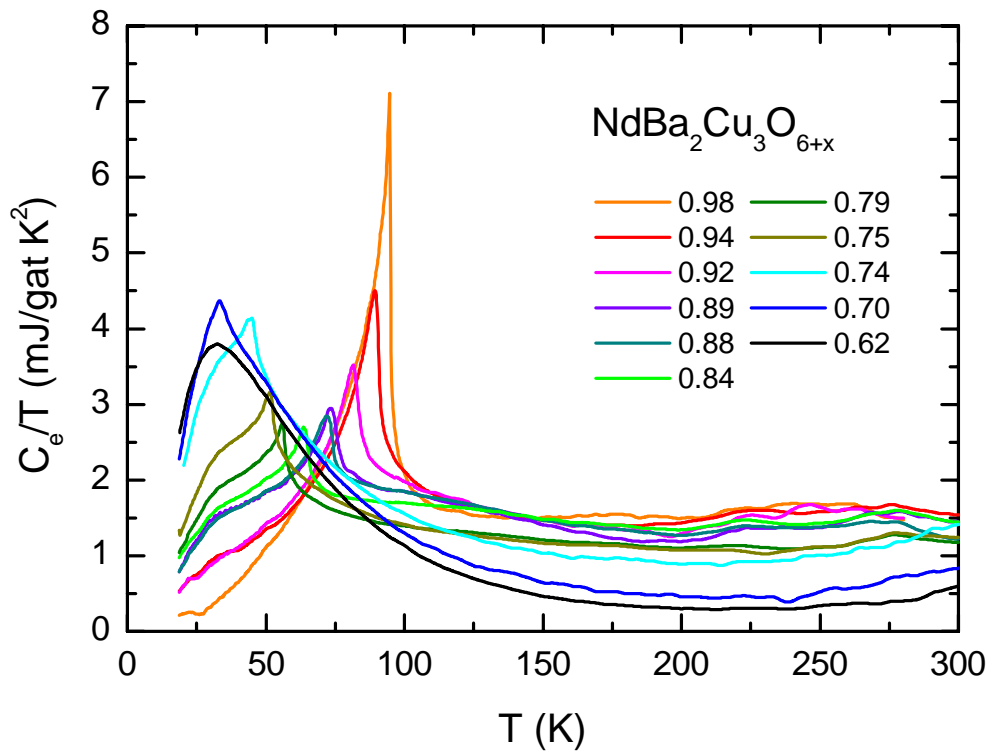


Abbildung 12: C_e/T von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, gewonnen unter Verwendung des Phononenbeitrags $\alpha(x)\delta C_{\text{ph}}(1,T)$ mit linearer Interpolation zwischen $\alpha(0) = 0$ und $\alpha(1) = 1$

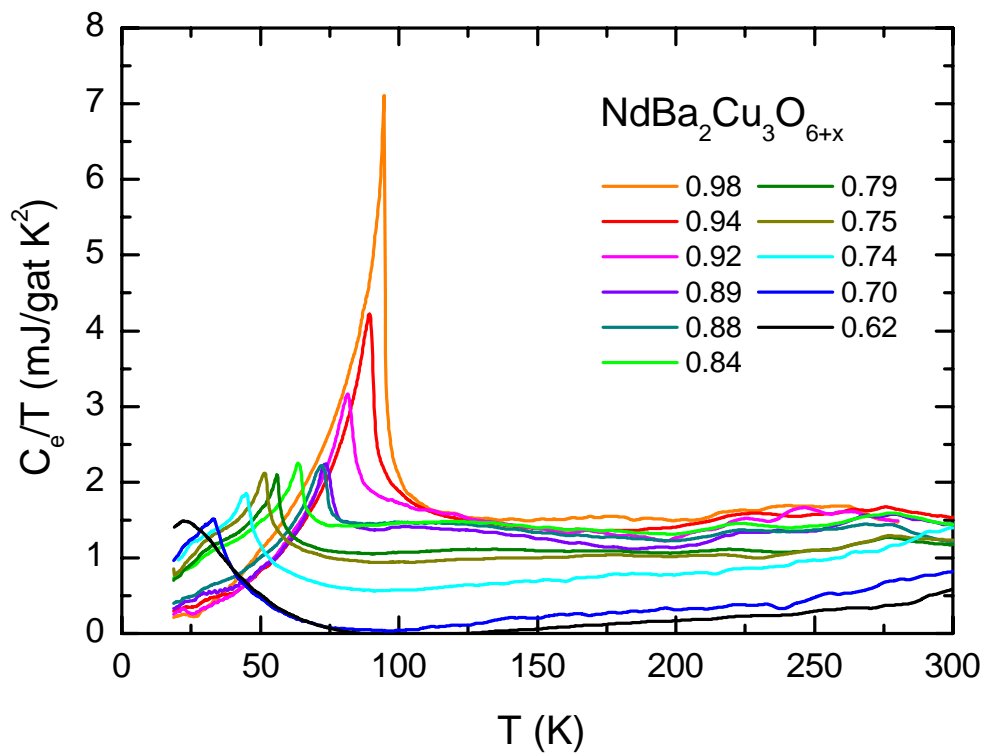


Abbildung 13: C_e/T von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, gewonnen unter Verwendung des Phononenbeitrags $\alpha(x)\delta C_{\text{ph}}(1,T)$ mit nicht-linearer Interpolation zwischen $\alpha(0) = 0$ und $\alpha(1) = 1$

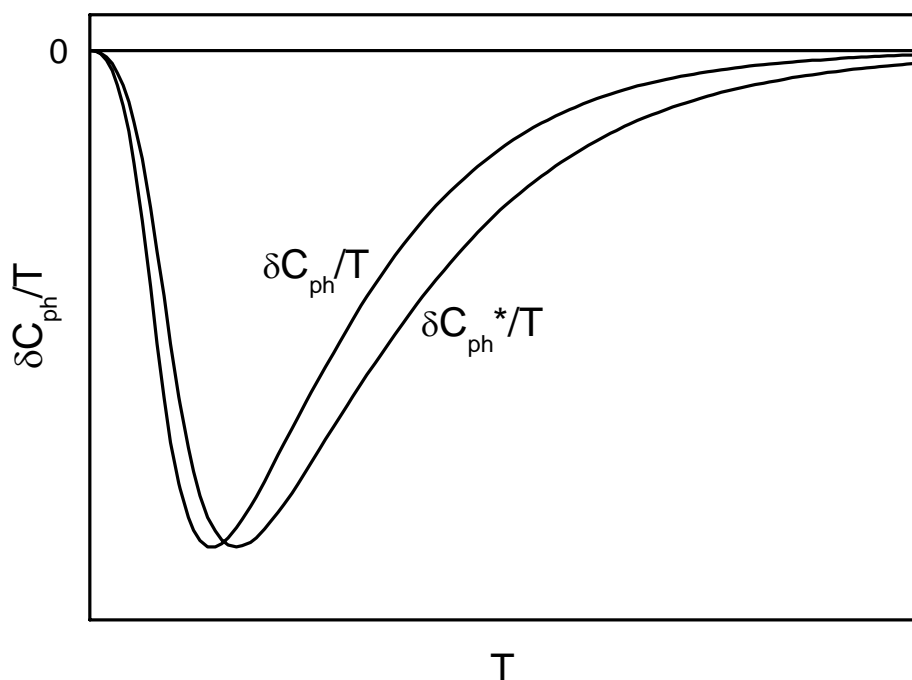


Abbildung 14: Skizze zum Problem, wie sich die Form des $\delta C_{\text{ph}}(x,T)/T$ -Verlaufs mit dem Sauerstoffgehalt x ändert; $\delta C_{\text{ph}}/T$ kennzeichnet den Verlauf, wie er sich aus $\alpha(x)\delta C_{\text{ph}}(1,T)/T$ ergibt, während $\delta C_{\text{ph}}^*/T$ den tatsächlichen Verlauf kennzeichnet

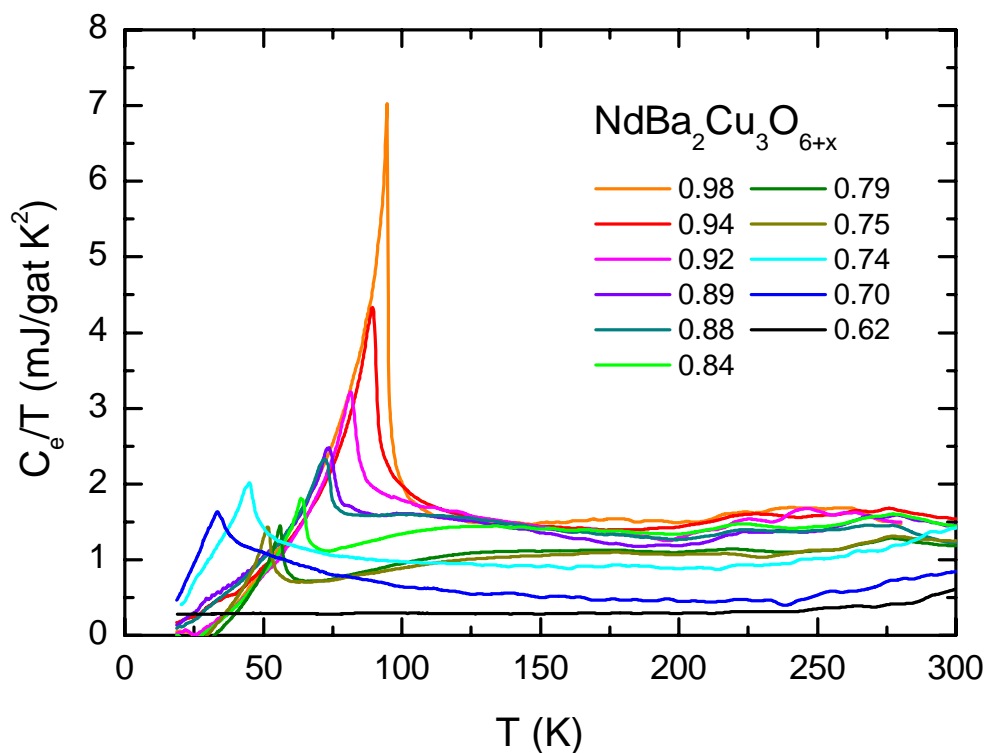


Abbildung 15: C_e/T von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, gewonnen unter Verwendung des Phononenbeitrags $\alpha(x)\delta C_{\text{ph}}(1,T) + (1 - \alpha(x))\delta C_{\text{ph}}(x_0,T)$ mit linearer Interpolation zwischen $\alpha(0) = 0$ und $\alpha(1) = 1$

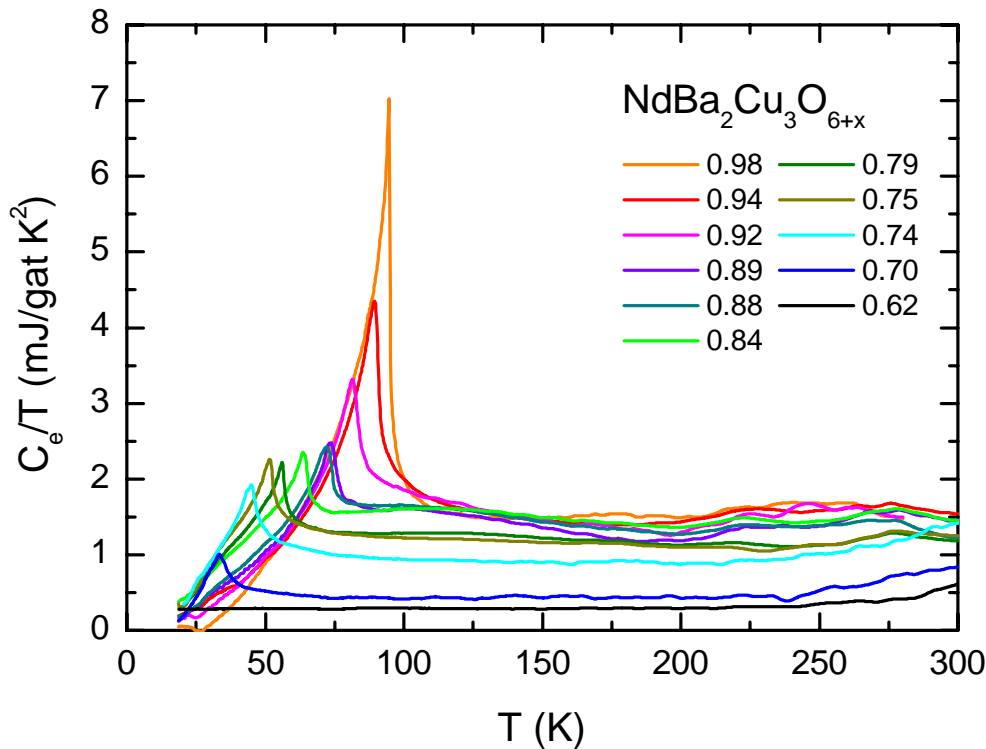


Abbildung 16: endgültiges Ergebnis für C_e/T von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, gewonnen unter Verwendung des Phononenbeitrags $\alpha(x)\delta C_{\text{ph}}(1,T) + (1 - \alpha(x))\delta C_{\text{ph}}(x_0,T)$ mit nicht-linearer Interpolation zwischen $\alpha(0) = 0$ und $\alpha(1) = 1$

Temperaturachse streckt, d.h. $\delta C_{\text{ph}}^*(x,T)/T = \delta C_{\text{ph}}(x,a^{-1}T)/(a^{-1}T)$. In Abb. 14 sind zwei Kurven, die auf diese Weise zueinander in Beziehung stehen, dargestellt. Offensichtlich schneiden sie sich bei einer Temperatur T_S , die zwischen den Temperaturen ihrer Minima liegt. Da die verwendete Kurve $\delta C_{\text{ph}}(x,T)/T$ unterhalb von T_S kleiner ist als die den Phononenbeitrag richtig beschreibende Kurve $\delta C_{\text{ph}}^*(x,T)/T$, ergeben sich in diesem Temperaturbereich überhöhte Werte für $C_e(T)/T$, während oberhalb von T_S das Umgekehrte gilt. Genau diese Situation scheint beim zweiten Verfahren für entsprechend niedrige Sauerstoffgehalte vorzuliegen.

In der dritten Variante wird der Phononenbeitrag $\delta C_{\text{ph}}(x,T)$ gemäß Gleichung (10) durch Interpolation zwischen $\delta C_{\text{ph}}(1,T)$ und $\delta C_{\text{ph}}(x_0,T)$ ($x_0 = 0.62$) festgelegt. Die einfachste Näherung für $\alpha(x)$ ist $(x - x_0)/(1 - x_0)$ und liefert das in Abb. 15 dargestellte Ergebnis. Das Minimum bei 95 K ist erwartungsgemäß verschwunden und auch die Überhöhung der C_e/T -Werte um 30 K herum tritt nur noch in zwei Fällen auf.

Eine letzte Verbesserung besteht noch darin, $\alpha(x)$ so zu wählen, dass Entropieerhaltung gemäß der im zweiten Verfahren geschilderten Art gilt. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Abb. 16 dargestellt und werden im nächsten Abschnitt besprochen. Es sei noch angemerkt, dass die im $C_e(T)/T$ -Verlauf oberhalb von 210 K auftretenden Abweichungen von einem temperaturunabhängigen Wert γ als Beitrag der bereits erwähnten Sauerstoffumordnung interpretieren werden können. Dazu passt

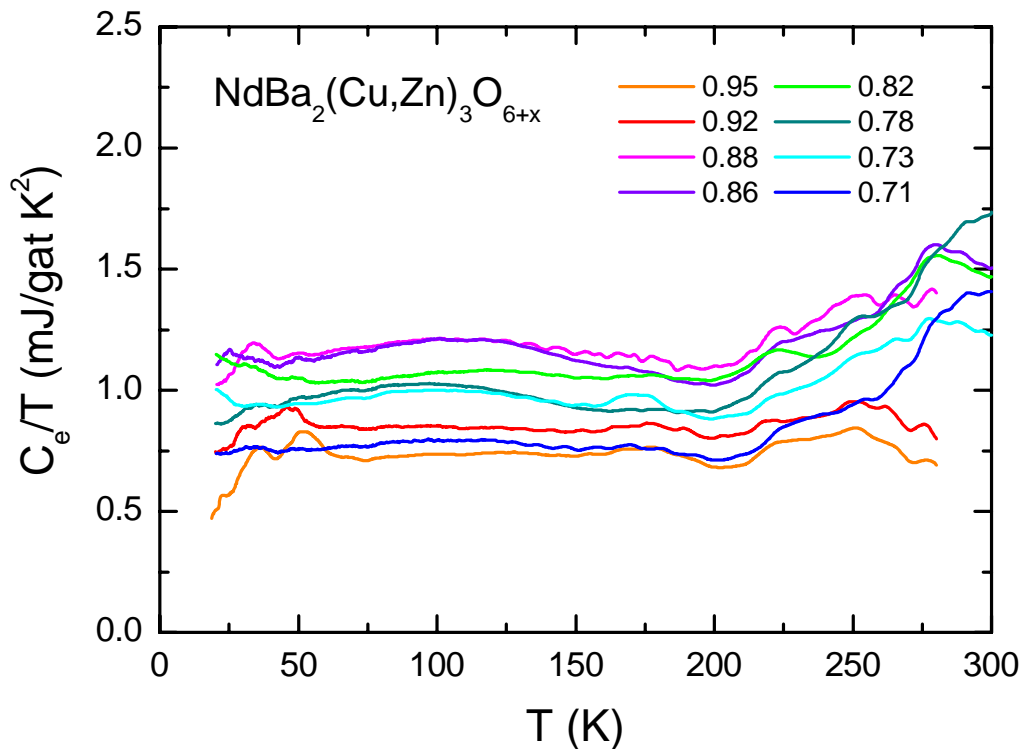


Abbildung 17: C_e/T von $\text{NdBa}_2(\text{Cu,Zn})_3\text{O}_{6+x}$ nach Abzug des Phononenbeitrags, bestimmt mit demselben Verfahren wie in Abb. 16, und des Beitrags der Schottky-ähnlichen Anomalie

insbesondere, dass der hier beobachtete Beitrag mit abnehmendem Sauerstoffgehalt wächst und sich zu höheren Temperaturen verschiebt, denn beides wird durch Ergebnisse zur thermischen Ausdehnung von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bestätigt [Lei 03]. Um den Elektronenbeitrag der anderen untersuchten Verbindungen zu bestimmen, wird ebenfalls das zuletzt beschriebene Verfahren angewandt, nur dass meistens die dabei verwendeten Funktionen $\delta C_{\text{ph}}(1, T)$ und $\delta C_{\text{ph}}(x_0, T)$ etwas von den oben ermittelten abweichen.

Im Falle von $(\text{Nd,Y})\text{Ba}_2(\text{Cu,Zn})_3\text{O}_{6+x}$ werden dieselben Funktionen $\delta C_{\text{ph}}(1, T)$ und $\delta C_{\text{ph}}(x_0, T)$ verwendet, wie bei reinem $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, da die von Yttrium und Zink verursachten Unterschiede im Phononenbeitrag zusammengenommen aus den bereits erwähnten Gründen als unerheblich betrachtet werden. Die in Abb. 17 dargestellten Ergebnisse für den Elektronenbeitrag stützen diese Annahme, da $C_e(T)/T$ wie erwartet bei allen Sauerstoffgehalten einen nahezu temperaturunabhängigen Wert hat. Um diese Resultate zu erhalten musste natürlich auch der bei tiefen Temperaturen auftretende magnetische Beitrag subtrahiert werden, dessen Bestimmung bereits beschrieben wurde. Außerdem erfolgte die Bildung der Differenz $\delta C(x, T)/T$ mit der Abzugskurve $C(x_{\text{min}}, T)$ von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x_{\text{min}} = 0.12$), da für die Zink-dotierten Proben keine Ergebnisse der spezifischen Wärme bei entsprechend niedrigem Sauerstoffgehalt vorlagen.

Um den Elektronenbeitrag im Falle der Calcium-dotierten Proben bestimmen zu können, muss das bisherige Verfahren leicht modifiziert werden. Dies liegt daran, dass für die größten Sauerstoffgehalte der beiden Calcium-dotierten Systeme keine normalleitenden (d.h. Zink-dotierte) Referenzen vorliegen, so dass die Bestimmung von

$\delta C_{\text{ph}}(1, T)$ ohne diese zu erfolgen hat. Zunächst soll das Verfahren für die untersuchten Dotierungszustände der Verbindung $\text{Nd}_{0.88}\text{Ca}_{0.12}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ beschrieben werden, bevor dasselbe für die Verbindung $\text{Nd}_{0.85}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.08}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ erfolgt. Es sei noch bemerkt, dass Erstere bei genauer Betrachtung eine zweiprozentige Besetzung des Neodym-Platzes mit Yttrium aufweist, was jedoch aus Gründen der Geringfügigkeit in der chemischen Formel nicht vermerkt wurde. Der erste Schritt des Verfahrens besteht darin von der Differenz $\delta C(x, T)$ der optimal dotierten Probe ($x = 0.90$) die Funktion $\alpha(x)\delta C_{\text{ph}}(1, T)$ abzuziehen, wobei für $\alpha(x)$ wieder die lineare Näherung $(x - x_{\text{min}})/(1 - x_{\text{min}})$ verwendet wird, diesmal mit dem Wert $x_{\text{min}} = 0.10$. Dabei bezeichnet hier $\delta C_{\text{ph}}(1, T)$ die Funktion, die weiter oben für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bestimmt wurde. Daraus ergibt sich bereits eine gute Abschätzung des Elektronenbeitrags (Abb. 18), der mit Hilfe des für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ im optimal dotierten Zustand ($x = 0.98$) ermittelten Beitrags $C_{e, \text{opt}}(T)/T$ im Bereich $T_c \pm 20$ K angepasst wird. Bei Berücksichtigung der Entropieerhaltung liefert dies die skalierte Funktion $AC_{e, \text{opt}}(a^{-1}T)/a^{-1}T - B$ mit den Parameterwerten $A = 0.84$, $a = 0.87$ und $B = 0.42$ mJ/gat K^2 , wobei allerdings a durch das Verhältnis der T_c -Werte von vornherein festgelegt ist. Es macht Sinn die Anpassung bei T_c vorzunehmen, da sich hier $C_e(T)/T$ durch sein scharfes Maximum gut vom Phononenbeitrag $\delta C_{\text{ph}}(x, T)/T$ abhebt. Der Fehler bei der Abschätzung von Letzterem wird in dem betrachteten Temperaturbereich als ungefähr konstant angenommen und durch den Parameter B berücksichtigt. Die gegenüber $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$ geringere Schärfe des Maximums von C_e/T bei der Calcium-dotierten Probe dürfte daran liegen, dass die von den Calcium-Ionen verursachten Störstellen ein Divergieren der Korrelationslänge der thermischen Fluktuationen bei Annäherung an T_c verhindern. Ansonsten ist die Übereinstimmung der beiden Kurven im dargestellten Bereich gut, weshalb die skalierte Funktion $AC_{e, \text{opt}}(a^{-1}T)/a^{-1}T$ zur Beschreibung des Elektronenbeitrags von $\text{Nd}_{0.88}\text{Ca}_{0.12}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$ verwendet wird. Nach Abzug dieses Beitrags von $\delta C(0.90, T)/T$ und Glättung über den Bereich um T_c erhält man $\delta C_{\text{ph}}(0.90, T)/T$. Um daraus durch Extrapolation auf $x = 1$ die Funktion $\delta C_{\text{ph}}(1, T)$ zu erhalten, muss noch $\delta C_{\text{ph}}(x_0, T)$ bestimmt werden ($x_0 = 0.56$). Dies gelingt, indem man von $\delta C(x_0, T)/T$ den Elektronenbeitrag subtrahiert, wobei für diesen ein temperatur-unabhängiger Wert γ angenommen wird, der sich in der bereits beschriebenen Weise durch Extrapolation von $\delta C(x_0, T)/T$ auf unendlich hohe Temperatur gewinnen lässt. Allerdings weist auch in diesem die spezifische Wärme der Elektronen das Maximum eines S/N-Übergangs auf ($T_c = 25$ K), so dass noch die Differenz $C_e(T)/T - \gamma$ ermittelt und abgezogen werden muss. Dies gelingt, indem man in erster Näherung für den Phononenbeitrag die skalierte Funktion $A\delta C_{\text{ph}}(0.90, a^{-1}T)/a^{-1}T$ ($A = 0.545$, $a = 1.05$) verwendet, und nach deren Subtraktion an den sich ergebenden vorläufigen Elektronenbeitrag oberhalb des Bereiches, in dem thermische Fluktuationen des S/N-Übergangs von Bedeutung sind, eine Gerade anpasst. Nach Abzug der Geraden ergibt sich eine Funktion, von der man annehmen darf, dass sie die gesuchte Differenz $C_e(T)/T - \gamma$ unterhalb von 100 K gut beschreibt. Oberhalb davon wird sie gleich null gesetzt. Damit sind $\delta C_{\text{ph}}(1, T)$ und $\delta C_{\text{ph}}(x_0, T)$ bekannt und der Elektronenbeitrag kann in der üblichen Weise bestimmt werden. Das Ergebnis ist in Abb. 19 dargestellt.

Die Bestimmung des Elektronenbeitrags der untersuchten Zustände von $\text{Nd}_{0.85}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.08}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ erfolgt auf dem gleichen Weg wie bei der vorhergehenden Verbindung. Allerdings ist die Situation hier etwas einfacher, da zur Abschätzung von Elektronen- und Phononenbeitrag der optimal dotierten Probe ($x = 0.92$) bereits

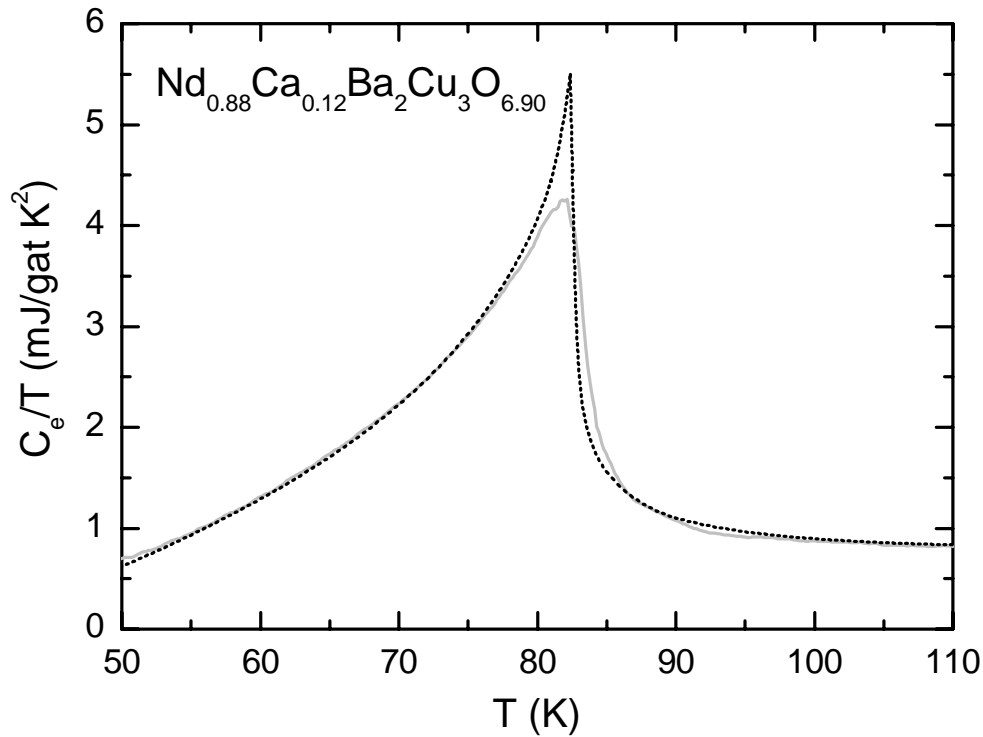


Abbildung 18: Anpassung des Elektronenbeitrags C_e/T von $\text{Nd}_{0.88}\text{Ca}_{0.12}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$ (durchgezogene Kurve) mit Hilfe des Elektronenbeitrags $C_{e,\text{opt}}/T$ von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$ durch die Funktion $AC_{e,\text{opt}}(a^{-1}T)/a^{-1}T - B$ mit den Parameterwerten $A = 0.84$, $a = 0.87$ und $B = 0.42 \text{ mJ/gat K}^2$ (gepunktete Linie)

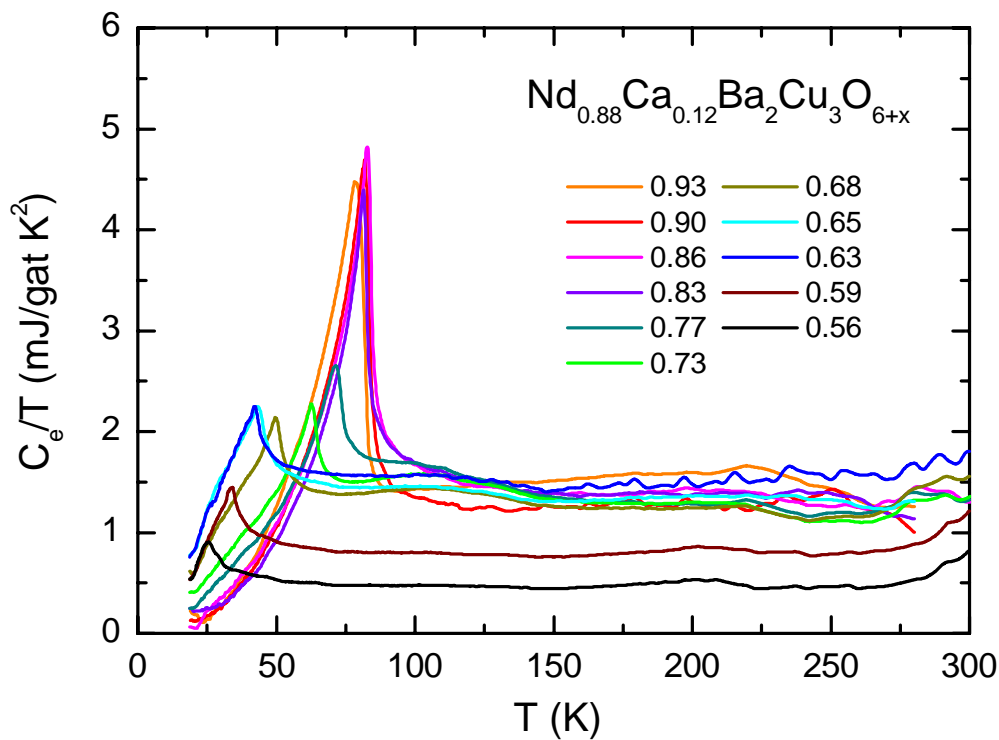


Abbildung 19: C_e/T von $\text{Nd}_{0.88}\text{Ca}_{0.12}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ nach Abzug des Phononenbeitrags, bestimmt mit demselben Verfahren wie in Abb. 16

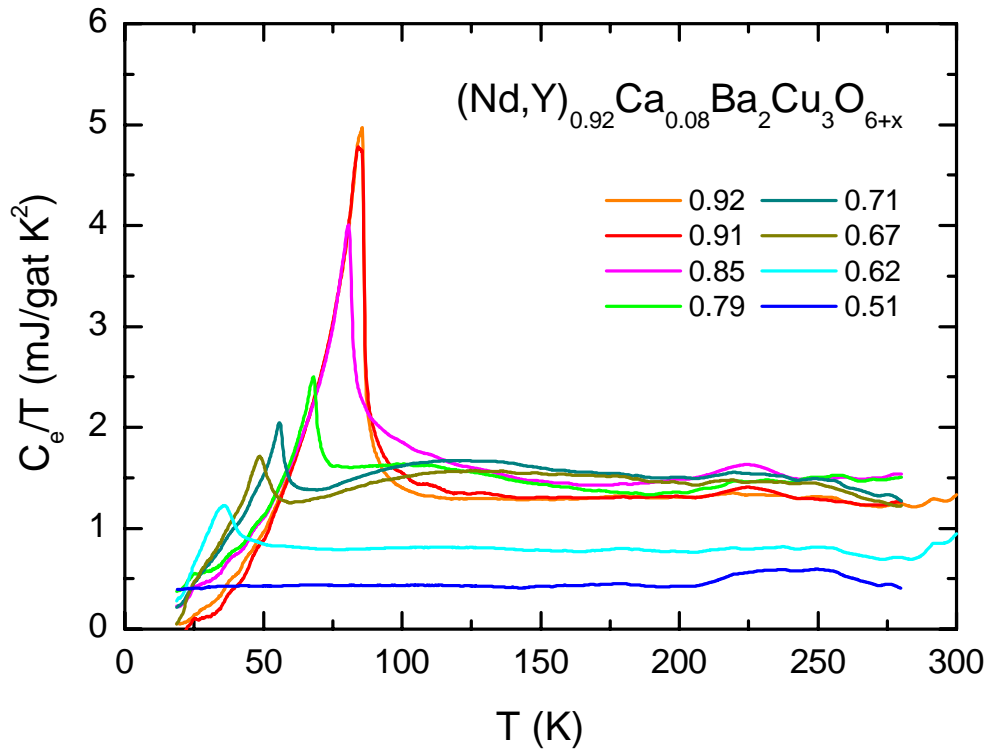


Abbildung 20: C_e/T von $(\text{Nd}, \text{Y})_{0.92} \text{Ca}_{0.08} \text{Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{6+x}$ nach Abzug des Phononenbeitrags, bestimmt mit demselben Verfahren wie in Abb. 16

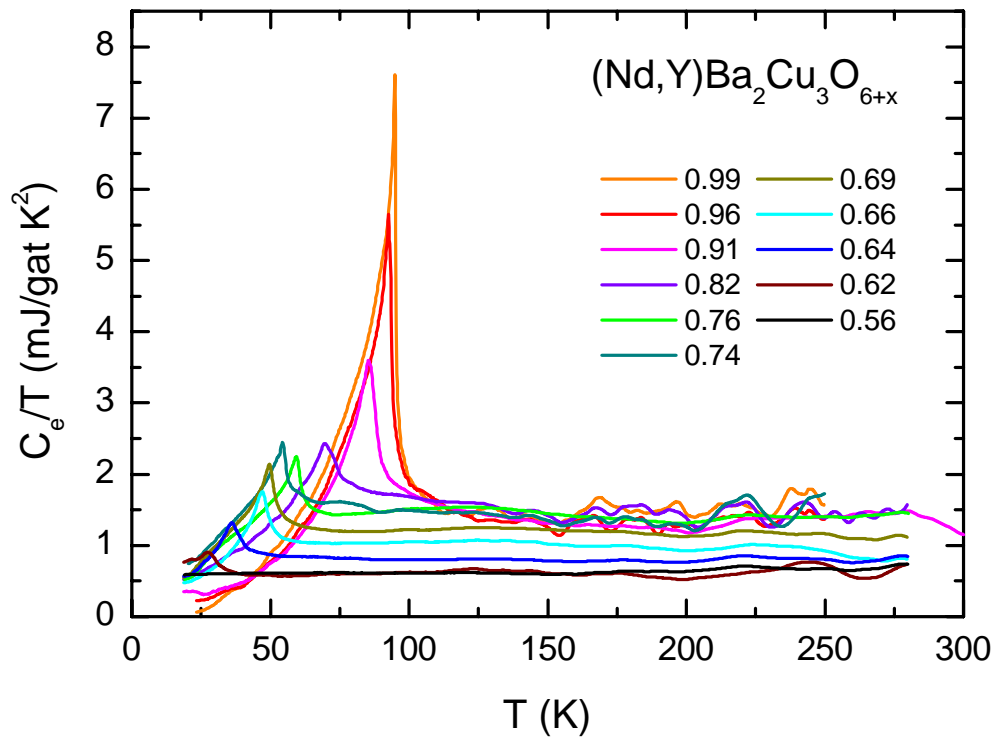


Abbildung 21: C_e/T von $(\text{Nd}, \text{Y}) \text{Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{6+x}$ nach Abzug des Phononenbeitrags, bestimmt mit demselben Verfahren wie in Abb. 16

Funktionen einer ähnlichen Calcium-dotierten Verbindung zur Verfügung stehen. Außerdem weist die spezifische Wärme im Falle von $x_0 = 0.51$ kein durch einen S/N-Übergang erzeugtes Maximum auf, was die Bestimmung von $\delta C_{\text{ph}}(x_0, T)$ vereinfacht. Es sei jedoch erwähnt, dass sich für die Extrapolation von $\delta C_{\text{ph}}(0.92, T)/T$ zu unendlich hoher Temperatur ein negativer Wert von -0.38 mJ/gat K^2 ergibt. Dies liegt vermutlich daran, dass die verwendete Abzugskurve $C(x_{\text{min}}, T)$ diejenige ist, die für die stärker Calcium-dotierte Verbindung $\text{Nd}_{0.88}\text{Ca}_{0.12}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bestimmt wurde ($x_{\text{min}} = 0.10$). Sie zu verwenden war nötig, da für die Verbindung $\text{Nd}_{0.85}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.08}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ keine Daten der spezifischen Wärme bei hinreichend niedriger Dotierung vorlagen. Da diese Abzugskurve auch für alle anderen Differenzen dieser Verbindung verwendet wird, muss sich auch bei ihnen derselbe negative Grenzwert für $\delta C_{\text{ph}}(x, T)/T$ ergeben. Das hat zur Folge, dass sich aus der Extrapolation von $\delta C(x, T)/T$ nicht γ ergibt, sondern ein Wert, zu dem noch 0.38 mJ/gat K^2 hinzu addiert werden muss, um γ zu erhalten. In Abb. 20 sind die für $\text{Nd}_{0.85}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.08}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ gewonnenen Elektronenbeiträge dargestellt.

Als Letztes soll noch die Bestimmung des Elektronenbeitrags von $\text{Nd}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ beschrieben werden. Dass dies erst hier geschieht und nicht unmittelbar nach dem Abschnitt über reines $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, liegt an der größeren Unsicherheit der zu erwartenden Ergebnisse, da bei der Gewinnung der zugrundeliegenden Messdaten teilweise ein Probenhalter verwendet wurde, der gegenüber dem ansonsten benutzten eine fast doppelt so große Wärmekapazität hatte. Als Abzug wird $C(x_{\text{min}}, T)$ von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x_{\text{min}} = 0.12$) verwendet. Von dieser Verbindung sollte sich auch $\delta C_{\text{ph}}(1, T)$ übernehmen lassen, was zutrifft, wenn man es leicht um den Faktor 1.035 vergrößert. Die Funktion $\delta C_{\text{ph}}(x_0, T)$ wird nach dem üblichen Verfahren aus der Differenz $\delta C(x_0, T)/T$ ($x_0 = 0.56$) bestimmt, wobei die Extrapolation zu unendlich hoher Temperatur $\gamma = 0.61 \text{ mJ/gat K}^2$ ergibt. Nach Abzug des Phononenbeitrags erhält man die in Abb. 21 dargestellte spezifische Wärme der Leitungselektronen.

4.1.6. Schlussbemerkungen

Es ist auffällig, dass alle untersuchten Verbindungen im mittleren unterdotierten Bereich eine breite Schulter in $C_e(T)/T$ mit Maximum bei 100 K bis 120 K aufweisen. Im Falle von reinem $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ tritt dieses Phänomen z.B. bei Sauerstoffgehalten von $x = 0.75$ bis $x = 0.92$ auf. Da auch die Zink-dotierten Proben im selben Bereich bei den gleichen Temperaturen ein Maximum aufweisen, liegt es nahe, als Ursache dafür einen Fehler im Phononenbeitrag zu vermuten. Dafür spricht auch, dass die Schulter bei $x_{\text{M}} \approx 0.88$ am größten ist, also bei einem Wert, der eher in der Mitte des zwischen x_{min} und x_{max} liegenden Interpolationsbereiches von $\delta C_{\text{ph}}(x, T)$ liegt. Um diese Annahme zu überprüfen wurden von der spezifischen Wärme $C(T)/T$ der Zink-dotierten Probe mit $x = 0.88$ die Beiträge der Schottky-ähnlichen Anomalie, der Sauerstoffumordnung sowie der konstante Leitungselektronen-Beitrag von $\gamma = 1.12 \text{ mJ/gat K}^2$ abgezogen. Die Summe der letzten beiden Beiträge entspricht dabei gerade der Kurve mit $x = 0.88$ aus Abb. 17, wenn man bei dieser die breite Schulter um 100 K herum auf den Wert von 1.12 mJ/gat K^2 einebnet. Die nach Abzug der obigen Beiträge vorliegende Kurve sollte jetzt in guter Näherung dem Phononenbeitrag $C_{\text{ph}}(0.88, T)/T$ von reinem $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.88}$ entsprechen und wird im Folgenden mit $C_{\text{ph}}(x_{\text{M}}, T)/T$ bezeichnet. Diese Unterscheidung macht Sinn, da der Sauerstoffgehalt der Zink-dotierten Probe zwar zahlenmäßig mit dem der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.88}$ -

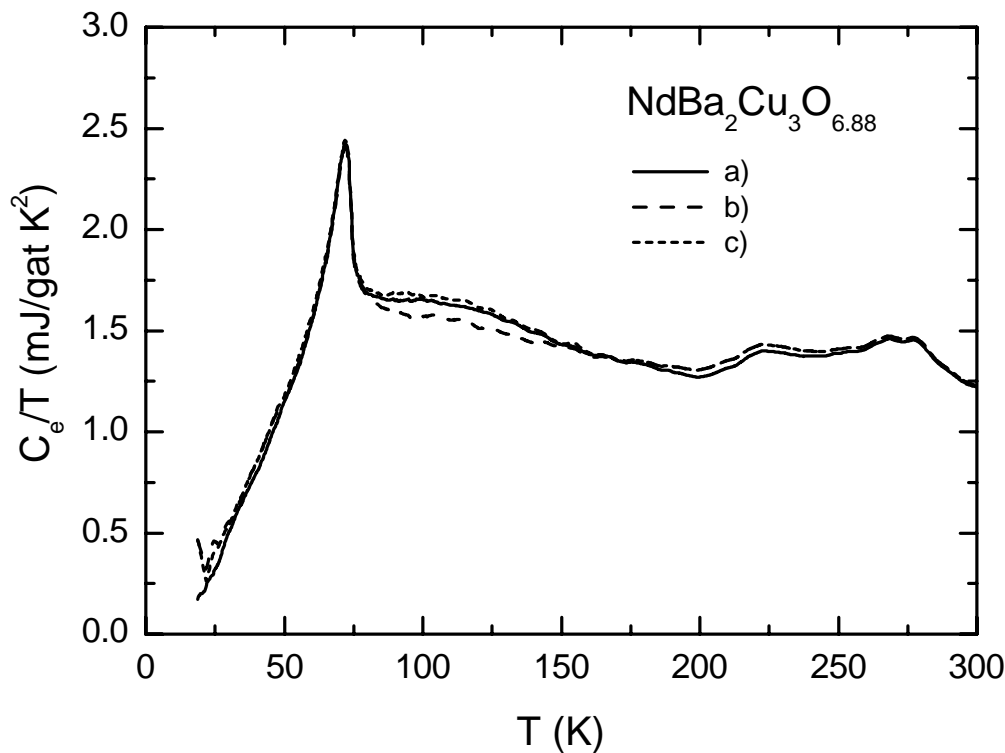


Abbildung 22: C_e/T von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.88}$ in Abhängigkeit von drei verschiedenen Phononenbeiträgen gemäß den drei verschiedenen Interpretationen der Schulter bei 100 K durch a) thermische Fluktuationen der supraleitenden Elektronen, b) Rest des Phononenbeitrags, c) Beitrag der normalleitenden Elektronen

Probe übereinstimmt, in Wirklichkeit jedoch geringfügig von Letzterem abweichen könnte. Um dem Rechnung zu tragen wird als nächstes gemäß Gleichung (10) zwischen den Funktionen $\delta C_{\text{ph}}(1, T)$ von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und $\delta C_{\text{ph}}^*(x_M, T) = C_{\text{ph}}(1, T) - C_{\text{ph}}(x_M, T)$ interpoliert, und zwar so, dass sich nach Abzug der resultierenden Funktion $\delta C_{\text{ph}}(0.88, T)$ von $\delta C(0.88, T)$ ein entropieerhaltender Elektronenbeitrag für den Zustand $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.88}$ ergibt. Dies ist für $\alpha = 0.02$ der Fall, d.h. die Zink-dotierte Probe hat einen etwas kleineren Sauerstoffgehalt als die Zink-freie Probe. Das Ergebnis für den Elektronenbeitrag ist in Abb. 22 dargestellt. Daneben zeigt das Schaubild zwei weitere Ergebnisse des Elektronenbeitrags von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.88}$, nämlich dasjenige aus Abb. 17, sowie dasjenige, welches sich unter der Annahme ergibt, dass die Schulter bei 100 K Anregungen der Leitungselektronen zuzuschreiben ist. Im letzteren Fall erfolgt die Bestimmung von $\delta C_{\text{ph}}(x_M, T)$ analog zur oben beschriebenen Weise, nur dass jetzt die Schulter bei 100 K zum Elektronenbeitrag C_e/T der Zink-dotierten Probe hinzugerechnet wird. Das macht sich insbesondere bei der entropieerhaltenden Konstruktion bemerkbar, da die Schulter jetzt auch im Elektronenbeitrag der normalleitenden Referenz auftritt, was bei dieser und damit auch bei der supraleitenden Probe zu einer höheren Entropie führt. Vergleicht man die drei Ergebnisse für den Elektronenbeitrag aus Abb. 22 miteinander, so erkennt man, dass sie sich nur wenig voneinander unterscheiden. Insbesondere ist die Schulter in jedem der Fälle deutlich zu erkennen, d.h. es handelt sich um keinen durch einen Fehler im

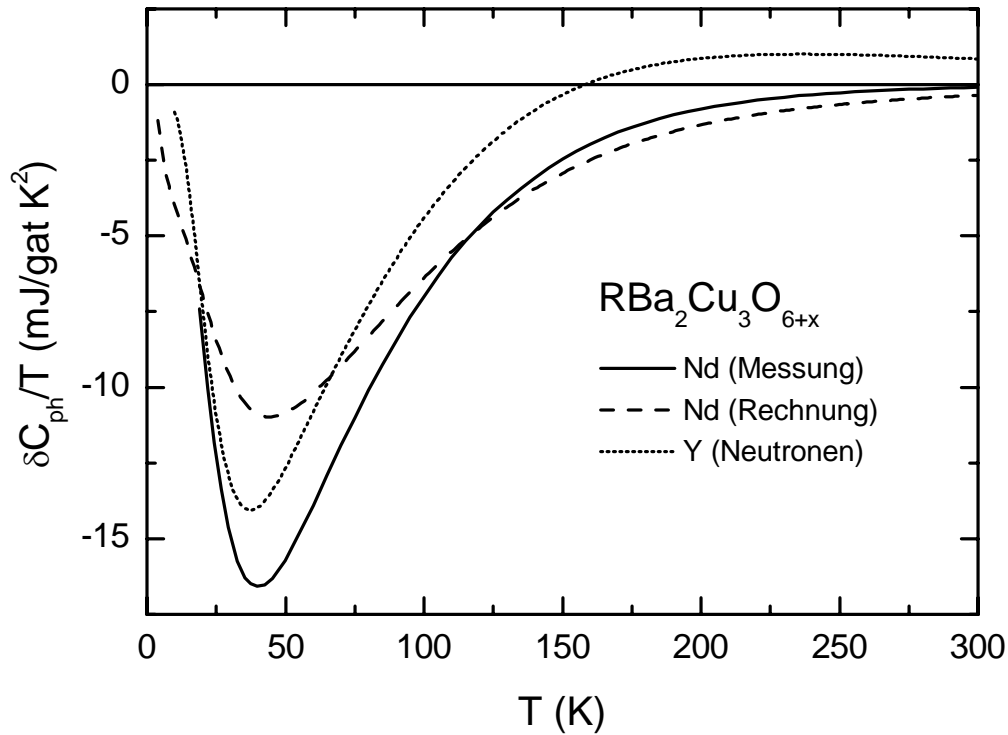


Abbildung 23: Differenz $\delta C_{\text{ph}}(1,T)/T$ des Phononenbeitrags zur spezifischen Wärme zwischen maximaler ($x_{\text{max}} = 1$) und minimaler ($x_{\text{min}} = 0$) Dotierung; durchgezogene Kurve: Berechnung für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ gemäß dem in Anhang A beschriebenen Modell; gestrichelte Linie: Messergebnis für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x_{\text{min}} = 0.12$); gepunktete Linie: aus den mittels inelastischer Neutronenstreuung ermittelten Phononenzustandsdichten für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [Rei] berechnete Differenz $\delta C_{\text{ph}}(1,T)/T$

Phononenbeitrag hervorgerufenen Effekt, sondern um ein von den Leitungselektronen verursachtes Phänomen. Ob dies auch für die schwächer ausgeprägte Schulter der Zink-dotierten Proben gilt, bleibt natürlich ungeklärt. Sollte es sich dabei um einen Fehler im Phononenbeitrag handeln, so würde es dennoch wenig Sinn machen, die Kurven entsprechend zu korrigieren. Dies liegt daran, dass gegenwärtig zu den Daten der Calcium-dotierten Proben keine entsprechenden Daten von Zink-dotierten Proben bekannt sind, so dass hier eine derartige Korrektur unmöglich ist. Da jedoch ein Vergleich der $C_c(T)/T$ -Kurven unterschiedlicher Verbindungen wenig sinnvoll ist, wenn diese nicht auf die gleiche Weise gewonnen wurden, so wird die ohnehin geringfügige Korrektur des Phononenbeitrags unterlassen.

Im Folgenden soll noch kurz auf andere Verfahren zur Bestimmung von $\delta C_{\text{ph}}(x,T)$ eingegangen werden. Bei diesen wird stets versucht die Zustandsdichte $G(x,E)$ der Phononen in Abhängigkeit von der Phononenenergie E für die verschiedenen Sauerstoffgehalte x zu ermitteln. Die gesuchte Funktion $\delta C_{\text{ph}}(x,T)$ ergibt sich dann gemäß

$$\delta C_{\text{ph}}(x,T) = 3R \int_0^{\infty} \delta G(x,E) \left(\frac{E}{kT} \right)^2 \frac{e^{E/kT}}{(e^{E/kT} - 1)^2} dE, \quad (14)$$

wobei $\delta G(x,E) = G(x,E) - G(x_{\min},E)$ ist, und $G(x,E)$ die Zahl der Phononenzustände pro Energieintervall, dividiert durch die Gesamtzahl der Phononenzustände, bedeutet. Eine Möglichkeit $G(x,E)$ zu ermitteln besteht darin, die Dispersionsrelationen $E_n(\mathbf{k})$ der Phononenzweige an hinreichend vielen Punkten des \mathbf{k} -Raums durch inelastische Neutronenstreuung zu bestimmen. Sind diese bekannt, so lässt sich $G(x,E)$ leicht berechnen. Dieses Verfahren ist jedoch bei Verbindungen von der Komplexität der Cuprate sehr zeitaufwendig, zumal die Zuordnung der beobachteten Maxima in der Neutronenstreuung zu den jeweiligen Phononenzweigen oft nicht trivial ist. Im Normalfall kennt man deshalb nur einige der $E_n(\mathbf{k})$ -Relationen für bestimmte Richtungen des \mathbf{k} -Raumes, so dass sich mit den daraus ermittelten Zustandsdichten kein hinreichend genaues $\delta C_{\text{ph}}(x,T)$ berechnen lässt. Eine weitere Methode zur Bestimmung von $G(x,E)$ besteht darin, für gleichmäßig im \mathbf{k} -Raum (bzw. in einer asymmetrischen Einheit davon) verteilte Punkte die Eigenfrequenzen $\omega_n(\mathbf{k})$ des Ionengitters (bzw. die dazugehörigen Phononenenergien $E_n = \hbar\omega_n$) aus den Kräften $\mathbf{F}_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$, welche zwischen den Ionen wirken, zu berechnen. Allerdings ist die Zahl der Parameter, die sich dabei im Falle der Cuprate ergibt so groß, dass man gegenwärtig auch mit diesem Verfahren keine hinreichend genaue Bestimmung von $\delta C_{\text{ph}}(x,T)$ erhält. Abbildung 23 zeigt die aus solchen Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit gewonnene Differenzfunktion $\delta C_{\text{ph}}(1,T)$ im Vergleich mit der gemessenen. Die auftretenden Unterschiede sind zu groß, um die berechnete Differenzfunktion für die Auswertung nutzbar zu machen. Eine ausführliche Beschreibung des hier verwendeten Verfahrens zur Berechnung der Phononenzustandsdichte findet sich in Anhang A.

4.2. Die spezifische Wärme des Elektronensystems

4.2.1 Thermische Fluktuationen

Die in den Abbildungen 16, 19, 20 und 21 dargestellten Verläufe der spezifischen Wärme $C_e(T)/T$ sind denen von klassischen Supraleitern, die der BCS-Theorie genügen [Bar 57], sehr ähnlich. Sieht man einmal von der Schulter bei 100 K ab, so gibt es im Wesentlichen nur einen allerdings auffälligen Unterschied in der Form der Anomalie bei T_c . Während BCS-Supraleiter an dieser Stelle einen scharfen Sprung $\Delta C/T_c$ aufweisen, tritt bei Cuprat-Supraleitern ein spitzes Maximum auf, dessen Ausläufer sich über einen mehr oder weniger großen Temperaturbereich erstrecken. Dieses Phänomen beruht auf der geringen Kohärenzlänge der supraleitenden Elektronen ($\xi \sim 10 \text{ \AA}$) bzw. deren geringer Teilchenzahl im Kohärenzvolumen, wodurch starke thermische Phasenfluktuationen der supraleitenden Elektronen in einem großen Temperaturbereich um T_c herum möglich werden. Obwohl schon lange bekannt ist, dass thermische Fluktuationen beim S/N-Übergang der Cuprat-Supraleiter eine große Rolle spielen [Ind 88], ist erst durch neuere Analysen der thermischen Ausdehnung klar geworden, dass diese Fluktuationen noch bis zu Temperaturen von $2 T_c$ einen merklichen Beitrag zu thermodynamischen Größen liefern können [Mei 01]. Dieses Ergebnis wird auch durch die hier gezeigten Daten der spezifischen Wärme bestätigt, deren Fluktuationsbeiträge sich z.B. bei $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ anhand von Abb. 16 bis $2 T_c$ verfolgen lassen. Noch besser sind sie in Abb. 24 zu erkennen, wo für verschiedene Sauerstoffgehalte von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ die Differenz $(C_e - \gamma T)/\Delta C$ in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur $t = (T/T_c - 1)$ dargestellt ist.

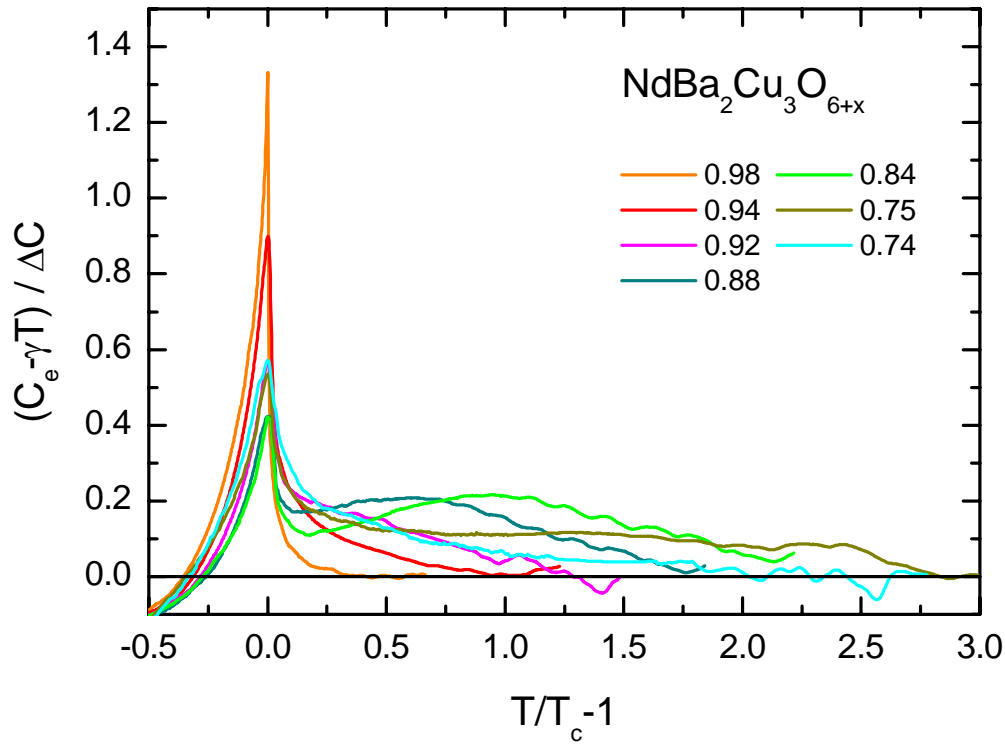


Abbildung 24: normierter Fluktuationsbeitrag zur spezifischen Wärme von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

Die Division durch den Molekularfeld-Sprung ΔC , dessen Bestimmung in Kapitel 4.2.2 besprochen wird, dient lediglich dazu, die Maxima bei T_c besser einander anzugleichen und dadurch das unterschiedliche Abklingen des Fluktuationsbeitrags zur spezifischen Wärme $C_{\text{fl}} = C_e - \gamma T$ deutlicher sichtbar zu machen. Aus dem Verhalten des Fluktuationsbeitrags bei Temperaturen, für die $C_{\text{fl}} \ll \Delta C$ ist (gaußsche Fluktuationen), kann mit Hilfe der Ginzburg-Landau-Theorie die Kohärenzlänge ξ (bei $T = 0$) abgeschätzt werden. Dies geschieht über die nachfolgende Formel:

$$C_{\text{fl}} = \frac{k_B}{8\pi\xi^3} t^{-1/2}. \quad (14)$$

Um die (mittlere) Kohärenzlänge zu bestimmen, muss C_{fl} nun so gewählt werden, dass es der Bedingung $C_{\text{fl}} \ll \Delta C$ genügt, jedoch gleichzeitig nicht so klein ist, da sich Fehler im $C_e(T)$ -Verlauf stark bemerkbar machen. Deshalb wird im Folgenden für C_{fl} der Wert $0.1 \gamma T_c^{(\text{MF})}$ verwendet, wobei die Bestimmung der Molekularfeld-Übergangstemperatur $T_c^{(\text{MF})}$ in Kapitel 4.2.2 erläutert wird. Die zum obigen Wert von C_{fl} gehörende reduzierte Temperatur wird mit t_{fl} bezeichnet. Die Ergebnisse für t_{fl} und ξ sind in den Abb. 25 bis 27 in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt dargestellt. Da jedoch nicht der Sauerstoffgehalt, sondern die Löcherkonzentration n_{Ebene} die physikalisch sinnvolle Größe ist, werden die Ergebnisse für t_{fl} und ξ erst in Kapitel 5.2, nachdem ihre Abhängigkeit von n_{Ebene} bekannt ist, im Zusammenhang mit den anderen ermittelten Größen besprochen.

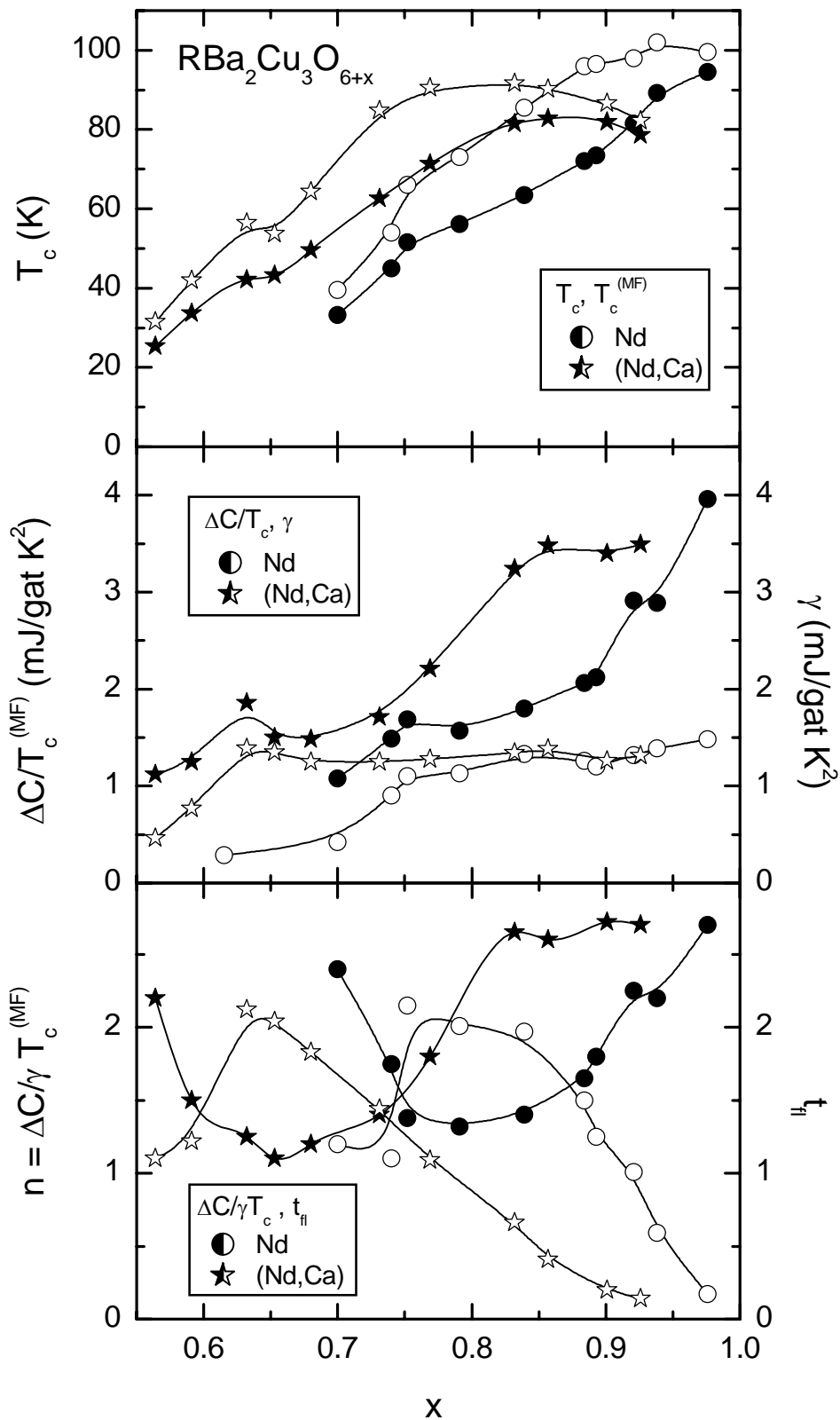


Abbildung 25: Übergangstemperatur T_c , Sprung $\Delta C/T_c^{(MF)}$, Sommerfeld-Parameter γ und Exponent n der spezifischen Wärme sowie die Breite des Fluktuationsbereichs t_{fl} für die Verbindungen $NdBa_2Cu_3O_{6+x}$ und $Nd_{0.88}Ca_{0.12}Ba_2Cu_3O_{6+x}$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt x

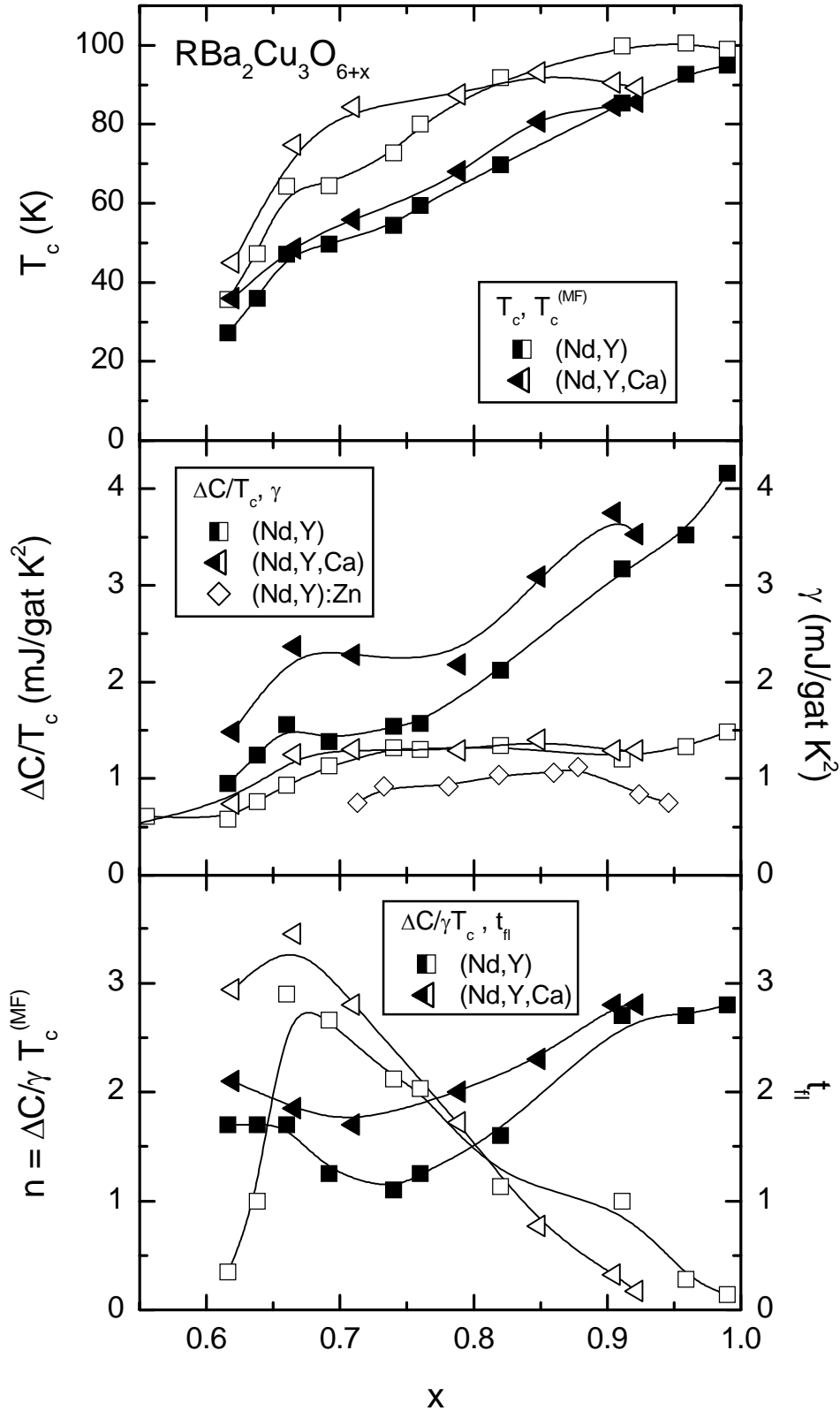


Abbildung 26: Übergangstemperatur T_c , Sprung $\Delta C/T_c^{(MF)}$, Sommerfeld-Parameter γ und Exponent n der spezifischen Wärme sowie die Breite des Fluktuationsbereichs t_{fl} für die Verbindungen $(\text{Nd,Y})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und $(\text{Nd,Y})_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt x ; der Sommerfeld-Parameter von $(\text{Nd,Y})\text{Ba}_2(\text{Cu,Zn})_3\text{O}_{6+x}$ ist ebenfalls eingezeichnet

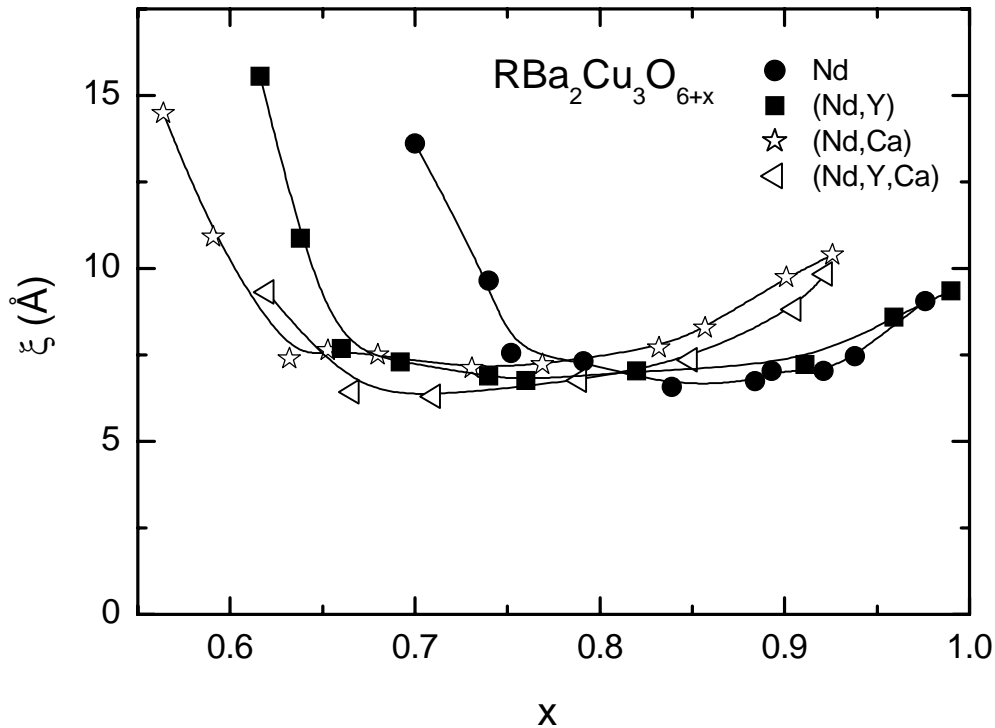


Abbildung 27: Abhängigkeit der Kohärenzlänge ξ vom Sauerstoffgehalt x

Außer dem bisher betrachteten Bereich der gaußschen Fluktuationen ($C_{fl} \ll \Delta C$) lässt sich auch der Bereich kritischer (thermischer) Fluktuationen ($C_{fl} \sim \Delta C$) nutzen, um gewisse Aussagen über die Systemeigenschaften zu erhalten. Dabei ist von entscheidender Bedeutung, dass die Korrelationslänge (Kohärenzlänge) bei Annäherung an T_c divergiert und somit im Falle einer kurzreichweitigen Wechselwirkung das Verhalten physikalischer Größen allein durch die Dimensionalität des Systems (d) und des Ordnungsparameters (D) bestimmt wird. Die Temperaturabhängigkeit einer makroskopischen physikalischen Größe A lässt sich in diesem Bereich durch ein Potenzgesetz beschreiben:

$$A = A_0 + \frac{A_1}{\varphi} |t|^{-\varphi}, \quad (15)$$

wobei der kritische Exponent φ nur noch von den Dimensionalitäten d und D abhängt (Universalitätshypothese [Gri 70]). Je nach der betrachteten Größe A wählt man für den dazugehörigen kritischen Exponenten ein spezielles Symbol, wie z.B. α im Falle der spezifischen Wärme. Bei den hier betrachteten Cuprat-Supraleitern kommen für die Dimensionalitäten des Systems nur die Werte $d = 2$ oder 3 in Betracht. Welcher der beiden zutrifft, hängt davon ab, wie gut die CuO_2 -Ebenen in c -Richtung aneinander gekoppelt sind. Aufgrund der Komplexwertigkeit der Supraleiter-Wellenfunktion muss D mindestens gleich 2 sein, wobei andererseits auch keine Veranlassung dazu besteht, die Dimensionalität des Ordnungsparameters größer anzunehmen. Deshalb erwartet man für

die spezifische Wärme der Leitungselektronen einen kritischen Exponenten α , der mit demjenigen des 2dXY- oder 3dXY-Modells übereinstimmt. Für Letzteres liefern Berechnungen sowie experimentelle Ergebnisse an ^4He im Bereich des λ -Punktes den Wert $\alpha \approx 0$ [Lip 96]. Damit lässt sich die spezifische Wärme, wie einfache mathematische Überlegungen für den Fall $\alpha \rightarrow 0$ zeigen, durch ein logarithmisches Verhalten $C = C_0 + C_1 \ln|t|$ beschreiben. Anders liegen die Verhältnisse beim 2dXY-Modell, wo ein endliches Maximum in der spezifischen Wärme bei $T_{\max} = 1.02 J/k_B$ beobachtet wird, während Suszeptibilität und Korrelationslänge bei der niedrigeren Temperatur von $T_c = 0.89 J/k_B$ divergieren [Tob 79]. Dabei bezeichnet J die Kopplungsstärke (Austauschenergie) zwischen nächst-benachbarten Spins in den Spingitter-Modellen, welche den Berechnungen zugrunde liegen. Schon die Diskrepanz von 14 % zwischen T_{\max} und T_c lässt das 2dXY-Modell als ungeeignet zur Beschreibung des kritischen Verhaltens der spezifischen Wärme von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ erscheinen. Vergleicht man z.B. die aus Suszeptibilitätsmessungen gewonnenen T_c -Werte von Proben der Züchtung WAX 133 [Wei 99] mit denen, die für Proben der gleichen Züchtung aus dem Verlauf der spezifischen Wärme ermittelt wurden, so weichen diese bei vergleichbarem Sauerstoffgehalt nie mehr als 5 % voneinander ab. Unter Berücksichtigung statistischer Schwankungen sind die Unterschiede sogar kleiner als 2 %. Die T_c -Werte, über die sich dieser Vergleich erstreckt, reichen von 48 K bis 95 K. Ein weiterer Grund, der gegen das 2dXY-Modell spricht, liegt im endlichen Wert, der sich für das Maximum der spezifischen Wärme (Endlichkeit folgt aus $T_c \neq T_{\max}$) ergibt, während bei $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (zumindest im Falle optimaler Dotierung) die Anomalie in der spezifischen Wärme eher die Form einer Singularität hat. Auch tritt in diesem Modell keine langreichweitige Ordnung der Spins auf.

Um zu untersuchen, ob sich das 2dXY-Modell so modifizieren lässt, dass es sich zur Beschreibung des kritischen Verhaltens von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ eignet, wurden in dieser Arbeit Monte Carlo-Simulationen der spezifischen Wärme des 2dXY-Modells, basierend auf einem quadratischen Spingitter mit Nächster-Nachbar-Wechselwirkung J , für zwei verschiedene Fälle durchgeführt. Für Temperaturen fern des Maximums wurden 400×400 Spins, in der Nähe des Maximums 1000×1000 bzw. 2500×2500 Spins verwendet. Die Ergebnisse sind in Abb. 28 dargestellt. Im klassischen Fall, d.h. bei Verwendung von Spins, die in jede Richtung der xy -Ebene zeigen können, ergibt sich der im ersten Bild gezeigte $C(T)$ -Verlauf mit einem Maximum bei $1.05 J/k_B$. Zum Vergleich sind die von Tobochnik und Chester ebenfalls mit der Methode der Monte Carlo-Simulation gewonnenen Ergebnisse [Tob 79] eingezeichnet. Sie stimmen sehr gut mit den hier gewonnenen Ergebnissen überein. Das zweite Bild zeigt den $C(T)$ -Verlauf, wie er sich ergibt, wenn man statt beliebiger Spineinstellungen in der xy -Ebene nur diejenigen parallel sowie antiparallel zur x - und y -Achse (also 4 Einstellungen) zulässt. Jetzt tritt eine singularitätsförmige Anomalie in der spezifischen Wärme bei der etwas höheren Temperatur von $1.13 J/k_B$ sowie langreichweitige Ordnung der Spins auf (die fast bei derselben Temperatur einsetzt). Diese Anomalie zeigt eine in guter Näherung logarithmische Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur, was bedeutet, dass sich das diskrete 2dXY-Modell in dieser Hinsicht praktisch nicht vom 3dXY-Modell unterscheidet.

Abbildung 29 zeigt noch einmal die Fluktuationsbeiträge der spezifischen Wärme von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, diesmal über einer logarithmischen Skala der reduzierten Temperatur aufgetragen. Offensichtlich zeigen alle Kurven in einem gewissen Bereich um $t \approx 0.08$ ein

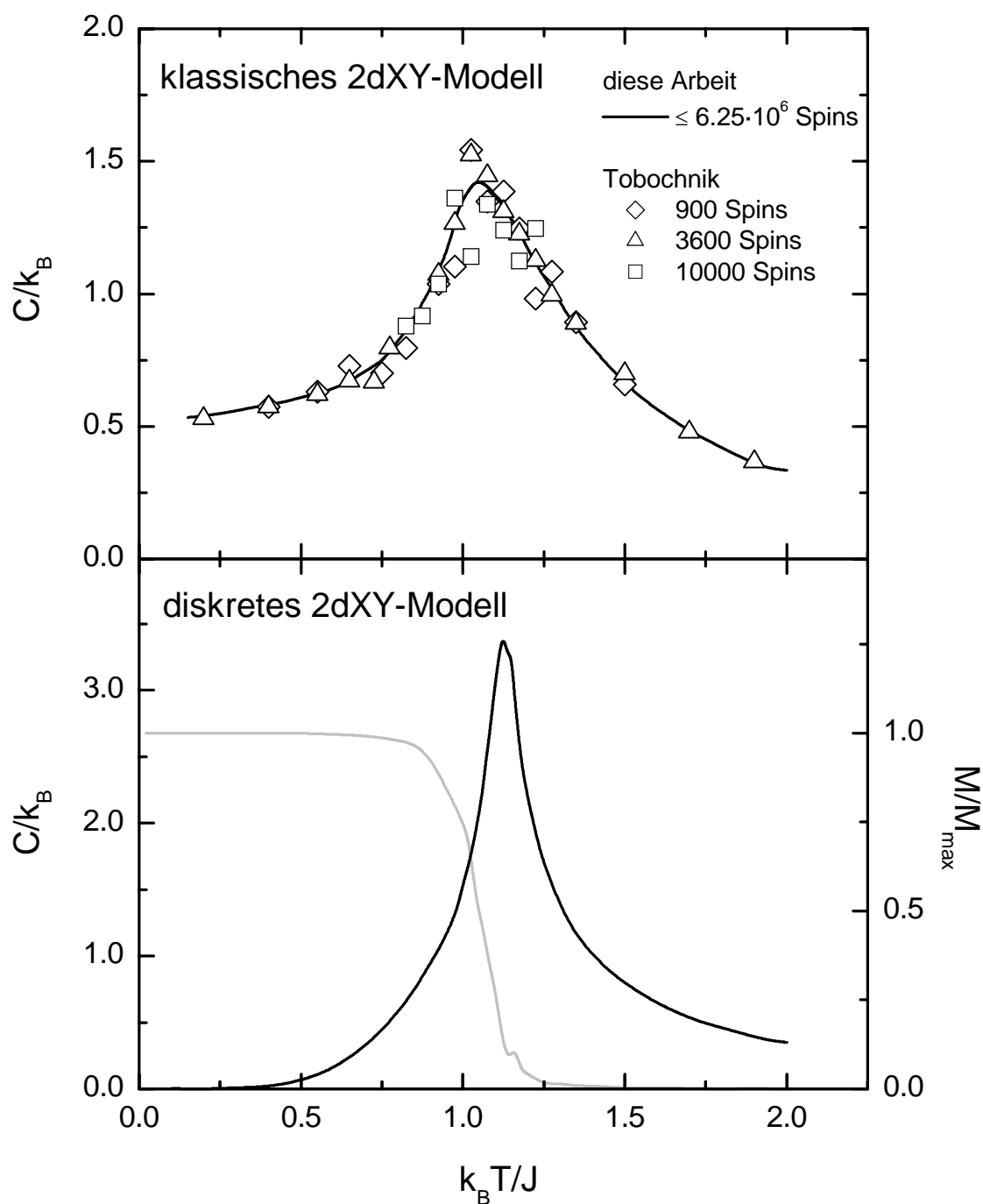


Abbildung 28: spezifische Wärme des 2dXY-Modells für unterschiedliche Spin-Einstellungsmöglichkeiten ($\vartheta =$ Winkel zwischen Spin und x -Achse); oben: $0 \leq \vartheta \leq 360^\circ$, unten: $\vartheta = n \cdot 90^\circ$ ($n = 0, 1, 2, 3$); die graue Kurve stellt die Magnetisierung, normiert auf ihren Maximalwert (alle Spins parallel), dar

logarithmisches Verhalten, wobei dieses für die Sauerstoffgehalte $x \geq 0.94$ und $x \leq 0.75$ besonders ausgeprägt ist. Bei mittleren Dotierungen gibt es offensichtlich Abweichungen, die von der bereits bekannten breiten Schulter um 100 K herum verursacht werden. Auf sie wird in Kapitel 5.2 noch eingegangen. Für die Abweichungen nahe T_c kommen

eigentlich nur zwei Ursachen in Frage, nämlich eine Störstellenkonzentration, welche das Divergieren der Kohärenzlänge entsprechend stark unterdrückt, oder kleinere Inhomogenitäten in der Dichte der Sauerstoffionen in den CuO-Ketten, welche zu einer T_c -Verteilung führen. Wie Abb. 29 zeigt, wird das Verhalten der spezifischen Wärme von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ in der Nähe des S/N-Übergangs gut durch das 3dXY-Modell beschrieben. Hingegen ergibt sich, wie man unter Hinzunahme von Abb. 28 erkennt, eine Übereinstimmung mit dem 2dXY-Modell nur dann, wenn lediglich eine diskrete Menge von Spineinstellungen (Phasendifferenzen) zugelassen wird. Da bisher nicht zu erkennen ist, wie eine derartige Einschränkung bei den Cuprat-Supraleitern zustande kommen könnte, wird hier das 3dXY-Modell bevorzugt. Die Schichtstruktur und die starke Anisotropie in vielen Größen (Kohärenzlänge, magnetische Eindringtiefe, kritische Magnetfeldstärke, elektrischer Widerstand) der Cuprat-Supraleiter legen es nahe, statt des isotropen ein anisotropes 3dXY-Modell zu verwenden. In Referenz [Jan 90] findet man für ein solches Modell die berechneten Ergebnisse der spezifischen Wärme für verschiedene Werte des Anisotropieparameters J_z/J_{xy} (J_z, J_{xy} : Kopplung der Spins in c - bzw a - und b -Richtung). Außerdem wird gezeigt, dass kritische Temperatur T_c und Temperatur des Maximums in der spezifischen Wärme T_{\max} für Werte $J_z/J_{xy} > 0.2$ praktisch gleich sind, so dass sich hieraus kein Widerspruch zu den bisher erwähnten experimentellen Beobachtungen ergibt. Trägt man die spezifische Wärme für die Fälle mit $J_z/J_{xy} \geq 0.4$ logarithmisch über der reduzierten Temperatur auf, so zeigt sich stets ein in guter Näherung geradliniger Verlauf der Kurve im Diagramm. Es lässt sich also aus einer Proportionalität der spezifischen Wärme zu $\ln t$ noch nicht auf die Stärke der Anisotropie des betrachteten Systems schließen. In jedem Fall jedoch liefert das 3dXY-Modell eine gute Beschreibung des Fluktuationsbeitrags der spezifischen Wärme von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

Da für Phasenübergänge 2. Ordnung unter der Annahme einer zylindrischen Entropiefläche die Relation $C_p = (dT_c/dp)^{-1}T_c\beta + \text{konst}$ gilt [Pip 66], sollte die thermische Ausdehnung β dasselbe kritische Verhalten aufweisen wie die spezifische Wärme. Die Autoren von Referenz [Mei 01] haben deshalb ihre Messergebnisse der thermischen Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ mit den Ergebnissen ihrer Monte Carlo-Simulationen der spezifischen Wärme des anisotropen 3dXY-Modells verglichen. Sie erhalten eine gute Übereinstimmung, wenn sie im Falle optimaler Dotierung ($x = 0.93$) $J_z/J_{xy} = 1$, und beim niedrigsten untersuchten Sauerstoffgehalt ($x = 0.81$) $J_z/J_{xy} = 0.004$ verwenden. Das Fluktuationsverhalten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ scheint sich mit abnehmender Dotierung deutlich von demjenigen von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ zu unterscheiden, wie sich anhand der Messdaten von Proben mit vergleichbarem Verhältnis $T_c/T_{c,\max}$ leicht feststellen lässt. Ob es sich dabei um einen echten Unterschied zwischen den Systemen handelt oder lediglich um den Vergleich zweier Größen, die unterschiedliche Eigenschaften desselben Systems widerspiegeln, ist noch offen. Diese Aussage bezieht sich darauf, dass in [Mei 01] streng genommen anstelle von β die Differenz zwischen den thermischen Ausdehnungen in b - und a -Richtung abzüglich eines skalierbaren Untergrundes verwendet wird. Damit wäre aufgrund der starken Anisotropie des Materials auch denkbar, dass hier ein anderes Fluktuationsverhalten abgetastet wird, als bei Verwendung der über alle drei Raumesrichtungen mittelnden Größe β bzw. der spezifischen Wärme.

Es bleibt festzuhalten, dass das hier beobachtete Verhalten der spezifischen Wärme von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ verträglich mit dem anisotropen 3dXY-Modell ist. Berücksichtigt man ferner die Ergebnisse von Referenz [Jan 90], so folgt aus der Gleichheit der über die

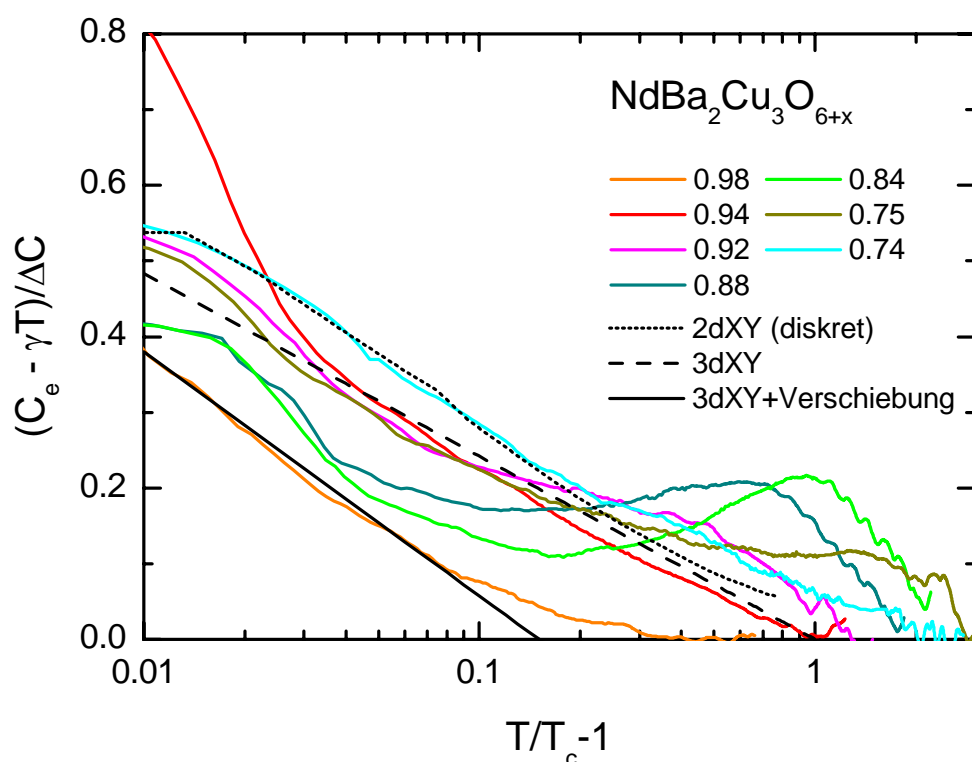


Abbildung 29: normierter Fluktuationsbeitrag der spezifischen Wärme von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, aufgetragen über einer logarithmischen Skala der reduzierten Temperatur

spezifische Wärme und die Suszeptibilität bestimmten T_c -Werte, dass zumindest im unterdotierten Bereich zwischen $T_{c,\max}/2$ und $T_{c,\max}$ der Anisotropieparameter J_z/J_{xy} stets größer als 0.2 ist.

4.2.2. Konstruktion eines Molekularfeld-Sprungs

Obwohl die Cuprat-Supraleiter wegen der starken thermischen Fluktuationen bei T_c keinen Molekularfeld-Sprung in der spezifischen Wärme aufweisen, ist es sinnvoll bei ihnen eine derartige Größe zu konstruieren, um Aufschluß über die Kopplungsstärke der Supraleitung zu erhalten. Dazu passt man C_e/T in einem Bereich unterhalb von T_c , in dem der Fluktuationsbeitrag C_{fl} gering sind, durch eine Potenzfunktion aT^n an und behält deren Verlauf bis zu einer Temperatur $T_c^{(\text{MF})}$ bei. Dort macht die konstruierte Kurve einen Sprung $\Delta C/T_c^{(\text{MF})}$ und verläuft von nun an bei dem konstanten Wert γ , welcher dem bereits definierten Grenzwert von C_e/T bei hohen Temperaturen entspricht. Die Übergangstemperatur $T_c^{(\text{MF})}$ wird dabei so gewählt, dass der konstruierte $C_e(T)/T$ -Verlauf bei hohen Temperaturen, wo der Fluktuationsbeitrag im Supraleiter vernachlässigbar ist, in der Entropie mit Letzterem übereinstimmt. In Abb. 11 (Kapitel 4.1.4) ist ein solcher $C_e(T)/T$ -Verlauf dargestellt (gepunktete Kurve). Die Verwendung einer Potenzfunktion zur Beschreibung von C_e/T wird sowohl durch ihre einfache mathematische Form bei gleichzeitig guter Zweckerfüllung gerechtfertigt, als auch durch das Zweiflüssigkeitsmodell von Gorter und Casimir nahegelegt. Die Anpassung von C_e/T mit der Potenzfunktion muss in einem Bereich erfolgen, in dem der Fluktuationsbeitrag gering

ist. In erster Näherung kann man annehmen, dass der Bereich, in dem Fluktuationen von Bedeutung sind, symmetrisch um T_c herum liegt, womit er vollständig beschrieben ist, da seine Reichweite nach oben bereits feststeht (siehe Bestimmung von t_{fl} in Kapitel 4.2.1). Diese Näherung macht jedoch spätestens dann keinen Sinn mehr, wenn sich der Fluktuationbereich nach oben bis $2 T_c$ erstreckt, da er dann gemäß dieser Näherung nach unten bis $T = 0$ reicht. Um der asymmetrischen Form des Fluktuationbereiches Rechnung zu tragen, wurde die Annahme gemacht, dass er sich bis zu derjenigen Temperatur unterhalb von T_c erstreckt, bei der C_e/T den Wert γ erreicht. Das ist immer bei etwa $0.7T_c$ der Fall, so dass der $C_e(T)/T$ -Verlauf unterhalb von dieser Temperatur angepasst werden sollte. Allerdings ist dieser Bereich stark von den Unsicherheiten betroffen, die sich im steilen Ast des abgezogenen Phononenbeitrags $\delta C_{\text{ph}}(x, T)/T$ unterhalb von 40 K ergeben. Deshalb wurde die Anpassung im Bereich von $0.6T_c$ bis $0.8T_c$ vorgenommen, wobei sich gezeigt hat, dass die resultierende Potenzfunktion den $C_e(T)/T$ -Verlauf stets auch unterhalb von $0.7T_c$ gut beschreibt. Die Ergebnisse für $\Delta C/T_c^{(\text{MF})}$ sowie den Exponenten n sind in den Abb. 25 und 26 dargestellt. Aus den Konstruktionsbedingungen für $\Delta C/T_c^{(\text{MF})}$ folgt in einfacher Weise die Beziehung $n = \Delta C/\gamma T_c^{(\text{MF})}$, wobei letztere Größe mit der Kopplungsstärke λ anwächst und somit ein Maß für diese darstellt.

Auffällig an den Abb. 25 bis 27 ist, dass jede der darin dargestellten Größen einen für alle Systeme fast gleichen Verlauf zeigt, wenn man einmal von Verschiebungen längs der Abszisse absieht. Das liegt daran, dass der entscheidende Dotierungsparameter nicht der Sauerstoffgehalt ist, sondern die Löcherkonzentration n_{Ebene} in den CuO_2 -Ebenen. Die zwei am häufigsten genutzten Methoden um n_{Ebene} zu variieren sind Änderungen in der Zahl der Sauerstoffatome zwischen den $\text{Cu}(1)$ -Plätzen sowie die Substitution von R^{3+} -Ionen durch Ca^{2+} -Ionen. Im ersten Fall entziehen die eingebauten Sauerstoffatome den sie umgebenden Kupfer- und Sauerstoffionen Elektronen, wodurch auch Löcher in den CuO_2 -Ebenen entstehen. Im zweiten Fall werden die Elektronen von den Ca^{2+} -Ionen aufgenommen, wodurch praktisch nur Löcher in den CuO_2 -Ebenen entstehen [Mer 98]. Damit wird aber ein geringerer Sauerstoffgehalt notwendig, um denselben n_{Ebene} -Wert zu erreichen, als dies bei Proben ohne Calcium-Dotierung der Fall ist. Als Folge davon verschieben sich die Verläufe der hier gezeigten Größen zu niedrigeren Sauerstoffgehalten. Diese Überlegung genügt, um zu verdeutlichen, wie wichtig eine möglichst genaue Kenntnis der Ladungsträgerverteilung in der Elementarzelle und insbesondere der Löcherkonzentration in den CuO_2 -Ebenen ist. Im nächsten Kapitel wird deshalb die Bindungswalenz-Summen-Methode vorgestellt, die auch hier genutzt wurde, um die Ladungsträgerverteilung zu ermitteln. Die bereits bestimmten Messgrößen werden anschließend in Abhängigkeit der Löcherkonzentration n_{Ebene} dargestellt und interpretiert.

5. Zum universellen Phasendiagramm der Cuprat-Supraleiter

Da die Supraleitung der Cuprate abgesehen von einem eventuellen CuO-Kettenbeitrag ausschließlich in den CuO₂-Ebenen stattfindet, ist es für ein Verständnis dieser Materialien besonders wichtig zu wissen, wie die supraleitenden Eigenschaften von der Löcherkonzentration n_{Ebene} in den CuO₂-Ebenen abhängen. Dabei wird im Allgemeinen angenommen, dass diese Abhängigkeit für alle Cuprat-Supraleiter dieselbe ist, was jedoch keineswegs der Realität zu entsprechen braucht. So könnte z.B. abhängig vom Material ein Teil der Löcher in den CuO₂-Ebenen lokalisiert sein und somit nicht an der Supraleitung teilnehmen, was zu Abweichungen von einer derartigen Universalität führen würde. Ferner werden in Materialien wie den RBa₂Cu₃O_{6+x}-Verbindungen aufgrund eines Proximity-Effekts auch Löcher in der BaO-Schicht und den CuO-Ketten an der Supraleitung teilnehmen und damit gleichfalls eine allgemeingültige Relation verkomplizieren. Diese Möglichkeiten ändern jedoch nichts daran, dass Kenntnisse über die Löcherverteilung in der Elementarzelle wichtig sind (siehe auch Kapitel 4.2).

5.1. Die Methode der Bindungswalenz-Summen

Es gibt mehrere Methoden, mit denen man die Ladungsträgerverteilung in einer Elementarzelle ermitteln kann. Für diejenigen Cuprat-Supraleiter, die neben den CuO₂-Ebenen keine weitere löcherhaltige Struktur aufweisen (z.B. La_{2-x}Sr_xCuO₄), ist die Berechnung meist einfach (bei La_{2-x}Sr_xCuO₄: $n_{\text{Ebene}} = x$). Bei den RBa₂Cu₃O_{6+x}-Verbindungen liegt jedoch aufgrund der CuO-Ketten eine schwierigere Situation vor, so dass andere Verfahren gewählt werden müssen. Diese erfordern jedoch eine genaue Berücksichtigung der Bindungen zwischen den Gitterbausteinen, was zu einer starken Erhöhung des Rechenaufwands führen kann. Insbesondere hat man es bei den Cuprat-Supraleitern mit zwei Arten von Bindungen zu tun, nämlich kovalenten und ionischen. In der antiferromagnetischen Phase ist das Material isolierend und die Ladungen sind lokalisiert. Daher scheint das Modell eines Ionenkristalls angemessen zu sein. Mit wachsender Löcherkonzentration verschwindet jedoch der Antiferromagnetismus und zumindest die Ladungsträger der CuO₂-Ebenen erlangen Beweglichkeit. Damit erhält die Verbindung einen gewissen metallischen Charakter. Die Ursache für dieses wechselhafte Verhalten liegt offensichtlich in den CuO-Bindungen, die sich aufgrund ihrer kovalenten Eigenschaften je nach Dotierung mehr ionisch oder mehr metallisch verhalten können. Da der metallische Charakter jedoch mit wachsender Dotierung ständig zunimmt, scheint zumindest für den supraleitenden Bereich ein metallisches Modell zur Bestimmung der Ladungsträgerverteilung besser geeignet. Andererseits weisen Nd³⁺ und Ba²⁺ keine kovalenten Bindungen zu ihren Nachbarn auf und auch die Ladungen der CuO-Ketten scheinen über einen großen Dotierungsbereich lokalisiert zu sein. Entscheidend für die Wahl eines bestimmten Berechnungsverfahrens war hier deshalb die Einfachheit seiner Durchführung, was zur Verwendung der Methode der Bindungswalenz-Summen führte. Dieser Methode liegt zwar ein Ionenmodell zugrunde, sie hat sich jedoch auch bei vielen kovalenten Bindungen bewährt.

Die zwei im Folgenden beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der Ladungsträgerverteilung basieren auf chemischen Valenzmodellen. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie jedem Atom der Verbindung eine bestimmte Valenz V zuweisen,

welche dann als dessen Ladung $Q = eV$ interpretiert werden kann. Da viele Elemente, je nachdem in welcher Verbindung sie vorliegen, mit unterschiedlichen Valenzen auftreten können, bedarf es gewisser Regeln, um die Valenz des Atoms aus seiner Position in der Verbindung berechnen zu können. Dabei hat die Erfahrung gezeigt, dass die Valenz eines Atoms (bzw. Ions) im Wesentlichen durch die Art und Anzahl der benachbarten Atome (bzw. Ionen) bestimmt ist. Diese Erkenntnis führt zur Bindungswalenz-Summen-Methode (BVS-Methode), bei der die Valenz V_i eines Ions i durch die Summe seiner Bindungswalenzen s_{ij} mit den nächsten Nachbarionen j , welche ein umgekehrtes Ladungsvorzeichen haben, berechnet wird:

$$V_i = \pm \sum_{\langle j \rangle} s_{ij} . \quad (16)$$

Das Plus- bzw. Minuszeichen gilt, je nachdem ob i ein Kation oder ein Anion ist. Es versteht sich, dass $s_{ij} = s_{ji}$ gelten muss, da der Ladungstransfer zwischen i und j auf beiden Ionen die betragsmäßig gleiche Ladungsänderung hervorruft, und s_{ij} (bzw. s_{ji}) gerade den Betrag der Ladungsänderung angibt. Obiger Ansatz geht auf eine Idee von L. Pauling aus dem Jahr 1929 zurück, in der er für die Bindung eines Kations mit formaler Valenz z , welches von N (gleichen) Anionen umgeben ist, eine Bindungsstärke s (Bindungswalenz) gemäß

$$s = \frac{z}{N} \quad (17)$$

definierte. Von dieser Größe erwartet man, dass sie umso höhere Werte aufweist, je kleiner die Bindungslänge ist. Verallgemeinert man Gleichung (17) derart, dass auch Anionen als Zentralionen zugelassen werden, und unterschiedliche nächste Nachbarn (aber mit zum Zentralion entgegengesetzten Ladungsvorzeichen) gleichzeitig auftreten dürfen, so erhält man offensichtlich Gleichung (16). Kennt man jetzt noch für jede Bindungswalenz s_{ij} deren Abhängigkeit vom Abstand d_{ij} zwischen den Ionen i und j , so ließen sich, da die d_{ij} meist gut zu bestimmen sind, die Ladungen der Ionen berechnen. Für diese Abhängigkeit haben I. D. Brown und D. Altermatt empirisch folgende Formel gefunden [Bro 85]:

$$s_{ij} = \exp\left(\frac{R_{ij}^0 - d_{ij}}{0.37 \text{ \AA}}\right). \quad (18)$$

Dabei ist R_{ij}^0 eine für die Ionen i und j typische Konstante, deren Werte in [Bro 85] für 141 verschiedene Bindungen angegeben sind (Standardfehler $\delta R_{ij}^0 \leq 0.01 \text{ \AA}$). Obige Formel gilt allerdings nur dann, wenn die Bindung unter keiner inneren Spannung steht, d.h. wenn die Kraft \mathbf{F}_{ij} , welche das Ion i vom Ion j erfährt, null ist. Dies stellt eine härtere Bedingung dar als die Forderung $\sum_{\langle j \rangle} \mathbf{F}_{ij} = 0$, welche für ein ruhendes Teilchen notwendigerweise gilt und offensichtlich $\mathbf{F}_{ij} \neq 0$ zulässt. Treten nun Spannungen auf, so weichen die tatsächlichen Abstände d_{ij} von denen des kräftefreien Falles (d_{ij}^0) ab, wodurch sich aber die Ladungen der Ionen nicht ändern. Dann dürfen sich jedoch auch die

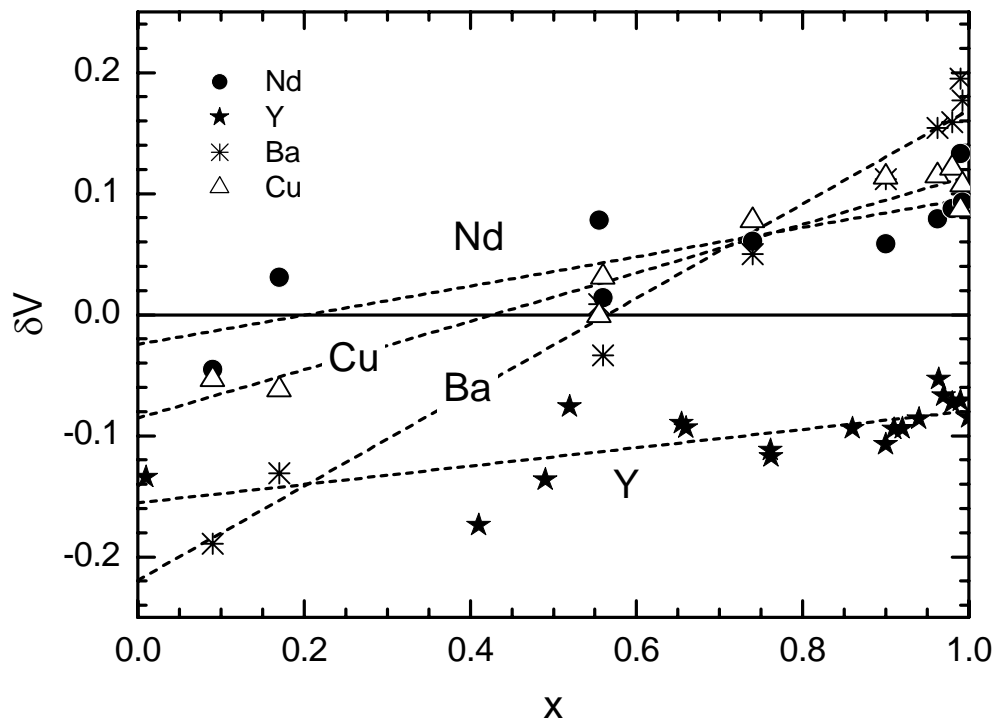


Abbildung 30: Abweichung der berechneten Valenz von der tatsächlichen Valenz für die Kationen in $(\text{Nd}, \text{Y})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und das Yttrium-Ion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt

Bindungswalenzen nicht ändern, da ihre Summen ja mit den Ionenladungen übereinstimmen sollen. Das kann in Gleichung (18) nur berücksichtigt werden, wenn man dort d_{ij} durch d_{ij}^0 ersetzt, oder anders gesagt d_{ij} um $\Delta d_{ij} = d_{ij}^0 - d_{ij}$ korrigiert. Eine derartige Ermittlung der Spannungskorrektur kann sehr schwierig sein, so dass die Wahl einer einfacheren, der vorliegenden Kristallstruktur angepassten Methode zur Bestimmung der Spannungskorrektur unter Umständen günstiger ist, auch wenn es sich dabei nur um ein Näherungsverfahren handelt. Dass Spannungskorrekturen in $\text{RBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen von Bedeutung sind, haben erstmals die BVS-Analysen von Brown an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ gezeigt [Bro 89, Bro 91]. Im Wesentlichen liegt das an den Ba^{2+} -Ionen, welche bei $x=0$ zu klein und bei $x=1$ zu groß für den sie umgebenden $\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Käfig sind. Ein ähnliches Problem kann es auch beim R^{3+} -Ion und dem entsprechenden Cu_2O_4 -Käfig geben, wobei natürlich der Radius des R^{3+} -Ions eine entscheidende Rolle spielt. So ergeben die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten BVS-Analysen, dass die Abweichungen der berechneten Valenz von der tatsächlichen Valenz für Y^{3+} in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ im Allgemeinen größer ausfallen, als für Nd^{3+} in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (Abb. 30).

Die hier für die BVS-Analysen benötigten Strukturdaten wurden von P. Schweiß mit der Methode der elastischen Neutronenstreuung gewonnen und für eine Auswertung freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Bei der BVS-Analyse von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ nutzt Brown die Kenntnis der Valenzen von Barium und Neodym (+2 bzw. +3), um die Berechnung der Ladungsträgerverteilung zu vereinfachen. Setzt man nämlich außerdem die Valenz von Sauerstoff gleich -2 , so sind Berechnungen der Bindungswalenzen

zwischen diesen drei Ionensorten nicht mehr notwendig, und es müssen nur noch die Bindungswalenzen zwischen den Cu^{z+} - ($1 \leq z \leq 3$) und den O^{2-} - Ionen bestimmt werden. Dabei wurde offensichtlich angenommen, dass die Löcher auf den Kupfer-Plätzen sitzen, was im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen steht [Tra 87, She 87]. Wie jedoch weiter unten noch gezeigt wird, sind die Berechnungsergebnisse für die Verteilung der Löcher auf die einzelnen Schichten weitgehend unabhängig davon, ob man annimmt, dass die Löcher auf den Kupfer- oder Sauerstoff-Plätzen sitzen. Ist, wie oben beschrieben, eine vorläufige Ladungsträgerverteilung mit Hilfe der Bindungswalenzen zwischen Kupfer- und Sauerstoffionen bestimmt, so zählt man innerhalb einer Elementarzelle die den Barium-, Neodym- und Sauerstoffionen zu ihren Soll-Valenzen fehlenden Valenzdifferenzen zusammen. Für Neodym z.B. beträgt die Valenzdifferenz $\Delta V_{\text{Nd}} = 3$, da das Neodym-Ion eine Soll-Valenz von +3 hat, die vorläufige Valenz jedoch null beträgt, da bisher keine Bindungswalenzen zwischen Neodym und seinen nächsten Nachbarn berücksichtigt wurden. Die einzelnen Valenzdifferenzen ergeben zusammen die gesamte Valenzdifferenz ΔV , die diesen Ionen von außerhalb, d.h. von den Kupfer-Ionen her, übertragen werden muss. Die Ladung ΔV wird den Kupfer-Ionen einer Elementarzelle zu gleichen Teilen entnommen, wodurch die Unterschiede zwischen der Umgebung eines Cu(1)-Ions (CuO-Kette) und der Umgebung eines Cu(2)-Ions (CuO₂-Ebene) vernachlässigt werden. Die Valenzen der Kupfer-Ionen berechnen sich dann zu

$$V_{\text{Cu1}} = 2 \cdot s_{\text{Cu1O1}} + 2x \cdot s_{\text{Cu1O4}} - \frac{1}{3} \Delta V$$

$$V_{\text{Cu2}} = 2 \cdot s_{\text{Cu2O2}} + 2 \cdot s_{\text{Cu2O3}} + s_{\text{Cu2O1}} - \frac{1}{3} \Delta V,$$

wobei $\Delta V = -5 - 2x + 2(x s_{\text{Cu1O4}} + s_{\text{Cu1O1}} + s_{\text{Cu2O1}}) + 4(s_{\text{Cu2O2}} + s_{\text{Cu2O3}})$ ist, und für $R_{\text{Cu}^{z+}\text{O}^{2-}}^0$ die folgenden Werte gelten [Bro 89]: $R_{\text{Cu}^+\text{O}^{2-}}^0 = 1.600 \text{ \AA}$, $R_{\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}}^0 = 1.679 \text{ \AA}$, $R_{\text{Cu}^{3+}\text{O}^{2-}}^0 = 1.730 \text{ \AA}$. Für nicht ganzzahlige Werte von z ist zwischen den obigen R^0 -Werten entsprechend zu interpolieren (hier mittels der Parabel durch diese drei Werte). Da bei der ersten Berechnung der Valenzen die Werte von z noch nicht bekannt sind, müssen diese abgeschätzt werden. Durch mehrfaches Wiederholen dieser Berechnung mit dem aus der jeweils vorherigen Berechnung gewonnenen z -Werten, nähert man sich iterativ den wahren Valenzen der Kupfer-Ionen an. Dabei lassen sich nach eigenen Erfahrungen die Startwerte für z so gut abschätzen, dass schon wenige Iterationen (nicht mehr als fünf) genügen, um Kupfer-Valenzen zu erhalten, die nicht mehr als 0.001 von den dafür verwendeten z -Werten abweichen. In dieser Arbeit wurden durchweg zehn Iterationen verwendet. Durch dieses von Brown verwendete Verfahren ist offensichtlich eine Spannungskorrektur erfolgt, da alle Ionen mit ganzzahligen Soll-Valenzen nun auch über solche verfügen, obwohl sie es nach der direkten Berechnung der Bindungswalenz-Summen nicht tun (Abb. 30). Die Näherung bei dieser Spannungskorrektur besteht darin, dass die Größe ΔV gleichmäßig über alle drei Kupfer-Ionen verteilt wird, obwohl diejenigen der CuO₂-Ebenen nicht zu dem der CuO-Kette strukturell äquivalent sind.

Die Schichtstruktur der $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen legt es nahe, für jede der beiden CuO₂-Ebenen sowie den Bereich der CuO-Ketten eigene Elektronenbänder anzunehmen, die mehr oder weniger stark aneinander koppeln. Ob eine Schicht elektrisch leitend ist, entscheidet die zugehörige Kupfer-Valenz. Für $x = 0$ erwartet man $V_{\text{Cu1}} = 1$ und $V_{\text{Cu2}} = 2$,

da eine geringere Valenz des Cu(2)-Platzes aufgrund seiner hohen Koordination mit Sauerstoff unglaublich erscheint, und eine höhere Valenz wegen der Unmöglichkeit von $V_{\text{Cu1}} < 1$ ausgeschlossen ist. Damit wäre das s-Band der CuO₂-Ebene leer und das d-Band halb gefüllt. Aufgrund der starken antiferromagnetischen Kopplung zwischen den Kupfer-Spins spaltet dieses Band jedoch in ein gefülltes und ein leeres Band auf (Mott-Hubbard-Isolator). Zwischen diesen befindet sich das p-Band des Sauerstoffs, welches wegen der Valenz der Sauerstoffionen von -2 ebenfalls gefüllt ist, so dass sich insgesamt ein antiferromagnetischer, isolierender Grundzustand ergibt. Man spricht in diesem Fall nicht mehr von einem Mott-Hubbard-Isolator, sondern von einem Ladungstransfer-Isolator. Durch das Einbauen von Sauerstoff zwischen die Cu(1)-Ionen entstehen dann die Löcher im p-Band, deren Konzentration aufgrund der bisher verwendeten BVS-Methode durch $n_{\text{Ebene}} = V_{\text{Cu2}} - 2$ gegeben ist. Man störe sich nicht daran, dass die zugrundeliegende Berechnung davon ausgeht, die Löcher befänden sich auf den Cu(2)-Plätzen (Cu³⁺-Löcher). Wie gleich gezeigt wird, ergeben sich nur geringfügig andere $n_{\text{Ebene}}(x)$ -Verläufe, wenn man von Löchern auf den Sauerstoffionen der CuO₂-Ebene ausgeht (O⁻-Löcher). Die $n_{\text{Ebene}}(x)$ -Verläufe für den Fall von Cu³⁺-Löcher sind in Abb. 31 dargestellt. Für die Löcherkonzentration im CuO-Kettenbereich gilt die analoge Gleichung $n_{\text{Kette}} = V_{\text{Cu1}} - 2$ bei entsprechend niedrigem Sauerstoffgehalt nicht mehr, da V_{Cu1} unter den Wert von $+2$ abfällt. Trotzdem wird im Folgenden unter n_{Kette} immer die durch diese Gleichung definierte Größe verstanden. Negative Werte von n_{Kette} geben dann offensichtlich die Zahl der Elektronen im nächsthöher gelegenen Band des CuO-Kettenbereiches an, während die Löcherkonzentration dieses Bandes durch $1 + n_{\text{Kette}}$ gegeben ist.

Wie bereits weiter oben erwähnt, sprechen die experimentellen Ergebnisse gegen die Existenz von Cu³⁺-Ionen [Tra 87, She 87], so dass an ihrer Stelle in Wirklichkeit O⁻-Ionen auftreten. Allerdings werden in den CuO-Ketten, solange noch $V_{\text{Cu1}} \leq 2$ gilt, die dortigen Löcher weiterhin auf den Kupfer-Plätzen sitzen. Erst wenn der Grenzwert von $+2$ erreicht ist, werden die weiteren Löcher nur noch auf die Sauerstoffplätze gehen. Dies schließt natürlich den Apex-Sauerstoff mit ein. Um mit der BVS-Methode auch in diesem Fall die Löcherverteilung berechnen zu können, wurde hier ein von Brown vorgeschlagenes Verfahren [Bro 89] angewandt. Es besteht darin, zunächst die Löcherverteilung unter Annahme von Cu³⁺-Ionen zu berechnen, und dann die Löcher der Kupferplätze in sinnvoller Weise auf die Sauerstoffplätze umzuverteilen. Dabei lässt man sich von der Überlegung leiten, dass die zu großen Valenzen der Kupferionen ihre Ursache nur in zu hohen Werten der Bindungswalenzen mit den benachbarten Sauerstoff-Ionen haben können. Deshalb muss für die betroffene Verbindung der Wert, den die Größe $R_{\text{Cu}^{3+}\text{O}^{2-}}^0$ bei der Berechnung der Bindungswalenzen zwischen Cu³⁺- und O²⁻-Ionen bisher hatte, und der im Folgenden mit R^0 bezeichnet wird, durch einen neuen Wert R^1 ersetzt werden. Offensichtlich ändert sich dadurch jede der betroffenen Bindungswalenzen um einen Faktor $\exp(R^1 - R^0)$, d.h. die überschüssige Ladung auf einem Cu³⁺-Ion wird proportional zu den alten Bindungswalenzen auf die benachbarten Sauerstoff-Ionen umverteilt.

Bevor auf die Ergebnisse der hier durchgeführten BVS-Analysen näher eingegangen wird, soll noch ein alternatives chemisches Valenzmodell vorgestellt werden, da dieses eine gewisse Kontrollmöglichkeit für die BVS-Ergebnisse liefert. Das zu betrachtende Modell wurde von B. W. Veal und A. P. Paulikas vorgeschlagen [Vea 91] und nimmt seinen Ausgangspunkt von der bekannten Ladungsträgerverteilung bei $x = 0$ ($V_{\text{Cu1}} = 1$,

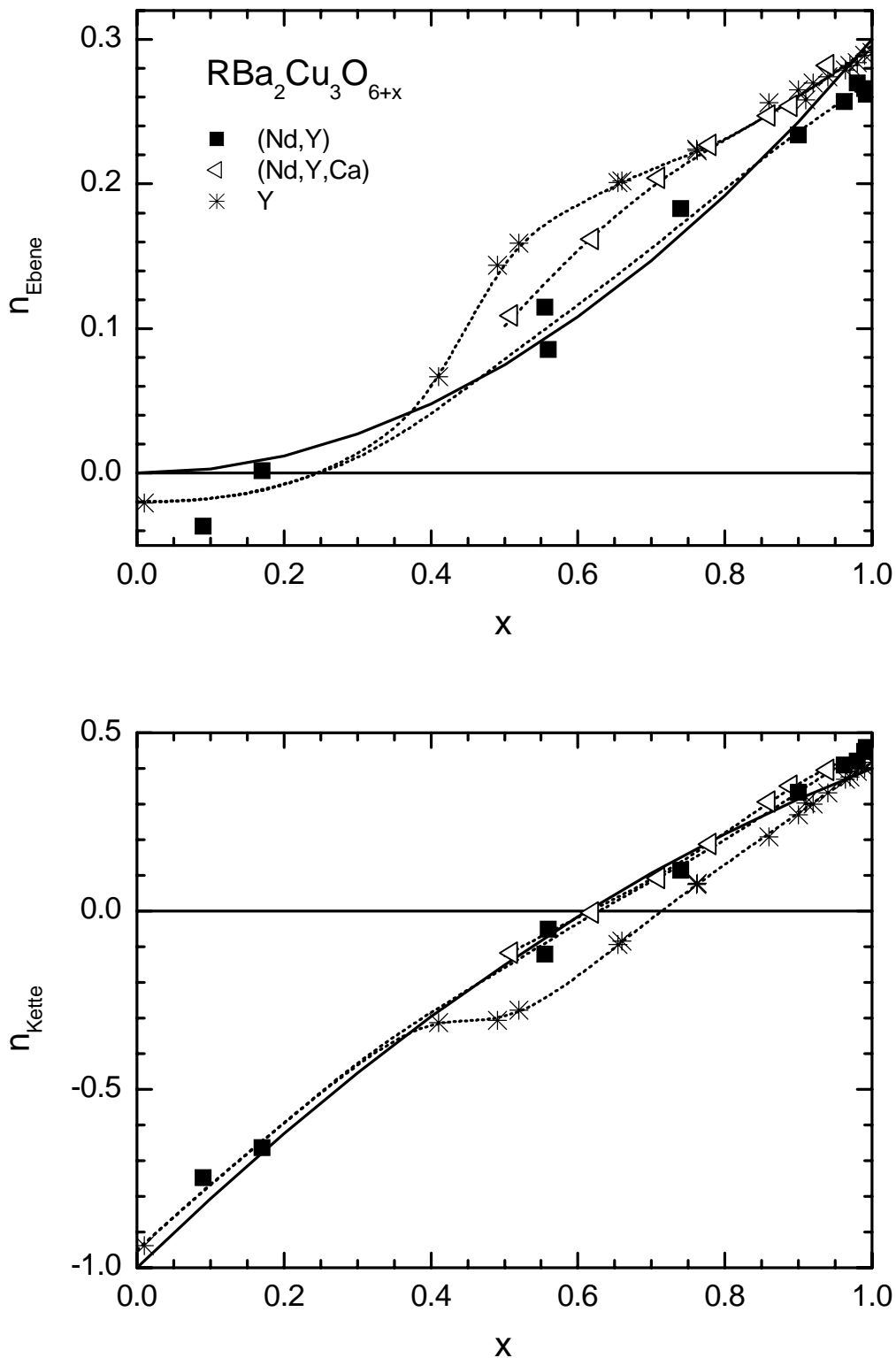


Abbildung 31: Löcherkonzentration in den CuO_2 -Ebenen n_{Ebene} und im Bereich der CuO -Ketten n_{Kette} gemäß der BVS-Methode von Brown mit Cu^{3+} -Löchern; die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung; die durchgezogenen Linien stellen die Löcherkonzentration n_{Ebene} und n_{Kette} von $(\text{Nd,Y})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ gemäß dem Koordinationsmodell von Veal und Paulikas [Vea 91] dar

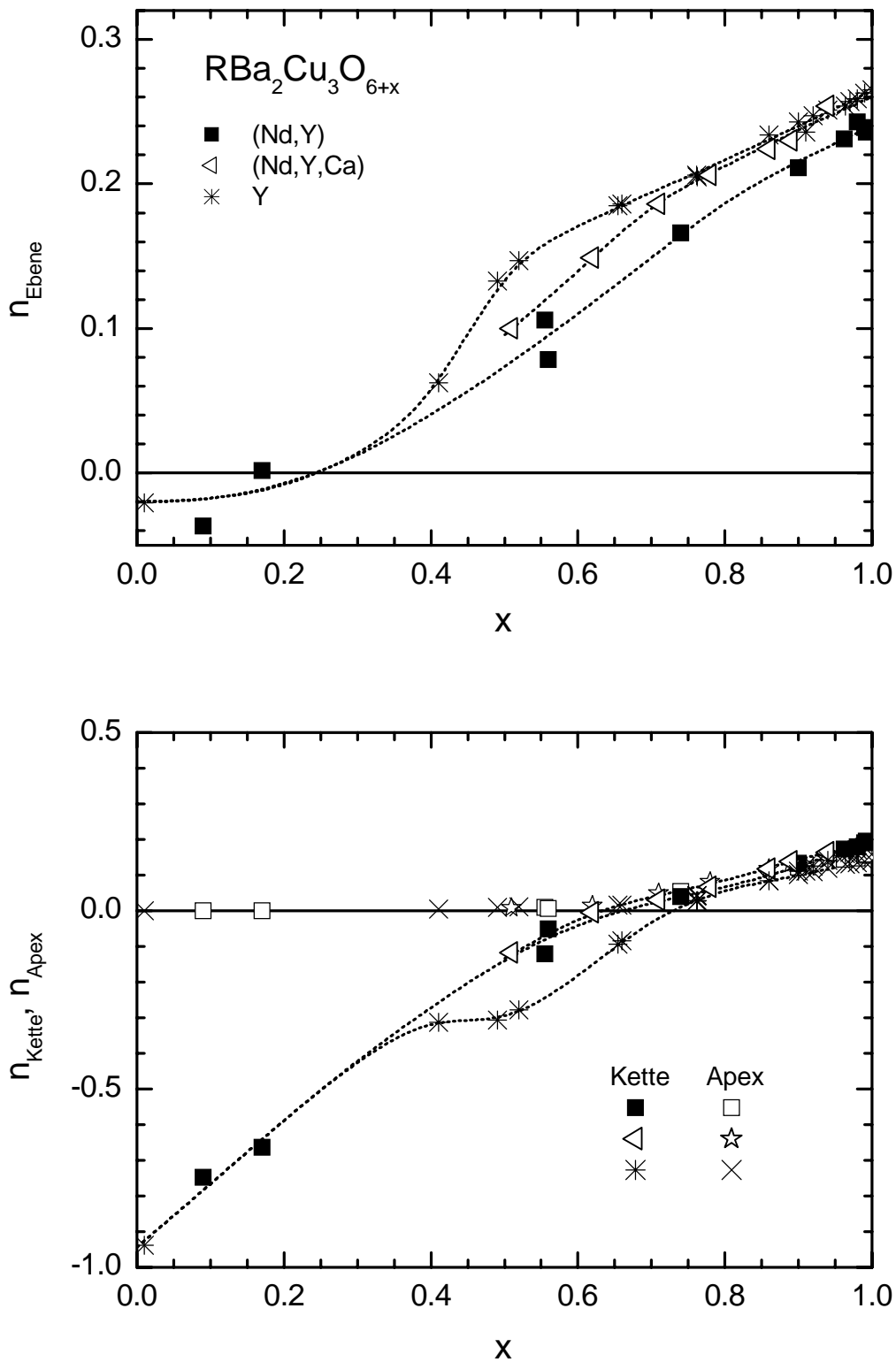


Abbildung 32: Löcherkonzentration in den CuO_2 -Ebenen n_{Ebene} sowie im Bereich des Apex-Sauerstoffs n_{Apex} und der CuO-Ketten n_{Kette} gemäß der BVS-Methode von Brown mit O^- -Löchern; die gepunkteten Linien dienen der optischen Führung

$V_{\text{Cu}2} = 2$). Wird ein Sauerstoffatom in eine CuO-Kette eingefügt, so entzieht es jedem seiner beiden benachbarten Kupfer-Ionen ein Elektron. Wie man rasch erkennt, wird dadurch die Zahl der Cu^{3+} -Ionen genau gleich der Zahl der vierfach mit Sauerstoff koordinierten Cu(1)-Ionen. Ist die Sauerstoff(an)ordnung in den CuO-Ketten bekannt, und nimmt man an, dass der Anteil der in die CuO_2 -Ebenen transferierten Löcher konstant ist, so kann die relative Löcherkonzentration $n_{\text{Ebene}}(x)/n_{\text{Ebene}}(1)$ bestimmt werden. Die Sauerstoffordnung in den Verbindungen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ist aufgrund der Untersuchungen von Lütgemeier und Mitarbeitern [Lüt 96] bekannt. Das hier vorgestellte Modell wird im Folgenden kurz als Koordinationsmodell bezeichnet.

Die Abb. 31 und 32 zeigen die Löcherkonzentrationen n_{Ebene} , n_{Kette} und n_{Apex} in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt, wie sie sich mit der oben vorgestellten BVS-Methode im Falle von Cu^{3+} - bzw. O^- -Löchern für die Verbindungen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, $(\text{Nd},\text{Y})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und $(\text{Nd},\text{Y})_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ergeben. Außerdem sind noch n_{Ebene} und n_{Kette} , wie man sie für $(\text{Nd},\text{Y})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ aus dem Koordinationsmodell erhält, eingezeichnet. Für diese Berechnungen wurde entsprechend den Ergebnissen aus Referenz [Lüt 96] eine statistische Verteilung der Sauerstoffionen auf die O(4)-Plätze angenommen und der Anteil der in die CuO_2 -Ebenen transferierten Löcher auf 0.3 gesetzt, um eine möglichst gute Anpassung an die BVS-Ergebnisse zu erhalten. Betrachtet man Letztere, so fallen bei niedrigen Sauerstoffgehalten die negativen Werte von n_{Ebene} auf. Sie zeigen, dass an dieser Stelle die verwendete Spannungskorrektur nicht ausreicht. Jedoch wird durch die gute Übereinstimmung, die oberhalb von $x \approx 0.5$ zwischen den Ergebnissen der BVS-Analysen und denen des Koordinationsmodells vorherrscht, nahegelegt, dass zumindest in diesem Bereich die Spannungskorrektur ausreichend ist. Das wird auch durch die von Merz und Mitarbeitern bei Untersuchungen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ mittels Röntgen-Absorptionsspektroskopie gewonnenen n_{Ebene} -Werte bestätigt [Mer 98], die gut mit denen der hiesigen BVS-Analyse übereinstimmen.

Beim $n_{\text{Ebene}}(x)$ -Verlauf fällt die bei mittleren Sauerstoffgehalten vorhandene Schulter auf. Für die Calcium-dotierten Proben liegt ihr Maximum bei $x \approx 0.7$, während es bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ etwas tiefer liegt ($x \approx 0.5$). Für $(\text{Nd},\text{Y})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ist es aufgrund der geringeren Datendichte schwerer erkennbar, sollte aber an derselben Stelle liegen, wie bei den Calcium-dotierten Proben, da die Substitution von Nd^{3+} durch Ca^{2+} eine im Wesentlichen vom Sauerstoffgehalt unabhängige Erhöhung von n_{Ebene} bewirkt, so dass die beiden Kurven zueinander parallel verlaufen sollten. Dass die Schulter durch erhöhte Sauerstoffordnung in den CuO-Ketten hervorgerufen wird, lässt sich mit Hilfe von Abb. 33 erkennen. Diese zeigt die mittlere Länge der CuO-Ketten in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt, wie sie für die Verbindungen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ von Lütgemeier und Mitarbeitern bestimmt wurde [Lüt 96]. Beide Kurven weisen ebenfalls eine Schulter auf, und zwar jeweils in dem Sauerstoffbereich, in dem sie auch beim entsprechenden $n_{\text{Ebene}}(x)$ -Verlauf auftritt. Außerdem ist die Höhe der Schulter bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ stets größer als die entsprechende bei $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Da gemäß dem Koordinationsmodell die Ausbildung längerer CuO-Ketten eine Erhöhung der Löcherkonzentration zur Folge hat, erklärt sich damit die oben beschriebene Korrelation zwischen diesen Größen.

Wie man anhand der Abb. 31 und 32 erkennt, sind die Ergebnisse für n_{Ebene} praktisch unabhängig davon, ob man bei den BVS-Analysen von Cu^{3+} -Ionen oder O^- -Ionen ausgeht. Anders verhält es sich mit den CuO-Ketten, die gut die Hälfte ihrer (vormals mit der

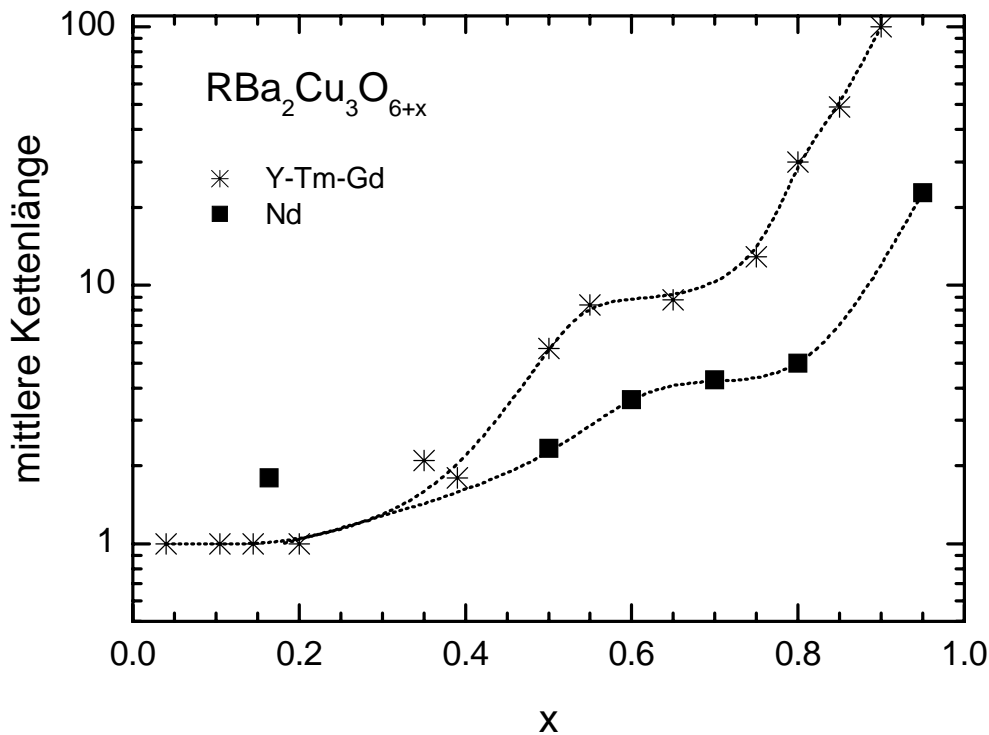


Abbildung 33: mittlere CuO-Kettenlänge in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt x nach Lütgemeier und Mitarbeitern [Lüt 96]; Sterne: $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ mit $R = \text{Y, Tm, Gd}$; Quadrate: $\text{Nd}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

Entstehung von Cu^{3+} -Ionen verbundenen) Löcher an den Bereich des Apex-Sauerstoffs verlieren. Das ist nicht weiter verwunderlich, da von den nächsten Nachbarn des $\text{Cu}(1)$ -Ions, auf die ja die Löcher umverteilt werden, zwei Stück im Apex-Bereich liegen und nur die restlichen $2 \cdot x$ zur CuO-Kette gehören. Zählt man jedoch, wie oft üblich, den Bereich des Apex-Sauerstoffs zum Bereich der CuO-Ketten hinzu, so sind die Unterschiede, die sich aus den beiden Berechnungsweisen für n_{Kette} ergeben, ebenfalls nur gering.

Im Folgenden sollen kurz die hier gewonnenen BVS-Ergebnisse mit denen anderer Arbeiten verglichen werden. Die dabei gemachten Aussagen beziehen sich immer auf $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, da es zu $\text{Nd}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bisher keine Veröffentlichungen mit entsprechenden Ergebnissen gibt. Die ältesten Resultate aus BVS-Analysen stammen, wie bereits erwähnt, von Brown [Bro 89]. Ihre Übereinstimmung mit den hiesigen Ergebnissen ist gut, wie man z.B. daran erkennt, dass Brown für die Löcherkonzentration in der CuO_2 -Ebene bei $x=0$ den leicht negativen Wert $n_{\text{Ebene}} = -0.05$ und bei $x=1$ den Wert $n_{\text{Ebene}} = 0.25$ erhält. Diese Übereinstimmung ist natürlich nicht allzu verwunderlich, da in beiden Fällen dasselbe Verfahren angewandt wurde. Anders liegen die Verhältnisse bei den übrigen Arbeiten, die meist beträchtliche Abweichungen zu den Brown'schen Ergebnissen aufweisen. So geben Cava und Mitarbeiter die Werte $n_{\text{Ebene}}(0) \approx 0.13$ und $n_{\text{Ebene}}(0.95) \approx 0.18$ an [Cav 90], während Tallon unter Verwendung derselben Strukturdaten $n_{\text{Ebene}}(0) \approx -0.01$ und $n_{\text{Ebene}}(0.95) \approx 0.17$ erhält [Tal 90]. In einer jüngeren Arbeit haben Karpinen und Yamauchi die Strukturdaten von Cava und Mitarbeitern

nochmals einer BVS-Analyse unterzogen und finden dabei die Werte $n_{\text{Ebene}}(0) \approx -0.051$ und $n_{\text{Ebene}}(0.95) \approx 0.099$ [Kar 99]. Da die Autoren der letzten beiden Arbeiten ihre Vorgehensweise nicht hinreichend genau beschreiben, ist zunächst unklar, woher die Unterschiede zwischen obigen Ergebnissen kommen, und weshalb sie so deutlich von den eigenen und den gut damit übereinstimmenden Brown'schen Resultaten abweichen. Man kann jedoch versuchen, die Ergebnisse dieser Arbeiten zu rekonstruieren, was von den Autoren der Referenzen [Eck 00] und [Chm 01] getan wurde. Allerdings sind ihre Resultate wenig überzeugend, weshalb eigene Rekonstruktionen vorgenommen wurden, deren Ergebnissen im Folgenden kurz beschrieben werden.

Die Autoren von Referenz [Cav 90] geben an, n_{Ebene} als Löcherkonzentration auf den Cu(2)-Plätzen ohne Spannungskorrektur zu berechnen. Dies stimmt mit den eigenen Rekonstruktions-Ergebnissen überein, wenn die Autoren für $R_{\text{Cu}^{2+}\text{O}_2^-}^0$ selbstkonsistente Werte (mit zwei Iterationen) verwendet haben. Der Fehler ihrer BVS-Analyse liegt also nur in der Vernachlässigung der Spannungskorrektur, was allerdings ein gravierender Fehler ist. Karppinen und Yamauchi nehmen bei ihren Rechnungen an, dass die Löcher auf den Cu(2)-Plätzen sitzen. Zunächst bestimmen sie $n_{\text{Ebene}}(0)$ und dann alle weiteren Werte gemäß der Formel $n_{\text{Ebene}}(x) = n_{\text{Ebene}}(0) + V(x) - V(0)$. Dabei bezeichnet die Funktion V die Summe der Bindungswalenzen von Ionen der CuO₂-Ebene mit solchen außerhalb davon in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt. Die Ergebnisse dieser Autoren konnten hier jedoch nur reproduziert werden, wenn im Falle von $x = 0$ die Löcherkonzentration mit Spannungskorrektur und selbstkonsistenten Werten von $R_{\text{Cu}^{2+}\text{O}_2^-}^0$ berechnet, und bei allen weiteren Sauerstoffgehalten stets $R_{\text{Cu}^{2+}\text{O}_2^-}^0$ verwendet wurde. Ein solches Verfahren macht wenig Sinn, da es zwar im ersten Fall ($x = 0$) selbstkonsistent und mit Spannungskorrektur rechnet, in den übrigen Fällen diesen zwei Bedingungen jedoch nicht genüge tut, wie man anhand der Bestimmungsweise von $V(x) - V(0)$ erkennt. Noch weniger Sinn macht das Verfahren von Tallon. Dieser verwendet, gemäß Referenz [Tal 90] für n_{Ebene} die Summe der Löcherkonzentrationen auf den Kupfer- und Sauerstoffplätzen der CuO₂-Ebene, wobei er selbstkonsistente Werte für $R_{\text{Cu}^{2+}\text{O}_2^-}^0$ nutzt. Seine auf den Bindungslängen von Cava und Mitarbeitern beruhenden Ergebnisse konnten hier jedoch nur reproduziert werden, wenn man folgendes Verfahren wählt. Zunächst wird n_{Ebene} für $x = 0$ bestimmt, jedoch wird in diesem Fall auch noch die Löcherkonzentration auf dem Apex-Sauerstoff dazugezählt. Um diesen zu erhalten, braucht man den $R_{\text{Cu}^{2+}\text{O}_2^-}^0$ -Wert für die Bindung Cu(1)O(1), also letztlich die Löcherkonzentration auf dem Cu(1)-Platz. Im Idealfall sollte $n_{\text{Cu}(1)}(0) = -1$ gelten, berechnet man diese Größe jedoch aus den entsprechenden Bindungswalenzen unter Verwendung von $R_{\text{Cu}^{2+}\text{O}_2^-}^0$, so ergibt sich $n_{\text{Cu}(1)}(0) \approx -0.8$. Tallon verwendet einfach den Mittelwert, also $n_{\text{Cu}(1)}(0) = -0.9$. Die Löcherkonzentrationen für die restlichen Sauerstoffgehalte werden nach derselben Formel bestimmt, wie bei Karppinen und Yamauchi, also gemäß $n_{\text{Ebene}}(x) = n_{\text{Ebene}}(0) + V(x) - V(0)$. Jedoch wird nicht durchgehend der $R_{\text{Cu}^{z+}\text{O}_2^-}^0$ -Wert mit $z = 2$ verwendet, sondern $z = 2 + x$. Dadurch rechnet man beim größten Sauerstoffgehalt $x_{\text{max}} = 0.95$ mit einem $R_{\text{Cu}^{z+}\text{O}_2^-}^0$ -Wert, der eine Valenz $V_{\text{Cu}(2)} \approx 3$ voraussetzt, obwohl die berechnete Valenz nur $V_{\text{Cu}(2)} \approx 2.2$ beträgt. Aus den hier durchgeführten Rekonstruktionen wird deutlich, dass die mit der Brown'schen Methode gewonnenen Ergebnisse, zu denen auch die Ergebnisse dieser Arbeit gehören, eindeutig

am vertrauenswürdigsten sind. Das wird auch durch die bereits erwähnten Resultate von Untersuchungen der Röntgenabsorption an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [Mer 98] bestätigt.

5.2. Abhängigkeit der Messgrößen von der Löcherkonzentration

In Kapitel 4.2.1 wurden in den Abb. 25 bis 27 die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Werte verschiedener für die Supraleitung relevanter Größen in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt gezeigt. Trägt man diese Daten nun in Abhängigkeit der in Kapitel 5.1 bestimmten Löcherkonzentration n_{Ebene} auf, so erhält man das in den Abb. 34 und 35 dargestellte Resultat. Die T_c -Werte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ wurden der Referenz [Schl 97] entnommen, wo sie in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt aufgetragen sind. Außerdem wurde der für $(\text{Nd},\text{Y})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bestimmte $n_{\text{Ebene}}(x)$ -Zusammenhang auch für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ verwendet. Ähnliches gilt für $\text{Nd}_{0.88}\text{Ca}_{0.12}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, dessen Löcherkonzentration $n_{\text{Ebene}}^*(x)$ nach der Formel $n_{\text{Ebene}}^*(x) = n_{\text{Ebene}}(x) + 1.5 \cdot \delta n_{\text{Ebene}}(x)$ bestimmt wurde. Dabei bezeichnet $n_{\text{Ebene}}(x)$ die Löcherkonzentration von $(\text{Nd},\text{Y})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und $\delta n_{\text{Ebene}}(x)$ die beim Sauerstoffgehalt x auftretende Differenz zwischen den n_{Ebene} -Werten von $(\text{Nd},\text{Y})_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und $(\text{Nd},\text{Y})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Es wird also die von den 8 % Calcium verursachte Änderung in der Löcherkonzentration $\delta n_{\text{Ebene}}(x)$ auf den Fall von 12 % Calcium extrapoliert, woraus sich der Faktor von 1.5 ergibt. Der Einfluss des unterschiedlichen Yttriumgehaltes wird wieder als vernachlässigbar betrachtet. Anhand der Abb. 34 und 35 ist deutlich zu erkennen, dass die verschiedenen Systeme in allen gezeigten Größen gut übereinstimmen. Dies gilt vor allem für den Dotierungsbereich oberhalb des 60 K-Plateaus, während bei niedrigeren Dotierungen gewisse Abweichungen erkennbar sind.

Aufgrund der Kurvenverläufe liegt es nahe, den von ihnen abgesteckten Teil der supraleitenden Phase in vier kleinere Bereiche zu untergliedern. Diese sollen im Folgenden kurz erläutert werden. Jedem dabei verwendeten n_{Ebene} -Wert ist noch in Klammern der mit $2/3$ multiplizierte Wert beigegefügt, da dieser in guter Näherung dem Wert entspricht, der sich gemäß der weit verbreiteten Formel $T_c/T_{c,\text{max}} = 1 - 82.6(n_{\text{Ebene}} - 0.16)^2$ [Pre 91, Tal 95] ergibt. Der erste Bereich erstreckt sich unterhalb von $n_{\text{Ebene}} = 0.17$ (0.113) und wird durch ein Abnehmen der Größen T_c , $\Delta C/T_c$ und γ mit der Löcherkonzentration bestimmt, während $\Delta C/\gamma T_c$ zunimmt. In dem sich nach oben anschließenden Bereich zwischen $n_{\text{Ebene}} = 0.17$ und 0.20 (0.133) sind alle betrachteten Größen praktisch konstant, während sie im nächsten Bereich zwischen $n_{\text{Ebene}} = 0.20$ und 0.24 (0.16) mit Ausnahme von γ wieder ansteigen. Der vierte, oberhalb von 0.24 liegende Bereich, ist nur mit den Calcium-dotierten Proben erreichbar, und zeichnet sich durch eine Abnahme von T_c mit wachsender Löcherkonzentration aus. Für die anderen Größen kann bei der geringen Zahl der Datenpunkte nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob sie gleichfalls abnehmen, oder konstant bleiben. Allerdings hat sich bei $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$, die sich bis zum Verschwinden der Supraleitung und noch höher dotieren lassen, gezeigt, dass $\Delta C/T_c$ im überdotierten Bereich wieder abnimmt und mit T_c gegen null geht, während γ praktisch konstant bleibt [Lor 89, Lor 01, Wad 94]. Es ist deshalb naheliegend anzunehmen, dass dieses Verhalten auch bei den anderen Cuprat-Supraleiter auftritt, zumal bei $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($y = 0.1 \div 0.2$) in dem Teil des

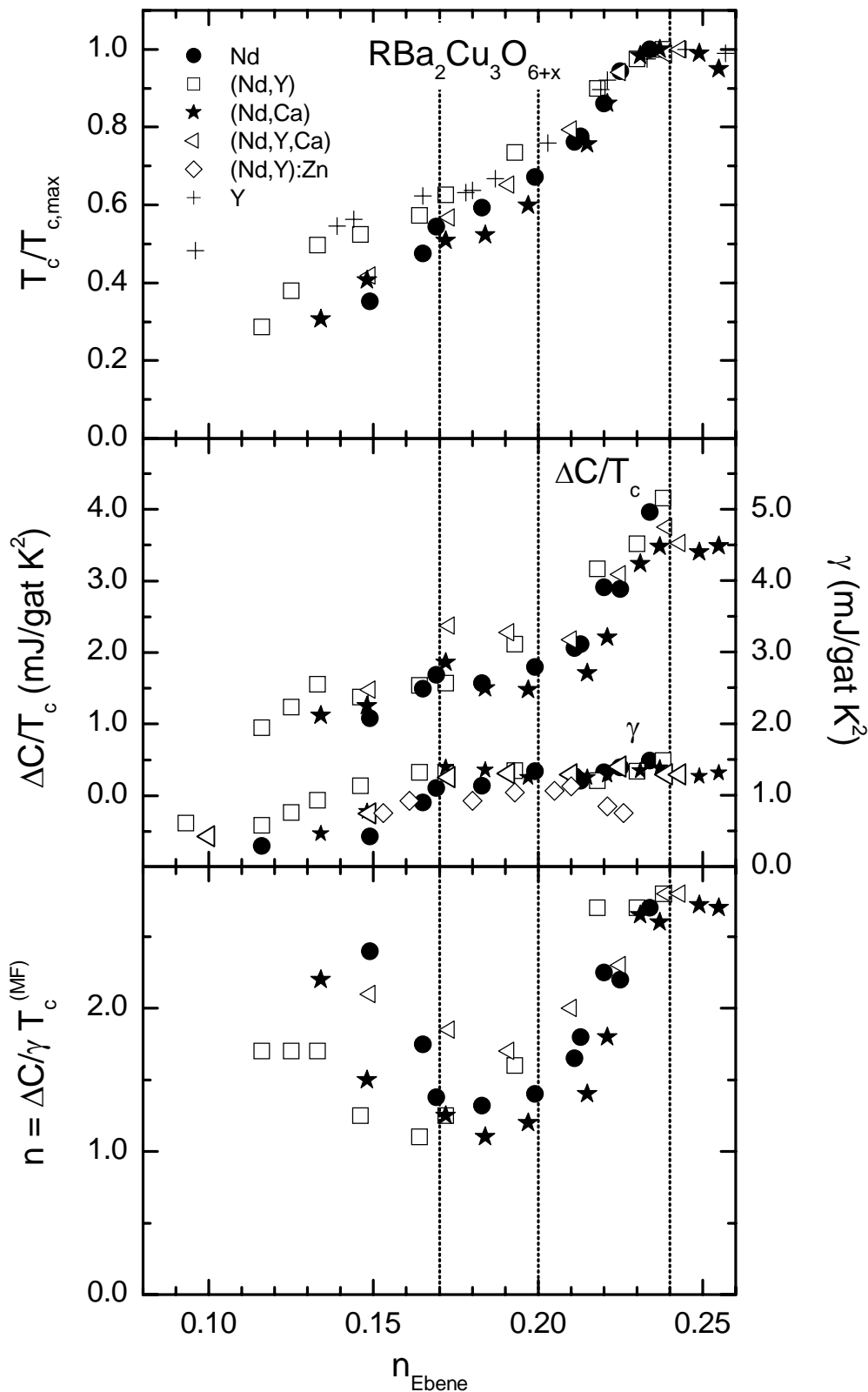


Abbildung 34: normierte Übergangstemperatur $T_c/T_{c,max}$, Sprung $\Delta C/T_c$, Sommerfeld-Parameter γ und Exponent der spezifischen Wärme n für die Verbindungen $NdBa_2Cu_3O_{6+x}$, $(Nd,Y)Ba_2Cu_3O_{6+x}$, $Nd_{0.88}Ca_{0.12}Ba_2Cu_3O_{6+x}$ und $(Nd,Y)_{0.92}Ca_{0.08}Ba_2Cu_3O_{6+x}$; die T_c -Werte von $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ sind der Referenz [Schl 97] entnommen

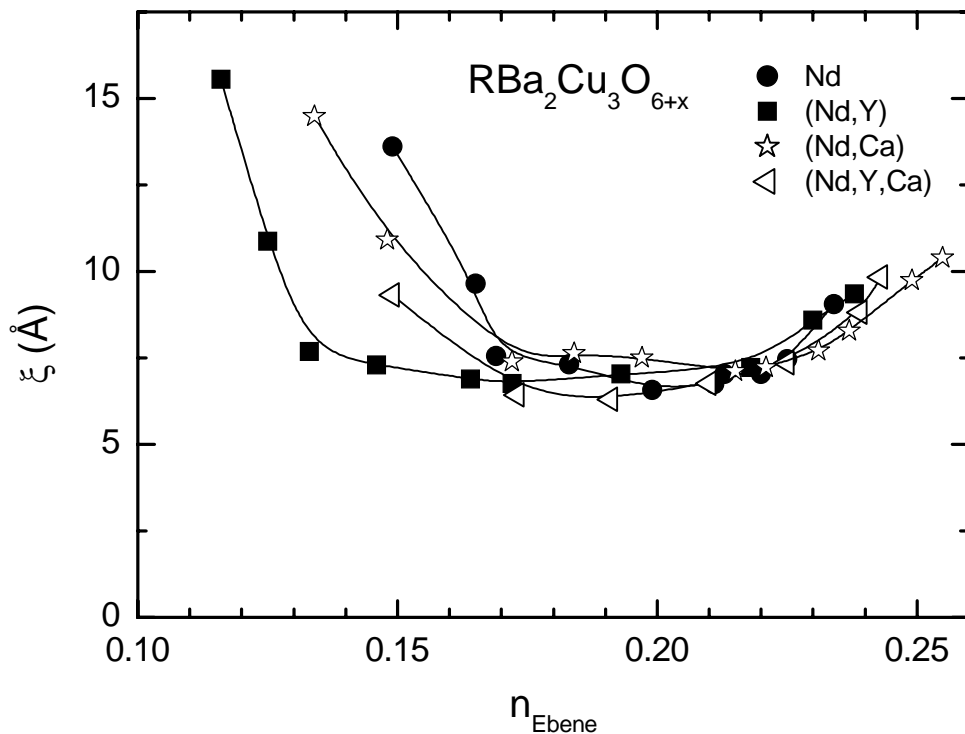


Abbildung 35: Abhängigkeit der Kohärenzlänge ξ von der Löcherkonzentration n_{Ebene} in den CuO_2 -Ebenen

überdotierten Bereiches, der bislang zugänglich ist, das Abnehmen von $\Delta C/T_c$ ebenfalls beobachtet wurde [Lor 94, Zen 96].

Abbildung 34 zeigt auch die γ -Werte der Zink-dotierten Proben, welche bei gleichem Sauerstoffgehalt stets geringer ausfallen als die entsprechenden Werte der Zink-freien Proben. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass die Zink-Ionen einen Teil der Löcher in den CuO_2 -Ebenen binden, so dass sie nicht mehr beweglich sind. Vermutlich geschieht das in den magnetisch geordneten Bereichen, die sich um die Zink-Ionen bilden und auch die Schottky-ähnliche Anomalie in der spezifischen Wärme verursachen (Kapitel 4.1.4). Ob diese Bindung von Ladungsträgern auch die rasche Abnahme von T_c mit wachsendem Zink-Gehalt verursacht, ist allerdings fraglich, denn wie die γ -Werte der Zink-dotierten Proben zeigen, sind die meisten Löcher weiterhin beweglich. Von diesen ist jedoch ein weitaus kleinerer Anteil supraleitend, als dies ohne Zink-Dotierung der Fall ist, denn sonst müsste $\Delta C/T_c$ von ähnlicher Größe wie γ sein ($\Delta C/\gamma T_c = 1.4 \div 2.8$ bei Proben ohne Zink-Dotierung), d.h. Werte von etwa 1 mJ/gat K^2 aufweisen. Jedoch wurde bei den hier untersuchten Zink-dotierten Proben nie ein $\Delta C/T_c$ -Wert von mehr als 0.2 mJ/gat K^2 beobachtet. Die Zerstörung der Supraleitung muss also im Wesentlichen durch paarbrechende Streuung der Cooper-Paare an den Zink-Ionen zustande kommen.

Die hohen T_c -Werte und der starke d-Wellen-Anteil des Ordnungsparameters machen einen Phononen-Mechanismus als Ursache der Supraleitung in den Cupraten äußerst unwahrscheinlich. Da andererseits die Cu^{2+} -Ionen der CuO_2 -Ebene über einen Spin von $\frac{1}{2}$ verfügen, und dieser von lokalisierten Elektronen mit d-Wellen-Symmetrie getragen wird,

liegt die Vermutung nahe, dass ein magnetischer Mechanismus die Supraleitung verursacht. Dieses Bild wird auch dadurch gestützt, dass man, wie z.B. in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ mit einer Dotierung von $x = 0.18$, noch im überdotierten Bereich kurzreichweitige antiferromagnetische Korrelationen der Cu(2)-Spins (Cu^{2+} -Spins der CuO_2 -Ebenen) beobachtet [Bir 88^a]. Deren lokale Ordnung ist zudem dieselbe wie in der undotierten und antiferromagnetischen Verbindung La_2CuO_4 . Es spricht also einiges dafür, dass nicht nur der Antiferromagnetismus, sondern auch die Supraleitung auf der (antiferromagnetischen) Wechselwirkung zwischen den Cu(2)-Spins basiert. In diesem Fall wäre Supraleitung erst möglich, wenn antiferromagnetische Spin-Fluktuationen auftreten, d.h. wenn die Löcherkonzentration so hoch ist, dass die statische (antiferromagnetische) Anordnung der Spins zerstört wird. Supraleitung und Antiferromagnetismus sollten sich also gegenseitig ausschließen. Dafür spricht schon die Trennung der supraleitenden und der antiferromagnetischen Phase im (T, n_{Ebene}) -Phasendiagramm sowie das Auftreten von antiferromagnetischer Ordnung in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ bei $x \approx 0.12$ [Kum 94], d.h. dort, wo die Supraleitung in diesen Materialien stark unterdrückt ist. Auch in $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ beobachtet man bei $x = 0.125$ eine starke Unterdrückung der Supraleitung [Cra 91], welche in diesem Fall von einer statischen Anordnung von Ladungstreifen und antiferromagnetischen Spinstreifen begleitet ist [Tra 95]. Interessanterweise wird in letzterem System dieses Phänomen auch bei höheren Dotierung (z.B. $x \approx 0.2$) beobachtet, d.h. in Zuständen, in denen eindeutig auch Supraleitung auftritt [Tra 97]. Vermutlich koexistieren hier magnetische Ordnung (in Streifenform) und Supraleitung in räumlich voneinander getrennten Bereichen.

Die bisherigen Betrachtungen legen nahe, dass das Phasendiagramm der Cuprat-Supraleiter im Wesentlichen durch die Wechselwirkungen geprägt wird, welche in den CuO_2 -Ebene zwischen den Kupfer-Spins und den Ladungsträgern auf den Sauerstoffionen stattfinden. Strukturelle Phasenübergänge oder Effekte durch die Umordnung von Sauerstoffionen, wie sie in den Cupraten oft auftreten, werden hier nicht näher in Betracht gezogen, da sie für die in dieser Arbeit relevanten Phänomene als Ursache nicht in Frage kommen. Damit wird nicht ausgeschlossen, dass sie in gewissen Fällen die Ausbildung von Spin-Ladungstreifen unterstützen. Für die Cuprat-Supraleiter ergibt sich somit ein Bild, welches sich in erster Näherung durch das in den Referenzen [Aha 88, Bir 88^b] entwickelte Modell, beschreiben lässt. In diesem sitzen die Löcher entsprechend den experimentellen Beobachtungen auf den Sauerstoffplätzen, so dass jedes einen Spin von $\frac{1}{2}$ erhält. Die Kopplung J_σ zwischen einem solchen Sauerstoff-Spin und den beiden benachbarten Kupfer-Spin versucht diese entgegen ihrer antiferromagnetischen Wechselwirkung parallel zueinander auszurichten. Dabei spielt es keine Rolle, ob J_σ ferro- oder antiferromagnetisch ist. Durch dieses parallele Ausrichten der Kupfer-Spins wird schon bei niedrigen Löcherkonzentrationen die langreichweitige antiferromagnetische Ordnung zerstört, wodurch die Kupfer-Spins für ihre neue Aufgabe frei werden, nämlich die Löcher zu Cooper-Paaren zu binden. Diese Bindung kann man sich so vorstellen, dass der Spin eines Lochs an einen Kupfer-Spin koppelt, der dasselbe mit einem anderen Kupfer-Spin tut, während dieser wiederum an den Spin eines weiteren Lochs koppelt. Da mit zunehmender Löcherkonzentration die Möglichkeiten wachsen, Löcher aneinander zu koppeln, steigt T_c zunächst ungefähr linear mit $(n_{\text{Ebene}} - n_{\text{Ebene},0})$ an ($n_{\text{Ebene},0}$ ist die Löcherkonzentration, oberhalb der Supraleitung auftritt). Da jedoch die wachsende Zahl der Löcher die antiferromagnetische Anordnung benachbarter Kupfer-Spins schwächt, diese Anordnung jedoch neben dem Vorhandensein mobiler Löcher die zweite

Voraussetzung für die Supraleitung ist, nimmt T_c oberhalb eines gewissen Wertes $n_{\text{Ebene,opt}}$ der Löcherkonzentration wieder ab.

Dieses im Grunde genommen einfache Modell liefert bereits einen parabelähnlichen $T_c(n_{\text{Ebene}})$ -Verlauf. Was es jedoch nicht zu erklären vermag, ist die Einbuchtung, die im realen $T_c(n_{\text{Ebene}})$ -Verlauf im mittleren unterdotierten Bereich auftritt (60 K-Plateau bei $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen, 1/8-Anomalie bei $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ mit $M = \text{Ba}, \text{Sr}$). Das auffallende an dieser Struktur ist ihre unterschiedlich starke Ausprägung, je nachdem welches System man betrachtet. Bei $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ist die Einbuchtung eher schwach vorhanden, während sie bei $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ und $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ zum Verschwinden der Supraleitung führt. Diese Unterschiede legen das Vorhandensein von mindestens einem Parameter nahe, der die Form des $T_c(n_{\text{Ebene}})$ -Verlaufs mitbestimmt. Bianconi und Mitarbeiter haben gezeigt, dass es sich bei diesem Parameter um die sogenannte Mikrospannung ε der CuO_2 -Ebenen handeln könnte [Bia 00]. Da die CuO_2 -Ebenen, wie bereits erwähnt, im Normalfall andere Gitterparameter a , b bevorzugen, als die übrigen Schichten der Verbindung, kommt es beim Einstellen eines Mittelwertes zu Spannungen in den CuO_2 -Ebenen. Als Maß dieser Mikrospannung wird in [Bia 00] die Größe $\varepsilon = 2(d_0 - \langle R_{\text{Cu-O}} \rangle) / d_0$ verwendet, wobei $d_0 = 1.97 \text{ \AA}$ die Länge der CuO -Bindungen der CuO_2 -Ebene im entspannten Zustand bezeichnet, während $\langle R_{\text{Cu-O}} \rangle$ die mittlere tatsächliche Länge dieser Bindungen in dem vorliegenden Material darstellt. Durch ihre Bestimmungen von ε für verschiedene Cuprat-Supraleiter gelangen die Autoren unter Berücksichtigung der beobachteten $T_c(n_{\text{Ebene}})$ -Verläufe zu einer bestimmten Abhängigkeit der Größe T_c von den Größen n_{Ebene} und ε . In ihrer Auftragung von T_c über der $(n_{\text{Ebene}}, \varepsilon)$ -Ebene liegt der größtmögliche T_c -Wert bei einem quantenkritischen Punkt $(n_{\text{Ebene}}, \varepsilon) = (0.16, 0.045)^*$. Ein weiterer ausgezeichneter Punkt ist bei $(n_{\text{Ebene}}, \varepsilon) = (0.125, 0.078)$ zu finden, wo sich die Grenze des Bereiches quantenkritischer Fluktuationen, die den zuerst genannten Punkt umgibt, mit derjenigen des Bereiches, in dem dynamische (d.h. quantenfluktuierende) Spin-Ladungstreifen existieren, schneidet. Dotiert man ein Cuprat-System, so bewegt man sich in der $(n_{\text{Ebene}}, \varepsilon)$ -Ebene längs einer Linie und nähert sich dabei diesen beiden Punkten mehr oder weniger stark an. Wie nahe das System diesen Punkten kommt, ist dann entscheidend für die Größe von $T_{c,\text{max}}$ und die Stärke der 1/8-Anomalie (Mulde im $T_c(n_{\text{Ebene}})$ -Verlauf).

Obwohl damit die Bedeutung von ε erwiesen scheint, bleibt zumindest im Hinblick auf $T_{c,\text{max}}$ fraglich, ob ε der einzige entscheidende Parameter ist. So dürfte hier auch die Kopplung senkrecht zu den CuO_2 -Ebenen einen großen Einfluss haben. Sie wird zum einen durch die Zahl der CuO_2 -Ebenen in einer Leitungsschicht bestimmt, zum anderen durch die Art der Bindungsschicht, die im Falle der $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen aufgrund der CuO -Ketten eine Kopplung senkrecht zu den Ebenen fördert. Da in $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ mit $x = 0.12 \approx 1/8$ Spin-Ladungstreifen beobachtet wurden [Tra 95], liegt es nahe, solche Strukturen auch bei $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ im entsprechenden Dotierungsbereich (Mulde im $T_c(n_{\text{Ebene}})$ -Verlauf) zu vermuten. Weil hier jedoch, anders als in $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, keine vollständige, sondern nur eine schwache T_c -Unterdrückung stattfindet, können die Spin-Ladungstreifen in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ eigentlich

* Die Autoren von [Bia 00] gehen davon aus, dass alle Cuprat-Supraleiter ihre optimale Dotierung bei $n_{\text{Ebene}} = 0.16$ erreichen. Wie jedoch in Kapitel 5.2. gezeigt, ist dieser Wert für $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($R = \text{Nd}, \text{Y}$) nicht gültig, sondern stattdessen $n_{\text{Ebene}} = 0.24$ zu verwenden.

nur dynamisch, nicht jedoch statisch sein. Dennoch schwächen sie die Supraleitung deutlich, wie sich anhand der in diesem Bereich deutlich geringeren Kopplungsstärke, die im Exponenten $n = \Delta C/\gamma T_c$ zum Ausdruck kommt, bzw. an den stark verringerten Werten von $\Delta C/T_c$ und der Kohärenzlänge ξ sowie an der Mulde im $T_c(n_{\text{Ebene}})$ -Verlauf erkennen lässt (Abb. 34 und 35). Auffällig ist auch, dass in diesem Dotierungsbereich die bei 100 K liegende Schulter im $C_e(T)/T$ -Verlauf auftritt. Dieses Zusammentreffen legt es nahe, die Schulter als einen Effekt der Ausbildung von Spin-Ladungsstreifen-Korrelationen zu interpretieren. Es gibt jedoch noch eine andere Erklärungsmöglichkeit, auf die weiter unten eingegangen wird.

Der Bereich unterhalb des 60 K-Plateaus hat, was die Eigenschaften der Supraleitung angeht, eine deutliche Ähnlichkeit mit dem Bereich oberhalb des 60 K-Plateaus. So nimmt die Kopplungsstärke wieder zu und auch die Schulter bei 100 K verschwindet. Andererseits nimmt die spezifische Wärme γ des normalleitenden Zustands mit der Dotierung ab, während sie im ganzen untersuchten Bereich oberhalb davon praktisch konstant ist. Auch der Raumtemperaturwiderstand $\rho_{\text{ab}}(290 \text{ K})$ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ steigt in diesem Bereich steiler mit abnehmender Löcherkonzentration an als oberhalb davon [Wuy 96]. Der betrachtete Bereich unterscheidet sich somit merklich vom optimal dotierten. Die Ursache hierfür dürfte in der Nähe zum antiferromagnetischen Bereich liegen. Dadurch nimmt die Wechselwirkung der Kupfer-Spins rasch mit abnehmender Löcherkonzentration zu, so dass sich Einschränkungen in der Bewegungsfreiheit und in der Anregung der Löcher bemerkbar machen könnten, die zum beobachteten Anstieg in $\rho_{\text{ab}}(290 \text{ K})$ und zur Abnahme von γ führen. Allerdings gibt es für die Abnahme von γ auch eine andere Erklärung. Da die Fermi-Energie E_F mit der Dotierung abnimmt, muss es eine kritische Löcherkonzentration $n_{\text{Ebene,krit}}$ geben, unterhalb von der die Bedingung $k_B T \ll E_F$ bei Raumtemperatur nicht mehr erfüllt ist. Dann ist C_e/T im betrachteten Temperaturbereich aber nicht mehr in guter Näherung konstant, sondern seine mit wachsender Temperatur erfolgende Abnahme macht sich bei Raumtemperatur, d.h. im Wert von γ , bereits deutlich bemerkbar. Unterhalb von $n_{\text{Ebene,krit}}$ sollte also der Wert von γ mit der Dotierung abnehmen, was offensichtlich mit den Beobachtungen übereinstimmt. Falls diese Erklärung richtig ist, wurde in der hiesigen Auswertung für Proben im betroffenen Dotierungsbereich der Elektronenbeitrag C_e/T bei tiefen Temperaturen unterschätzt. Die Aussage, dass der hier beobachtete $C_e(T)/T$ -Verlauf niedrig dotierter $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Proben nicht mit der Temperatur abnimmt, bleibt jedoch weiterhin richtig. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zum demjenigen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, wie es von Loram und Mitarbeitern bestimmt wurde [Lor 93]. Tatsächlich würde dieser Gegensatz durch die Korrektur einer eventuellen Unterschätzung von C_e/T bei tiefen Temperaturen sogar noch verschärft.

Hinweise auf das Vorhandensein einer T_1^* -Pseudoenergielücke* wurden in den $C_e(T)/T$ -Verläufen von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ nicht gefunden. Dies mag erstaunen, da Loram und Mitarbeiter das bereits erwähnte in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Proben beobachtete Abnehmen von C_e/T unterhalb einer bestimmten (von n_{Ebene} abhängenden) Temperatur als Effekt der

* Diejenige Pseudoenergielücke, deren Temperatur T_1^* bei Löcherkonzentrationen n_{Ebene} nahe null Werte von 800 K bis 1000 K erreicht (Abb. 6, Kapitel 3.3.), wird hier als T_1^* -Pseudoenergielücke bezeichnet. Davon zu unterscheiden ist diejenige Pseudoenergielücke, deren Temperatur T_2^* Maximalwerte zwischen 100 K und 200 K erreicht, und die nahezu dotierungsunabhängig ist. Sie wird hier als T_2^* -Pseudoenergielücke bezeichnet.

T_1^* -Pseudoenergielücke interpretieren [Lor 93]. Die Unterschiede zwischen den hier gewonnenen Ergebnissen für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und den Ergebnissen von Loram und Mitarbeitern für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ lassen sich nur auf zwei Weisen erklären. Entweder ist die T_1^* -Pseudoenergielücke in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ deutlich weniger ausgeprägt als in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, oder die Ergebnisse von mindestens einer der beiden Arbeiten sind falsch. Da die T_2^* -Pseudoenergielücke im überdotierten Bereich dem $T_c(n_{\text{Ebene}})$ -Verlauf folgt, im unterdotierten Bereich jedoch praktisch konstant ist (für einen Überblick siehe z.B. [Tim 99]), liegt es nahe, sie mit der bei 100 K in den $C_c(T)/T$ -Verläufen beobachteten Schulter, wie sie bei Proben aus dem Dotierungsbereich des 60 K-Plateaus auftritt, in Verbindung zu bringen. Die T_2^* -Pseudoenergielücke wäre dann eine Folge derjenigen Wechselwirkung, welche die Mulde im $T_c(n_{\text{Ebene}})$ -Verlauf verursacht bzw. in $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ dafür sorgt, dass die Spin-Ladungsstreifen statisch werden. Es könnte jedoch auch so sein, dass die Schulter schon bei optimaler Dotierung vorhanden ist, jedoch von der im selben Temperaturbereich liegenden Anomalie des S/N-Übergangs überdeckt wird. Da sich die Anomalie mit abnehmender Dotierung zu tieferen Temperaturen verschiebt, wird die Schulter dadurch sichtbar. Ihr Zustandekommen lässt sich in diesem Fall im Rahmen eines von Emery und Mitarbeitern entwickelten Modells [Eme 97] erklären, welches auch das Phänomen der T_1^* -Pseudoenergielücke behandelt. Gemäß diesem Modell kommt die T_1^* -Pseudoenergielücke durch die Ausbildung dynamischer Spin-Ladungsstreifen zustande. Sobald diese vorhanden sind, bilden sich in ihnen Elektronenpaare, deren Zahl mit abnehmender Temperatur ständig zunimmt, wobei die meisten Elektronenpaare pro Temperaturintervall bei $T_p \approx 150$ K entstehen (T_2^* -Pseudoenergielücke). Der Übergang in den supraleitenden Zustand erfolgt bei der tieferen Temperatur T_c aufgrund der Josephson-Kopplung zwischen den Ladungsstreifen. Die Schulter im $C_c(T)/T$ -Verlauf lässt sich mit diesem Modell so interpretieren, dass sie durch das mit wachsender Temperatur erfolgende Aufbrechen der Elektronenpaare zustande kommt, wobei sich die Temperatur beim Maximum der Schulter mit T_p (bzw. T_2^*) identifizieren lässt.

Die dargestellten Ergebnisse ermöglichen gewisse Aussagen bezüglich der Universalität des (T, n_{Ebene}) -Phasendiagramms. Auf diese soll im nun folgenden letzten Teil des Kapitels eingegangen werden. Wenn hier von Universalität gesprochen wird, geht es nicht um die experimentell verifizierte Tatsache, dass alle bisher bekannten Systeme, welche CuO_2 -Ebenen enthalten, stets gewisse Phasen (Antiferromagnetismus, Supraleitung, Spin-Glas, Pseudoenergielücke) aufweisen und dass diese in der (T, n_{Ebene}) -Ebene immer dieselben Positionen zueinander einnehmen. Vielmehr geht es darum, in wieweit die Grenze einer bestimmten Phase, im Folgenden die supraleitende, für alle diese Systeme die gleiche Form hat. Ein Beispiel hierfür stellt die bereits in Kapitel 3 erwähnte Beziehung $T_c/T_{c,\text{max}} = 1 - 82.6(n_{\text{Ebene}} - 0.16)^2$ dar. Da sie den $T_c(n_{\text{Ebene}})/T_{c,\text{max}}$ -Verlauf als eine Parabel darstellt, obwohl dieser im mittleren unterdotierten Bereich die bereits erwähnte 1/8-Anomalie aufweist, kann sie nicht völlig richtig sein. Auch der Versuch, diese Mulde in der Formel für $T_c(n_{\text{Ebene}})/T_{c,\text{max}}$ zu berücksichtigen muss scheitern, da die Mulde je nach System unterschiedlich stark ausgeprägt ist (siehe z.B. die Unterschiede zwischen $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ und $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$). Eine mögliche Ursache für die unterschiedlich starke Ausprägung stellt die schon erwähnte Mikro-Spannung ε dar, so dass man zunächst hoffen darf, bei Berücksichtigung dieses Parameters eine universelle Funktion $T_c(n_{\text{Ebene}}, \varepsilon)/T_{c,\text{max}}$ zu finden. Allerdings würde man dann erwarten, dass sich die Zustände von Systemen mit vergleichbar stark ausgeprägter 1/8-Anomalie auch über

ähnliche Linien in der $(n_{\text{Ebene}}, \varepsilon)$ -Ebene erstrecken und damit zu ähnlichen Funktionen $T_c(n_{\text{Ebene}})/T_{c,\text{max}}$ führen würden. Dem ist aber nicht so, wie z.B. ein Vergleich der Systeme $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($R = \text{Nd}, \text{Y}$) zeigt. Im ersten Fall befindet sich nämlich die optimale Dotierung bei $n_{\text{Ebene,opt}} = 0.16$, während sie im zweiten Fall bei $n_{\text{Ebene,opt}} = 0.24$ liegt (Abb. 34).

Als mögliche Ursache hierfür vermuten die Autoren von Referenz [Chm 01], dass nicht alle Löcher in der CuO_2 -Ebene von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ mobil sind, jedoch gerade die Konzentration $n_{\text{Ebene}}^{(m)}$ der mobilen Löcher den Wert von $T_c/T_{c,\text{max}}$ festlegt. Gemäß dieser Vorstellung könnten in optimal dotiertem $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ alle Löcher mobil sein, während in optimal dotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ nur 2/3 der Löcher frei beweglich wären. In beiden Fällen ergäbe sich dann $n_{\text{Ebene}}^{(m)} = 0.16$, so dass zumindest die Funktion $T_c(n_{\text{Ebene}}^{(m)})/T_{c,\text{max}}$ universell wäre. Damit ließe sich auch erklären, warum bei unterschiedlichen Cuprat-Supraleitern, deren Raumtemperaturwerte der Thermokraft gleich sind, stets auch die Verhältnisse $T_c/T_{c,\text{max}}$ gut übereinstimmen [Obe 92, Tal 95]. Andererseits ist nicht ohne weiteres einsichtig, warum Löcher, die auf symmetrisch äquivalenten Gitterplätzen sitzen und zum selben Band gehören, in zwei Gruppen zerfallen sollten, von denen die eine beweglich, die andere unbeweglich ist. Wie außerdem durch Abb. 34 verdeutlicht wird, können selbst bei ganz ähnlichen Verbindungen deutliche Unterschiede zwischen den $T_c/T_{c,\text{max}}(n_{\text{Ebene}})$ -Verläufen bestehen. Zwar sind die in Abb. 34 gezeigten $T_c/T_{c,\text{max}}(n_{\text{Ebene}})$ -Verläufe oberhalb des 60 K-Plateaus praktisch gleich, jedoch variiert die Größe des Konzentrationsbereichs, über den sich das 60 K-Plateau erstreckt von Kurve zu Kurve beträchtlich. So neigt das $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -System dazu, bei Dotierung mit Calcium sein 60 K-Plateau zu verkürzen, während es bei Dotierung mit Yttrium dazu tendiert, dieses zu verlängern. Vor allem das zweite Verhalten legt nahe, dass die Größe des 60 K-Plateaus mit der Stärke der Sauerstoffordnung in den CuO -Ketten korreliert ist, da diese in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ deutlich ausgeprägter ist, als in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [Lüt 96]. In jedem Fall wird jedoch klar, dass neben den CuO_2 -Ebenen auch die anderen Ionen-Lagen der Verbindung den $T_c(n_{\text{Ebene}})/T_{c,\text{max}}$ -Verlauf entscheidend zu beeinflussen vermögen.

Die Ionen-Lagen außerhalb des Bereichs der CuO_2 -Ebenen sorgen zum einen aufgrund ihrer im spannungsfreien Zustand anderen Gitterparameter für eine Mikro-Spannung in den CuO_2 -Ebenen, wodurch die Tiefe der 1/8-Anomalie unterschiedlich stark ausprägt wird [Bia 00]. Sie beeinflussen jedoch auch das Aneinanderkoppeln der CuO_2 -Ebenen von Leitungsschicht zu Leitungsschicht und können hierüber Einfluss auf den $T_c(n_{\text{Ebene}})/T_{c,\text{max}}$ -Verlauf nehmen (Abb. 34). Natürlich dürfte auch die Anordnung der CuO_2 -Ebenen relativ zueinander, d.h. die Zahl solcher Ebenen innerhalb einer Leitungsschicht, eine Rolle spielen. Ferner mag es aufgrund der elektrischen Felder mit denen die anderen Ionen-Lagen die CuO_2 -Ebenen durchdringen sowie durch die Mikro-Spannung in einigen Verbindungen zu einer teilweisen Lokalisierung der Löcher kommen. Da jedoch die Konzentration mobiler Löcher die entscheidende Größe für das Verhältnis $T_c/T_{c,\text{max}}$ ist, würde sich in diesen Verbindungen die optimale Löcherkonzentration $n_{\text{Ebene,opt}}$ vom üblichen Wert 0.16 hinweg nach oben verschieben. Um jedoch die hier angedeuteten Zusammenhänge im Detail überprüfen zu können, bedarf es noch vieler weiterer experimenteller und insbesondere theoretischer Untersuchungen.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die spezifische Wärme des Elektronensystems von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ in reiner Form sowie mit Beimengungen von Yttrium, Calcium (Neodym-Platz) und Zink (Cu(2)-Platz) untersucht. Da die spezifische Wärme des Elektronensystems nur etwa 1 % der gesamten spezifischen Wärme ausmacht, war eine entsprechend genaue Bestimmung ($\sim 0.1\%$) des nicht-elektronischen Beitrags nötig. Dieser wird fast vollständig durch die Phononen erzeugt, jedoch ist bei niedrigen Dotierungen ($x \approx 0$) auch ein antiferromagnetischer Beitrag ($T_N \approx 385\text{ K}$) und bei den Zink-dotierten Proben stets ein magnetischer Beitrag ($T_{\text{mag}} \approx 20\text{ K}$), der ungefähr die Form einer Schottky-Anomalie hat, zu berücksichtigen. Der magnetische Beitrag wird vermutlich durch die Ausbildung magnetisch geordneter Kupfer-Spin-Bereiche um die Zink-Ionen herum verursacht. Außerdem sorgen diese Bereiche auch dafür, dass ein Teil der Löcher lokalisiert wird. Das lässt sich daran erkennen, dass der Wert des Sommerfeld-Parameters γ bei einer Zink-dotierten Verbindung geringer ist als bei der Zink-freien Verbindung gleichen Sauerstoffgehaltes.

Das Fluktuationsverhalten der spezifischen Wärme in der Nähe des S/N-Übergangs stimmt gut mit demjenigen des (anisotropen) 3dXY-Modells überein. Wie allerdings die Ergebnisse der hier durchgeführten Monte-Carlo-Simulationen zeigen, ließe sich das beobachtete Fluktuationsverhalten auch im Rahmen eines 2dXY-Modells mit diskreten Spin-Einstellungen beschreiben. Jedoch sprechen die sonstigen Umstände, insbesondere die in der supraleitenden Phase relativ hohen Löcherkonzentrationen auf den Plätzen von Apex- und Ketten-Sauerstoff, für das anisotrope 3dXY-Modell. Der Vergleich der Übergangstemperaturen von $(\text{Nd,Y})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, gewonnen aus Suszeptibilitätsmessungen [Wei 99], mit den hier für dieselbe Substanz bei vergleichbaren Sauerstoffgehalten über die spezifische Wärme bestimmten T_c -Werten, ergab eine gute Übereinstimmung. Daraus lässt sich aufgrund der Ergebnissen von Referenz [Jan 90] folgern, dass zumindest im Bereich vom unteren Ende des 60 K-Plateaus bis hinauf zur optimalen Dotierung, die Anisotropie J_z/J_{xy} des Kopplungsparameters der Supraleitung nicht kleiner als 0.2 ist.

Das Verhalten der spezifischen Wärme des Elektronensystems in Abhängigkeit von der Dotierung legt es nahe, den supraleitenden Bereich des (T, n_{Ebene}) -Phasendiagramms in vier Teile zu untergliedern. Von diesen liegen drei im unterdotierten und einer im überdotierten Bereich.

Derjenige Teil des supraleitenden Phasenbereichs mit der niedrigsten Löcherkonzentrationen ist durch eine hohe Kopplungsstärke (ausgedrückt durch den Exponenten $n = \Delta C / \gamma T_c$) und einen mit der Dotierung wachsenden Wert des Sommerfeld-Parameters γ gekennzeichnet. Dieses Verhalten spricht aufgrund der Nähe zur antiferromagnetischen Phase dafür, dass die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Kupfer-Spins in diesem Bereich so groß wird, dass sie die Bewegung der Löcher und damit auch deren Anregungsfreiheitsgrade mit abnehmender Löcherkonzentration einzuschränken beginnt. Es wäre jedoch auch denkbar, dass in diesem Bereich die Relation $k_B T \ll E_F$ bei Raumtemperatur nicht mehr erfüllt ist, und somit der Sommerfeld-Parameter γ zu klein ausfällt, wenn er bei Raumtemperatur bestimmt wird. Dieser Effekt

verstärkt sich mit abnehmender Löcherkonzentration und könnte somit das beobachtete Verhalten von γ erklären.

Der sich zu höheren Löcherkonzentrationen hin anschließende zweite Teil des supraleitenden Phasenbereichs zeichnet sich durch eine niedrigere Kopplungsstärke und ein praktisch konstantes γ aus. Auch T_c ändert sich verhältnismäßig wenig (60 K-Plateau). Vermutlich wird dieser Bereich durch verstärkte Korrelationen zwischen Spins und Ladungen der CuO_2 -Ebenen geprägt. Diese können, wie im Falle von $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und vermutlich auch $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ so stark werden, dass sie zu einer statischen Spin-Ladungsseparation führen (Spin-Ladungsstreifen). Allerdings scheint dies nur in einem kleinen Bereich von n_{Ebene} -Werten oberhalb einer gewissen Mikro-Spannung ε der CuO_2 -Ebene möglich zu sein. Da $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ beim Dotieren diesen Bereich der $(n_{\text{Ebene}}, \varepsilon)$ -Ebene nicht direkt durchläuft, sollte die Spin-Ladungsseparation in diesem System weitgehend dynamisch sein. Die Wechselwirkung, welche in $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ zu statischen Spin-Ladungsstreifen führt, könnte sich jedoch in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bereits bemerkbar machen und die Mulde im $T_c(n_{\text{Ebene}})$ -Verlauf, die Schwächung der Kopplungsstärke der Supraleitung sowie die bei 100 K auftretende Schulter in der spezifischen Wärme verursachen. Was die Schulter betrifft, so kann sie auch durch ein von Emery und Mitarbeitern entwickeltes Modell erklärt werden. In diesem Modell entsteht die T_1^* -Pseudoenergielücke durch die Ausbildung dynamischer Spin-Ladungsstreifen. Sobald diese vorhanden sind, bilden sich in ihnen Elektronenpaare, deren Zahl mit abnehmender Temperatur ständig zunimmt, wobei die meisten Elektronenpaare pro Temperaturintervall bei $T_p \approx 150$ K entstehen (T_2^* -Pseudoenergielücke). Der Übergang in den supraleitenden Zustand erfolgt bei der tieferen Temperatur T_c aufgrund von Josephson-Kopplung zwischen den Ladungsstreifen. Die Schulter im $C_c(T)/T$ -Verlauf wird durch das mit wachsender Temperatur erfolgende Aufbrechen der Elektronenpaare verursacht, wobei sich die Temperatur beim Maximum der Schulter mit T_p (bzw. T_2^*) identifiziert lässt.

Der dritte Teil des supraleitenden Phasenbereichs, der sich an den vorherigen zu höheren Löcherkonzentrationen hin anschließt, ist durch eine starke Zunahme im Sprung $\Delta C/T_c$ gekennzeichnet, was bei weiterhin konstantem γ einen deutlichen Zuwachs in der Kopplungsstärke bewirkt. Auch die Übergangstemperatur T_c nimmt wieder verstärkt zu, erreicht allerdings am Ende dieses Dotierungsbereiches ein Maximum, was auch für den Sprung $\Delta C/T_c$ gilt. Man kann also diesen dritten Teil als den Übergang aus einem Bereich mit Spin-Ladungsseparation in einen solchen ohne Spin-Ladungsseparation auffassen. Dabei muss die optimale Dotierung keineswegs das obere Ende dieses Übergangs darstellen, da die Abnahme von T_c zu höheren Dotierungen hin andere Ursachen als die Spin-Ladungsseparation hat. Nach dem hier bevorzugten Modell kommt das Maximum im $T_c(n_{\text{Ebene}})$ -Verlauf dadurch zustande, dass mit zunehmender Dotierung die Möglichkeiten Löcher miteinander zu Paaren zusammenzufügen steigen, so dass T_c zunächst zunimmt. Da gleichzeitig aber die Wechselwirkung zwischen den Löchern, welche über das Gitter der Kupfer-Spins erfolgt, zunehmend geschwächt wird, nimmt die Übergangstemperatur T_c oberhalb einer kritischen Löcherkonzentration $n_{\text{Ebene, opt}}$ wieder ab.

Da in $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ auch oberhalb der optimalen Dotierung das Phänomen der Spin-Ladungsseparation beobachtet wird [Tra 97], ist es naheliegend anzunehmen, dass auch bei den anderen Cuprat-Supraleitern in diesem Dotierungsbereich Spin-Ladungsseparation (in der Regel dynamisch) stattfindet. Möglicherweise überdeckt der

Bereich der Spin-Ladungsseparation sogar den gesamten überdotierten Bereich, so dass es einen vierten Teil, der frei von dieser Erscheinung ist, gar nicht gibt. In diesem Fall wäre es denkbar, dass auch im überdotierten Bereich Phänomene ähnlich dem der 1/8-Anomalie auftreten. Tatsächlich gibt es hierauf sogar einen Hinweis, nämlich bei $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, wo eine derartige Anomalie auch bei $x = 0.21$ beobachtet wurde [Koi 00]. In jedem Fall wäre jedoch eine genauere Untersuchung des überdotierten Bereiches wünschenswert. Er ist zwar schwerer erreichbar als der unterdotierte Bereich, es gibt jedoch genügend Verbindungen, wie z.B. $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$) oder $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$, mit denen er vollständig erreichbar ist.

Anhang

A. Die spezifische Wärme von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$

Die Untersuchung von Ruthenium-Cupraten wurde wesentlich durch den metallischen Charakter der RuO_2 -Schichten motiviert, von dem man sich eine bessere Kopplung der Leitungsschichten aus CuO_2 -Ebenen in c -Richtung erhoffte. Darüber hinaus hat auch die Entdeckung von Supraleitung in Sr_2RuO_4 [Mae 94] zum Interesse an den Ruthenium-Cupraten beigetragen. Die erste Herstellung von supraleitenden Materialien dieser Klasse gelangen A. Ono mit der Verbindung $\text{Ru}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Sr}_2\text{Sm}_{1.2}\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ [Ono 95] und etwa zeitgleich L. Bauerfeind und Mitarbeitern durch die Verbindungen $\text{RuSr}_2(\text{Ln}_{1+x}\text{Ce}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ und $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) [Bau 95]. Die Elementarzelle von Letzterem ist in Abb. 37 dargestellt. Sie unterscheidet sich von der $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Elementarzelle im Wesentlichen nur dadurch, dass sie statt von einer Schicht aus CuO -Ketten von einer RuO_2 -Ebene durchsetzt wird. Diese hat offensichtlich denselben Aufbau wie eine CuO_2 -Ebene, nur dass Ruthenium an der Stelle des Kupfers tritt. Bislang ist es nicht gelungen $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ -Einkristalle mit nennenswerten Abmessungen herzustellen, was auch der Grund dafür ist, dass die Untersuchungen dieses Materials bisher fast ausschließlich an Polykristallen stattfanden. Bereits Bauerfeind und Mitarbeiter entdeckten im elektrischen Widerstand dieses Materials einen Supraleiter-Normalleiter-Übergang [Bau 95, Bau 96], der sich allerdings über einen Bereich von 16 K bis 35 K erstreckte. Außerdem konnten die Autoren kein diamagnetisches Signal in der ac -Suszeptibilität feststellen. Ein derartiger Nachweis der Supraleitung gelang erst vier Jahre später durch Bernhard und Mitarbeiter, welche an Proben aus $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ nahezu vollständige diamagnetische Abschirmung beobachten konnten [Ber 99]. Allerdings erhielten sie je nach Art der Probenherstellung stark unterschiedliche Übergangstemperaturen (12 K bis 24 K). Da auch die beobachteten Übergangsbreiten entsprechend groß waren, vermuteten sie, dass bei Wahl geeigneter Herstellungsbedingungen eine Steigerung des T_c -Wertes auf bis zu 40 K möglich wäre. Die Arbeit enthält noch die bemerkenswerte Aussage, dass $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ bei $T_N \approx 133$ K einen magnetischen Phasenübergang aufweist, welchen die Autoren mit Hilfe von μSR -Messungen in mindestens 80 % des Probenvolumens nachweisen konnten. Aus den Suszeptibilitätsdaten ergab sich ein ordnendes magnetisches Moment von $\mu \approx 1.05 \mu_B$, was gut mit dem für pentavalentes Ruthenium erwarteten Wert von $1 \mu_B$ übereinstimmt. Da sich ferner kein Einfluss der Supraleitung auf die Temperaturabhängigkeit der Myonspin-Präzessionsfrequenz feststellen ließ, schlossen die Autoren, dass Supraleitung nur in den CuO_2 -Ebenen auftritt, d.h. räumlich getrennt von den magnetisch ordnenden RuO_2 -Ebenen. Aus der Beobachtung einer magnetischen Hysterese bei 50 K wurde geschlossen, dass der Phasenübergang ferromagnetischer Art ist oder zumindest eine starke ferromagnetische Komponente aufweist. Jedoch konnten Lynn und Mitarbeiter wenig später anhand von Neutronenstreuexperimenten zeigen, dass der Phasenübergang im Wesentlichen antiferromagnetischer Art ist, wobei die Spinausrichtung parallel zur c -Achse stattfindet [Lyn 00]. Das magnetische Moment einer eventuell vorhandenen ferromagnetischen Komponente ließ sich mit $0.1 \mu_B$ nach oben abschätzen. Kurze Zeit davor hatten Tallon und Mitarbeiter gezeigt, dass sich in $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ eine supraleitende Übergangstemperatur von 46 K erreichen lässt [Tal 00], und dass diese im

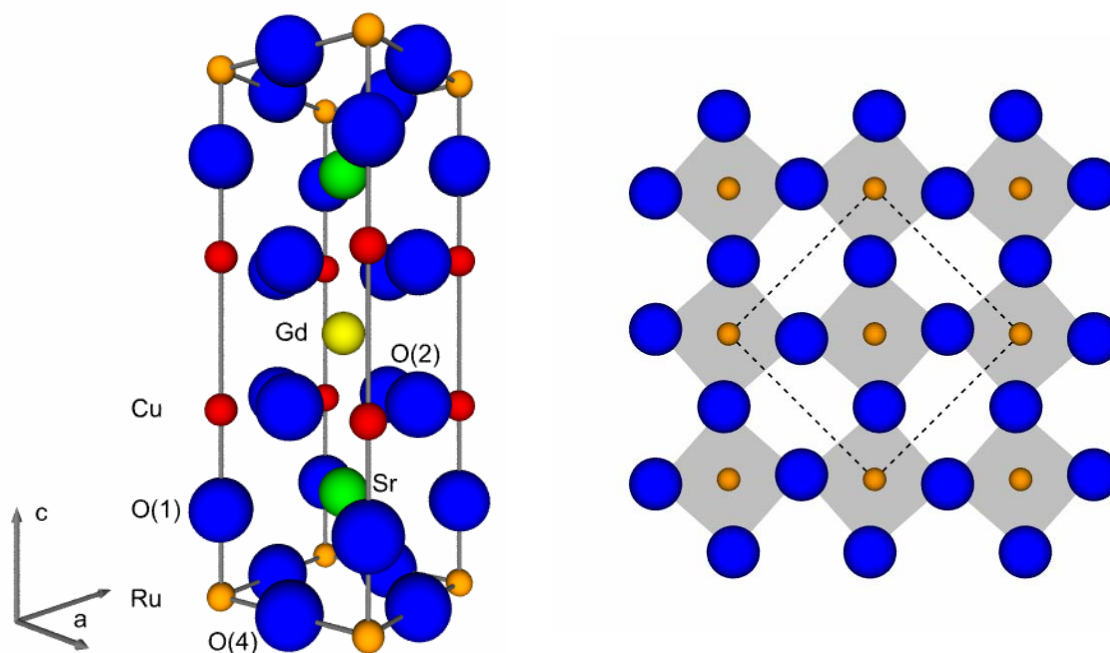


Abbildung 36: die linke Seite zeigt die Elementarzelle von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ ohne Verzerrung der RuO_4 -Quadrate in den RuO_2 -Ebenen; wie diese Verzerrung aussieht, zeigt die rechte Seite; die gestrichelte Linie markiert die Grundfläche der durch die Verzerrung doppelt so groß ausfallenden Elementarzelle

Falle einer Zink-Dotierung mit einer für Cuprat-Supraleiter typischen Rate von 15 K pro Prozent der durch Zink-Ionen besetzten Kupfer-Plätze unterdrückt wird. Die Arbeit enthält auch Ergebnisse zur spezifischen Wärme des Elektronensystems, für welches ein Sprungwert von $\Delta C/T_c \approx 0.26 \text{ mJ/gat K}^2$ angegeben wird. Wie die Autoren betonen, ist dies ein typischer Wert für Cuprat-Supraleiter, deren Elementarzelle von zwei CuO_2 -Ebenen durchsetzt wird und die eine Löcherkonzentration von $n_{\text{Ebene}} \approx 0.07$ aufweisen. Dass $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ eine derartige Löcherkonzentration hat, wird dabei aus seinem Raumtemperatur-Wert der Thermokraft gefolgert [Ber 99]. Aus der Größe von $\Delta C/T_c$ folgt auch, dass die Supraleitung in mindestens 50 % des Probenvolumens auftritt. Nach heutiger Erkenntnis ist $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ also ein Material, in dem bei etwa 130 K eine antiferromagnetische Ordnung der Ruthenium-Momente parallel zur c -Achse stattfindet, wobei zusätzlich noch eine kleine ferromagnetische Komponente senkrecht zu dieser Richtung auftritt. Unterhalb von etwa 46 K ist dieses Material außerdem noch supraleitend, wobei sich diese Eigenschaft jedoch hauptsächlich auf die CuO_2 -Ebenen beschränkt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die spezifische Wärme eines 160 mg schweren Stückes aus einer von J. L. Tallon (Industrial Research Ltd., Lower Hutt, Neuseeland) zur Verfügung gestellten polykristallinen $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ -Probe untersucht. Die hauptsächliche Schwierigkeit bei der Auswertung der Messergebnisse bestand auch hier in der Bestimmung des Phononenbeitrags. Um diesen in erster Näherung zu beschreiben, wurde die auf Grammatom bezogene spezifische Wärme von $\text{NdBa}_2(\text{Cu,Zn})_3\text{O}_{6.92}$

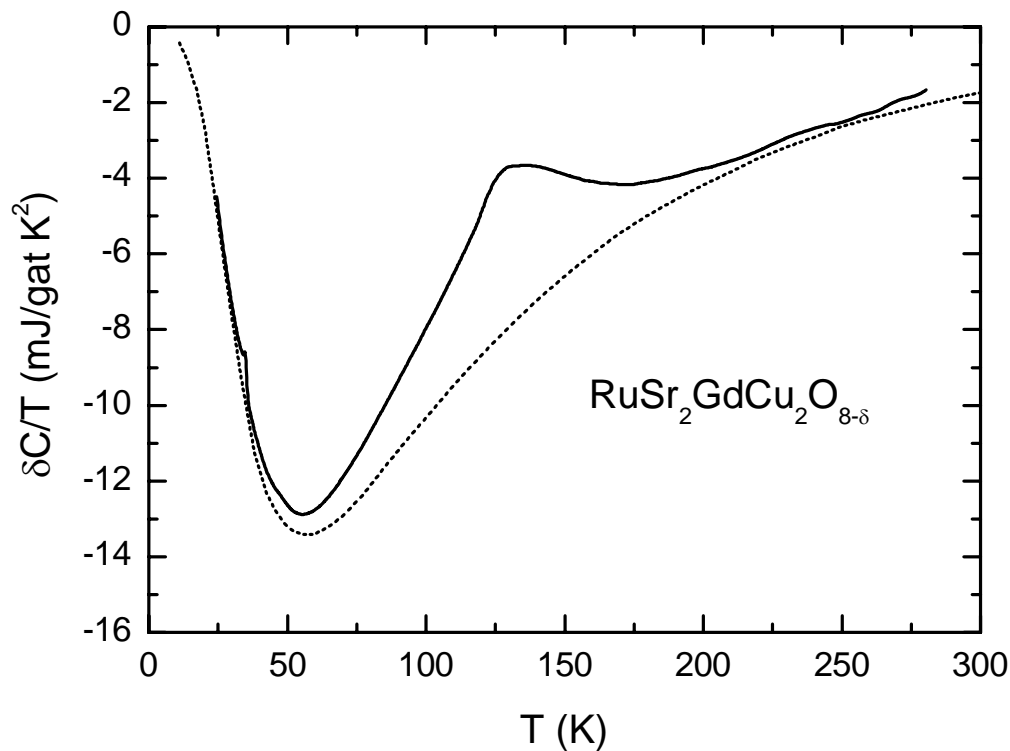


Abbildung 37: Differenz $\delta C/T$ zwischen der spezifischen Wärme von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ und $\text{NdBa}_2(\text{Cu,Zn})_3\text{O}_{6.92}$ (durchgezogene Kurve); die gepunktete Kurve stellt den Phononenbeitrag von $\delta C/T$ dar

verwendet. Wegen der großen Ähnlichkeit beider Verbindungen in Bezug auf Struktur, Gitterparameter* und Atommassen, darf man erwarten, dass ihr Unterschied in den Phononenbeiträgen im Wesentlichen durch das zusätzliche Sauerstoffion in der Elementarzelle von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ hervorgerufen wird. Die daraus resultierende Differenz sollte demnach ähnlich derjenigen zwischen $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ und $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($R = \text{Nd, Y}$) sein. Dass dem auch so ist, zeigt Abb. 37, in der neben der Differenz $\delta C(T)/T$ zwischen der spezifischen Wärme von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ und $\text{NdBa}_2(\text{Cu,Zn})_3\text{O}_{6.92}$ auch eine Abschätzung des darin enthaltenen Phononenbeitrags $\delta C_{\text{ph}}(T)/T$ eingezeichnet ist. Um Letzteren zu gewinnen, wurde die von Loram und Mitarbeitern bestimmte Differenz $\delta C_{\text{ph}}^{(L)}(T)/T$ zwischen den Phononenbeiträgen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ mit $x = 0$ und $x = 1$ [Lor 93] verwendet. Da diese Kurve jedoch ein zu geringes Minimum aufweist, welches auch noch bei einer zu niedrigen Temperatur liegt, wurde sie mit dem Faktor 0.75 multipliziert sowie geringfügig längs der Temperaturachse verschoben und gestreckt. Die genauen Formeln für $\delta C_{\text{ph}}(T)/T$ lauten

$$\delta C_{\text{ph}}(T)/T = 0.75 \delta C_{\text{ph}}^{(L)}(f^{-1}(T))/f^{-1}(T) \quad (\text{A } 1\text{a})$$

$$f(T) = 6 \text{ K} + 1.1 T + 0.0034/\text{K } T^2. \quad (\text{A } 1\text{b})$$

* $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$: $a = 3.838 \text{ \AA}$, $c = 11.53 \text{ \AA}$ [Bau 95], $\text{NdBa}_2(\text{Cu,Zn})_3\text{O}_{6.92}$: $a = 3.871 \text{ \AA}$, $b = 3.924 \text{ \AA}$, $c = 11.737 \text{ \AA}$ (P. Schweiß)

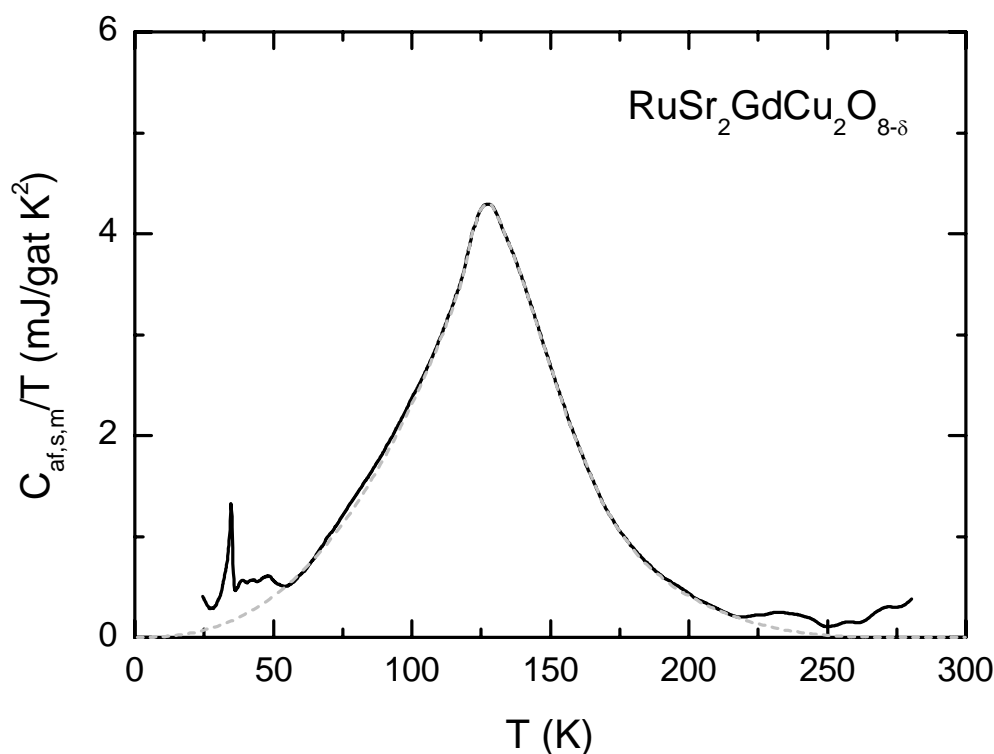


Abbildung 38: Summe aus supraleitendem und antiferromagnetischem Beitrag zur spezifischen Wärme von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ sowie dem durch die Fremdphase $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ verursachten magnetischen Beitrag (schwarze Kurve); eingezeichnet ist außerdem eine Anpassung an den antiferromagnetischen Beitrag (graue gestrichelte Kurve)

Dabei stellt f^{-1} die Umkehrfunktion von f dar. Da die Formel für f die Streckung von $\delta C_{\text{ph}}^{(L)}(T)/T$ längs der Temperaturachse leichter erkennen lässt, wurde diese und nicht die Formel für f^{-1} angegeben. Letztere lässt sich jedoch leicht aus Gleichung (A 1b) berechnen und man erhält $f^{-1} = -161.76 \text{ K} + 17.15 \text{ K} \cdot ((T + 82.97 \text{ K})/1 \text{ K})^{1/2}$. Die so definierte Funktion $\delta C_{\text{ph}}(T)/T$ passt sich dem Verlauf der Differenz $\delta C(T)/T$ in den Bereichen niedriger und hoher Temperatur gut an, was sinnvoll ist, da hier die Einflüsse der beiden Phasenübergänge (Supraleitung, Antiferromagnetismus) verschwinden sollten. Nach Abzug der Funktion $\delta C_{\text{ph}}(T)/T$ von $\delta C(T)/T$ bleibt ein Beitrag $C_{\text{af,s,m}}(T)/T$ übrig, der fünf Anomalien (Maxima) erkennen lässt (Abb. 38), von denen allerdings drei so klein sind, dass sie auf den ersten Blick kaum auffallen. Sie liegen im Temperaturbereich von 38 K bis 48 K, also dort wo das Einsetzen der Supraleitung erwartet wird, weshalb sie im Folgenden als Supraleiter-Normalleiter-Übergänge interpretiert werden. Die beiden großen Anomalien liegen bei 34.8 K bzw. 127 K und sind auch ohne die Subtraktion von $\delta C_{\text{ph}}(T)/T$ bereits erkennbar. Sie lassen sich magnetischen Phasenübergängen zuordnen, wobei derjenige bei 34.8 K von der Fremdphase $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ herrührt, während derjenige bei 127 K den bereits erwähnten antiferromagnetischen Phasenübergang der Ruthenium-Spins darstellt. Letzterer ist offensichtlich stark verbreitert, wie man es bei Systemen mit Nächster-Nachbar-Wechselwirkung aufgrund starker thermischer Fluktuationen erwartet. Die zweite in Abb. 38 eingezeichnete Kurve stellt eine Anpassung an den

antiferromagnetischen Beitrag dar, der als Funktion der Temperatur im Folgenden mit $C_{af}(T)/T$ bezeichnet wird. Da $C_{af,s,m}(T)/T$ oberhalb von 60 K praktisch nur noch durch den antiferromagnetischen Beitrag bestimmt ist, sollte diese Funktion hier mit $C_{af}(T)/T$ übereinstimmen, und somit oberhalb von 127 K gegen null gehen. Diese Bedingung ist nicht ganz erfüllt, da $C_{af,s,m}(T)/T$ ab etwa 220 K im Verlauf merklich verflacht und auf einen kleinen, aber konstanten Wert größer null einschwenkt. Damit ist $C_{af,s,m}(T)/T$ nicht zur Beschreibung des antiferromagnetischen Beitrags oberhalb von 220 K geeignet. Deshalb wurde der $C_{af}(T)/T$ -Verlauf in diesem Temperaturbereich dadurch festgelegt, dass er unter Beibehaltung seiner Krümmung bei 220 K zu höheren Temperaturen extrapoliert und nach Erreichen des Nullwertes bei gleichzeitig horizontaler Tangente auf null belassen wurde. Im Bereich von $T=0$ bis dicht an die Néel-Temperatur heran würde man für die Funktion $C_{af}(T)/T$ ein Verhalten der Form aT^n erwarten. Tatsächlich lässt sich $C_{af,s,m}(T)/T$ zwischen 60 K und 110 K, wo es praktisch mit dem antiferromagnetischen Beitrag identisch ist, durch eine derartige Funktion mit Exponent $n=2.5$ (das ist etwas höher als der für Antiferromagnete typische Wert von 2) gut anpassen. Sie wird daher auch benutzt, um $C_{af}(T)/T$ im Temperaturbereich unterhalb von 60 K zu beschreiben. Damit kann jetzt die Entropie, die mit dem Aufbrechen der antiferromagnetischen Ordnung verbunden ist, durch Integration von $C_{af}(T)/T$ abgeschätzt werden:

$$S_{af}(T = \infty) \approx \int_0^{280\text{K}} \frac{C_{af}}{T} dT = 4.29 \text{ J/mol K} . \quad (\text{A } 2)$$

Da das magnetische Moment von Ruthenium in dieser Verbindung $1.05 \mu_B$ beträgt, sollte für seinen Drehimpuls $J = \frac{1}{2}$ gelten (Bahndrehimpuls $L = 0$). Die mit dem Aufbrechen der antiferromagnetischen Ordnung verbundene Entropie berechnet sich dann zu

$$S_{af}(T = \infty) = R \ln 2 = 5.76 \text{ J/mol K}, \quad (\text{A } 3)$$

wobei R die Gaskonstante ist. Der Anteil ordnender Ruthenium-Momente ergibt sich dann über

$$\frac{N_{af}}{N_{ges}} = \frac{4.29}{5.76} = 0.74 . \quad (\text{A } 4)$$

In Anbetracht der Unsicherheit von $C_{af}(T)/T$, die aus der Unsicherheit des Phononenbeitrags resultiert, gibt es keinen Hinweis darauf, dass die Ordnung der Ruthenium-Momente nicht vollständig ist. Eine unvollständige Ordnung wäre z.B. möglich, wenn Bandferromagnetismus [Tal 00] oder nichtmagnetische Fremdphasen auftreten. Ersteres wird von den Autoren der Referenz [Tal 00] vermutet, da die von ihnen gemessene Größe der magnetischen Anomalie nur $\Delta C/T_N \approx 4.2 \text{ mJ/gat K}^2$ beträgt, was gemäß einer Aussage der Autoren um den Faktor 2 bis 3 zu klein ist. Andererseits stimmt dieser Wert gut mit dem hier gemessenen Wert von $\Delta C/T_N \approx 3.9 \text{ mJ/gat K}^2$ überein, so dass wohl eher die Verbreiterung des Übergangs durch thermische Fluktuationen und die Unsicherheit im Phononenbeitrag die Ursache für den scheinbar zu kleinen Sprung sind.

Bei der Herstellung von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ entsteht als Zwischenprodukt $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ [Bau 96, Ber 99], welches etwas oberhalb von 30 K einen antiferromagnetischen

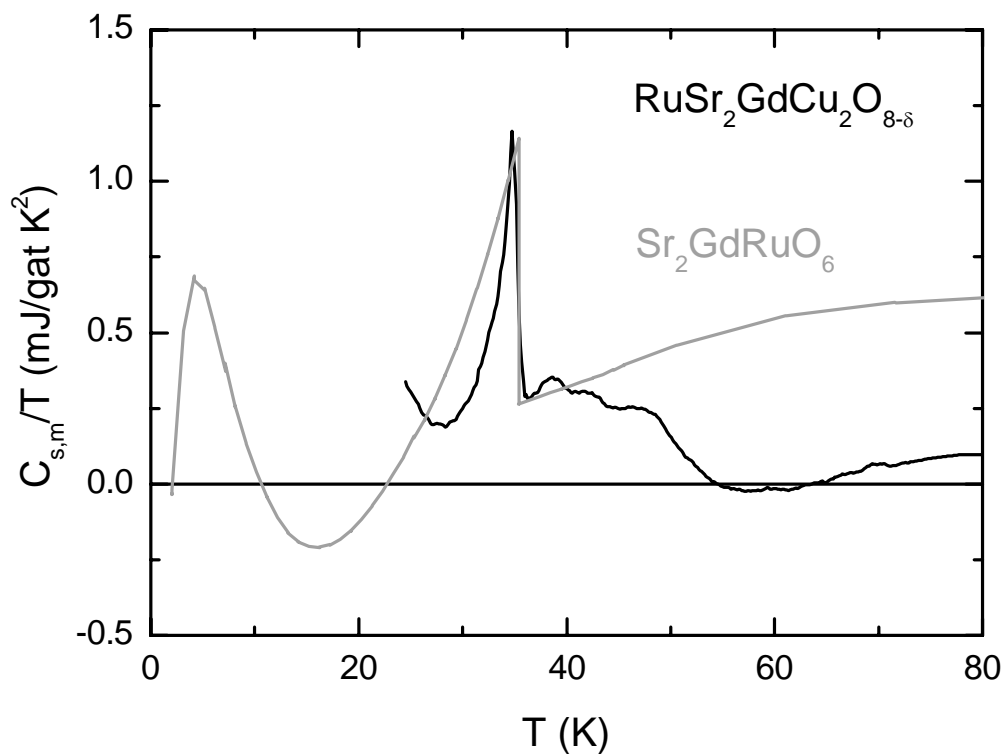


Abbildung 39: Summe aus supraleitendem Beitrag zur spezifischen Wärme von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ sowie dem magnetischen Beitrag der Fremdphase $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$; zusätzlich ist die spezifische Wärme von $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ [Gru], multipliziert mit einem Faktor 0.02, eingezeichnet

Phasenübergang aufweist [Fel 99, Now 01]. Es ist deshalb äußerst wahrscheinlich, dass die hier bei $T_N = 34.8$ K beobachtete Anomalie durch kleine Reste von $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$, die nicht zu $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ weiterreagiert haben, zustande kommt. Damit sollte aber eine Analyse, wie sie oben für das Spingitter von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ durchgeführte wurde, eine Abschätzung der Größe der Fremdphase erlauben. Dazu bedarf es einer Abschätzung der Entropie des Spingitters oberhalb des Phasenübergangs, was dadurch geschieht, dass der $C_{af,s,m}(T)/T$ -Verlauf mit einer Funktion proportional zu T^2 derart beschrieben wird, dass diese Funktion bei T_N mit $C_{af,s,m}(T)/T$ übereinstimmt. Auf diese Weise erhält man eine Abschätzung der Entropie nach oben, da die schlanke Form der Anomalie auf kritische thermische Fluktuationen hinweist, so dass ihr Maximum deutlich höher liegt, als es einem Molekularfeld-Verlauf, der außerhalb des kritischen Bereichs angepasst werden müsste, entspricht. Für den Anteil ordnender Ruthenium-Momente ergibt sich so

$$\frac{N_{af}}{N_{ges}} = \frac{0.19}{5.76} = 0.033, \quad (\text{A } 5)$$

d.h. maximal 3 Mol-% der Probe bestehen aus $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ (vollständige magnetische Ordnung vorausgesetzt). Eine andere Möglichkeit der Abschätzung besteht durch einen direkten Vergleich mit der spezifischen Wärme von $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$. Diese ist, multipliziert mit einem Faktor 0.02, in Abb. 39 dargestellt. Die Messdaten wurden freundlicherweise von K. Grube (Forschungszentrum Karlsruhe, IFP) zur Verfügung gestellt. Da diese

Kurve einen etwas breiteren Übergang als die hier gemessene aufweist, wurde sie entropieerhaltend durch eine Kurve mit Molekularfeld-Übergang angepasst. Offensichtlich stimmen Temperatur und Sprunghöhe von Letzterer mit den entsprechenden Größen der Anomalie überein, so dass unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Teilchenzahlen pro Elementarzelle knapp 3 Mol-% der untersuchten Probe aus $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ bestehen würden. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem zuvor gewonnenen überein.

Die drei supraleitenden Anomalien im $C_{s,m}(T)/T$ -Verlauf besitzen Übergangstemperaturen von 38.6 K, 42.1 K und 48.1 K. Die Größe des Sprungs $\Delta C/T_c$, der sich aus den drei Anomalien zusammen ergibt, lässt sich aufgrund der Nähe des antiferromagnetischen Phasenübergangs von $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ und der Unsicherheit im Phononenbeitrag nur ungefähr angeben, nämlich zu $\Delta C/T_c = 0.2 \div 0.3 \text{ mJ/gat K}^2$. Dieser Wert stimmt gut mit demjenigen aus Referenz [Tal 00] überein, der 0.26 mJ/gat K^2 beträgt. Da die supraleitende Übergangstemperatur von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ stark von den Herstellungsbedingungen abhängt, ist es nicht unwahrscheinlich, dass sich in diesem System noch deutlich höhere T_c -Werte erreichen lassen als bisher (z.B. durch Erhöhen des Sauerstoffgehalts). So konnten bereits Tallon und Mitarbeiter bei ihren Untersuchungen feststellen, dass die Thermokraft von 65 K an zu tieferen Temperaturen hin deutlich abnimmt, und die spezifische Wärme im Bereich von 50 K bis 70 K eine breite Schulter aufweist [Tal 00]. Verwendet man die aus Thermokraftmessungen geschätzte Löcherkonzentration von $n_{\text{Ebene}} \approx 0.07$ [Ber 99] und berücksichtigt, dass gemäß dem $T_c(n_{\text{Ebene}})$ -Zusammenhang nach Presland und Mitarbeitern [Pre 91] die Temperatur des Supraleiter-Normalleiter-Übergangs noch bis zu einer Löcherkonzentration von $n_{\text{Ebene,opt}} = 0.16$ anwachsen sollte, so lässt sich für $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ ein maximaler T_c -Wert von 100 K bis 140 K (je nach Wert von n_{Ebene}) abschätzen. Damit dürfte ein Versuch, die Löcherkonzentration von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ deutlich zu erhöhen (z.B. mittels Calcium-Dotierung), äußerst lohnend sein.

B. Berechnung der Phononenzustandsdichte von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

Wie bereits in Kapitel 4.1.6 erwähnt, kann man auch versuchen den Phononenbeitrag zur spezifischen Wärme über eine Bestimmung der Phononenzustandsdichte zu gewinnen. Diese lässt sich experimentell mit der Methode der inelastischen Neutronenstreuung ermitteln. Dabei berücksichtigt man jedoch meist nur bestimmte Richtungen im \mathbf{k} -Raum, so dass sich mit der resultierenden Phononenzustandsdichte kein hinreichend genauer Phononenbeitrag zur spezifischen Wärme ergibt. Das wird z.B. anhand des kleinen Bildes in Abb. 41 klar, welches die Differenz $\delta C_{\text{ph}}(1,T)/T$ zwischen den Phononenbeiträgen der spezifischen Wärme von $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($R = \text{Nd}, \text{Y}$) mit $x = 1$ und $x = 0$ (bzw. 0.12 für die Messung von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$) für verschiedene Bestimmungsmethoden zeigt. Die dabei für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ verwendeten und mittels inelastischer Neutronenstreuung gewonnen Phononenzustandsdichten wurden von W. Reichardt (Forschungszentrum Karlsruhe, IFP) freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Der daraus berechnete $\delta C_{\text{ph}}(1,T)/T$ -Verlauf weicht offensichtlich deutlich von demjenigen, der für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ gemessen wurde, ab, wobei der Unterschied zu groß ist, um auf die unterschiedlichen Seltenerdmetall-Ionen zurückgeführt werden zu können. Daraus ergab sich die Motivation, im Rahmen dieser Arbeit die Phononenzustandsdichte auf der Grundlage einfacher Überlegungen zu den Kräften zwischen den Ionen zu berechnen. Jedoch hat sich gezeigt, dass auch der daraus resultierende $\delta C_{\text{ph}}(1,T)/T$ -Verlauf mit dem tatsächlichen nur ungenügend übereinstimmt (kleines Bild in Abb. 41) Im Folgenden soll dieses Verfahren zur Berechnung der Phononenzustandsdichte beschrieben werden.

Es wird angenommen, dass sich der Kristall aus kugelförmigen Ionen zusammensetzt, wodurch Effekte von kovalenten (d.h. gerichteten) Bindungen, wie sie zwischen den Kupfer- und Sauerstoff-Ionen vorliegen, vernachlässigt werden. Die potentielle Energie der Ionen lässt sich stets als Summe von Zweiteilchenenergien schreiben:

$$V = \sum_{(i,j)} V_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) , \quad (\text{B } 1)$$

wobei die Summe über alle Ionenpaare (i,j) geht. Um die harmonischen Schwingungen des Ionengitters berechnen zu können, wird diese Summe nach den Auslenkungen $u_{s\alpha}^m$ der Ionen aus ihrer Ruhelage entwickelt und diese Entwicklung nach den Termen zweiter Ordnung abgebrochen:

$$V = V_0 + \sum_{\mathbf{m}s\alpha} \left. \frac{\partial V}{\partial u_{s\alpha}^m} \right|_0 u_{s\alpha}^m + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}s\alpha} \sum_{\mathbf{n}t\beta} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_{t\beta}^n \partial u_{s\alpha}^m} \right|_0 u_{s\alpha}^m u_{t\beta}^n . \quad (\text{B } 2)$$

Die Indizes ergeben sich aus der Zerlegung des Ortsvektors des i -ten Ions gemäß $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}^m + \mathbf{r}_s + \mathbf{u}_s^m$, wobei der Vektor $\mathbf{r}^m = m_1 \mathbf{a} + m_2 \mathbf{b} + m_3 \mathbf{c}$ zum Ursprung der Elementarzelle des Ions führt, s die Teilchennummer und \mathbf{r}_s die Ruheposition des betrachteten Ions in der Elementarzelle bedeuten und $\mathbf{u}_s^m = (u_{s1}^m, u_{s2}^m, u_{s3}^m)$ die Auslenkung des Ions aus der Ruheposition darstellt. Da die Ionen im Ruhezustand keine resultierenden Kräfte erfahren, verschwinden die ersten Ableitungen in obiger Gleichung. Für die

Kraftkomponente $F_{ms\alpha}^{nt\beta}$, die das Ion (\mathbf{m},s) in α -Richtung erfährt, wenn das Ion (\mathbf{n},t) in β -Richtung ausgelenkt wird, gilt:

$$F_{ms\alpha}^{nt\beta} = -\frac{\partial V(\mathbf{0}, u_{t\beta}^n, \mathbf{0})}{\partial u_{s\alpha}^m} = -\frac{\partial^2 V}{\partial u_{t\beta}^n \partial u_{s\alpha}^m} \Big|_0 u_{t\beta}^n = -\varphi_{ms\alpha}^{nt\beta} u_{t\beta}^n. \quad (\text{B } 3)$$

In der letzten Gleichung wurde die Matrix der atomaren Kraftkonstanten $\varphi_{ms\alpha}^{nt\beta}$ eingeführt, die symmetrisch ist und wegen der Translationsperiodizität des Ionengitters der Relation $\varphi_{ms\alpha}^{nt\beta} = \varphi_{0s\alpha}^{(n-m)t\beta}$ genügt. Der Vektor $(\mathbf{0}, u_{t\beta}^n, \mathbf{0})$ besagt, dass alle Auslenkungen aus der Ruhelage null sind, abgesehen von $u_{t\beta}^n$. Die Bewegungsgleichungen der Ionen lauten damit:

$$M_s \ddot{u}_{s\alpha}^m = -\frac{\partial V}{\partial u_{s\alpha}^m} = -\sum_{nt\beta} \varphi_{ms\alpha}^{nt\beta} u_{t\beta}^n. \quad (\text{B } 4)$$

Der Lösungsansatz

$$u_{s\alpha}^m = \frac{c_{s\alpha}}{\sqrt{M_s}} \exp[i(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}^m + \mathbf{r}_s) - \omega t)] \quad (\text{B } 5)$$

führt zu dem Eigenwertproblem

$$\begin{aligned} \omega(\mathbf{k})^2 c_{s\alpha} &= \sum_{nt\beta} \varphi_{ms\alpha}^{nt\beta} \frac{c_{t\beta}}{\sqrt{M_s M_t}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}^n + \mathbf{r}_t - \mathbf{r}^m - \mathbf{r}_s)] = \\ &= \sum_{t\beta} \left(\sum_n \frac{\varphi_{0s\alpha}^{nt\beta}}{\sqrt{M_s M_t}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}^n + \mathbf{r}_t - \mathbf{r}_s)] \right) c_{t\beta} = \sum_{t\beta} A_{s\alpha}^{t\beta} c_{t\beta}. \end{aligned} \quad (\text{B } 6)$$

Dieses hat für jeden \mathbf{k} -Vektor der ersten Brillouinzone $3 N_a$ Lösungen $\omega(\mathbf{k})^2$ ($N_a =$ Zahl der Ionen in der Elementarzelle), welche die Dispersionsrelationen $E_n(\mathbf{k}) = \hbar \omega_n(\mathbf{k})$ der $3 N_a$ Phononenzweige liefern. Die Kenntnis der Amplituden $c_{t\beta}$ ist zur Lösung des Eigenwertproblems nicht nötig.

Die Eigenwerte sind die Nullstellen des charakteristischen Polynoms $\det(\mathbf{A} - \omega^2 \mathbf{1})$ der Matrix $\mathbf{A} = (A_{s\alpha}^{t\beta})$. Da auch die orthogonal transformierte Matrix $\mathbf{A}_1 = \mathbf{T}_1^{-1} \mathbf{A} \mathbf{T}_1$ (mit $\mathbf{T}_1 = \mathbf{T}_1^+ = \mathbf{T}_1^{-1}$) dieselben Eigenwerte besitzt, versucht man über eine Folge orthogonaler Transformationen $\mathbf{T}_1, \dots, \mathbf{T}_n$ die Matrix $\mathbf{A}_n = \mathbf{T}_n^{-1} \mathbf{A}_{n-1} \mathbf{T}_n$ auf Diagonalf orm zu bringen. Ihre Diagonalelemente sind dann die gesuchten Eigenwerte von \mathbf{A}_n und damit auch die von \mathbf{A} . Bei den hier durchgeführten Berechnungen wurde \mathbf{A}_n zunächst mit dem Verfahren nach Householder auf Tridiagonalf orm gebracht, um sie dann mittels Jacobi-Transformationen der Diagonalf orm anzunähern. Eine Jacobi-Transformation \mathbf{Q}_{jk} entspricht einer Drehung im Raum der komplexwertigen $3 N_a$ -dimensionalen Vektoren und bewirkt, dass die Elemente a_{jk} und a_{kj} der Matrix \mathbf{A}_n verschwinden. Sie hat folgende Form:

$$\mathbf{\Omega}_{jk} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi e^{i\psi} & 0 & -\sin \varphi e^{-i\chi} & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sin \varphi e^{i\chi} & 0 & \cos \varphi e^{-i\psi} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{array}{l} \leftarrow \text{Zeile } j \\ \\ \\ \leftarrow \text{Zeile } k \end{array} . \quad (\text{B } 7)$$

Werden die Elemente der zu transformierenden Matrix mit a_{mn} bezeichnet und diejenigen der transformierten Matrix mit a'_{mn} , so gelten die folgenden Formeln:

$$a'_{mn} = a_{mn} \quad m, n \neq j, k \quad (\text{B } 8a)$$

$$a'_{mj} = (a'_{jm})^* = c a_{mj} + s e^{i\chi} a_{mk} \quad m \neq j, k \quad (\text{B } 8b)$$

$$a'_{mk} = (a'_{km})^* = -s e^{i\chi} a_{mj} + c a_{mk} \quad m \neq j, k \quad (\text{B } 8c)$$

$$a'_{jj} = c^2 a_{jj} + s^2 a_{kk} + 2cs \operatorname{sgn}(a_{jj} - a_{kk}) |a_{kj}| \quad (\text{B } 8d)$$

$$a'_{kk} = s^2 a_{jj} + c^2 a_{kk} - 2cs \operatorname{sgn}(a_{jj} - a_{kk}) |a_{kj}| \quad (\text{B } 8e)$$

$$a'_{kj} = (a'_{jk})^* = 0 \quad (\text{B } 8f)$$

$$c = \frac{1}{\sqrt{1+t^2}}, \quad s = tc \quad (\text{B } 8g)$$

$$t = \frac{1}{\theta + \sqrt{\theta^2 + 1}}, \quad \frac{a_{jj} - a_{kk}}{2|a_{kj}|} \quad (\text{B } 8h)$$

$$e^{-i\chi} = \operatorname{sgn}(a_{jj} - a_{kk}) \frac{|a_{kj}|}{a_{kj}} . \quad (\text{B } 8i)$$

Der Parameter ψ taucht in den Transformationsformeln nicht mehr auf, da er frei wählbar ist und hier gleich null gesetzt wurde. Da nicht nur die Elemente a_{jk} und a_{kj} durch diese Transformation verändert werden, ist es mit dem Jacobi-Verfahren unmöglich, die Elemente außerhalb der Diagonalen nacheinander gleich null zu machen. Statt dessen kann man \mathbf{A}_n nur näherungsweise auf Diagonalform bringen, allerdings mit im Prinzip beliebiger Genauigkeit. Als Abbruchkriterium wurde bei den hiesigen Berechnungen die Bedingung verwendet, dass das betragsmäßig größte Element neben der Diagonalen einen kleineren Betrag als $10^{-6} \text{ meV}^2/\hbar^2$ haben soll. Dies entspricht einer Energie von 0.001 meV, was deutlich geringer ist, als die Energieauflösung von 0.5 meV, mit der später die Phononenzustandsdichte aus den berechneten Zusammenhängen $\omega_n(\mathbf{k})$ bestimmt wird.

Die Kraft \mathbf{F}_i auf ein Ion i und damit auch das dazugehörige Potential V_i setzen sich aus drei Teilen zusammen, welche durch die Coulomb-Wechselwirkung, den Überlapp der Elektronenhüllen (Pauli-Prinzip) und die dynamische Polarisierung des Ions zustande kommen. Bei der Berechnung des Coulomb-Anteils des Potentials betrachtet man die Ionen als Punktladungen:

$$V_i^{(C)} = \sum_{j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (\text{B } 9)$$

was sicherlich eine Näherung darstellt, die jedoch gut ist, solange die Ladungsträgerverteilung der Ionen hinreichend kugelsymmetrisch und der Überlapp zwischen den Elektronenhüllen entsprechend klein ist. Obige Summe wurde bei den hiesigen Berechnungen über die Ionen eines Quaders mit Abmessungen $18a*18b*6c$ (a, b, c die Gitterparameter) durchgeführt. Die Ladungen der Ionen sind aufgrund der in Kapitel 5.1 gemachten Überlegungen zur Ladungsträgerverteilung in der Elementarzelle bekannt. Die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn aufgrund des Überlapps der Elektronenhüllen wird hier durch Born-Mayer-Potentiale angenähert:

$$V_i^{(B)} = \sum_{\langle j \rangle_i} a_{ij} \exp(-b_{ij} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (\text{B } 10)$$

Die Werte a_{ij}, b_{ij} wurden den Referenzen [Kre 88, Hum 93] entnommen und sind dort wiederum anhand experimenteller Ergebnisse an einfacheren Verbindungen bestimmt worden. Nachfolgende Tabelle gibt diese Werte an:

Bindung	a (eV)	b (\AA^{-1})
Nd-O	3000	3.14
Ba-O	3225	2.93
Cu-O	1260	3.29
O-O	1000	3.00

Um die aus der Polarisation der Ionen resultierenden Kräfte zu berücksichtigen, wurde hier folgende Vorgehensweise entwickelt und angewandt. Man denkt sich jedes Ion als aus zwei Teilen bestehend, nämlich einem kugelsymmetrischen Rumpf, der den Atomkern und die meisten Hüllenelektronen enthält, sowie einer kugelsymmetrischen Schale, welche sich aus den restlichen Elektronen zusammensetzt. Die Kraftkomponente $F_{\text{Sms}\alpha}^{\text{nt}\beta}$, welche die Schale des Ions (\mathbf{m},s) in α -Richtung erfährt, wenn das Ion (\mathbf{n},t) um $u_{t\beta}^{\mathbf{n}}$ ausgelenkt wird, lässt sich wie folgt schreiben:

$$F_{\text{Sms}\alpha}^{\text{nt}\beta} = y_s E_{s\alpha}^{\mathbf{m}}(u_{t\beta}^{\mathbf{n}}) + F_{\text{Bms}\alpha}^{\text{nt}\beta}. \quad (\text{B } 11)$$

Dabei ist y_s die Ladung der Schale des Ions (\mathbf{m},s). Mit $E_{s\alpha}^{\mathbf{m}}(u_{t\beta}^{\mathbf{n}})$ wird die in α -Richtung weisende Komponente der elektrischen Feldstärke bezeichnet, wie sie von den anderen Ionen am Ort des Ions (\mathbf{m},s) erzeugt wird, wenn sich alle Ionen in Ruheposition befinden, abgesehen von der Auslenkung $u_{t\beta}^{\mathbf{n}}$. Eine Verschiebung der Schale gegen den Rumpf wird bislang nicht berücksichtigt. Der zweite Term ist die repulsive Kraft aus dem Überlapp der Ionen (\mathbf{m},s) und (\mathbf{n},t), von der angenommen wurde, dass sie stets nur an der Schale der Ionen angreift. Wegen der geringen Schalenmasse (Näherung $m_S = 0$ wegen $m_S \sim m_e \ll m_{\text{Rumpf}}$) wird diese Kraft praktisch instantan auf den Rumpf übertragen. Diese Übertragung denkt man sich durch Federkräfte vermittelt, wobei der Einfachheit halber eine Kraft in α -Richtung auch nur eine Verschiebung der Schale gegenüber dem Rumpf in α -Richtung bewirken soll:

$$F_{\text{Sms}\alpha}^{\text{nt}\beta} = D_{s\alpha} w_{s\alpha}^{\mathbf{m}}(u_{t\beta}^{\mathbf{n}}). \quad (\text{B } 12)$$

Dabei ist $w_{s\alpha}^m = r_{Ss\alpha}^m - r_{Rsa}^m$ die Verschiebung der Schale gegen den Rumpf beim Ion (\mathbf{m},s) und $D_{s\alpha}$ die Federhärte (zwischen Rumpf und Schale) in α -Richtung. Die elektrische Feldstärke wird linear genähert:

$$E_{s\alpha}^m(u_{i\beta}^n) \approx E_{s\alpha}^m(0) + \left. \frac{\partial E_{s\alpha}^m}{\partial u_{i\beta}^n} \right|_0 u_{i\beta}^n = E_{s\alpha}^m(0) - \frac{1}{z_s} \varphi_{C\mathbf{m}sa}^{n\beta} u_{i\beta}^n . \quad (\text{B } 13)$$

Mit z_s wird die Ladung des Ions (\mathbf{m},s) bezeichnet, während $\varphi_{C\mathbf{m}sa}^{n\beta}$ für den Coulomb-Anteil der atomaren Kraftkonstanten $\varphi_{\mathbf{m}sa}^{n\beta}$ steht. Kürzt man den aus dem Born-Mayer-Potential resultierenden Anteil der Kraftkonstanten mit $\varphi_{B\mathbf{m}sa}^{n\beta}$ ab, so gilt:

$$F_{B\mathbf{m}sa}^{n\beta} = -\varphi_{B\mathbf{m}sa}^{n\beta} u_{i\beta}^n . \quad (\text{B } 14)$$

Aus den Gleichungen (B 11) bis (B 14) folgt für die Verschiebung $w_{sa}^m(u_{i\beta}^n)$:

$$w_{sa}^m(u_{i\beta}^n) = \frac{F_{S\mathbf{m}sa}^{n\beta}}{D_{sa}} = \frac{1}{D_{sa}} \left\{ y_s E_{sa}^m(0) - \left(\frac{y_s}{z_s} \varphi_{C\mathbf{m}sa}^{n\beta} + \varphi_{B\mathbf{m}sa}^{n\beta} \right) u_{i\beta}^n \right\} . \quad (\text{B } 15)$$

Damit lässt sich eine gegenüber Gleichung (B 11) verbesserte Abschätzung der Kraftkomponenten $F_{S\mathbf{m}sa}^{n\beta}$ angeben:

$$F_{S\mathbf{m}sa}^{n\beta} = y_s \left(E_{sa}^m(u_{i\beta}^n) + E_{sa}^m(w_{sa}^m) \right) - \varphi_{B\mathbf{m}sa}^{n\beta} u_{i\beta}^n - \varphi_{B\mathbf{m}sa}^{ms\alpha} w_{sa}^m , \quad (\text{B } 16)$$

wobei die Näherung $E_{sa}^m(u_{i\beta}^n, w_{sa}^m) \approx E_{sa}^m(u_{i\beta}^n) + E_{sa}^m(w_{sa}^m)$ gemacht wurde. Der erste und dritte Summand treten bereits in Gleichung (B 11) auf und sind somit schon berücksichtigt worden. Der zweite und vierte Summand sind neu und stellen die durch die Polarisation hinzukommende Kraft dar:

$$F_{P\mathbf{m}sa}^{n\beta} = y_s E_{sa}^m(w_{sa}^m) - \varphi_{B\mathbf{m}sa}^{ms\alpha} w_{sa}^m \approx - \left(\frac{y_s}{z_s} \varphi_{C\mathbf{m}sa}^{ms\alpha} + \varphi_{B\mathbf{m}sa}^{ms\alpha} \right) w_{sa}^m . \quad (\text{B } 17)$$

Da der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung (B 15) lediglich der Verschiebung durch statische Polarisation entspricht, wird er im Folgenden vernachlässigt und nur noch der zweite, zur dynamischen Polarisation gehörende Term, berücksichtigt. Die Bewegungsgleichungen für die Ionen lauten dann:

$$M_s \ddot{u}_{sa}^m = - \sum_{n\beta} \left(\varphi_{\mathbf{m}sa}^{n\beta} u_{i\beta}^n - F_{P\mathbf{m}sa}^{n\beta} \right) = - \sum_{n\beta} \left(\varphi_{\mathbf{m}sa}^{n\beta} u_{i\beta}^n + \varphi_{P\mathbf{m}sa}^{n\beta} \right) u_{i\beta}^n \quad (\text{B } 18a)$$

mit

$$\varphi_{P\mathbf{m}sa}^{n\beta} = - \frac{1}{D_{sa}} \left(\frac{y_s}{z_s} \varphi_{C\mathbf{m}sa}^{ms\alpha} + \varphi_{B\mathbf{m}sa}^{ms\alpha} \right) \left(\frac{y_s}{z_s} \varphi_{C\mathbf{m}sa}^{n\beta} + \varphi_{B\mathbf{m}sa}^{n\beta} \right) . \quad (\text{B } 18b)$$

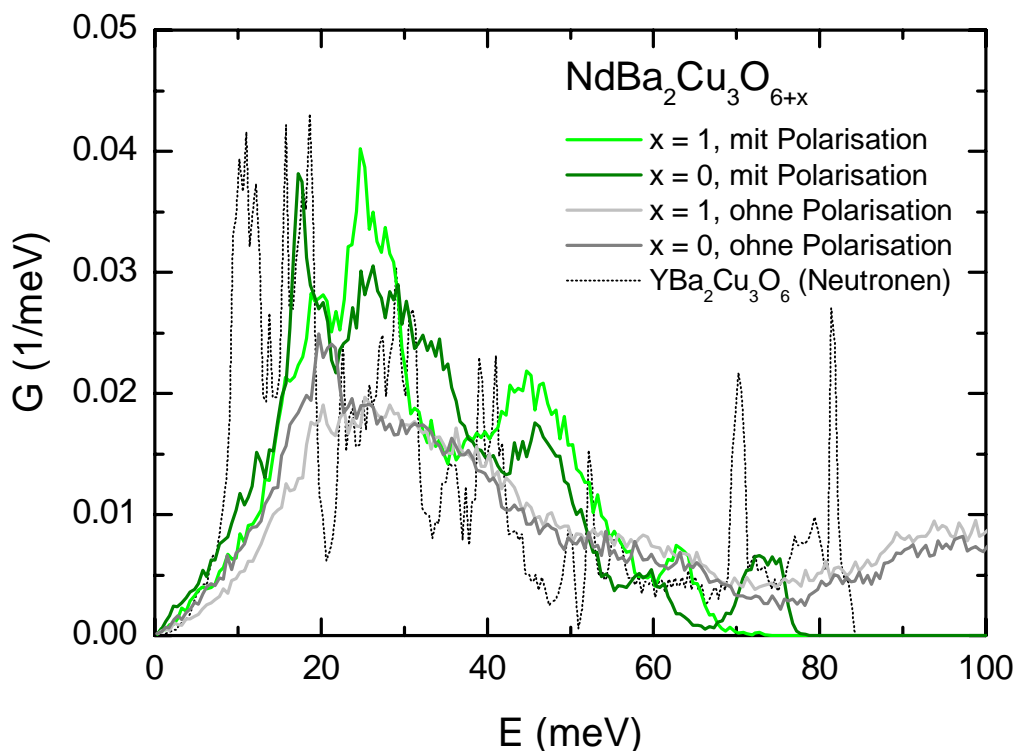


Abbildung 40: berechnete Phononen-Zustandsdichte von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$; grüne Kurven: Ergebnisse bei Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der Ionen; graue Kurven: Ergebnisse ohne Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der Ionen; gepunktete Kurve: Phononen-Zustandsdichte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, gewonnen aus Untersuchungen mit inelastischer Neutronenstreuung [Rei]

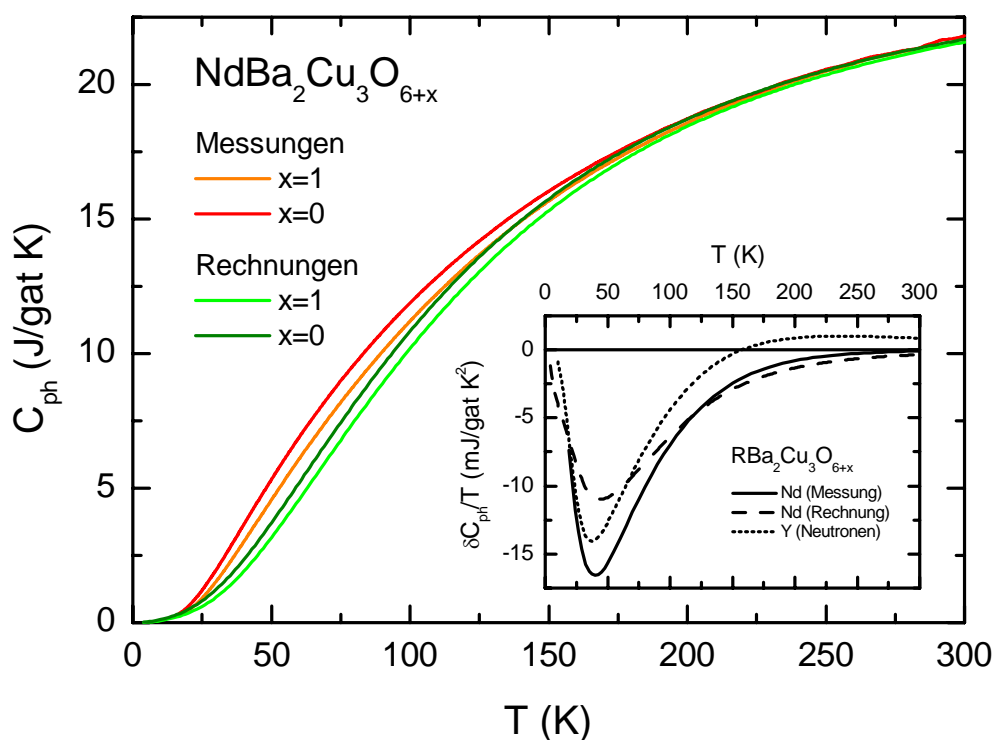


Abbildung 41: gemessener und berechneter Phononenbeitrag zur spezifischen Wärme von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$; die eingebaute Abbildung zeigt die Differenzen dieser Beiträge zwischen $x = 1$ und $x = 0$

Bei den hier durchgeführten Berechnungen wurde nur eine Polarisierbarkeit der Sauerstoffionen angenommen. Diese Einschränkung wird durch die im Vergleich zu den anderen Ionen deutlich geringere Elektronendichte sowie die negative Ladung der Sauerstoffionen gerechtfertigt. Die beste Anpassung an die spezifische Wärme von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x = 0, 1$) ergab sich für die Parameterwerte $y_s = -2.7 e + n_{\text{Enene}}$ und $D = 220 e^2/V_{\text{EZ}}$. Dabei wurde die Einheit $e^2/V_{\text{EZ}} = 83.366 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ (V_{EZ} = Volumen der Elementarzelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) eingeführt, um das Ergebnis besser mit demjenigen aus [Kre 88, Hum 93] vergleichen zu können. Dort werden für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ die Werte $y_s = -2.70 e$ und $D = 252 e^2/V_{\text{EZ}}$ gefunden, die gut mit den hiesigen für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ übereinstimmen. Anders als bei den obigen Autoren, wurden für die restlichen Ionen jedoch keine positiven Schalenladungen angenommen. Mit solchen könnte man zwar bessere Anpassungen erreichen, diese wären jedoch nach dem oben gesagten physikalisch unsinnig. Zur Berechnung der Zustandsdichte werden die $\omega_n(\mathbf{k})$ an den Stellen $\mathbf{k} = \pi(n_a + 0.5)/18a, (n_b + 0.5)/18b, (n_c + 0.5)/6c$ mit n_a, n_b, n_c ganze Zahlen von 0 bis 17 (a, b) bzw. 0 bis 5 (c), bestimmt und anschließend die Zustandszahlen über Energieintervalle der Breite 0.5 meV zusammengezählt. Am Ende erfolgt die Normierung so, dass das Integral der Zustandsdichte $G(E)$ gerade 1 ergibt. Bei der Wahl der Stellen \mathbf{k} wurde die Symmetrie der Kristallstruktur berücksichtigt, da zur Bestimmung von $G(E)$ nur eine gleichmäßige Verteilung der Stellen in einer der asymmetrischen Einheiten der ersten Brillouin-Zone nötig ist. Die Ergebnisse sind in Abb. 40 dargestellt. Deutlich sichtbar ist der Unterschied, der durch Berücksichtigung der Ionen-Polarisation zustande kommt. Dennoch ist die daraus resultierende spezifische Wärme unterhalb von 150 K zu niedrig (Abb. 41). Zwar stimmen die Berechnungen für $\delta C_{\text{ph}}(1, T)/T$ qualitativ mit den Messergebnissen überein, die auftretenden Abweichungen sind jedoch zu groß, als dass sich das berechnete Ergebnis sinnvoll anwenden ließe. Durch Berücksichtigung richtungsabhängiger Federkonstanten D ließe sich mit Sicherheit noch eine Verbesserung erzielen. Mit steigender Zahl der Parameter werden jedoch auch die erreichten Ergebnisse immer fraglicher, so dass letztlich eine Rechtfertigung dieser Werte nur noch auf Grundlage der Elektronenstruktur des Festkörpers (der Ionen) möglich ist. Eine derartige Vorgehensweise würde allerdings den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

C. Differenzen $\delta C/T$ (nicht in Kapitel 4 gezeigt)

In diesem Teil des Anhangs sind diejenigen Differenzen der spezifischen Wärme $\delta C/T$ dargestellt, deren Bestimmung zwar in Kapitel 4 erfolgte, die dort aus Gründen der Übersichtlichkeit jedoch nicht gezeigt wurden.

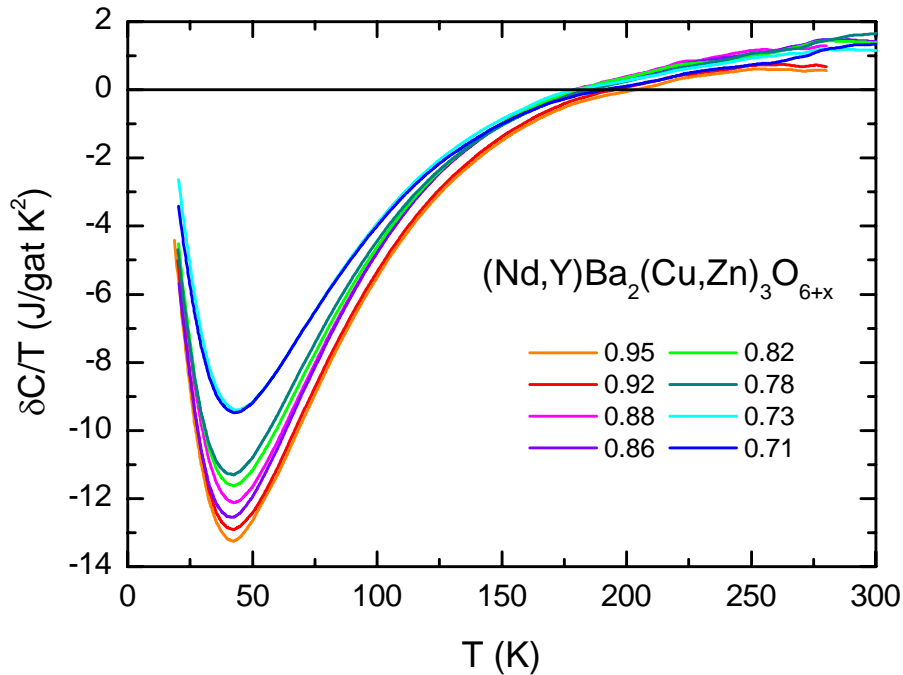


Abbildung 42: Differenz der spezifischen Wärme $\delta C/T$ für $\text{Nd}_{0.94}\text{Y}_{0.06}\text{Ba}_2(\text{Cu,Zn})_3\text{O}_{6+x}$ bezogen auf die spezifische Wärme von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.12}$ nach Berücksichtigung der antiferromagnetischen Korrektur

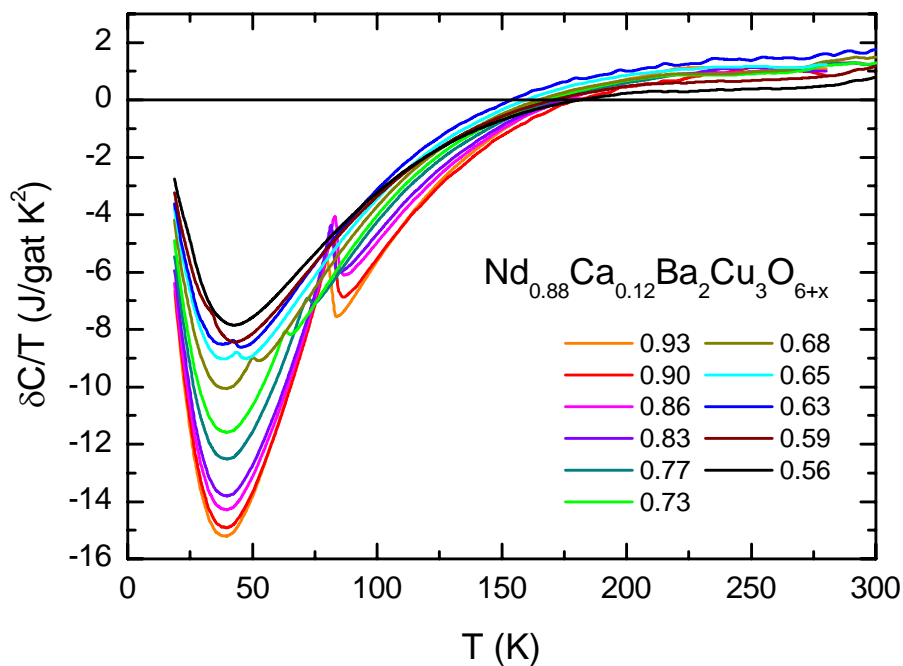


Abbildung 43: Differenz der spezifischen Wärme für $\delta C/T$ von $\text{Nd}_{0.88}\text{Ca}_{0.12}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bezogen auf $x_{\text{min}} = 0.10$ nach Berücksichtigung der antiferromagnetischen Korrektur

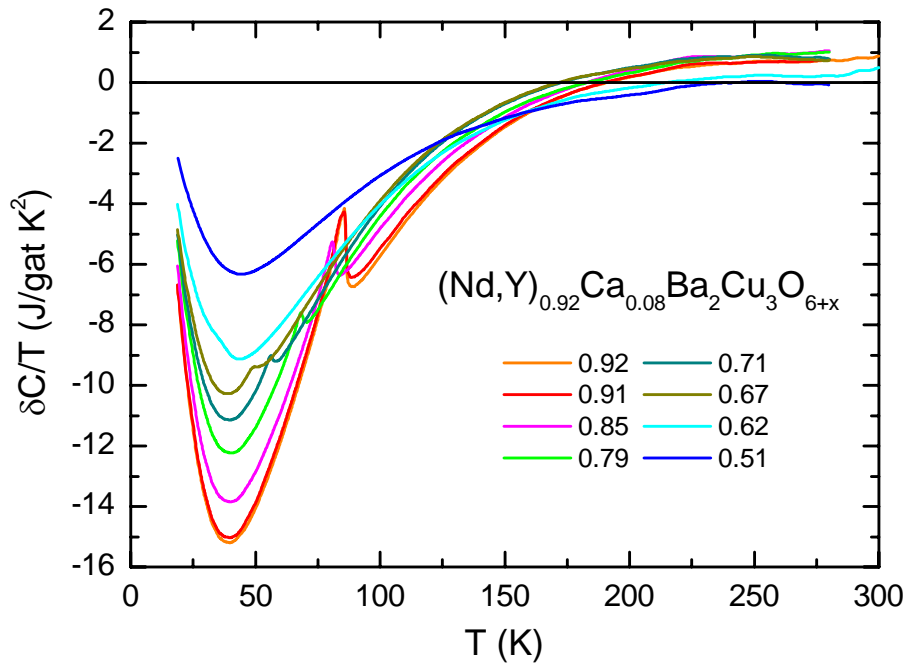


Abbildung 44: Differenz der spezifischen Wärme für $\delta C/T$ von $\text{Nd}_{0.85}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.08}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bezogen auf die spezifische Wärme von $\text{Nd}_{0.88}\text{Ca}_{0.12}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.10}$ nach Berücksichtigung der antiferromagnetischen Korrektur

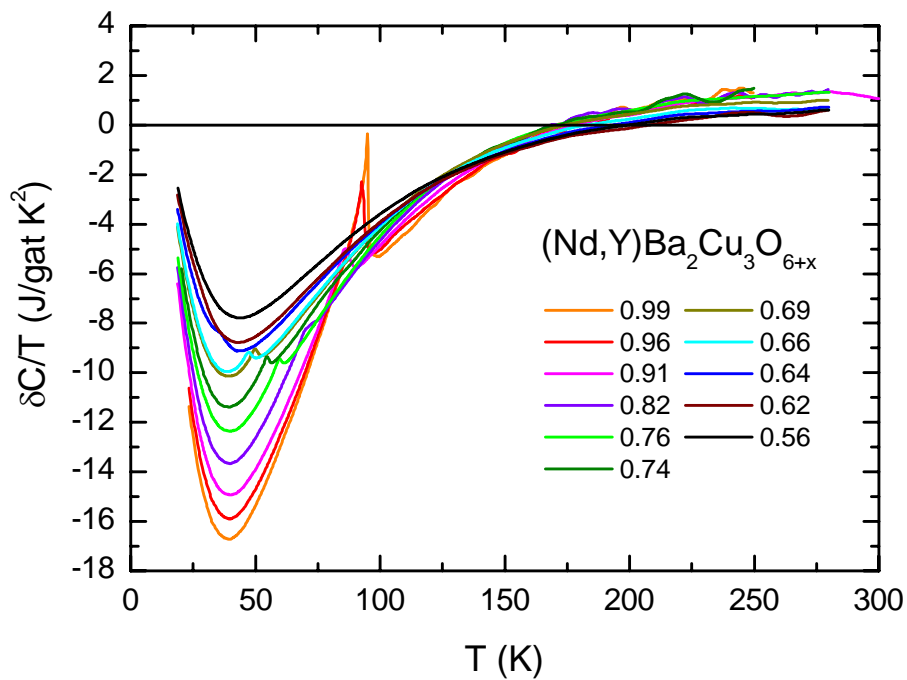


Abbildung 45: Differenz der spezifischen Wärme $\delta C/T$ für $\text{Nd}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bezogen auf die spezifische Wärme von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.12}$ nach Berücksichtigung der antiferromagnetischen Korrektur

Literaturverzeichnis

- [Abr 70] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford (1970)
- [Aha 88] A. Aharony, R. J. Birgeneau, A. Coniglio, M. A. Kastner, H. E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1330 (1988)
- [Ako 98] M. Akoshima, Y. Koike, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 3653 (1998)
- [Bae 94] M. Baenitz, M. Heinze, K. Lüders, H. Werner, R. Schlögl, *Solid State Commun.* **91**, 337 (1994)
- [Bar 57] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957)
- [Bau 95] L. Bauernfeind, W. Widder, H. F. Braun, *Physica C* **254**, 151 (1995)
- [Bau 96] L. Bauernfeind, W. Widder, H. F. Braun, *J. Low Temp. Phys.* **105**, 1605 (1996)
- [Bed 86] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986)
- [Ber 99] C. Bernhard, J. L. Tallon, Ch. Niedermayer, Th. Blasius, A. Golnik, E. Brücher, R. K. Kremer, D. R. Noakes, C. E. Stronach, E. J. Ansaldo, *Phys. Rev. B* **59**, 14099 (1999)
- [Bia 00] A. Bianconi, G. Bianconi, S. Caprara, D. Di Castro, H. Oyanagi, N. L. Saini, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 10655 (2000)
- [Bir 88^a] R. J. Birgeneau, D. R. Gabbe, H. P. Jenssen, M. A. Kastner, P. J. Picone, T. R. Thurston, G. Shirane, Y. Endoh, M. Sato, K. Yamada, Y. Hidaka, M. Oda, Y. Enomoto, M. Suzuki, T. Murakami, *Phys. Rev. B* **38**, 6614 (1988)
- [Bir 88^b] R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, A. Aharony, *Z. Phys. B* **71**, 57 (1988)
- [Bro 85] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst. B* **41**, 244 (1985)
- [Bro 89] I. D. Brown, *J. Solid State Chem.* **82**, 122 (1989)
- [Bro 91] I. D. Brown, *J. Solid State Chem.* **90**, 155 (1991)
- [Bur 88] P. Burllet, C. Vettier, M. J. G. M. Jurgens, J. Y. Henry, J. Rossat-Mignod, H. Noel, M. Potel, P. Gougeon, J. C. Levet, *Physica C* **153-155**, 1115 (1988)
- [Bur 98] P. Burllet, J. Y. Henry, L. P. Regnault, *Physica C* **296**, 205 (1998)
- [Cav 90] R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., L. W. Rupp, Jr., *Physica C* **165**, 419 (1990)
- [CEA] Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, Saclay (Frankreich)

- [Chm 01] O. Chmaissem, Y. Eckstein, C. G. Kuper, *Phys. Rev. B* **63**, 174510 (2001)
- [Cra 91] M. K. Crawford, R. L. Harlow, E. M. McCarron, W. E. Farneth, J. D. Axe, H. Chou, Q. Huang, *Phys. Rev. B* **44**, 7749 (1991)
- [Din 96] H. Ding, T. Yokoya, J. C. Campuzano, T. Takahashi, M. Randeria, M. R. Norman, T. Mochiku, K. Kadowaki, J. Giapintzakis, *Nature* **382**, 51 (1996)
- [Eck 00] Y. Eckstein, C. G. Kuper, *Physica B* **284-288**, 403 (2000)
- [Eme 97] V. J. Emery, S. A. Kivelson, O. Zacher, *Phys. Rev. B* **56**, 6120 (1997)
- [Fel 99] I. Felner, U. Asaf, S. Reich, Y. Tsabba, *Physica C* **311**, 163 (1999)
- [Fis 93] B. Fisher, J. Genossar, C. G. Kuper, L. Patlagan, G. M. Reisner, A. Knizhnik, *Phys. Rev. B* **47**, 6054 (1993)
- [Gao 94] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, H. K. Mao, *Phys. Rev. B* **50**, 4260 (1994)
- [Gav 73] J. R. Gavaler, *Appl. Phys. Lett.* **23**, 480 (1973)
- [Gri 70] R. B. Griffiths, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1479 (1970)
- [Gru] K. Grube, persönliche Mitteilung
- [Ham 89] P. C. Hammel, M. Takigawa, R. H. Heffner, Z. Fisk, K. C. Ott, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1992 (1989)
- [Har 93] W. N. Hardy, D. A. Bonn, D. C. Morgan, R. Liang, K. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3999 (1993)
- [Hum 93] J. Humlíček, A. P. Litvinchuk, W. Kress, B. Lederle, C. Thomsen, M. Cardona, H.-U. Habermeier, I. E. Trofimov, W. König, *Physica C* **206**, 345 (1993)
- [Ike 93] N. Ikeda, Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano, Y. Bando, Y. Takeda, *Physica C* **210**, 367 (1993)
- [Ind 88] S. E. Inderhees, M. B. Salamon, N. Goldenfeld, J. P. Rice, B. G. Pazol, D. M. Ginsberg, J. Z. Liu, G. W. Crabtree, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1178 (1988)
- [Jan 90] W. Janke, T. Matsui, *Phys. Rev. B* **42**, 10673 (1990)
- [Jee 88] C.-S. Jee, D. Nichols, A. Kebede, S. Rahman, J. E. Crow, A. M. Ponte Goncalves, T. Mihalisin, G. H. Myer, I. Perez, R. E. Salomon, P. Schlottmann, S. H. Bloom, M. V. Kuric, Y. S. Yao, R. P. Guertin, *J. Supercond.* **1**, 63 (1988)
- [Kar 99] M. Karppinen, H. Yamauchi, *Philos. Mag. B* **79**, 343 (1999)
- [Klu 95] T. Kluge, Y. Koike, A. Fujiwara, M. Kato, T. Noji, Y. Saito, *Phys. Rev. B* **52**, R727 (1995)

- [Koi 00] Y. Koike, M. Akoshima, M. Aoyama, K. Nishimaki, T. Kawamata, T. Adachi, T. Noji, I. Watanabe, S. Ohira, W. Higemoto, K. Nagamine, *Int. J. Modern Physics B* **14**, 3520 (2000)
- [Kre 88] W. Kress, U. Schröder, J. Prade, A. D. Kulkarni, F. W. de Wette, *Phys. Rev. B* **38**, 2906 (1988)
- [Kre 92] T. Krekels, H. Zou, G. Van Tendeloo, D. Wagener, M. Buchgeister, S. M. Hosseini, P. Herzog, *Physica C* **196**, 363 (1992)
- [Kum 94] K. Kumagai, K. Kawano, H. Kagami, G. Suzuki, Y. Matsuda, I. Watanabe, K. Nishiyama, K. Nagamine, *Physica C* **235-240**, 1715 (1994)
- [Lei 03] H. Leibrock, Dissertation, Universität Karlsruhe, *Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6819*, Forschungszentrum Karlsruhe (2003)
- [Lia 90] R. Liang, T. Nakamura, H. Kawaji, M. Itoh, T. Nakamura, *Physica C* **170**, 307 (1990)
- [Lin 89] T. B. Lindemer, J. F. Hunley, J. E. Gates, A. L. Sutton, Jr., J. Brynstad, C. R. Hubbard, P. K. Gallagher, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1775 (1989)
- [Lin 95] T. B. Lindemer, E. D. Specht, P. M. Martin, M. L. Flitcroft, *Physica C* **255**, 65 (1995)
- [Lip 96] J. A. Lipa, D. R. Swanson, J. A. Nissen, T. C. P. Chui, U. E. Israelsson, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 944 (1996)
- [Loe 96] A. G. Loeser, Z.-X. Shen, D. S. Dessau, D. S. Marshall, C. H. Park, P. Fournier, A. Kapitulnik, *Science* **273**, 325 (1996)
- [Lor 89] J. W. Loram, K. A. Mirza, W. Y. Liang, J. Osborne, *Physica C* **162-164**, 498 (1989)
- [Lor 90] J. W. Loram, K. A. Mirza, P. F. Freeman, *Physica C* **171**, 243 (1990)
- [Lor 93] J. W. Loram, K. A. Mirza, J. R. Cooper, W. Y. Liang, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1740 (1993)
- [Lor 94] J. W. Loram, K. A. Mirza, J. M. Wade, J. L. Tallon, *Physica C* **235-240**, 1735 (1994)
- [Lor 01] J. W. Loram, J. Luo, J. R. Cooper, W. Y. Liang, J. L. Tallon, *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 59 (2001)
- [Lüt 96] H. Lütgemeier, S. Schmenn, P. Meuffels, O. Storz, R. Schöllhorn, Ch. Niedermayer, I. Heinmaa, Yu. Baikov, *Physica C* **267**, 191 (1996)
- [Lyn 00] J. W. Lynn, B. Keimer, C. Ulrich, C. Bernhard, J. L. Tallon, *Phys. Rev. B* **61**, R14964 (2000)
- [Mar 87] D. L. Martin, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 639 (1987)

- [Mae 89] H. Maeda, A. Koizumi, N. Bamba, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, H. Asano, K. Shimizu, H. Moriwaki, H. Maruyama, Y. Kuroda, H. Yamazaki, *Physica C* **157**, 483 (1989)
- [Mae 94] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, F. Lichtenberg, *Nature* **372**, 532 (1994)
- [McM 68] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968)
- [Mei 91] C. Meingast, O. Kraut, T. Wolf, H. Wühl, A. Erb, G. Müller-Vogt, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1634 (1991)
- [Mei 01] C. Meingast, V. Pasler, P. Nagel, A. Rykov, S. Tajima, P. Olsson, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1606 (2001)
- [Mer 98] M. Merz, N. Nücker, P. Schweiss, S. Schuppler, C. T. Chen, V. Chakarian, J. Freeland, Y. U. Idzerda, M. Kläser, G. Müller-Vogt, Th. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5192 (1998)
- [Moo 88] A. R. Moodenbaugh, Y. Xu, M. Suenaga, T. J. Folkerts, R. N. Shelton, *Phys. Rev. B* **38**, 4596 (1988)
- [Mou 88] A. H. Moudden, G. Shirane, J. M. Tranquada, R. J. Birgeneau, Y. Endoh, K. Yamada, Y. Hidaka, T. Murakami, *Phys. Rev. B* **38**, 8720 (1988)
- [Nag 01^a] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63 (2001)
- [Nag 01^b] P. Nagel, Dissertation, Universität Karlsruhe, *Wissenschaftliche Berichte FZKA 6661*, Forschungszentrum Karlsruhe (2001)
- [Now 01] I. Nowik, I. Felner, *J. Magn. Magn. Mater.* **237**, 1 (2001)
- [Obe 92] S. D. Obertelli, J. R. Cooper, J. L. Tallon, *Phys. Rev. B* **46**, 14928 (1992)
- [Ono 95] A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1121 (1995)
- [Pas 98] V. Pasler, P. Schweiss, C. Meingast, B. Obst, H. Wühl, A. I. Rykov, S. Tajima, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1094 (1998)
- [Pen 97] J. L. Peng, E. Maiser, T. Venkatesan, R. L. Greene, G. Czjzek, *Phys. Rev. B* **55**, R6145 (1997)
- [Pip 66] A. B. Pippard, *The Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge University Press (1966)
- [Pre 91] M. R. Presland, J. L. Tallon, R. G. Buckley, R. S. Liu, N. E. Flower, *Physica C* **176**, 95 (1991)
- [Rei] W. Reichardt, persönliche Mitteilung
- [Ren 98] Ch. Renner, B. Revaz, J.-Y. Genoud, K. Kadowaki, Ø. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 149 (1998)

- [Ros 91] J. Rossat-Mignod, L. P. Regnault, C. Vettier, P. Bourges, P. Burlet, J. Bossy, J. Y. Henry, G. Lapertot, *Physica C* **185-189**, 86 (1991)
- [Schi 93] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, H. R. Ott, *Nature* **363**, 56 (1993)
- [Schl 97] S. Schlachter, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1997), S. 36
- [Schn 93] T. Schneider, H. Keller, *Physica C* **207**, 366 (1993)
- [She 87] Z.-X. Shen, J. W. Allen, J. J. Yeh, J.-S. Kang, W. Ellis, W. Spicer, I. Lindau, M. B. Maple, Y. D. Dalichaouch, M. S. Torikachvili, J. Z. Sun, T. H. Geballe, *Phys. Rev. B* **36**, 8414 (1987)
- [She 93] Z.-X. Shen, D. S. Dessau, B. O. Wells, D. M. King, W. E. Spicer, A. J. Arko, D. Marshall, L. W. Lombardo, A. Kapitulnik, P. Dickinson, S. Doniach, J. DiCarlo, A. G. Loeser, C. H. Park, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1553 (1993)
- [Tak 89] H. Takagi, S. Uchida, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1197 (1989)
- [Tak 91] M. Takigawa, A. P. Reyes, P. C. Hammel, J. D. Thompson, R. H. Heffner, Z. Fisk, K. C. Ott, *Phys. Rev. B* **43**, 247 (1991)
- [Tal 90] J. L. Tallon, *Physica C* **168**, 85 (1990)
- [Tal 95] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman, J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **51**, 12911 (1995)
- [Tal 97^a] J. L. Tallon, C. Bernhard, C. Niedermayer, *Supercond. Sci. Technol.* **10**, A38 (1997)
- [Tal 97^b] J. L. Tallon, G. V. M. Williams, N. E. Flower, C. Bernhard, *Physica C* **282-287**, 236 (1997)
- [Tal 00] J. L. Tallon, J. W. Loram, G. V. M. Williams, C. Bernhard, *Phys. Rev. B* **61**, R6471 (2000)
- [Tal 01] J. L. Tallon, J. W. Loram, *Physica C* **349**, 53 (2001)
- [Tao 97] H. J. Tao, F. Lu, E. L. Wolf, *Physica C* **282-287**, 1507 (1997)
- [Tes 74] L. R. Testardi, J. H. Wernick, W. A. Royer, *Solid State Commun.* **15**, 1 (1974)
- [Tim 99] T. Timusk, B. Statt, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 61 (1999)
- [Tob 79] J. Tobochnik, G. V. Chester, *Phys. Rev. B* **20**, 3761 (1979)
- [Tra 87] J. M. Tranquada, S. M. Heald, A. R. Moodenbaugh, *Phys. Rev. B* **36**, 5263 (1987)
- [Tra 95] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, S. Uchida, *Nature* **375**, 561 (1995)

- [Tra 97] J. M. Tranquada, J. D. Axe, N. Ichikawa, A. R. Moodenbaugh, Y. Nakamura, S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 338 (1997)
- [Tsu 94] C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, C. C. Chi, L. S. Yu-Jahnes, A. Gupta, T. Shaw, J. Z. Sun, M. B. Ketchen, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 593 (1994)
- [Vak 87] D. Vaknin, S. K. Sinha, D. E. Moncton, D. C. Johnston, J. M. Newsam, C. R. Safinya, H. E. King, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2802 (1987)
- [Vea 91] B. W. Veal, A. P. Paulikas, *Physica C* **184**, 321 (1991)
- [Wad 94] J. M. Wade, J. W. Loram, K. A. Mirza, J. R. Cooper, J. L. Tallon, *J. Supercond.* **7**, 261 (1994)
- [Wal 90] R. E. Walstedt, W. W. Warren, Jr., R. F. Bell, R. J. Cava, G. P. Espinosa, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* **41**, 9574 (1990)
- [Wal 93] R. E. Walstedt, R. F. Bell, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, W. W. Warren, Jr., R. Dupree, A. Gencten, *Phys. Rev. B* **48**, 10646 (1993)
- [War 89] W. W. Warren, Jr., R. E. Walstedt, G. F. Brennert, R. J. Cava, R. Tycko, R. F. Bell, G. Dabbagh, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1193 (1989)
- [Wei 99] K.-P. Weiss, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1999)
- [Wu 87] 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)
- [Wuy 96] B. Wuyts, V. V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. B* **53**, 9418 (1996)
- [Xia 90] G. Xiao, M. Z. Cieplak, J. Q. Xiao, C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **42**, 8752 (1990)
- [Zan 89] J. Zaanen, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* **40**, 7391 (1989)
- [Zen 96] T. Zenner, H. Pelzer, B. Obst, J. Büttner, P. Schweiss, T. Wolf, M. Kläser, G. Müller-Vogt, H. Claus, H. Wühl, *J. Low Temp. Phys.* **105**, 909 (1996)